



Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

DÉVELOPPEMENT DES POTS BIODÉGRADABLES À POUVOIR FERTILISANT À
PARTIR DES RÉSIDUS DE L'INDUSTRIE DE BOIS

Mémoire présenté
comme exigence partielle
de la maîtrise en ingénierie

Par
Fatma BALI

Août 2024

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier très vivement mon directeur de maîtrise, Monsieur, Ahmed KOUBAA pour son soutien, sa disponibilité et son implication tout au long de ce travail. En particulier, je lui sais gré de la confiance qu'il m'a toujours témoignée, de ses qualités humaines et de sa bonne humeur communicative.

En second lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Mohamed KHALIF, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS), Tunisie, ainsi que Madame Flavia BRAGHIROLI, Professeure à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). Leur soutien, leurs précieux conseils et leur confiance ont été d'une importance capitale dans la réalisation de ce travail. C'est avec un grand honneur que j'ai eu l'opportunité de les avoir comme co-directeurs de recherche.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Madame Asma KHOUAJA, Auxiliaire de recherche au Laboratoire de biomatériaux. Sa disponibilité, son assistance et ses conseils avisés ont été essentiels pour mon initiation aux équipements du laboratoire. Son expertise et sa guidance ont grandement facilité mon parcours de recherche et enrichi mon expérience.

Finalement, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

DÉDICACE

Du plus profond de mon cœur et avec l'intensité de mes émotions je dédie cette maîtrise A mes chers parents, Ahlem TAKTAK et Samir BALI, qui m'ont soutenu tout le long de ma vie, dans les moments difficiles, notamment dans mes études, merci de m'avoir permis d'être ce que je suis et m'avoir donné la liberté nécessaire à mon épanouissement. Je t'aime maman, je t'aime papa.

À mon frère et à ma chère sœur pour leur encouragement, je vous souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de réussite dans votre vie.

À mes amis pour son encouragement et son soutien moral tout le long de mon travail.

À mes grandes mères, je leur dédie les premiers fruits de ma réussite et prie DIEU le tout-puissant de leur donner santé et longue vie.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS	xii
RÉSUMÉ	xiv
INTRODUCTION	1
1. ÉTAT DES CONNAISSANCES	4
1.1 Matière organique résiduelle	4
1.1.1 Problématique de gestion de la matière résiduelle	4
1.1.2 Gestion de la matière résiduelle	5
1.1.3 Matières résiduelles fertilisantes	5
1.1.4 Pouvoir fertilisant de la matière organique résiduelle	7
1.2 Les polymères biodégradables	13
1.2.1 Définition d'un bioplastique biodégradable	14
1.2.2 Classification des polymères biodégradables	14
1.2.3 Normes d'évaluation de biodégradabilité des bioplastiques	15
1.2.4 Indices de biodégradabilité	18
1.2.5 Les différentes étapes de biodégradation de biopolymère	19
1.2.6 Facteurs influençant la biodégradation	20
1.2.7 L'acide polylactique	24
1.2.8 La dégradation du PLA	25
1.2.9 Biocomposites à base de PLA et de résidus agricoles	27
1.3 Les pots biodégradables	31
1.3.1 Évolution des pots à travers le temps	31
1.3.2 Classification des biopots	32
1.3.3 Avantages des pots plantables	33
1.3.4 Biopots basés sur les déchets industriels et agricoles	34
1.3.5 Biopots basé sur les biocomposites biodégradable	36

1.4	Conclusion	38
2.	APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	40
2.1	Introduction	40
2.2	Les objectifs et les hypothèses de recherches	41
2.3	Matières premières.....	42
2.3.1	La matrice.....	42
2.3.2	Les charges.....	43
2.3.3	Conditionnement des matières premières.....	45
2.4	Méthodologie d'élaboration et de mise en forme	46
2.4.1	Le plan de mélange	46
2.4.2	Mélangeur interne.....	48
2.4.3	Broyage.....	49
2.4.4	Élaboration des éprouvettes par thermocompression	50
2.5	Techniques de caractérisation des composites	51
2.5.1	Analyse thermogravimétrique	51
2.5.2	Calorimétrie différentielle à balayage.....	52
2.5.3	Analyse de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	54
2.5.4	Étude des propriétés mécaniques en traction	55
2.5.5	Étude des propriétés mécaniques en flexion	56
2.5.6	Étude de la stabilité dimensionnelle.....	57
2.5.7	Essai de dégradation accélérée.....	58
2.5.8	Caractérisation physico-chimique	63
2.5.9	Analyses microscopiques	68
2.5.10	Analyse en composantes principales.....	69
2.5.11	Analyse statistique.....	69
2.6	Élaboration des prototypes de biopots.....	70
2.7	Conclusion	70
3.	RÉSULTATS ET DISCUSSION	72
3.1	Introduction	72
3.2	Stabilité thermique par thermogravimétrie	72

3.3	Étude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage.....	79
3.4	Détermination de la composition chimique des matières premières par FTIR.....	86
3.5	Propriétés mécaniques.....	89
3.5.1	Propriétés mécaniques en traction.....	89
3.5.2	Propriétés mécaniques en flexion.....	95
3.6	Analyse de la stabilité dimensionnelle.....	97
3.6.1	Analyse des paramètres de la cinétique d'absorption.....	100
3.7	Pouvoir fertilisant des matériaux organiques.....	101
3.7.1	Analyse en composantes principales.....	104
3.8	Pouvoir fertilisants des mélanges des composites.....	104
3.9	Analyse des métaux des matériaux organiques et des composites.....	106
3.10	L'évolution de la biodégradation.....	112
3.10.1	Processus de dégradation du PLA.....	112
3.10.2	Mécanisme de dégradation du PLA.....	114
3.10.3	Processus de dégradation des biocomposites.....	115
3.10.4	Évolution de dégradation des biocomposites.....	116
3.10.5	Mécanisme de dégradation des biocomposites.....	120
3.10.6	Évolution de la cinétique de dégradation dans le compost des composites.....	121
3.10.7	L'effet du rapport C/N des composites sur l'évolution de la biodégradation.....	123
3.10.8	L'effet du taux de cristallinité des composites sur l'évolution de la biodégradation.....	123
3.10.9	Évolution de la chimie de surface des composites et du PLA après la dégradation dans le composte.....	125
3.10.10	Évolution de la chimie de surface des composites et du PLA après la dégradation dans la terre noir.....	127
3.10.11	Évolution de la morphologie de la surface des composites au cours de dégradation.....	128

3.11	Analyse statistique	131
3.12	Les pots biodégradables	133
3.13	Conclusion	134
CONCLUSIONS GÉNÉRALES		135
LISTE DES RÉFÉRENCES		139

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Répartition des matières organiques résiduelles en secteurs selon les divisions réglementaires	6
Figure 1.2 Schéma du cycle de l'azote lié à un apport de la matière organique	8
Figure 1.3 Polymères biodégradables représentatifs basés sur deux ressources ...	15
Figure 1.4 Schéma du processus de biodégradation d'un biopolymère	19
Figure 1.5 Mécanisme de biodégradation enzymatique des plastiques dans des conditions	27
Figure 1.6 Évolution du pot de plantes au cours du temps	31
Figure 1.7 Classification et caractéristiques des pots biodégradables.....	32
Figure 2.1 Méthodologie adaptée dans cette étude	40
Figure 2.2 Les boues mixtes déshydratées	43
Figure 2.3 Les fibres thermomécaniques TMP	44
Figure 2.4 Biochar fourni par Airex Energy	44
Figure 2.5 Fumier de poulet fourni par les œufs d'or.....	45
Figure 2.6 a) Broyeur à coteaux rotatifs; b) Tamiseur RO-TAP	46
Figure 2.7 Diagramme schématique sur les mélanges du biocomposite	47
Figure 2.8 Mélangeur interne Haake Rheomix 3000	48
Figure 2.9 La presse chaude LabEcon 300.....	50
Figure 2.10 Moule multi-empreintes.....	50
Figure 2.11 Analyseur thermogravimétrique, TA instrument Q50	52
Figure 2.12 Analyseur calorimétrique à balayage différentiel	53
Figure 2.13 Appareil IR Tracer 100 de Shimadzu	54
Figure 2.14 Essai de traction réalisé sur la machine d'essais universelle Zwick.....	56
Figure 2.15 Essai de flexion réalisé sur la machine d'essais universelle Zwick	56
Figure 2.16 Compost et terre noire utilisés dans l'essai	59
Figure 2.17 pH-mètre (edge® pH, HANNA)	60
Figure 2.18 Analyseur d'humidité à halogène HB43-S	61
Figure 2.19 Chambre de conditionnement (Labocon LHC-103)	62
Figure 2.20 Digesteur pour l'analyse NPK (Cégep de Rivière-du-Loup).....	64
Figure 2.21 Spectrophotomètre (DR 3900, HACH) (Cégep de Rivière-du-Loup).....	64

Figure 2.22 Spectroscopie d'émission atomique à plasma microondes (Cégep de Rivière-du-Loup).....	67
Figure 2.23 Bloc de digestion DigiPREP JR et tube (Cégep de Rivière-du-Loup) ...	68
Figure 2.24 Microscope à LASER Keyence VK-X150	69
Figure 3.1 Thermogrammes DTG des : a) Boues mixtes de l'industrie papetière; b) BIOCHAR, c) Fumier de poulet; d) Les fibres thermomécaniques	73
Figure 3.2 Thermogrammes DTG des biocomposites et du PLA	75
Figure 3.3 Thermogrammes DTG des biocomposites	77
Figure 3.4 Les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de chauffage des biocomposites	80
Figure 3.5 Les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de refroidissement des biocomposites	83
Figure 3.6 Spectres FTIR du plastique utilisé dans cette étude : a) polypropylène (PP) b) acide polylactique (PLA)	86
Figure 3.7 Spectres FTIR des différentes charges de l'étude: a) Biochar; b) Boue mixte; c) Fibre TMP; d) Fumier de poulet.....	88
Figure 3.8 Propriétés mécaniques en traction: Le Module de Young (GPa) et la contrainte maximale en traction (MPa) des différents biocomposites de l'étude.....	91
Figure 3.9 Propriétés mécaniques en traction : Allongement à la rupture (%).....	95
Figure 3.10 Propriétés mécaniques en flexion: Le Module de Young (GPa) et la Contrainte maximale en traction (MPa) des différents biocomposites de l'étude	96
Figure 3.11 L'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps.....	99
Figure 3.12 Analyse en Composantes Principales a) Cercle de corrélation des variables d'origine ; b) Le Biplot constitué de la projection sur F1 (62,57 %) et F2 (23,15 %).....	105
Figure 3.13 Analyse en Composantes Principales a) Cercle de corrélation des variables d'origine ; b) Le Biplot constitué de la projection sur F1 (62,2 %) et F2 (18%)	106
Figure 3.14 Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques dans les composites	108

Figure 3.15 Perte de poids des biocomposites en pourcentage dans un environnement de compostage	112
Figure 3.16 Perte de poids des biocomposites en pourcentage dans un environnement de terre noire	113
Figure 3.17 L'effet de la variation en teneur des charges sur le pourcentage de perte de poids dans le compost	117
Figure 3.18 L'effet de la variation en teneur des charges sur le pourcentage de perte de poids dans la terre noire.....	119
Figure 3.19 Les différentes étapes de dégradation des composites PLA dans un environnement d'enfouissement du compost et de la terre noire	120
Figure 3.20 Les cinétiques de dégradation des composites	121
Figure 3.21 Corrélation entre le degré de cristallinité et la perte de poids après 110 jours d'essai d'enfouissement dans : a) la terre noire; b) le compost	124
Figure 3.22 Spectres FTIR des échantillons avant et après dégradation dans le compost.....	126
Figure 3.23 Spectres FTIR des échantillons avant et après dégradation dans la terre noire	127
Figure 3.24 Évolution de la morphologie des biocomposites au cours de dégradation dans le compost et dans la terre noire	130
Figure 3.25 Les pots biodégradables de cette étude.....	133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Propriétés physiques et chimiques des boues primaires, secondaires, mixtes (primaire-secondaire) et de désencrage des usines de pâtes et papiers (PPMS)	10
Tableau 1.2 Propriétés physico-chimiques des résidus de bois et du Biochar	12
Tableau 1.3 Composition chimique moyenne du fumier de différentes races de volailles et de bétail	13
Tableau 1.4 Normes d'essai de biodégradation en fonction des conditions environnementales	16
Tableau 2.1 Propriété générale du PLA référence PLI005	42
Tableau 2.2 Codes d'échantillons et compositions des biocomposites	47
Tableau 2.3 Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 3000	48
Tableau 2.4 Les paramètres du programme utilisé	51
Tableau 2.5 Mesures du pH du compost	60
Tableau 3.1 Analyse TGA du PLA et des biocomposites	79
Tableau 3.2 Résultats de l'analyse DSC du PLA et des composites	85
Tableau 3.3 Résistance à la traction de différents composites Biochar/PLA	94
Tableau 3.4 Les paramètres de diffusion dans les composites et le PLA	101
Tableau 3.5 Propriétés physico-chimiques des différentes matières organiques et des mélanges de composites étudiés	102
Tableau 3.6 Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques persistant dans les matières organiques étudiées	107
Tableau 3.7 Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques persistant dans les composites	111
Tableau 3.8 Les résultats de différentes études sur la dégradation du PLA sous diverses conditions environnementales	114
Tableau 3.9 Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations pour chaque facteur de variation pour les propriétés mécaniques et physique	131

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

Paramètres expérimentaux :

T_c (°C) : Température de cristallisation

T_{∞} (°C) : Température de cristallisation froide

T_f (°C) : Température de fusion

T_g (°C) : Température de transition vitreuse

X_c (J/g) : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f (J/g) : Enthalpie de fusion

ΔH_f^0 (J/g) : Enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100 % cristallin

W : Fraction massique

E (MPa) : Module d'Young

Techniques :

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

pH : Potentiel d'hydrogène

ANOVA : Analyse de variance

Matériaux :

PLA : Polylactide (ou acide polylactique)

PP : Polypropylène

FU : Fumier de poulet

BM : Boue mixte

Fibre TMP : Fibre issue des pâtes thermomécaniques

RÉSUMÉ

L'agriculture moderne utilise une grande quantité de plastiques, qui sont généralement des produits à usage unique. En raison des problèmes environnementaux tels que le changement climatique, les émissions de CO₂, l'utilisation de matériaux plus respectueux de l'environnement et moins énergivores est devenue une sérieuse enjeux écologiques. À cet égard, l'utilisation de matériaux composites biodégradables comme alternatives des matériaux pétrochimiques dans l'agriculture s'avère nécessaire. La présente étude vise à développer des pots biodégradables, à pouvoir fertilisant à partir de sous-produits agro-industriels. Différentes formulations ont été préparées en utilisant de l'acide polylactique (PLA), de la fibre thermomécanique (TMP), des boues mixtes (BM), du biochar et du fumier de poulet (FU). Divers tests de caractérisation mécaniques, thermiques et chimiques, ainsi que de biodégradabilité et de quantification du pouvoir fertilisant de ces matériaux ont été réalisés. Les résultats ont montré que l'incorporation de 20 % de BM, FU, ou Biochar dans la matrice PLA augmentait son module de Young en traction, tout en améliorant son taux de cristallinité par rapport au PLA pur. L'évaluation de la dégradation accélérée des biocomposites dans le compost a révélé que l'ajout de FU et de BM augmente la dégradabilité des biocomposites, cependant, l'ajout de biochar ralentit leur dégradation. Les résultats ont également mis en lumière que les biocomposites ont enrichi le sol en nutriments, tout en assurant leur sécurité d'usage pour les sols et les plantes.

Mots-clés : PLA, biodégradation, biocomposite, pouvoir fertilisant, pot biodégradable, sous-produits agro-industriels, développement durable, valorisation des matières organiques résiduelles.

Keywords: PLA, biodegradation, biocomposite, fertilizing capacity, biodegradable pot, agro-industrial by-products, sustainable development, valorization of residual organic matter.

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, des progrès importants ont été réalisés vers une plus grande durabilité dans l'industrie de l'horticulture, y compris l'adoption de la Gestion intégrée des Parasites (GIP), la fertilisation adéquate et l'utilisation d'engrais à libération contrôlée, etc. Toutefois, il demeure des obstacles à surmonter pour la réalisation d'une véritable durabilité, principalement la dépendance envers les plastiques à base de pétrole dans plusieurs applications telles que le paillage, les films d'ensilages, les systèmes d'irrigations, et en particulier les pots de culture.

En 1960, l'introduction des pots en plastique a représenté un changement révolutionnaire pour l'industrie des serres et des pépinières. Selon Garthe et al. (1993), 245,85 Mt de plastique ont été utilisés annuellement dans l'agriculture, dont 145,15 Mt de livres, étaient attribuées aux contenants de plantes. Cette consommation a connu une croissance exponentielle, atteignant plus de 4 milliards de contenants en plastique à usage unique par an seulement aux États-Unis en 2013 (Schrader et al., 2013). Il convient de souligner spécifiquement les données canadiennes, provenant d'une étude récente d'AgriRECUP, une organisation qui gère le recyclage des déchets agricoles, indiquant que la production agricole au Canada utilise environ 62 000 tonnes de plastique chaque année, dont 2 654 tonnes sont spécifiquement utilisées dans le secteur des pépinières et de l'horticulture. Cette augmentation montre les avantages en termes de performance, polyvalence et légèreté des pots en plastique. Cependant, cela révèle aussi la nécessité de découvrir des alternatives durables, étant donné leur impact environnemental et le fait que près de 98 % finissent dans les décharges (Schrader et al., 2013).

Une fois mis en décharge, les plastiques peuvent prendre jusqu'à 500 ans pour se décomposer complètement. Ce processus de décomposition entraîne la formation de fragments de plastique de plus en plus petits, se transformant en micro et nanoparticules (Rahman et al., 2021). Ces particules altèrent la porosité du sol, perturbant le mouvement de l'air à travers celui-ci, et peuvent aussi impacter négativement les communautés microbiennes du sol, réduisant ainsi la fertilité des terres arables. Des études ont démontré que les fragments de plastique libèrent des

esters d'acide phtalique, des composés chimiques potentiellement cancérogènes, dans le sol. Ces substances ont la capacité de s'accumuler dans les cultures, représentant ainsi un risque pour la santé humaine dans le cas d'une exposition prolongée (Evans et al., 2004).

Des efforts pour fournir des alternatives durables aux pots à base de pétrole ont mis l'accent sur l'utilisation des fibres naturelles et des composants organiques tels que le tourbe, le papier, la fibre de noix de coco, le coq de riz, les fibres de plumes de volaille, de paille de riz et de fumier laitier. Cependant, la plupart des pots fabriqués à partir de ces fibres ne possèdent pas les caractéristiques fonctionnelles du plastique, souvent requises par les agriculteurs. Ces alternatives affichent des propriétés mécaniques inférieures, comme une moindre résistance à la déchirure pour les pots en papier ou une faible résistance aux chocs lors du transport des contenants. Evans et al. (2010) ont souligné aussi que la résistance à l'humidité et la gestion des besoins en eau étaient parmi les défauts les plus critiques de ces pots.

Le développement des pots biodégradables à partir des plastiques biodégradables est devenu l'une des solutions alternatives au problème des déchets plastiques provenant des activités agricoles. Cette nouvelle approche est l'une des clés pour atteindre les objectifs d'une agriculture durable. Parmi ces matériaux, la poly (acide lactique) (PLA) se distingue. Ce polyester aliphatique, dérivé de ressources renouvelables telles que le maïs, le grappage, la canne à sucre, la pomme de terre et d'autres matières premières renouvelables par fermentation bactérienne, offre des avantages notables. Il possède des propriétés remarquables, telles que la rigidité, l'hydrophobicité, la non-toxicité, et la biodégradabilité. Ces caractéristiques le rendent comparable aux plastiques conventionnels dérivés du pétrole (Munawar et al., 2015; Karamanlioglu et al., 2013).

Étant donné que le coût du plastique biodégradable est beaucoup plus élevé que celui du plastique pétrochimique, il est peu probable qu'il soit utilisé à grande échelle. L'utilisation de déchets agricoles en tant que charges dans les biocomposites a suscité un immense intérêt scientifique en raison de ses effets environnementaux

pragmatiques, incluant la biodégradabilité, la réduction de l'empreinte carbone, et la diminution du coût des produits biopolymères.

Le développement des pots biodégradables à partir de biocomposites dérivés de ressources durables et de déchets de biomasse a significativement contribué à établir un équilibre écologique entre l'agriculture et l'industrie (Ahn et al., 2011; Gigante et al., 2021). Dans cette optique, les travaux de ce mémoire consistent à améliorer davantage la durabilité dans le domaine de l'horticulture ornementale en développant des pots biodégradables à partir de déchets de biomasse agricole et de sous-produits de l'industrie du bois. Afin d'évaluer la performance de divers pots biodégradables comme alternative potentielle aux pots en plastique traditionnels, il est d'abord impératif de déterminer les propriétés des matériaux composites élaborer pour comprendre leur impact sur l'efficacité d'utilisation, d'étudier la biodégradabilité de ces matériaux et d'évaluer le pouvoir fertilisant de ses matériaux.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres principaux, suivis d'une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature. Un deuxième chapitre qui se concentre sur l'approche méthodologique, contenant les objectifs et les hypothèses du travail ainsi qu'une description détaillée du matériel et des méthodes de caractérisations adoptées. Un troisième chapitre est consacré à l'analyse et la discussion des résultats. Finalement, la conclusion générale du manuscrit fait le bilan des résultats de cette recherche et propose des perspectives pour les futures recherches.

1. ÉTAT DES CONNAISSANCES

1.1 *Matière organique résiduelle*

1.1.1 Problématique de gestion de la matière résiduelle

Avec des projections indiquant que la population mondiale atteindra bientôt les 10 milliards, la croissance démographique exponentielle est identifiée comme un problème majeur (Wallerstein, 2020). Cette augmentation de population se confronte à un défi de surconsommation dans les sociétés modernes, où la demande en produits ne cesse de croître, exerçant une grande pression sur un système aux ressources déjà limitées. Cette dynamique engendre une perturbation de la sécurité alimentaire mondiale, ainsi que l'accumulation de matières résiduelles en grande quantité, posant le défi d'une gestion efficace de leur fin de vie.

Au Canada, et plus précisément au Québec, la production annuelle des matières résiduelles est aux alentours de 13 millions de tonnes métriques, dans laquelle la matière organique résidentielle (résidus verts et alimentaires) représente environ 1,546 Mt humide.

Les méthodes traditionnelles de gestion des matières résiduelles, notamment l'enfouissement et l'incinération, entraînent des inconvénients écologiques significatifs. L'enfouissement des déchets, particulièrement des matières organiques, en milieu anaérobie (sans oxygène), conduit à leur décomposition. Cela entraîne la production de méthane (CH_4), un gaz à effet de serre puissant. S'il n'est pas contrôlé, le méthane contribue au réchauffement climatique et présente des risques d'incendie ou d'explosion. Le processus d'enfouissement génère également du lixiviat, un liquide pouvant libérer des composés organiques, inorganiques et des pathogènes dans l'environnement en cas de fuite, menaçant ainsi la qualité des eaux souterraines. L'incinération, de son côté, pose également des problèmes environnementaux. Ce traitement libère des gaz polluants comme des oxydes d'azote (NO_2), du dioxyde de soufre (SO_2), des dioxines, et des particules fines, nuisant à la qualité de l'air et posant des risques pour la santé publique.

Ces informations mettent en évidence la nécessité de repenser les stratégies de gestion des déchets pour minimiser leur impact environnemental et favoriser des pratiques plus durables.

1.1.2 Gestion de la matière résiduelle

Le secteur des matières résiduelles (MR) produit environ 4 % des émissions nationales de gaz à effet de serre (GES) (Environnement et Changement climatiques Canada, 2016). Pour combattre le changement climatique et réduire le gaspillage des ressources, le gouvernement du Québec défend le principe des 3RV-E dans la gestion de la matière résiduelle (GMR). Ces matières doivent être Réduites à la source, Réemployées, Recyclées, Valorisées et finalement Éliminées. Cette approche vise à prioriser les actions dans la gestion des MR, avec l'objectif de transformer le Québec en une société sans gaspillage, où la seule matière résiduelle éliminée serait le résidu ultime. La matière organique issue des MR est à la fois une perte et une ressource à valoriser. Pour pouvoir analyser les impacts de sa gestion, il est nécessaire de prendre en compte ce qu'elle remplace et le contexte dans lequel elle est produite (Tanguy, 2016).

La valorisation des matières résiduelles organiques en agriculture souligne leur rôle fertilisant et leur contribution au cycle écologique. En transformant ces matières en compost ou en amendements, il est possible d'imiter le processus naturel de décomposition, comme la décomposition des feuilles en automne, enrichissant ainsi le sol en nutriments, en énergie et en humus. Cette pratique de recyclage soutient la santé du sol, améliore sa structure et sa fertilité, et surtout favorise une agriculture durable.

1.1.3 Matières résiduelles fertilisantes

Les matières résiduelles fertilisantes (MRF) sont des « matières résiduelles dont l'emploi est destiné à entretenir ou à améliorer, séparément ou simultanément, la nutrition des végétaux, ainsi que les propriétés physiques et chimiques et l'activité biologique des sols ». Par convention, les déjections animales (fumiers) et autres engrais de ferme ne sont pas considérés comme des MRF, bien que ces matières

soient résiduelles et comportent des propriétés d'engrais et d'amendement des sols (voir Figure 1.1).

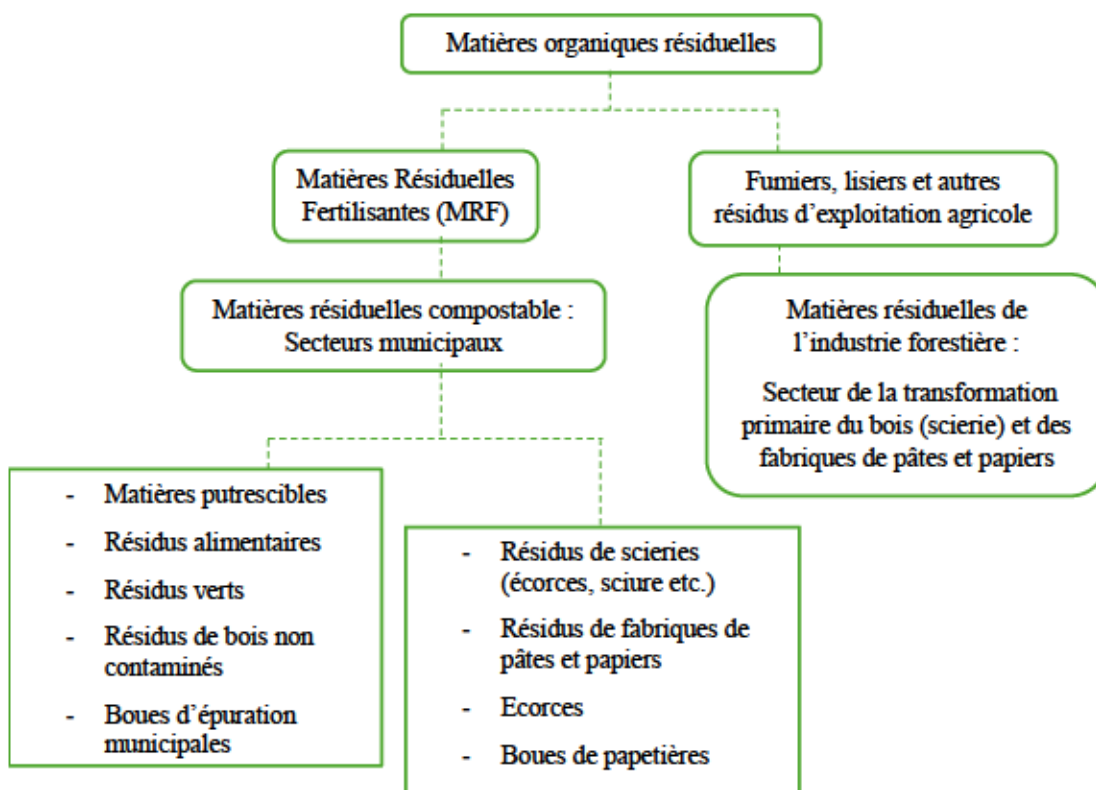


Figure 1.1
Répartition des matières organiques résiduelles en secteurs selon les divisions réglementaires

Source : Adapté de Hébert et al.(2004)

Les principaux types de MRF sont les biosolides, les amendements calciques ou magnésiens (ACM) et les composts. Les biosolides, traditionnellement appelés, proviennent du traitement primaire des eaux usées (biosolides primaires), ou du traitement secondaire (biosolides secondaires), et sont souvent combinés (biosolides mixtes). Ces biosolides peuvent provenir du traitement d'eaux usées municipales ou industrielles. Ils sont utilisés comme amendements organiques des sols comme source d'éléments fertilisants (engrais). Les ACM regroupent pour leur part les cendres, les poussières de cimenteries, les boues de chaux, de papetières et autres résidus minéraux alcalins.

Le recyclage des matières résiduelles fertilisantes (MRF) au Québec, qui sont riches en matières organiques et nutriments, contribue significativement à la réduction du gaspillage des ressources, en accord avec les objectifs de la politique provinciale de gestion des déchets. Les MRF sont principalement destinées à l'épandage sur les terres agricoles et acéricoles, transformées en compost, intégrées dans la production de terreaux commerciaux, utilisées dans la sylviculture et comme litière animale. En 2014, près de 1,4 Mt de MRF ont été épandu sur sol ou utilisé comme litière, contribuant ainsi à la fertilité des sols et à la réduction de l'utilisation d'engrais minéraux importés, diminuant les coûts associés.

1.1.4 Pouvoir fertilisant de la matière organique résiduelle

Les résidus organiques sont principalement composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, qui constituent plus de 90 % de leur masse sèche. Ces matériaux sont également une source de nutriments essentiels pour les plantes, regroupés en macro et micro-éléments. Les macro-éléments, comme l'azote (N), le phosphore (P), le potassium (K), le soufre (S), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg), varient en quantité selon le type de matière organique. En revanche, les oligo-éléments, ou nutriments secondaires, sont présents en moins de 0,1 % de la matière sèche. La partie suivante se concentrera sur trois macro-éléments cruciaux : l'azote, le phosphore et le potassium.

Azote (N)

L'azote joue un rôle clé dans la croissance des plantes, agissant comme un élément central de la fertilisation et influençant directement les rendements agricoles. Il est un composant majeur des acides aminés et nucléiques, essentiels à la vie cellulaire. La majorité de l'azote dans le sol est présent sous forme organique, représentant plus de 95 % de l'azote total, tandis que l'azote minéral ne constitue qu'une petite fraction, < 5 % (Mustin, 1987).

L'azote organique est converti en ammonium (NH_4^+) par le processus d'ammonification, réalisé par divers micro-organismes, puis en nitrate (NO_3^-) par nitrification, un processus effectué par des bactéries spécifiques comme

Nitrosomonas et *Nitrobacter*. Ces formes minérales d'azote, NH_4^+ et NO_3^- , peuvent être directement absorbées par les plantes ou immobilisées dans la biomasse microbienne du sol. La Figure 1.2 illustre le cycle de l'azote, montrant comment l'azote est transformé dans le sol, un processus principalement facilité par l'activité des micro-organismes (Victor, 2021).

Les recherches de Amlinger et al. (2003) ont révélé que les composts provenant de déchets municipaux enrichissent le sol en nutriments, incluant l'azote minéral, qui peut constituer jusqu'à 0,15 % de leur composition. Leur utilisation dans les sols peut significativement augmenter la disponibilité immédiate de l'azote minéral (Amlinger et al., 2003).

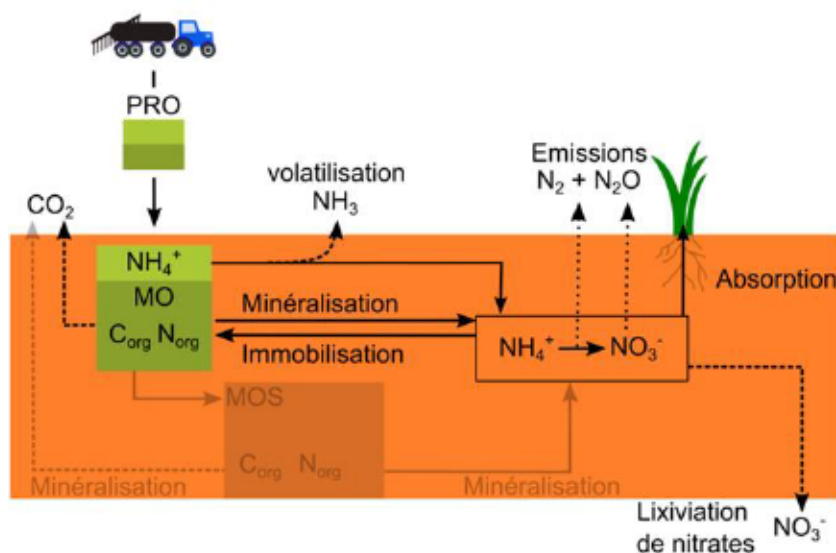


Figure 1.2

Schéma du cycle de l'azote lié à un apport de la matière organique

Source : Adapté de Victor et al. (2021)

Phosphore (P)

Les plantes absorbent le phosphore principalement sous forme d'ions phosphate (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}). Ce nutriment est vital pour la formation des composants structuraux clés tels que les acides nucléiques et les phospholipides, pour faciliter les transferts d'énergie par phosphorylation, et pour participer à diverses réactions métaboliques. Cela influence ainsi la réactivité des substrats et les modifications

conformationnelles des coenzymes. La disponibilité du phosphore issu de la matière organique résiduelle est influencée par les caractéristiques du sol, notamment sa capacité à immobiliser le phosphore par adsorption sur des oxydes de fer et d'aluminium ou par précipitation en cas d'apport élevé. Ainsi, un équilibre entre phosphore minéralisé et immobilisé se forme, rendant la disponibilité du phosphore dans le sol variable, dépendant de facteurs tels que la composition et le pH du sol (Bowen et al., 1976).

Potassium (K)

Le potassium (K^+) est un ion essentiel pour les plantes, absorbé et transporté principalement sous forme ionique. Il est crucial pour maintenir la pression osmotique et la turgescence cellulaire, car il peut s'accumuler en grandes quantités dans les vacuoles. Le potassium régule aussi les mouvements des cellules et des organes, aide à l'accumulation et à la migration des anions, tels que les ions nitrate (NO_3^-), et facilite le fonctionnement continu des pompes à protons par des échanges avec les ions H^+ . Il active de nombreuses enzymes et joue un rôle vital dans la synthèse des protéines et des polysaccharides, cependant, son absence peut entraîner une accumulation d'acides aminés et de sucres, ce qui peut perturber les processus métaboliques essentiels des plantes et des micro-organismes.

L'apport de potassium par les résidus organiques dépend de leurs natures. Des études ont montré que le compost de fumier est un bon fertilisant potassique, mais peut aussi présenter en excès pour les plantes et d'engendrer un déséquilibre K^+ / Mg^+ .

1.1.4.1 Valorisation des boues papetières en agriculture

L'application des boues issues de l'industrie papetière offre des bénéfices notables en agriculture, principalement en améliorant la fertilité du sol. Ces boues augmentent la teneur en matière organique, enrichissent le sol en éléments nutritifs essentiels tels que l'azote, le phosphore et le potassium, et améliorent le pH, la structure du sol, ainsi que sa capacité à retenir l'eau et à échanger les cations (Camberato et al., 2006).

Des analyses physico-chimiques menées sur différents types de boues (primaires, secondaires ou mixtes) ont été résumées dans le Tableau 1.1 (Faubert et al., 2016). Ces analyses révèlent que les biosolides papetiers sont des sources de macronutriments comme le potassium, le calcium, le magnésium et le soufre, ainsi que de micronutriments. Bien que la concentration de ces éléments varie selon les usines, elle est généralement inférieure à celle trouvée dans les biosolides municipaux, à l'exception du bore et du molybdène.

Tableau 1.1
Propriétés physiques et chimiques des boues primaires, secondaires, mixtes (primaire-secondaire) et de désencrage des usines de pâtes et papiers (PPMS)

Paramètres	PPMS primaire	PPMS secondaire	PPMS mixte	PPMS désencrage
Matières sèches (%MS)	15-57	1-47	19-60	32-63
Teneur en cendre (%MS)	10-15	10-20	20	40-60
Azote (%MS)	0,045-0,2	1,1-7,7	0,7-3,6	0,15-1,0
Phosphore (%MS)	0,01-0,06	0,25-2,8	0,22-0,74	0,0012-0,16
Potassium (%MS)	0,02-0,01	0,078-0,7	0,03-0,33	0,0029-0,2
Rapport C/N	111,1-943	8,1-50,1	13,1-31,1	34,1-344,1
PH	5-11	6-8,5	3,8-8,1	7,2-9,2

Source : Adapté de Faubert et al. (2016); * %MS = Pourcentage de matière sèche

L'épandage de boues provenant de l'industrie des pâtes et papiers a un effet positif sur la fertilité du sol et stimule l'activité microbienne. Les études de Chantigny et al. (2000) ont observé des améliorations dans les propriétés du sol et ont spécifiquement noté que les boues de désencrage favorisent la croissance et l'activité microbienne.

Des recherches supplémentaires ont mis en évidence une augmentation du rendement des cultures suivant l'épandage de boue. Marouani et al. (2019) a montré que l'usage de boues de désencrage enrichies en azote organique, telles que les boues d'épuration, le fumier de volaille ou les boues secondaires, représente une méthode agricole durable, capable de soutenir la qualité et le rendement des cultures.

Bien que l'épandage de boues soit une pratique répandue et généralement acceptée dans les régions à proximité des usines de pâtes et papiers, certaines préoccupations subsistent, notamment en ce qui concerne la teneur en métaux lourds. Faubert et al. 2016 ont relevé que, bien que la concentration de métaux lourds dans les boues papetières soit souvent inférieure à celle des biosolides municipaux et des limites réglementaires, elle demeure un sujet d'inquiétude pour le public.

1.1.4.2 Valorisation du Biochar en agriculture

L'utilisation du Biochar en agriculture offre de multiples avantages pour les propriétés du sol et l'environnement. Comme souligné par Spokas et al. (2009) son incorporation dans les champs influence positivement les caractéristiques physiques et chimiques du sol, contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre tels que CO₂, CH₄, et N₂O, et améliore la santé microbienne du sol.

Lehmann et al. (2006) ont mis en avant son rôle significatif dans l'absorption des microbes et des fertilisants, réduisant ainsi le lessivage de ces derniers. Sa structure poreuse lui confère une capacité efficace à capturer les microbes, ainsi que des propriétés antibactériennes et antifongiques notables. De plus, sa porosité facilite l'aération du sol, améliorant ainsi les conditions de croissance des plantes (Chan et al., 2011; Liao et al., 2013).

Comme il est montré dans le Tableau 1.2, le Biochar est riche en carbone, oxygène et hydrogène. Il contient aussi des minéraux et oligo-éléments essentiels comme le calcium, le potassium, le sodium, et le fer, offrant ainsi un supplément nutritif au sol (Tan et al., 2011). À des températures de pyrolyse plus élevées, le Biochar devient plus riche en carbone, et possède des teneurs en hydrogène et oxygène plus faibles. La surface spécifique et la porosité du Biochar augmentent généralement avec la température de pyrolyse.

Tableau 1.2
Propriétés physico-chimiques des résidus de bois et du Biochar

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	*SS (m ² /g)
Épinette noire	48,4	6,57	0,08	1,04	43,9	0,5
400 °C	72,5	3,71	0,71	0,60	23,0	158
350 °C	75,4	3,84	0,87	0,51	19,4	208
315 °C	53,0	5,76	0,74	0,86	39,6	42

Source : Adapté de Ayadi et al. (2020) *SS : Surface spécifique

Le Biochar peut également jouer un rôle dans l'immobilisation de contaminants, y compris des métaux lourds comme le plomb, le cuivre et le cadmium (Tan et al., 2011). Sa porosité crée un milieu favorable pour la croissance microbienne, et par la suite favorise la formation d'agglomérats, améliorant ainsi l'aération et la rétention d'eau du sol. Cette structure affecte positivement la texture, la profondeur, et la consistance du sol (Tammeorg et al., 2016). La capacité du Biochar à retenir l'eau a été particulièrement notée dans les sols tropicaux, contribuant à une gestion plus efficace de l'eau et des nutriments (Glaser et al., 2002).

À long terme, l'application de Biochar augmente la fertilité du sol (Steiner et al., 2008) et améliore la capacité d'échange cationique (CEC), la porosité, l'humidité et aussi le pH du sol (Lehmann et al., 2006). Plusieurs travaux de recherche ont conclu que l'usage de Biochar entraîne une hausse du rendement des cultures, signifiant que sa présence enrichit le sol en carbone et en éléments nutritifs, améliorant par conséquent la structure du sol et la productivité agricole (Zhang et al., 2020).

1.1.4.3 Valorisation du fumier de poulet en agriculture

Le fumier de poulet, un sous-produit de l'industrie avicole, est riche en nutriments essentiels. Il se distingue par sa forte concentration en azote et inclut également d'importantes quantités de phosphore et de potassium, ainsi que des oligo-éléments tels que le cuivre, le zinc, le calcium, le cobalt, le fer, le sélénium, le molybdène, le manganèse et le bore. Par rapport à d'autres types de fumiers le fumier de poulet

affiche des niveaux supérieurs en azote, phosphore et calcium, le rendant particulièrement bénéfique pour l'agriculture (Tableau 1.3).

Tableau 1.3
Composition chimique moyenne du fumier de différentes races de volailles et de bétail

Origine du fumier	Azote (kg/mg)	Phosphore (kg/mg)	Potassium (kg/mg)	Calcium (kg/mg)
Poulets	15,0	15,0	8,0	24,0
Oies	5,5	5,5	9,5	8,5
Canards	8,0	11,0	5,0	13,5
Vaches	4,7	2,8	6,5	4,3
Les cochons	5,1	4,4	6,8	4,4
Les Chevaux	5,4	2,9	9,0	4,3
Mouton	7,5	3,8	11,9	5,8

Source : Adapté de Drózdź et al. (2020)

En raison de sa composition riche en nutriments, le fumier de poulet peut être valorisé comme un amendement organique capable d'enrichir le sol, d'en améliorer les propriétés physiques et de renforcer sa fertilité biologique (Drózdź et al., 2020). Son application comme engrais naturel offre une méthode efficace pour accroître la fertilité du sol et promouvoir une agriculture durable.

1.2 Les polymères biodégradables

Au cours des 100 dernières années, les plastiques ont progressivement été utilisés et sont désormais omniprésents et indispensables (Sohn et al., 2020). Cependant, en raison de la production continue de plastiques à base de pétrole et d'une gestion des déchets inadéquate, Zhong et al. (2018) prévoient que la quantité de déchets plastiques annuelle atteindra 850 millions de tonnes d'ici 2050. De plus de 150 millions de tonnes de débris plastiques flottent actuellement à la surface des océans (Hees et al., 2019). Une production de plastique aussi vigoureuse entraîne des problèmes bien établis nuisant à l'environnement en créant une pollution marine, une pollution terrestre et une pollution de l'air par des émissions de CO₂. Cette économie linéaire

tirée par la combustion de combustibles fossiles entraîne l'émission de gaz à effet de serre, et l'épuisement inconsidéré des ressources naturelles nuit considérablement à la vie des générations futures (Hees et al., 2019).

Afin de lutter contre ce problème, l'adoption des polymères biodégradables se présente comme une solution clé. Ses polymères conservent des propriétés et des performances essentielles sans affecter la durabilité. Cette transition réduit la dépendance aux ressources fossiles, soutenant ainsi une économie circulaire plus durable.

1.2.1 Définition d'un bioplastique biodégradable

Le terme « biodégradable » correspond à une substance pouvant, sous l'action de micro-organismes naturels tels que les bactéries ou les champignons, se décomposer en éléments divers, généralement en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse ainsi que d'autres substances naturelles.

La biodégradabilité des plastiques est définie par des standards et l'utilisation du terme est donc bien encadrée. Selon la norme ASTM D6400 : « Se dit d'un plastique dégradable dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu tel que les bactéries, les mycètes ou les algues » (ASTM, 2012).

1.2.2 Classification des polymères biodégradables

La classification des bioplastiques, en fonction de leurs procédés de synthèse et de leurs sources, est présentée sur la Figure 1.3, afin d'expliquer les différents types de bioplastiques. Les quatre groupes sont :

Groupe 1 : Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse, par exemple l'acide polylactique (PLA).

Groupe 2 : Les bioplastiques issus des micro-organismes par fermentation microbienne, par exemple le polyhydroxyalcanoates (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB).

Groupe 3 : Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables comme les protéines et polysaccharides.

Groupe 4 : Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables comme le polycaprolactone (PCL), la poly (acide glycolique) (PGA) et le polybutylène succinate-co-adipate (PBSA).

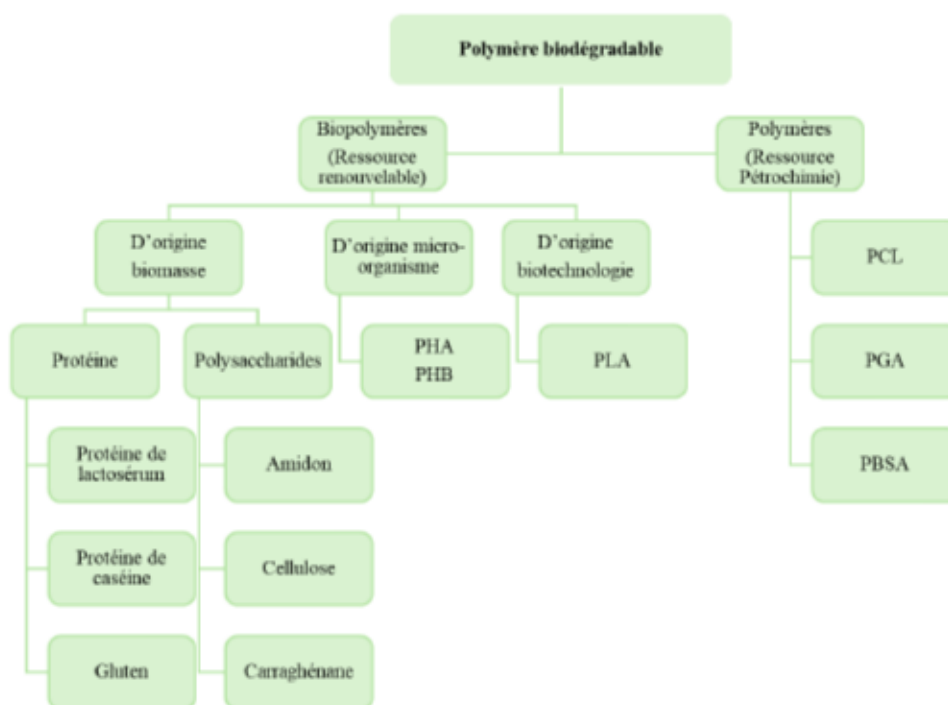


Figure 1.3
Polymères biodégradables représentatifs basés sur deux ressources
 Source : Adapté de Zhong et al. (2020)

1.2.3 Normes d'évaluation de biodégradabilité des bioplastiques

Les normes d'évaluation de la biodégradabilité des bioplastiques jouent un rôle important dans la détermination de leur impact environnemental et leur intégration dans des pratiques durables. Ces normes établissent des procédures expérimentales scientifiques précises pour tester la dégradabilité d'un matériau, ainsi que des méthodes exactes pour mesurer et calculer les résultats.

Les normes d'essais de biodégradation sont classées en diverses catégories classées selon les conditions environnementales spécifiques dans lesquelles se trouvent les essais de biodégradation, comme l'indique le Tableau 1.4 (Niaounakis, 2013).

Tableau 1.4
Normes d'essai de biodégradation en fonction des conditions environnementales

En compost	En terre	En eau de mer
ASTM D5338	EN 17033	ASTM D6691
ISO 14855	NF U52001	ASTM D7474/D7473M
EN 14045	ISO 17556	OCDE 306
ISO 20200	ASTM 5988	ISO 16221
ISO 16929		

Source : Adapté de Niaounakis et al. (2013)

1.2.3.1 Normes de biodégradation du compostage

La biodégradation pendant le compostage est évaluée à l'aide des normes d'essai ISO 14855 et ASTM D5338. La norme ASTM D5338 – 15 spécifie une méthode pour mesurer la biodégradation aérobie des plastiques dans un environnement de compostage contrôlé et à des températures thermophiles de laboratoire (entre 50 °C et 70 °C). L'essai commence par mélanger le matériau testé avec des biodéchets frais à une concentration spécifique, puis ce mélange est introduit dans un bac de compostage à échelle pilote, déclenchant ainsi le compostage biologique. Une population microbienne naturelle active la décomposition, accompagnée d'une augmentation spontanée de la température.

Au cours de ce processus, la masse de compostage est régulièrement mélangée. De plus, la température, le pH, la teneur en humidité et la composition gazeuse des matériaux de compostage sont régulièrement surveillés et doivent répondre à certaines exigences afin de garantir une activité microbienne suffisante et appropriée. Après 12 semaines de compostage, le test est considéré comme terminé. La désintégration est évaluée de manière quantitative par tamisage sur 2 mm, 10 mm et par un bilan massique.

Dans le contexte des activités de recherche, l'adoption de méthodes d'essai standard est une pratique courante. Ces normes permettent d'évaluer si un produit peut être classifié comme bioproduit ou reconnu comme biodégradable sous des conditions environnementales définies. La recherche en bioplastiques, en particulier ceux synthétisés en laboratoire, est orientée vers l'amélioration de leur capacité de biodégradation. Pour simuler le compostage en laboratoire, les paramètres tels que la température, la teneur en eau, le pH, et le rapport carbone/azote (rapport C/N) sont soigneusement ajustés, ce dernier étant généralement établi à 30:1. Cette approche méthodique assure que les conditions de compostage soient optimisées pour évaluer la dégradation des bioplastiques de manière contrôlée et précise.

Dans le cadre des activités de recherche, les méthodes d'essai standard sont couramment adoptées. Ces normes sont appliquées pour déterminer si un produit peut être désigné comme bioproduit ou considéré comme biodégradable dans des conditions environnementales spécifiques. De plus, la recherche sur les bioplastiques, notamment ceux développés en laboratoire, vise à améliorer leurs propriétés de biodégradation (Mihai et al., 2014).

1.2.3.2 Normes de biodégradation du sol

Les normes ISO 17556, ASTM D5988, NF U52-001, UNI 11462, et EN 17033 sont les méthodes standardisées clés pour évaluer la biodégradation des plastiques dans le sol dans des conditions optimales et contrôlées.

Réaliser des tests de biodégradabilité sur de longues périodes présente des défis, notamment parce que les normes utilisent une biomasse de référence, comme la cellulose. De plus, l'absence de spécification d'un sol de référence complexifie ces évaluations. La norme ne requiert pas l'identification précise des micro-organismes ou des communautés microbiennes impliquées, suggérant que la diversité biologique du sol et ses effets sur la biodégradation ne sont pas pris en compte de manière détaillée.

La biodégradabilité du bioplastique est principalement affectée par le type de sol sélectionné dans lequel des micro-organismes spécifiques sont naturellement présents (Giordano, 2018). Il est donc difficile de comparer la biodégradabilité d'un

même matériau dans différents sols, car les mécanismes de biodégradation changent non seulement au cours de la saison, mais aussi d'un endroit à l'autre (Kolstad et al., 2012). Par exemple, les sols sablonneux ne sont généralement pas propices à la biodégradation des biopolymères, principalement en raison de leur faible capacité de rétention d'eau. L'eau constitue le milieu vital pour la plupart des micro-organismes responsables de la biodégradation. En conséquence, la faible teneur en eau des sols sablonneux limite l'activité microbienne nécessaire pour la décomposition des biopolymères (Cucina et al., 2021).

Dans les activités de recherche, les méthodes d'essai s'alignent souvent sur les standards établis, mais ces normes ne reflètent pas toutes les conditions environnementales existantes. L'environnement naturel à l'échelle du laboratoire est simulé en variant la température, l'humidité, la profondeur et la taille des échantillons enfouis. Dans ces recherches, la perte de masse, mesurée périodiquement, est le principal indice utilisé pour évaluer la biodégradabilité des bioplastiques dans le sol. En effet, il est supposé que des micro-organismes sont présents dans le sol et que et ils seraient capables de dégrader le matériau.

1.2.4 Indices de biodégradabilité

Les indices de biodégradabilité pour les bioplastiques sont déterminés par les caractéristiques structurales comme le poids moléculaire et la morphologie de surface, ainsi que par l'activité microbienne. L'émission de gaz tels que le CO_2 , le O_2 , et le CH_4 reflètent les processus de dégradation dans des conditions aérobies ou anaérobies. La perte de poids, souvent utilisée comme mesure de la biodégradabilité, peut être trompeuse, car elle peut résulter de processus non biologiques (Folino et al., 2020). Des approches alternatives pour mesurer la biodégradabilité comprennent l'évaluation de la réduction du carbone total (Adhikari et al., 2016), l'observation de changements visuels comme la décoloration ou l'érosion (Harrison et al., 2018), les mesures d'adénosine triphosphate (ATP) : une molécule qui sert de source d'énergie principale pour de nombreux processus cellulaires utilisé pour évaluer l'activité microbienne ou la biodegradabilité pour les produits oxodégradables, et l'analyse spectroscopique. La conversion du carbone en CO_2 et CH_4 est un critère pour

l'évaluation de la biodégradabilité en conditions anaérobies (Ruggero et al., 2019) avec le test du potentiel biochimique de méthane (BMP) comme la méthode standard en laboratoire. En conditions aérobies, la production de CO_2 et la consommation de O_2 servent d'indicateurs de biodégradabilité.

1.2.5 Les différentes étapes de biodégradation de biopolymère

La biodégradation des biopolymères se déroule en deux phases distinctes: la dégradation primaire (ou partielle) suivie de la dégradation totale comme illustrée dans la Figure 1.4.

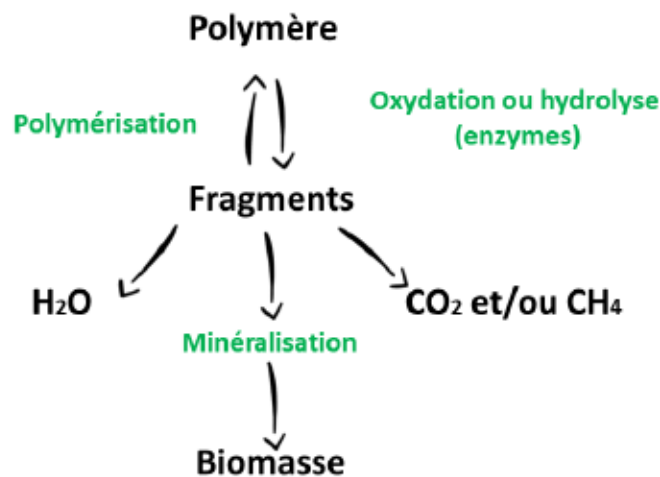


Figure 1.4

Schéma du processus de biodégradation d'un biopolymère

Source : Adapté de Polman et al. (2021)

Durant la dégradation primaire, les chaînes polymères se fragmentent, augmentant la surface de contact entre le polymère et les micro-organismes, facilitant ainsi la décomposition des macromolécules en fragments plus courts. Cette fragmentation est généralement catalysée par des enzymes extracellulaires, soit endoenzymes, scindant aléatoirement les liaisons internes des chaînes, soit exoenzymes, clivant les unités monomères aux extrémités des chaînes. Cette étape se produit en dehors des cellules des micro-organismes, principalement en raison de la grande taille et de l'insolubilité des macromolécules.

La seconde phase (minéralisation) se produit lorsque les fragments oligomériques deviennent suffisamment petits pour être pénétrés à l'intérieur des cellules. Ces fragments peuvent être dorénavant bioassimilés et minéralisés par les micro-organismes, conduisant à la formation de gaz (tels que CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), d'eau, de sels, de minéraux et de nouvelle biomasse.

1.2.6 Facteurs influençant la biodégradation

1.2.6.1 Environnement et conditions de dégradation

La décomposition des bioplastiques est influencée par l'activité des micro-organismes, tels que les bactéries et les champignons (Folino et al., 2023). Lorsque la décomposition est due à ces organismes, on parle de processus biotiques, aboutissant à la biodégradation du matériau. Dans ce cas, le biopolymère est transformé en substances simples telles que le CO_2 , H_2O , NH_4^+ , N_2 , H_2 , et en biomasse grâce à l'action biologique (Gómez et al., 2013). À l'inverse, dans un environnement abiotique, où la dégradation est induite par des facteurs tels que la chaleur, la lumière du soleil et l'humidité, les chaînes polymères du bioplastique se fragmentent dans un processus abiotique, et entraînant la formation de particules persistantes (Rujnić-Sokele et al., 2017). Cette distinction entre biodégradation et dégradation abiotique est essentielle pour comprendre les mécanismes de décomposition des bioplastiques et leur impact sur l'environnement.

La décomposition des bioplastiques varie significativement en fonction du milieu de dégradation, que ce soit dans le sol, l'eau de mer, ou dans le compost (Karamanlioglu et al., 2013). Chacun de ces milieux présente des caractéristiques physico-chimiques uniques qui influencent directement la croissance et l'activité des micro-organismes responsables de la biodégradation de chaque milieu. Différents paramètres physico-chimiques clés existent, tel que la température, la teneur en eau, le pH du milieu, la teneur en oxygène, la composition et le rayonnement UV.

La température du milieu impacte significativement l'activité des micro-organismes et la cinétique des réactions chimiques impliquées dans la dégradation des bioplastiques. Des essais de dégradation peuvent être réalisés sous des conditions

mésophiles, généralement entre 25 °C et 40 °C, ou thermophiles, de 50 °C à 70 °C. À mesure que la température augmente, l'hydrolyse et l'activité microbienne s'intensifient, améliorant ainsi la vitesse de biodégradation. Cependant, des températures excessivement élevées peuvent réduire ou même inhiber l'activité microbienne, ralentissant la décomposition du bioplastique.

La teneur en eau du milieu est cruciale pour la biodégradation des bioplastiques comme le PLA. En effet, un milieu plus humide favorise une augmentation du taux d'hydrolyse, accélérant ainsi la décomposition des chaînes polymériques. Une humidité suffisante est indispensable pour que les micro-organismes puissent exprimer leurs fonctions, incluant la croissance et la reproduction. Par conséquent, la biodégradation se déroule plus efficacement et rapidement dans des conditions humides comparativement à des environnements secs.

Le pH du milieu exerce une influence critique sur les mécanismes d'hydrolyse et le processus de biodégradation des polymères, modulant l'activité catalytique des enzymes spécifiques à la décomposition polymérique. Cette activité enzymatique est optimisée à des valeurs de pH qui peuvent être soit acides soit basiques, dépendant de la nature biochimique des enzymes impliquées dans la nature de dégradation.

La teneur en oxygène joue également un rôle crucial, en particulier dans la biodégradation aérobie, un environnement bien oxygéné favorise l'activité microbienne et la dégradation rapide des bioplastiques (Cucina et al., 2022).

La biodégradation des matériaux polymères est fortement influencée par la teneur en nutriments essentiels tels que l'azote et le phosphore, qui sont cruciaux pour la croissance et l'activité des micro-organismes. Le rapport C/N joue également un rôle significatif dans ce processus : un rapport C/N supérieur à 25 peut limiter la biodégradation, car les micro-organismes nécessitent de l'azote pour synthétiser leurs protéines et enzymes (Fuentes et al., 2021). Par ailleurs, la présence de métaux lourds dans l'environnement peut inhiber l'activité microbienne et ainsi ralentir la biodégradation.

L'exposition aux rayonnements solaires et en particulier les UV influents sur la dégradation du biopolymère. Le rayonnement UV diminue l'intégrité physique du PLA et augmente sa fragilité et sa contrainte de rupture (Teixeira et al., 2021).

1.2.6.2 Propriétés du matériau

La biodégradation d'un biopolymère est fortement influencée par ses propriétés, y compris les aspects structuraux à différents niveaux. La composition chimique et la structure moléculaire jouent un rôle fondamental, tout comme les paramètres structuraux d'ordre supérieur tels que la température de transition vitreuse (T_g). Les caractéristiques physiques du matériau, ainsi que le procédé de mise en forme utilisé pour le fabriquer, sont également déterminantes dans le taux et l'efficacité de sa biodégradation.

Les groupements fonctionnels tels que les groupes carboxyle, alcool, ester et amide sont connus pour leur susceptibilité à l'hydrolyse enzymatique, pouvant accélérer la biodégradation indépendamment de la structure moléculaire. Il est généralement reconnu que les polymères ayant une faible masse molaire et des chaînes sans ramifications latérales se biodégradent plus facilement. Cette facilité de biodégradation est due à la présence accrue de groupes fonctionnels réactifs aux extrémités des chaînes polymères, qui sont plus accessibles pour les réactions chimiques, notamment l'hydrolyse. De plus, ces chaînes moins encombrées permettent une meilleure perméabilité à l'eau, ce qui facilite l'hydrolyse et, par conséquent, la dégradation du polymère par les micro-organismes.

La biodégradation est influencée par plusieurs caractéristiques physiques du matériau, telles que son hydrophilie (sa capacité à absorber de l'eau) et de sa rugosité. Ces propriétés favorisent l'adhésion et la colonisation des micro-organismes sur la surface du matériau, accélérant ainsi sa décomposition (Riedewald, 2006). La surface spécifique et les dimensions du matériau sont également importantes. Une grande surface spécifique expose davantage de matériau à l'action microbienne, ce qui peut accélérer la biodégradation. Néanmoins, l'épaisseur du matériau joue un rôle inverse

: plus un matériau est épais, plus sa biodégradation sera lente (Rujnić-Sokele et al., 2017).

Les phénomènes de diffusion sont effectivement favorisés dans les polymères en état caoutchoutique, c'est-à-dire, lorsque la température du milieu est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère testé. Les polymères dont la T_g est relativement basse, particulièrement ceux dont la T_g est inférieure à la température ambiante, se dégradent plus rapidement (Tokiwa et al., 2009). La mobilité moléculaire accrue dans l'état caoutchoutique facilite les réactions chimiques et l'accessibilité des enzymes ou des agents chimiques dégradants, accélérant ainsi le processus de dégradation (Kalita et al., 2021). De même, les polymères ayant une faible température de fusion seront caractérisés par une plus grande flexibilité des chaînes polymères et leur biodégradation sera facilitée (Emadian et al., 2017). Le degré de cristallinité d'un polymère a un impact significatif sur la biodégradation. En effet, les zones cristallines sont plus denses et ordonnées, rendant difficile l'accès des micro-organismes de dégradation. En conséquence, les parties amorphes sont plus susceptibles à l'attaque enzymatique et à l'hydrolyse chimique, car leur structure moins organisée permet une meilleure pénétration des agents de biodégradation (Ren et al., 2019).

Les procédés de transformation d'un polymère en matériau fini ont un impact aussi sur la biodégradation. La formulation du matériau, y compris les additifs tels que les plastifiants, d'agents nucléons et de charges, peut modifier ses propriétés physico-chimiques et, par conséquent, influencer sa vitesse de biodégradation. De plus, le procédé de fabrication, comme l'extrusion, l'injection ou le thermoformage, ainsi que les conditions opératoires telles que la température et la pression, affectent la structure et les caractéristiques finales du matériau. Ces variations dans le processus de fabrication peuvent entraîner des différences significatives dans la capacité du matériau à se biodégrader.

1.2.7 L'acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique (PLA) est un polyester thermoplastique aliphatique, dégradé et biocompatible, reconnu pour être le premier polymère synthétique fabriqué à partir de ressources renouvelables (Giordano, 2018). Le PLA est obtenu par la polymérisation de sucres issus de diverses sources de biomasse agricole.

Le PLA (acide polylactique) est fabriqué par condensation de l'acide D- ou L- lactique, ou par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, un monomère dérivé de l'acide lactique. La polycondensation directe d'acide lactique produit du PLA à faible poids moléculaire, tandis que la polymérisation par ouverture de cycle donne du PLA à haut poids moléculaire, qui bénéficie de propriétés mécaniques supérieures (Jamshidian et al., 2010). Il a également été généré via la polymérisation par condensation azéotropique de l'acide lactique (Muller et al., 2017).

Ce matériau présente de nombreux avantages, tels que sa facilité de fabrication, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, sa non-toxicité et ses propriétés thermiques supérieures (Jiménez et al., 2019). Ces caractéristiques ont suscité un intérêt croissant pour le PLA, notamment en raison de sa disponibilité et de son coût compétitif. Il est considéré comme un polymère à fort potentiel pour remplacer les polymères issus de la pétrochimie, comme le polyéthylène, polypropylène et poly(téréphtalate d'éthylène), trouvant des applications dans les secteurs médical, agricole et de l'emballage (Hamad et al., 2016).

Propriétés et applications. Les applications ont longtemps été liées au domaine biomédical, grâce à sa biocompatibilité et à sa biodégradabilité dans le corps humain, et au domaine de l'emballage, mais des améliorations relatives à la structure du PLA (par l'utilisation d'un deuxième polymère ou renforce) ont permis d'élargir le champ d'application de ce plastique biosourcé.

Le PLA a été largement accepté comme polymère biodégradable pour les matériaux d'emballage en raison de sa rigidité, de sa transparence, de sa capacité de traitement et de sa biocompatibilité. Comparé à d'autres biopolymères tels que les PHAs, le polyéthylène glycol (PEG) et le polycaprolactone (PCL), le PLA présente une

meilleure aptitude au traitement thermique, permettant au PLA d'être utilisable dans de nombreuses voies de mise en œuvre telles que le moulage par injection, soufflage, moulage, filage de fibres, thermoformage, etc, (Rasal et al., 2010). De plus, le PLA présente un niveau moyen de perméabilité à l'eau et à l'oxygène comparable à celui du polystyrène (Mattioli et al., 2013 ; Rhim et al., 2009). Cependant, le PLA a une faible résistance à la perméation de l'oxygène, et il est également cassant avec moins de 10 % d'allongement à la rupture. Cela limite les applications nécessitant une déformation plastique à des niveaux de contraintes élevés.

1.2.8 La dégradation du PLA

Le PLA subit diverses formes de dégradation, comme des dégradations hydrolytique, thermique, oxydative, bactérienne et enzymatique. Toutefois, dans le contexte de la dégradation dans un environnement de sol ou de compostage, les processus hydrolytique et enzymatique sont particulièrement pertinents et méritent une attention approfondie en raison de leur rôle crucial dans la biodégradation du PLA dans ces milieux.

Dégradation hydrolytique. Durant l'hydrolyse, les groupes ester de la chaîne principale du PLA sont progressivement clivés, transformant le polymère en oligomères et monomères solubles (Teixeira et al., 2021). Cette réaction se manifeste par la scission des liaisons ester en acide carboxylique et alcool, selon l'équation chimique suivante (Eq. 1.1) :



Ce processus est autocatalytique, les groupes acides carboxyliques terminaux du PLA et leurs oligomères facilitent la rupture des liaisons ester restantes. La scission de la chaîne lors de l'hydrolyse libère des groupements acides H^+ . L'acide est retenu dans le matériau ou dans le milieu réactionnel, entraînant une diminution du pH et une accélération de la vitesse d'hydrolyse (Zaaba et al., 2020). L'hydrolyse est plus rapide dans les régions amorphes du PLA, où l'eau pénètre plus aisément, commençant ainsi la dégradation qui se propage plus lentement dans les zones cristallines (Karamanlioglu et al., 2017). En résultat, la dégradation hydrolytique du PLA entraîne

une augmentation de la cristallinité et une diminution des propriétés physiques et mécaniques du matériau (Chan Chong et al., 2009).

Dégradation microbienne. La biodégradation du PLA (acide polylactique) par les micro-organismes nécessite d'abord une hydrolyse chimique pour rompre les liaisons ester, formant des oligomères de faible poids moléculaire, du CO₂, du CH₄ et des acides carboxyliques (Castro-Aguirre et al., 2016). Ainsi, une scission aléatoire et non enzymatique de la chaîne des groupes ester se produit, conduisant à une réduction du poids moléculaire. La fragilisation des polymères se produit généralement au cours de cette étape, réduisant leur poids moléculaire (Auras et al., 2004). La décomposition des polymères biodégradables conduit à la formation de CO₂, d'eau, de composés inorganiques et de biomasse, sans générer de résidus visibles ou toxiques (Wei et al., 2019).

Il est important de noter que le PLA est plus résistant aux attaques microbiennes de l'environnement que d'autres polymères synthétiques. Lorsque la minéralisation n'est pas complète, une biotransformation se produit, créant des métabolites ou des produits de transformation organiques et inorganiques. La dégradation mécanique peut également se produire par des activités méso et micro fauniques, telles que les vers de terre, fragmentant les déchets polymères et les incorporant dans le sol minéral (Polman et al., 2021).

Sur le plan enzymatique, la dégradation peut se produire par oxydation (aérobie) ou hydrolyse (aérobie et anaérobie). Les micro-organismes présents dans le sol commencent à digérer les oligomères d'acide lactique de poids moléculaire inférieur, produisant du CO₂ et de l'eau, uniquement lorsque le poids moléculaire moyen de l'échantillon de PLA atteint environ 10 000 g/mol (Lunt, 1998). Le mécanisme de dégradation enzymatique est illustré à la Figure 1.5.

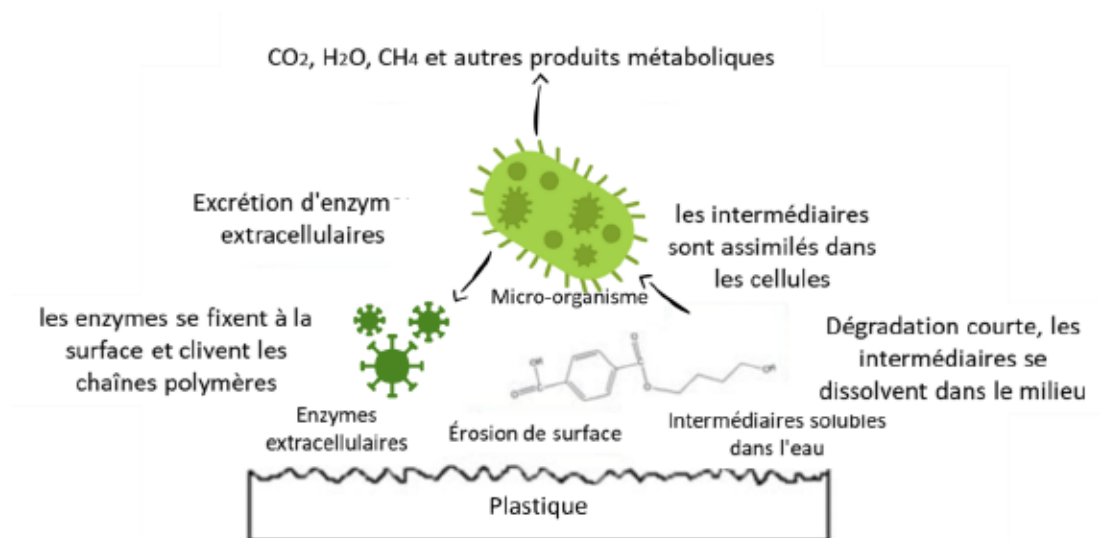


Figure 1.5
Mécanisme de biodégradation enzymatique des plastiques dans des conditions

Source : Adapté de Chu et al. (2015)

1.2.9 Biocomposites à base de PLA et de résidus agricoles

L'étude de la biodégradation de ces composites est cruciale pour évaluer leur performance environnementale et leur intégration dans les systèmes de gestion des déchets. Dans ce contexte, une étude de la littérature a été menée concernant la biodégradation des biocomposites à base de PLA incorporant de résidus agricoles et forestiers.

Pour compenser la lente biodégradation du PLA, Zandi et al. (2019) ont incorporé de la paille de riz (RS) dans les biocomposites en tant que charge. L'étude de la dégradation aérobie du PLA vierge et des composites de PLA chargés de paille de riz dans un sol agricole riche, sur une période de 128 jours, a révélé que les composites contenant une plus grande quantité de paille de riz se dégradaient à une cinétique significativement plus rapide de celle du PLA. L'examen des surfaces des composites après leur enfouissement dans le sol a révélé une augmentation significative de la rugosité, avec la présence de larges ravines, cavités et microfissures, contrastant avec la surface relativement lisse des échantillons de PLA pur.

Sun et al. 2022 ont exploré la biodégradation naturelle de composites à base de résidus de riz (RR) et de PLA en utilisant une méthode d'enfouissement simple dans le sol pour simuler leur décomposition environnementale. L'analyse a montré que ces composites avaient une biodégradabilité significative et directement liée à la proportion de RR. Les tests de biodégradation, réalisés dans des conditions naturelles d'enfouissement, ont confirmé que les composites RR/PLA se décomposent de manière plus efficace que le PLA pur.

Mathew et al. (2005) ont exploré la biodégradation de composites de PLA renforcés avec de la cellulose microcristalline (MCC), de la farine de bois (WF) et de la pâte de bois (WP), fabriqués par extrusion, dans un compost. L'évaluation de la biodégradabilité a été effectuée à 58 °C, conformément à la norme ASTM D5338, avec un taux d'humidité du sol d'environ 60 % en poids. Les résultats ont révélé que l'intégration de 25 % en poids de MCC et de WP a diminué le taux de désintégration par rapport au PLA pur, une baisse attribuée à la moindre absorption d'eau et à la réduction de la diffusion à travers les composites. En revanche, les composites contenant 25 % en poids de WF ont démontré une meilleure biodégradabilité, amenant les chercheurs à déduire que ce type de composite était plus sensible à l'humidité.

Bendourou et al. (2021) ont développé des biocomposites en utilisant du PLA recyclé post-consommation (rPLA), enrichie de 6 % de boues de pâtes à papier de Kruger Wayagamack inc. (Trois-Rivières, Québec, Canada) et de fibres de chanvre fournies par l'Étoffe rustique inc. (Rimouski, Québec, Canada). Ces composites ont été enterrés dans le sol d'un jardin, dans un environnement sans activité enzymatique ni matière compostable, et maintenus à une température moyenne de 30 °C avec une humidité relative de 80 % pendant six mois, selon la procédure décrite par Yussuf et al. (2010). L'expérimentation a révélé que le composite rPLA-fibre de chanvre a montré le taux de biodégradation le plus élevé (1,9 %), suivi par le rPLA combiné avec boue de désencrage (1,5 %), le rPLA avec boue mixte (1,3 %) et le rPLA non chargé (0,9 %). L'accélération de la dégradation du rPLA-fibre de chanvre est probablement due à la biodégradabilité et à la haute teneur en cellulose de la fibre de chanvre,

facilitant la décomposition par les enzymes présentes dans le sol et la dégradation hydrolytique liée à l'humidité du sol.

L'étude menée par Mahmoud et al. (2022) évalue la biodégradation du PLA renforcé par des celluloses microcristallines extraites de coques d'abricots (AC) et de noix (WC). Les résultats des essais d'enfouissement révèlent que les composites contenant 7 % de WC affichent une perte de poids significative, atteignant 38,44 % après 12 mois d'enfouissement. Cette accélération de la biodégradation est attribuée à une distribution homogène de WC dans la matrice de PLA. Par ailleurs, les composites renforcés avec 18 % de fibres de coco traitées montrent une dégradation plus rapide que le PLA pur, avec une perte de poids estimée à 34,9 % après seulement 18 jours d'enfouissement, ce qui est expliqué par le caractère hydrophile des fibres de coco.

La composition des fibres lignocellulosiques utilisées comme charges influence le comportement en biodégradation de leurs composites associés. Une forte concentration de lignine dans les fibres peut entraver ce processus de dégradation (Muniyasamy et al., 2013). En effet, le caractère hydrophobe de la lignine réduit son affinité avec l'eau présente dans le sol, limitant ainsi son interaction avec les micro-organismes et, par conséquent, sa biodégradation (Lammi et al., 2019).

Petinakis et al. (2010) ont mélangé du PLA avec de l'amidon et de la farine de bois, puis ont évalué la biodégradabilité des biocomposites produits en mesurant la quantité de CO₂ collectée lors de l'essai de compostage selon la norme AS ISO 14855 pendant une période de 85 jours. Il a été constaté que les taux de biodégradation des mélanges de PLA/amidon et des composites PLA/bois-farine étaient supérieurs à ceux du PLA pur. Le taux de biodégradation est passé d'environ 60 % à 80 % lorsque la teneur en amidon est passée de 10 % à 40 % après 80 jours. L'amidon et la farine de bois ont accéléré la décomposition thermique du PLA, et l'amidon a montré un effet relativement plus fort que la farine de bois.

Dans une autre étude, Gattin et al. (2002) ont examiné la biodégradation d'un film polymère coextrudé à base d'amidon et de PLA dans différents environnements,

incluant des milieux liquides, solides, inertes, et de compostage. Le processus de dégradation a été suivi à une température constante de 58 °C, en accord avec les normes ISO/CEN 14852 et 14855. L'étude a révélé que les taux de biodégradation variaient selon le milieu, avec une préférence marquée pour le milieu liquide, suivi du compostage, puis du milieu solide inerte. Cette recherche a également mis en lumière le rôle facilitateur de l'amidon dans la biodégradation du composite PLA.

Gomez-Caturla et al. (2023) ont étudié les propriétés de biodégradation d'une matrice de PLA mélangée avec de la farine de noyau de mangue (MKSF) en tant que charge biosourcée, avec une concentration constante de 30 % en poids de MKSF. La désintégration des échantillons de PLA et des composites PLA-MKSF a été examinée dans des conditions de compostage à 58 °C et avec 55 % d'humidité relative, conformément à la norme ISO 20200. Les résultats ont montré que le PLA pur s'est complètement désintégré (100 % de dégradation) en 9 semaines. Cependant, l'intégration de MKSF a réduit la capacité de désintégration à 90 % après 12 semaines d'incubation. L'ajout de plastifiants à la composition du composite a entraîné une augmentation du taux de désintégration pendant les 8 premières semaines, un effet probablement dû à la nature hydrophile des plastifiants (TBN et TCN), favorisant l'absorption et la diffusion de l'eau à travers le polymère au début du processus de désintégration. La dégradation hydrolytique est ainsi facilitée, surtout dans les zones amorphes du polymère.

L'intégration d'un agent comptabilisant dans les biocomposites peut influencer leur biodégradabilité. Les composites à base de fibres de coco et de PLA, utilisant de l'anhydride maléique comme agent de couplage, ont été étudiés par Lovino et al. (2008). Leurs résultats indiquent que le composite avec un agent comptabilisant présentait une biodégradabilité réduite, à hauteur de 53 %, par rapport au composite sans agent comptabilisant, qui présentait un taux de biodégradation de 60 % sur une période d'essai de 90 jours. Cette observation suggère que l'ajout d'un agent comptabilisant peut influencer la dégradation biologique des biocomposites.

L'incorporation de résidus agricoles et forestiers, qui sont des ressources abondantes, dans la fabrication de nouveaux matériaux, peut contribuer à diminuer les coûts de production. Néanmoins, la nature et la composition de ces résidus influencent de manière significative le comportement en biodégradation des composites.

1.3 Les pots biodégradables

1.3.1 Évolution des pots à travers le temps

Avant l'introduction des pots pour la culture, les plantes étaient cultivées directement en pleine terre et transportées, emballées dans du baluchon et de la toile de jute. La production commerciale de pots a réellement débuté dans les années 1950, après la Seconde Guerre mondiale (Figure 1.6). Initialement, les pots en argile étaient privilégiés, mais leur poids élevé, leur taille limitée et leur fragilité ont conduit à leur remplacement progressif par des pots en papier goudronné ou en métal. Les boîtes de conserve alimentaires, robustes et économiques, ont ensuite été réutilisées dans le secteur de la pépinière, s'adaptant mieux aux exigences du marché de l'aménagement paysager.



Figure 1.6
Évolution du pot de plantes au cours du temps

Toutefois, l'usage de boîtes métalliques posait des problèmes de sécurité et de durabilité, notamment à cause des bords tranchants et du risque de rouille (Knox et al., 2011). Dans les années 1960, l'introduction des pots en plastique a marqué un changement économique et industriel, ces derniers devenant rapidement la norme dans le secteur en raison de leur légèreté, de leur durabilité et de leur compatibilité avec l'automatisation. Néanmoins, la gestion des déchets plastiques est devenue problématique, étant donné les difficultés liées à leur réutilisation et leur recyclage.

Ainsi, le développement de pots biodégradables, ou "biopots", capables de se décomposer rapidement a été proposé pour pallier ce problème (Evans et al., 2010a).

1.3.2 Classification des biopots

Les biopots sont classifiés principalement en deux catégories (Figure 1.8) : plantables ou compostables, selon leur vitesse de biodégradation. Cette classification des biopots est principalement influencée par les matières premières utilisées pour leur fabrication (Nambuthiri et al., 2015).

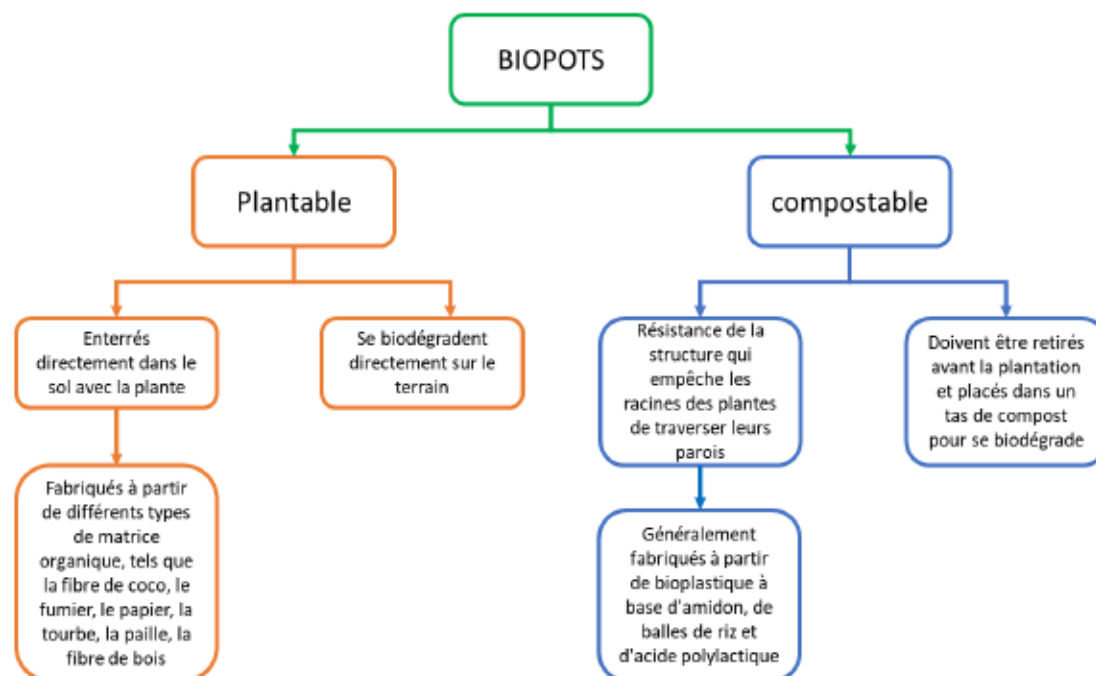


Figure 1.7
Classification et caractéristiques des pots biodégradables
 Source : Adapté de Tomadoni et al. (2020)

Les pots plantables peuvent être plantés dans le sol avec la plante. Ils doivent se biodégrader rapidement une fois plantés pour favoriser le développement des racines, qui s'étendront dans le sol environnant à mesure que le contenant se décompose. Ce type de pot est conçu pour faciliter la transition de la plante du pot au sol sans perturber son système racinaire.

En revanche, les biopots compostables ne sont pas destinés à être enterrés directement dans le sol. Après la transplantation des plantes, ils peuvent être jetés dans un compost ou une décharge où ils se biodégraderont (Mooney, 2009). La structure plus solide de ces matériaux empêche les racines des plantes de traverser les parois du pot (Tomadoni, 2020).

1.3.3 Avantages des pots plantables

D'un point de vue agronomique, l'utilisation de pots en plastique influence le développement ultérieur des plantes (McKay, 1997). Les parois des pots forcent les racines à pousser vers le bas et à s'encercler entre elles, durant leur recherche d'eau et de nutriments. En conséquence, peu de longues racines sont enchevêtrées, conduisant à leur étouffement. Dans ces conditions, la plante est exposée à un état de stress élevé causé par l'absorption entravée des nutriments et de l'eau par constriction des racines. De plus, en raison de la haute barrière à l'oxygène des pots en plastique, les plantes ne reçoivent pas de l'oxygène que par le haut, réduisant l'oxygénation des racines. Par conséquent, l'oxygène permettant également de maintenir la température des supports de culture, un apport insuffisant contribue à étouffer le sol et à tuer les microorganismes bénéfiques au développement des plantes. Cet aspect négatif influence toute la plante, la rendant plus vulnérable à la chaleur, à la sécheresse et aux maladies, affectant la production aérienne (Markham et al., 2011). D'autre part, l'imperméabilité à l'eau des pots en plastique pourrait entraîner des problèmes d'arrosage excessif, favorisant le développement de moisissures ou de champignons sur le substrat.

L'utilisation de biopots plantables présente de nombreux avantages pour l'agriculture, en réduisant l'effort de travail, les coûts et l'impact environnemental. Ces pots facilitent un développement plus naturel des racines, tant en plein champ qu'en intérieur, comme dans les serres, où ils aident à prévenir les problèmes liés à l'enroulement et à l'enchevêtrement des racines. Les biopots plantables peuvent également réduire le choc du repiquage et le besoin d'élimination (Evans et al., 2004). En se biodégradant, les biopots plantables se transforment pour produire de la biomasse et des produits inorganiques tels que l'eau et le dioxyde de carbone (Jaya et al., 2023). En se

dégradant, ils libèrent des substances telles que l'azote, le carbone et d'autres nutriments, enrichissant ainsi le sol environnant.

1.3.4 Biopots basés sur les déchets industriels et agricoles

L'étude menée par Manafi-Dastjerdi et al. (2022), a examiné l'efficacité de différentes compositions de fumier et de sciure de bois, combinées avec trois types de liants naturels (amidon de maïs, laine de mouton, ainsi qu'un mélange des deux), pour la fabrication de biopots. En se basant sur les critères d'évaluation et conformément aux normes internationales (comprenaient le gonflement d'épaisseur, la résistance de la liaison interne, et l'absorption d'eau), il a été découvert que la formulation composée de 80 % de fumier et de 20 % de sciure de bois offrait les meilleures performances. Des tests de dégradation sur le terrain ont révélé que les biopots à base d'amidon de maïs avaient une meilleure dégradabilité et favorisaient une croissance plus saine des racines, ainsi que des tiges et des feuilles de plants de tomates, comparativement aux autres types de liants. Cette étude a aussi constaté que la production de ces biopots était significativement moins coûteuse que celle des pots commerciaux comparables, et affichait une durée de conservation estimée entre 6 et 8 mois.

Juanga-Labayen et al. (2021) ont étudié l'efficacité des déchets textiles mélangés à des déchets de papier pour créer des pots de semis biodégradables. Ils ont formulé un biocomposite utilisant un mélange de coton (20 % coton, 40 % papier journal, 40 % de carton ondulé) et de polycoton (20 % polycoton, 40 % papier journal, 40 % carton ondulé). Ces mélanges ont affiché une résistance mécanique équivalente à celle des pots commerciaux. Les tests de biodégradabilité anaérobie ont révélé le potentiel élevé de production de biogaz et de méthane, indiquant leur capacité à se décomposer dans des conditions anaérobies. De plus, une germination des graines à 100 % a été atteinte avec ces pots de semis.

Dans l'étude de Jaya et al. (2022), l'efficacité de l'utilisation de bourre de palmier à huile et d'alginate de sodium pour fabriquer des pots biodégradables a été évaluée. Les résultats ont montré que l'augmentation du contenu en alginate de sodium améliorait la rétention de l'humidité, la densité spécifique, l'absorption d'eau, la

résistance à la traction ultime (UTS), et l'élongation à la rupture des pots. Spécifiquement, le pot avec 15 % d'alginate de sodium affichait une UTS maximale de 1,29 MPa et une élongation à la rupture de 6,77 %. L'analyse de la morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (SEM) a indiqué que le pot contenant 5 % d'alginate de sodium présentait de nombreuses cavités poreuses, suggérant une intégration incomplète de la matrice avec les fibres. Bien que les pots biodégradables aient démontré des propriétés fonctionnelles appropriées pour une utilisation écologique, l'étude recommande des recherches complémentaires pour évaluer leur performance en conditions réelles d'utilisation.

Jirapornvaree et al. (2017) se sont intéressés à l'utilisation des déchets d'ananas pour fabriquer des pots de pépinière biodégradables. Ils ont identifié une formule optimale sans liant, privilégiant une texture grossière et une épaisseur de pot de 1 cm. Cette composition a permis de produire des pots décomposables, avec des taux de libération d'azote (N) et de phosphore (P) mesurés à 0,34 et 7,97 respectivement, et un volume d'absorption moyen de 267,64 en 40 minutes. Ces pots se dégradaient entièrement après 45 jours. Les analyses ont montré que les propriétés physiques et chimiques des déchets d'ananas, utilisés pour la production des pots, étaient écologiquement sûres et bénéfiques pour la croissance des plantes.

Fuentes et al. (2021) ont examiné l'effet fertilisant de divers pots biodégradables, en se concentrant sur la matrice structurelle (telle que la gélatine, la farine de déchets de blé/ maïs, et le papier cellulosique) et les déchets ou sous-produits utilisés comme charge (comme les coques de tournesol/ riz et la yerba mate) dans la composition du matériau composite. Les pots dérivés de la farine de déchets de maïs et des balles de riz ont montré de faibles performances, contrairement aux conteneurs à base de farine de déchets de blé chargés avec des coques de tournesol. Ces derniers ont montré une action préventive contre les dommages aux feuilles pendant le développement des plantes, estimée à environ 30 % moins que les plantules cultivées dans des pots dérivés de la farine de déchets de maïs et des balles de riz.

Les recherches menées par Evans et al. (2004) ont révélé que les plantes situées dans des biopots composés de tourbe et de fibre de plume avaient besoin d'être arrosées plus fréquemment que celles dans des pots en plastique. Cette observation a été attribuée à un taux d'évaporation plus élevé à travers les parois de ces biopots en raison de la nature des matériaux utilisés. De plus, il a été noté que les pots en fibre de plume retenaient moins d'eau comparativement à ceux en tourbe. Cette différence est probablement due aux propriétés hydrophobes des fibres de plume, alors que la tourbe, étant hydrophile, a une meilleure capacité de rétention d'eau.

Dans le même contexte, Evans et al. (2010b) ont constaté que la majorité des contenants étudiés, incluant ceux en fibre de bois, en tourbe et en fumier, permettaient une évaporation significative de l'eau à travers leurs parois. Cela est le résultat de la faible résistance à l'humidité, compliquant par la suite la manipulation de ces biopots. D'autre part cette recherche a montré que certains biopots sont plus susceptibles à la croissance d'algues et de champignons, ce qui pourrait grandement affecter l'achat de ces produits. Les contenants en fibre de bois et en tourbe étaient les plus susceptibles à la croissance d'algues, suivis par ceux en fumier, en papier et en paille de riz.

1.3.5 Biopots basé sur les biocomposites biodégradable

Dans leur recherche, Gigante et al. (2021) ont examiné l'utilisation de boue de papier comme charge pour enrichir les biocomposites faits d'acide polylactique (PLA) et de polybutylène adopta téréphtalate (PBAT), en particulier pour la production de pots horticoles. Ils ont identifié que l'ajout de 30 % de boue de papier dans les composites était optimal pour la fabrication de ces pots, démontrant ainsi le potentiel de la boue de papier à remplacer le carbonate de calcium comme charge dans les biocomposites. Leur étude incluait également des tests de phytotoxicité sur des graines de *Lepidium sativum* L., qui ne montrait aucun effet phytotoxique de la boue et soulignait la viabilité de ces matériaux pour l'horticulture et la floriculture.

Ahn et al. (2011) ont étudié la biodégradation des bioplastiques composés de fibres de plumes de volaille (PFF) et d'acide polylactique (PLA), fabriqués par extrusion et

moulage par injection. La biodégradabilité des composites a été mesurée par la production de CO₂ dans un compostage contrôlé en laboratoire à 58 °C sur une période de 60 jours, utilisant des mélanges de fragments de pot et d'inoculum de compost. Les résultats ont montré que les pots de type B (5 % de plumes de volaille, 80 % de PLA, 15 % d'amidon) et les pots de type C (50 % de plumes de volaille, 25 % d'urée, 25 % de glycérol) présentaient une biodégradabilité de 53 ± 2 % et 39 ± 3 % respectivement, avec plus de 85 % de la dégradation totale survenant dans les 38 premiers jours. Les analyses réalisées par spectroscopie proche infrarouge (NIR) ont montré que les plumes de volaille demeuraient non dégradées durant le processus de compostage, probablement en raison de leur nature hydrophobe.

Sun et al. (2019) ont étudié des composites biodégradables fabriqués à partir de copolymères et de fibres de paille, spécifiquement pour l'application de conteneur de fleurs biocomposites. Ils ont réalisé un test de dégradation aérobie sur une durée de 24 mois, maintenu à une température de 10 à 25 °C et une humidité relative de l'air de 25 % à 65 %. Les résultats ont montré que le taux de dégradation maximal atteint pour les échantillons testés était d'environ 50 %. Il a été observé que l'intégration accrue de fibres de paille améliorait la biodégradation des pots, principalement en raison de la richesse en macromolécules biodégradables comme la cellulose et l'hémicellulose dans la paille. De plus, l'étude a démontré qu'un rapport C/N approprié favorisait le développement de la communauté microbienne, ce qui a par la suite amélioré le processus de dégradation.

Dans l'étude de Balestri et al. (2019), l'objectif était d'évaluer l'effet de l'intégration de fibres *Posidonia océanique* (*P. oceanica*) dans une matrice de PHBV sur la dégradation de bioconteneurs. Au cours de l'essai de dégradation, des modifications structurelles telles que la décoloration et l'apparition de fissures sur les côtés et le fond des bioconteneurs ont été constatées, particulièrement après la première année de l'essai. Il a été noté que la faible adhérence entre les fibres de *P. océanique* et la matrice de PHBV contribuait à accélérer la dégradation de ces bioconteneurs, notée comme un indicateur clair des processus de dégradation en cours.

Sartore et al. (2018) ont exploré le développement de bacs biodégradables pour pépinières en utilisant des déchets de l'industrie du cuir. Ils ont développé des composites en combinant un hydrolysate de protéines (Pr. Hyd) issu de ces déchets avec du poly(éthylène glycol) (PEG) ou de l'huile de soja époxyde (ESO). La recherche a porté sur l'ajustement des propriétés mécaniques et la durabilité environnementale des produits en variant les conditions de transformation et en incorporant des charges naturelles comme la sciure et la farine de bois. Les composites obtenus ont montré un potentiel pour diverses utilisations, en particulier en agriculture, où le Pr Hyd joue un rôle fertilisant. Les pots biodégradables fabriqués ont démontré une résistance mécanique adéquate pour leur fonction durant le cycle de vie des plantes, de la germination au repiquage. Des tests de biodégradation ont été effectués pour évaluer la décomposition des matériaux lors de la culture, montrant une dégradation complète en sol, ce qui renforce les bénéfices fertilisants pour les cultures.

Dans leur étude, Treinyte et al. (2018) ont développé un polymère biodégradable en utilisant de l'alcool poly(vinyle) (PVA) comme liant et de la farine d'aiguilles de pin et de la farine d'écorce de pin comme charge pour fabriquer des pots. Ils ont observé que l'intégration de farine d'aiguille de pin dans la matrice PVA augmentait le module de stockage et la température de transition vitreuse de la matrice. Il a été constaté que les films composites contenant de la farine d'aiguilles de pin ne présentaient pas de propriétés fongicides, tandis que ceux contenant de la farine d'écorce de pin inhibaient uniquement la croissance de *Trichoderma viridescens*. L'étude a également évalué l'utilisation potentielle des films composites à base de farine d'écorce de pin dans la fabrication de pots jetables pour la culture de plantes.

1.4 Conclusion

Cette revue bibliographique a exploré en profondeur la valorisation des résidus organiques, en particulier la boue mixte, le fumier de poulet et le Biochar, dans le contexte agricole. Les recherches existantes mettent en avant l'efficacité de ces matières pour améliorer le sol, soulignant leur capacité à enrichir la fertilité et à soutenir le développement végétal. En outre, l'analyse a mis en lumière les

applications des déchets agricoles et du PLA dans la création de biocomposites biodégradables, révélant leur contribution significative à la réduction de l'empreinte environnementale des matériaux conventionnels et à la promotion de l'économie circulaire.

Cependant, malgré les avancées significatives dans le développement de matériaux biodégradables comme le PLA, il apparaît qu'il existe un manque de recherches combinant la boue mixte, le fumier de poulet et le Biochar pour créer des pots biodégradables. Cette lacune offre une opportunité unique pour ce projet, qui vise à intégrer ces matériaux dans un produit innovant qui non seulement réduit les déchets, mais possède également des propriétés fertilisantes.

2. APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

2.1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur la présentation des matériaux, les procédures de mise en forme, et les techniques expérimentales utilisées lors de ce projet. En premier lieu, une clarification de l'objectif principal de la recherche, détaille les buts spécifiques et développe les hypothèses posées est faite. Ensuite, nous abordant les caractéristiques et propriétés des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrivons le procédé de mélange et de mise en forme employé pour la réalisation et les mélanges de composite. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisation quel que soit physique, chimique ou mécanique, utilisée au cours de cette étude (Figure 2.1).

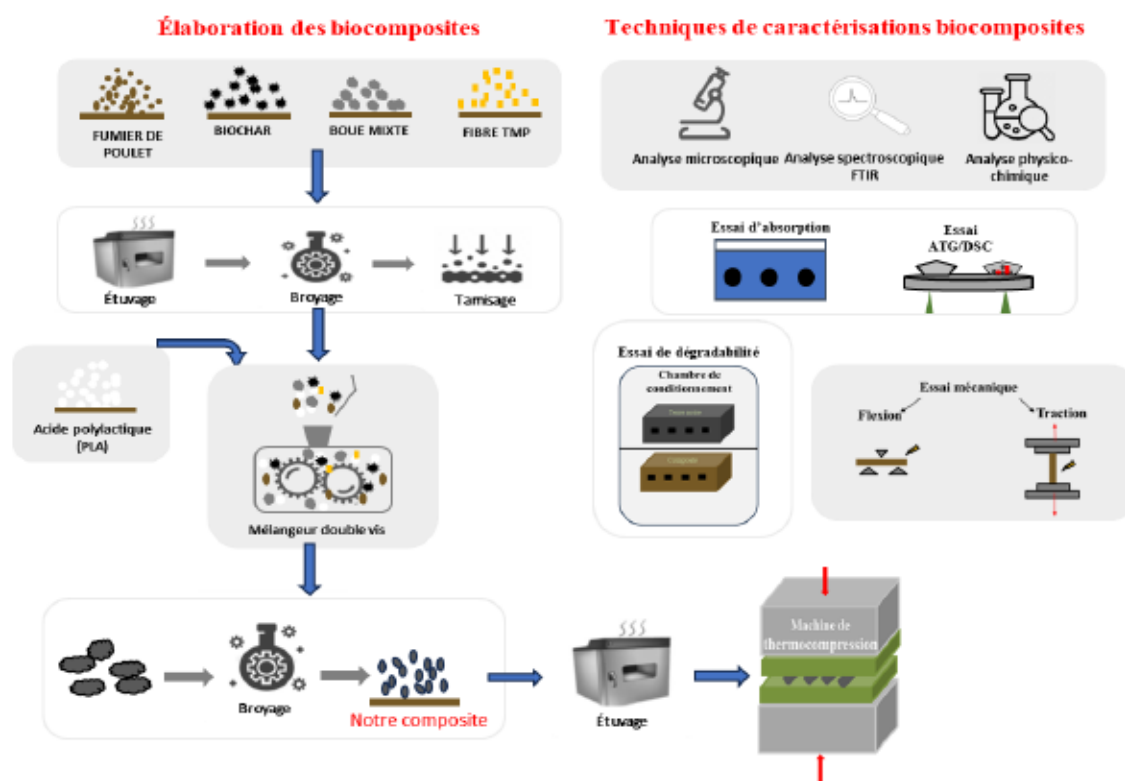


Figure 2.1
Méthodologie adaptée dans cette étude

2.2 Les objectifs et les hypothèses de recherches

L'objectif principal de cette étude est le développement des pots biodégradables à pouvoir fertilisant à partir de polymères biodégradables et de résidus agricoles et forestiers,

Les objectifs spécifiques sont :

- Élaborer des biocomposites à base de polymère biodégradable (PLA) et de résidus agricoles (Fumier de poulet), forestiers (Boues mixtes et biochar), renfort cellulosique (fibres TMP),
- Caractériser les propriétés thermiques, mécaniques et physiques des biocomposites élaborés, pour évaluer leur potentiel d'être utilisés comme des biopots pour plantes,
- Évaluer la conformité des matériaux biocomposites aux normes environnementales en termes de teneurs en métaux lourds et analyser leur capacité à améliorer la fertilité du sol, garantissant ainsi une utilisation sûre et bénéfique dans des applications agricoles et horticoles,
- Mesurer la biodégradation des biocomposites dans le compost et la terre noire, pour mieux comprendre le mécanisme et la cinétique de dégradation.

Les hypothèses de recherche sont :

- L'élaboration de biocomposites par un mélangeur interne, suivi d'une thermocompression, permet d'obtenir des matériaux avec une distribution homogène des charges,
- Les propriétés thermiques, mécaniques et physiques des biocomposites élaborés varient significativement en fonction du taux et du type de charge incorporé dans le mélange,
- Les biocomposites à base de PLA et des résidus agricoles et forestiers sont biodégradables, satisfont les critères environnementaux relatifs aux concentrations de métaux lourds et améliorent la fertilité du sol.
- Le taux de biodégradation des biocomposites est plus élevé dans le compost en raison de la présence de micro-organismes,

- La cinétique de dégradation dépend de la composition spécifique des biocomposites.

2.3 Matières premières

Afin d'élaborer les biocomposites, deux composants essentiels sont nécessaires : la matrice, qui est l'acide polylactique (PLA) dans notre cas, et le renfort ou la charge. Pour nos études, nous avons utilisé quatre types de renforts : la boue mixte (BM), les fibres TMP (TMP), le Biochar (Biochar) et le fumier de poulet (FU).

2.3.1 La matrice

L'acide polylactique (PLA) choisi est fourni par NaturePlast, sous la forme de granules et sous la référence PLE 005-1. C'est une résine thermoplastique de PLA (acide polylactide) 100 % biosourcée selon la norme NF EN 16785-1. Ces propriétés générales sont présentées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1
Propriété générale du PLA référence PLI005.

	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO 1183	/	1,24
MFI (210 °C ; 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	8
Propriétés optiques	/	/	Transparent
Retrait en moulage	/	%	0,1 - 0,2
Température de fusion	/	°C	175
Propriétés mécaniques			
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	50
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	≤ 5
Module d'Young	ISO 527	MPa	3 500
Module en flexion	ISO 178	MPa	3 350
Choc Charpy (non entaillé)	ISO 179	KJ/m ²	25

Le polypropylène (PP) utilisé dans cette étude a été fourni par Nexeo Solution (The Woodlands, TX, USA) sous forme de granules. Son indice de fluidité est de 20 g/10 min et sa masse volumique est de 0,903 g/cm³. Son module d'élasticité en flexion est de 1,482 GPa et sa résistance à la rupture en traction est de 33,09 MPa.

2.3.2 Les charges

Quatre types de renfort sont utilisés dans cette étude :

Les boues mixtes. Les boues utilisées pour ce projet sont des boues mixtes issues des traitements des effluents de l'industrie papetière Kruger installée à Trois-Rivières, QC spécialisé dans la fabrication du carton-caisse 100 % recyclé. Cette matière a été récupérée avec une humidité très élevée (69 %) dans des seaux de récupération bien fermés pour éviter le dégagement des mauvaises odeurs (Figure 2.2).



Figure 2.2
Les boues mixtes déshydratées

Les fibres de bois TMP. Les fibres TMP utilisées dans cette étude (appelées aussi fibres à MDF), provenant d'Uniboard à Mont-Laurier, à Québec, sont présentées dans la Figure 2.3. Ces fibres sont défibrées et traitées pour la fabrication des panneaux MDF. L'origine de ces fibres est un mélange de 60 % résineux et 40 % feuillus.



Figure 2.3
Les fibres thermomécaniques TMP

Le Biochar. Le Biochar employé provient de la pyrolyse rapide de fibres d'épinette et de pin gris (proportion inconnue), effectuée à des températures allant de 450 °C à 500 °C. Ce Biochar a été produit par la technologie CarbonFX et a été fourni par Airex Energy (Bécancour, Québec, Canada). Les détails du procédé de préparation du Biochar par la technologie CarbonFX ont été expliqués dans la publication de Braghiroli et al (Braghiroli et al., 2018) (Figure 2.4).



Figure 2.4
Biochar fourni par Airex Energy

Le fumier de poulet. Le fumier de poulet utilisé a été obtenu de l'entreprise Œuf d'Or, située à Val-d'Or, Québec, Canada. Ce fumier de volaille a été légèrement vieilli et séché avant d'être transformé en granulés, comme illustré dans la Figure 2.5.



Figure 2.5
Fumier de poulet fourni par les œufs d'or

2.3.3 Conditionnement des matières premières

Séchage des matières premières. Les matières premières telles que les BM, les fibres TMP, le fumier de poulet FU et le Biochar ont une teneur en humidité qui varie naturellement selon leur type et leur provenance. Ces renforts ont été séchés dans une étuve pendant 48 h à une température de $50\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ jusqu'à l'obtention d'un taux d'humidité inférieur à 3%. Le taux d'humidité a été calculé à partir de l'équation 2.1:

$$\% \text{ Humidité} = \frac{(M_{\text{humide}} - M_{\text{sec}})}{M_{\text{sec}}} \times 100 \quad (2.1)$$

Avec : M_{humide} est la masse avant séchage et M_{sec} présente la masse après séchage

Broyage et tamisage des renforts. Initialement, les fibres des différents matériaux ont été broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux rotatifs Retsch (Newtown, États-Unis), équipé d'une grille de 1 mm (voir Figure 2.6.a). Ensuite, pour affiner davantage les particules, les matières broyées ont été tamisées avec un tamis de $106\text{ }\mu\text{m}$ en utilisant un tamiseur RO-TAP de la compagnie W.S.Tyler (Mentor, États-Unis) (voir Figure 2.6.b).

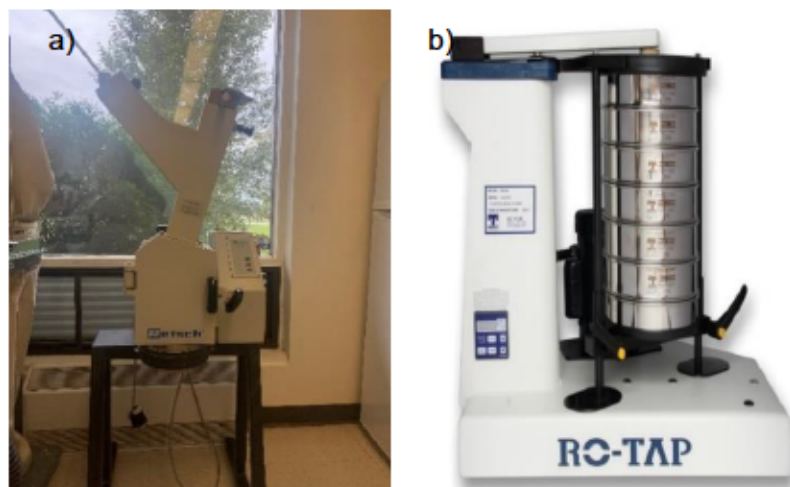


Figure 2.6
a) Broyeur à coteaux rotatifs; b) Tamiseur RO-TAP

2.4 Méthodologie d'élaboration et de mise en forme

Avant l'élaboration des composites, une étape de préparation des charges est mise en œuvre, comprenant le séchage, le broyage, et le tamisage des matériaux. Cette préparation est essentielle pour assurer l'homogénéité des mélanges avant leur mise en forme. Ensuite plusieurs étapes sont nécessaires pour la mise en forme d'échantillons et leur caractérisation ultérieure (mécanique, thermique, etc.). Dans le cadre de cette maîtrise, les mélanges ont été réalisés à l'état fondu, broyés puis mis en forme par compression.

2.4.1 Le plan de mélange

Le plan de mélange suivi dans cette étude est présenté dans le Tableau 2.2. Chaque formulation varie en termes de proportions de ces composants, tout en maintenant une base constante de 50 % de PLA et 20 % de TMP dans toutes les formulations. Les fibres TMP sont ajoutées pour assurer une bonne résistance mécanique des biocomposites. Les variations concernent principalement les proportions de BM, FU, et BIOCHAR, entre 5 % et 20 %, ajustées pour explorer l'effet de ces modifications sur les propriétés du mélange final. La Figure 2.7 présente le diagramme ternaire des mélanges.

Tableau 2.2
Codes d'échantillons et compositions des biocomposites

Expériences	Matrice		Charges		
	PLA	TMP	BM	FU	BIOCHAR
M1	50%	20%	20%	5%	5%
M2	50%	20%	5%	20%	5%
M3	50%	20%	5%	5%	20%
M4	50%	20%	15%	5%	10%
M5	50%	20%	10%	15%	5%
M6	50%	20%	5%	10%	15%
M7	50%	20%	10%	5%	15%
M8	50%	20%	15%	10%	5%
M9	50%	20%	5%	15%	10%
M10	50%	20%	10%	10%	10%

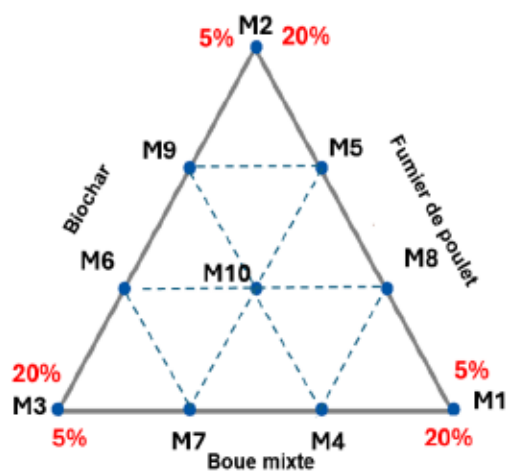


Figure 2.7
Diagramme schématique sur les mélanges du biocomposite

2.4.2 Mélangeur interne

La préparation des mélanges de composite a principalement été réalisée à l'aide d'un mélangeur interne Haake Rheomix 3000 (Figure 2.8) couplé à une unité mère (Waltham, Massachusetts, États-Unis). Cet appareil présente une chambre interne fermée, à l'intérieur de laquelle deux pales tournent en sens contrarotatif. Le volume net de la chambre est d'environ 625 cm³. Les caractéristiques principales du mélangeur sont présentées dans le Tableau 2.3.



Figure 2.8
Mélangeur interne Haake Rheomix 3000

Tableau 2.3
Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 3000

Caractéristiques	Valeur
Volume de la chambre	625 cm ³
Volume effectif de mélange	310-541 cm ³
Température de régulation	Jusqu'à 400 °C
Gamme de vitesses de rotation	250 tr/min
Couple maximal	300 Nm

Les pales du mélangeur sont conçues pour générer des niveaux de cisaillement élevés. La température dans la chambre de mélange est contrôlée par trois thermocouples intégrés dans les blocs chauffants. La régulation de la température est assurée par un système à air comprimé. Un thermocouple central dans la chambre mesure la température du mélange, tandis que le torque et l'énergie mécanique spécifique sont enregistrés durant l'essai.

Mode opératoire. Les charges et le PLA ont préalablement été séchés à 50 °C pendant 24 h afin de diminuer au maximum leur teneur en eau. La procédure commence par préchauffer la chambre jusqu'à 180 °C, moment auquel les pales du mélangeur sont mises en marche à un couple de 50 Nm. Ensuite, 100 g de granulés de PLA sont introduits dans la chambre via la trémie d'alimentation, et un piston manuel ferme la chambre, permettant au PLA de se fondre entièrement sur une durée de 3 minutes. Après cela, le piston est levé, et 100 g de charges, pré-mélangées manuellement, sont ajoutées petit à petit. Le mélange est alors laissé pendant 5 minutes pour assurer une distribution homogène. Une fois homogénéisé, le piston est à nouveau levé, la chambre ouverte, et la matière sont récupérées à l'état fondu à l'aide de spatules avant de refroidir à température ambiante. Cette procédure est répétée quatre fois pour chaque mélange. Pour chaque nouveau mélange, la chambre de mélange est nettoyée avec un produit de purge spécifique.

2.4.3 Broyage

Afin de faciliter les étapes ultérieures de mise en forme des mélanges et pour transformer les morceaux de composites provenant principalement du mélangeur interne, un broyeur à couteaux rotatif (voir Figure 2.6.a) a été employé. Ce dispositif permet de produire de petits granulés d'environ 2 mm, qui sont ensuite utilisés pour fabriquer des éprouvettes par compression en vue de caractérisations mécaniques et physiques.

2.4.4 Élaboration des éprouvettes par thermocompression

Les éprouvettes de caractérisation normées (traction, flexion, absorption d'eau et de dégradation) sont produites par presse à compression LabEcon 300 de la compagnie Fontijne Presses (Figure 2.9).

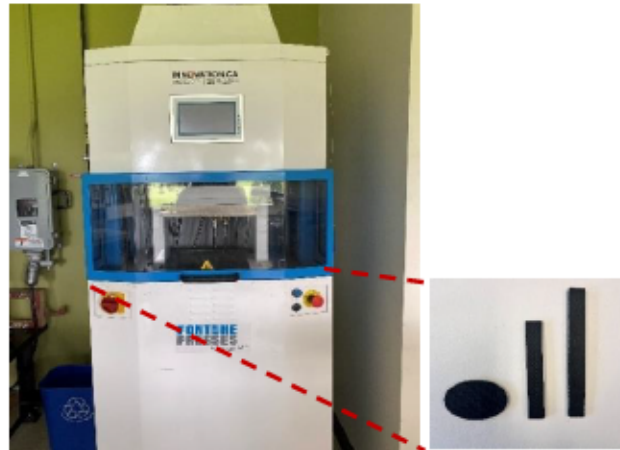


Figure 2.9
La presse chaude LabEcon 300

Étant donné que le composite, avec une charge de 50 %, devient plus visqueux, l'application d'une force à l'aide du contre-moule est nécessaire pour assurer une répartition uniforme du matériau. La solution consiste à la conception et la fabrication des moules en deux parties : le moule principal et le contre-moule (Figure 2.10).



Figure 2.10
Moule multi-empreintes

Mode opératoire. Les mélanges préalablement broyés et étuvés sont répartis dans des moules multi-empreintes adaptés qui sont protégés par du papier téflon et placés entre deux plaques métalliques. L'ensemble est alors placé entre les deux plaques chauffantes de la presse à une température de consigne allant jusqu'à 200 °C (selon la nature de l'éprouvette et du mélange). Après une phase de préchauffage des plaques de 10 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement, une pression de 300 kN est exercée pendant 5 minutes, puis l'ensemble est refroidi par circulation d'eau pendant 5 minutes environ sous une pression de 100 kN (jusqu'à une température de 60 °C). Les échantillons obtenus doivent être démoulés rapidement. Le Tableau 2.4 présente le programme utilisé de la thermocompression.

Tableau 2.4
Les paramètres du programme utilisé

Paramètres	Étape 1	Étape 2	Étape 3
Force (kN)	50	300	100
Température de la plaque supérieure (°C)	200	200	60
Température de la plaque inférieure (°C)	200	200	60
Temps (min)	10	5	5

2.5 Techniques de caractérisation des composites

2.5.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique analytique qui mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps au sein d'un milieu thermiquement régulé. Cette méthode est cruciale pour déterminer les points de décomposition des substances et évaluer leur stabilité thermique. Elle est spécifiquement efficace pour identifier les composés volatils et étudier le comportement thermique des matériaux sous une atmosphère inerte.

Le dispositif utilisé pour cette analyse est le TA Instrument Q50 (New Castle, Delaware, États-Unis), présenté sur la Figure 2.11. Il est équipé d'un creuset en platine et d'une balance de précision élevée, permettant des mesures précises de la perte de masse. Le protocole expérimental consiste à augmenter la température de l'échantillon de 25 °C à 600 °C à un taux de 10 °C/min, sous une atmosphère d'azote inerte.

Les données de l'analyse thermogravimétrique dérivée (DTG), qui fournissent des informations sur la vitesse de changement de masse en fonction de la température, sont recueillies simultanément avec la ATG, utilisant le logiciel TA Universal Analysis. Ce processus permet d'obtenir des courbes détaillées qui illustrent les différentes étapes de décomposition et de perte de masse de l'échantillon sous étude.



Figure 2.11
Analyseur thermogravimétrique, TA instrument Q50

2.5.2 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode analytique utilisée pour caractériser les propriétés thermiques des matériaux, notamment les transformations de phase et les modifications structurales. Cette technique évalue les transitions endothermiques, telles que la fusion, et exothermiques, comme la cristallisation, ainsi

que les variations de capacité calorifique, à l'exemple de la transition vitreuse. Le DSC fonctionne en mesurant le flux de chaleur différentiel requis pour maintenir l'échantillon et un référent inerte à une température équivalente.

Dans cette étude, les analyses DSC ont été menées avec un appareil TA Instrument Q20 (New Castle, Delaware, États-Unis), conformément à la norme ASTM D3417 (Figure 2.12). Les échantillons, pesant entre 15 et 30 mg, ont été placés dans des capsules d'aluminium et analysés sous atmosphère inerte. Le protocole expérimental incluait une augmentation de température de 10 °C/min, couvrant une plage de 20 à 250 °C.



Figure 2.12
Analyseur calorimétrique à balayage différentiel

Les paramètres thermiques évalués comprennent les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c), de cristallisation à froid (T_{cc}), de fusion (T_f), et les degrés de cristallinité (X_c). Ces derniers ont été déterminés en analysant les courbes thermiques obtenues. La cristallinité du PLA dans les composites a été quantifiée selon l'équation 2.2 :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times \frac{1}{(1 - W)} \times 100 \quad (2.2)$$

Où ΔH_f représente l'enthalpie de fusion du PLA, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion pour un PLA entièrement cristallin (93,7 J/g) (Silva et al., 2020), et W la fraction massique de PLA dans le composite.

2.5.3 Analyse de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

La spectrométrie infrarouge (FTIR) est une technique analytique qui permet de caractériser les structures moléculaires par leurs vibrations spécifiques. Elle s'appuie sur l'absorption de rayonnement infrarouge par les molécules, qui reflète les niveaux d'énergie des vibrations moléculaires situés dans le spectre infrarouge. Cette absorption produit des spectres caractéristiques qui fournissent des informations détaillées sur la structure et la composition chimique des échantillons, qu'ils soient solides, liquides, organiques ou inorganiques.

Dans la présente étude, l'analyse FTIR a été effectuée avec le spectromètre IRTracer-100 de Shimadzu, (Kyoto, Japon) (représenté dans la Figure 2.13). Cette instrumentation avancée peut identifier les vibrations des liaisons et les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Pour cela, l'échantillon a été analysé par absorption, effectuant 64 scans dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} , ce qui permet d'obtenir un profil détaillé des caractéristiques chimiques de l'échantillon.



Figure 2.13
Appareil IR Tracer 100 de Shimadzu

2.5.4 Étude des propriétés mécaniques en traction

Les essais mécaniques ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction de type Zwick Rowell RN20 (Figure 2.14). La cellule de charge est reliée à une chaîne d'acquisition qui permet un enregistrement simultané du temps, du déplacement, et de la déformation. Les informations sont stockées et traitées par un ordinateur à l'aide du logiciel NEXYGEN plus. Les éprouvettes ont été préparées suivant la norme ASTM 638. La vitesse de déformation est de 0.8 mm/min avec 5 répétitions de chaque formulation. L'essai de traction enregistre la courbe contrainte/déformation et fournit le module d'Young E en GPa (Eq 2.3), la contrainte maximale R_m en MPa (Eq 2.4), et l'allongement à la rupture ε en % (Eq 2.5).

$$E_t = \frac{F}{b \cdot h \cdot \varepsilon_t} \quad (2.3)$$

$$R_{m,T} = \frac{F_m}{b \cdot h} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.5)$$

Avec :

F : Force mesurée à la limite proportionnelle (N)

h : Épaisseur de l'échantillon (mm)

b : Largeur de l'échantillon (mm)

F_m : Force maximale (N)

ΔL : Allongement

L_0 : Longueur initiale (mm)



Figure 2.14
Essai de traction réalisé sur la machine d'essais universelle Zwick

2.5.5 Étude des propriétés mécaniques en flexion

Pour réaliser le test de flexion, la machine Zwick Rowell RN20 de capacité, 20 kN (Allemagne) a été utilisée avec un dispositif adapté pour la flexion trois-points (Figure 2.15).



Figure 2.15
Essai de flexion réalisé sur la machine d'essais universelle Zwick

Selon la norme ASTM D790, une vitesse de 0.8 mm/min a été utilisée. Les paramètres mesurés sont le module d'élasticité de flexion E_f en GPa (Eq 2.6), la contrainte maximale de flexion R_{mf} en MPa (Eq 2.7) (Baillon et Dorlot, 2000).

$$E_f = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot \gamma \cdot b \cdot h^3} \quad (2.6)$$

$$R_{m,F} = \frac{3F_m \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (2.7)$$

Avec :

F : Force mesurée à la limite proportionnelle (N);

F_m : Force maximale mesurée (N);

L : Longueur entre appuis (mm);

γ : Déflexion (mm);

b : Largeur (mm);

h : Épaisseur (mm);

2.5.6 Étude de la stabilité dimensionnelle

Les tests d'absorption d'eau ont été effectués conformément à la norme ASTM D570-98. Trois échantillons pour chaque formulation ont été séchés et pondérés avec une précision de 0,001 g dont les échantillons ont été immergés dans un récipient d'eau distillée maintenu à 21 °C, pendant 81 jours. Périodiquement, les échantillons ont été retirés de l'eau et l'excès d'eau a été essuyé sur toutes les surfaces avec un papier absorbant, et les échantillons ont été immédiatement pesés avec une précision de $\pm$ 0,001 g.

Pour chaque incrément de temps, le taux d'absorption d'eau des échantillons M_t (%) a été calculé en pourcentage du poids initial selon l'équation suivante :

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (2.8)$$

Avec : M_0 est la masse de l'échantillon à $t = 0$ et M_t est la masse de l'échantillon à l'instant t de l'essai

Cinétique d'absorption des biocomposites. Dans la littérature, des modèles analytiques de Fick présentés dans l'équation 2.9 sont proposés pour décrire la cinétique de diffusion des systèmes de biocomposites à matrice PLA.

$$\frac{M_t}{M_m} = K t^n \quad (2.9)$$

Cette dernière peut être également exprimée sous la forme (Eq 2.10)

$$\log \frac{M_t}{M_m} = \log K + n \log t \quad (2.10)$$

Avec M_m Présente la teneur en eau à la saturation et K et n sont deux constantes à déterminer. Ces dernières permettent de caractériser le mécanisme d'absorption d'eau par le composite. Lorsque le $\log (M_t/M_m)$ a été tracée en fonction du temps, la partie linéaire de la courbe obtenue a pu être utilisée pour déterminer le coefficient linéaire «K».

La capacité de pénétration de l'eau dans les composites à court terme ($M_t/M_m < 0.6$) peut être évaluée par l'analyse du coefficient de diffusion D (Eq 2. 11).

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \times t \right)^{0,5} \quad (2.11)$$

Avec L est l'épaisseur de l'échantillon en (mm).

Ces équations sont utilisées pour modéliser et comprendre les processus de diffusion de l'ea dans les composites.

2.5.7 Essai de dégradation accélérée

L'essai de biodégradation accélérée a été effectué à l'échelle du laboratoire par la méthode d'enfouissement dans du compost et de la terre noire selon les deux normes

ASTM D5338 et D5998-96. Le protocole expérimental a été adapté en se basant sur les résultats des recherches antérieures (Kyutoku et al., 2019; Jonathan et al., 2012; Claudia et al., 2009; Mathew et al., 2005).

Homogénéisation du compost et du sol. Une étape d'homogénéisation préparative du compost et de la terre a été réalisée avant leur mise en place dans les bacs d'essais. Les éléments indésirables, comme les gros cailloux et autres débris (tels que roches, verres, métaux, bois...), ont été retirés manuellement pour assurer une bonne consistance. Ensuite, le compost et la terre noire ont été tamisés à travers un tamis de 2 mm, suivis d'une étape de mélangeage et d'une homogénéisation rigoureuse.

Pour cette étude, le terreau noir sélectionné est celui de Garden Club, un terreau de jardin sans mauvaises herbes, acquis chez Canadian Tire. Quant au compost biologique, il s'agit du produit Miracle-Gro, un mélange enrichi de tourbe, d'algues et de crustacés, également achetés chez Canadian Tire (voir Figure 2.16).



Figure 2.16
Compost et terre noire utilisés dans l'essai

Détermination du pH. Le pH du sol est déterminé à partir d'une suspension avec un ratio de 5 : 1 (eau distillée : sol), 5 g d'échantillon ont été pesés, puis environ 25 ml d'eau déminéralisée ont été ajoutés. Le mélange a été laissé en agitation pendant 5 minutes. Le pH de la solution a été mesuré en triplicata à l'aide d'un pH-mètre (Figure 2.17), suivant les directives mentionnées dans les méthodes d'essai standard D1293.



Figure 2.17
pH-mètre (edge® pH, HANNA)

Le pH optimal se situe entre 6 et 8. Un pH en dessous de cet intervalle peut favoriser une flore microbienne atypique, tandis qu'un pH au-dessus de 8 peut encourager l'accumulation de CO_2 provenant de la biodégradation dans le compost. Le tableau 2.5 indique le pH du compost et de la terre noire utilisé dans cette expérience.

Tableau 2.5

Mesures du pH du compost et de la terre noire

Matériau	pH (± 0.01)
Compost	6,3
Terre noire	5,7

Teneur en eau du compost/terre noir. Un échantillon du compost/terre a été prélevé afin de vérifier la teneur en humidité. Le poids humide de l'échantillon a été enregistré, puis il a été soumis à un séchage dans un analyseur d'humidité (Figure 2.18). La perte de poids de l'échantillon due à l'évaporation de l'humidité a été notée. Le pourcentage d'humidité sur poids humide a ainsi été déterminé. Pour maintenir une humidité constante tout au long de l'essai, une quantité connue d'eau a été régulièrement ajoutée au sol. Le compost et la terre ont été ensuite agités et aérés à chaque prise de poids. La capacité maximale de rétention d'eau du compost/terre

noir doit être déterminée afin d'appliquer les conditions opératoires fixées, soit 60 % de la capacité de rétention d'eau.



Figure 2.18
Analyseur d'humidité à halogène HB43-S

Préparation des biocomposites. Des plaques en composite ont été préparées par thermopresse, puis découpées en forme rectangulaire avec des dimensions de 2 cm x 2 cm et une épaisseur de 2 mm. Avant de commencer l'essai de dégradation, les échantillons ont été séchés à une température de 50 °C pendant 24 heures dans une étuve, puis ont été pesés afin de déterminer leur poids initial.

Mise en place d'une expérience de biodégradation. Des échantillons de biocomposites ont été enfouis dans deux bacs contenant 8 cm de compost et de la terre noire. Les échantillons de biocomposites ont été enterrés dans la partie médiane de compost et de sol noir. Au cours de l'essai, les bacs étaient recouverts d'un film plastique pour éviter l'évaporation de l'eau de la surface du sol. Ensuite, les bacs ont été laissés dans une chambre de conditionnement de la marque Labocon LHC-103 (Figure 2.19) à une température de 55 °C et la teneur en eau a été maintenue à 60 % de la capacité maximale de rétention d'eau du sol (Nourbakhsh et al., 2014). Cette humidité est optimale pour l'activité microbienne .



Figure 2.19
Chambre de conditionnement (Labocon LHC-103)

En raison de l'impact profond de la teneur en humidité sur les processus du sol tels que les activités microbiennes, la teneur en eau du sol a été maintenue constante et ajustée en irriguant périodiquement l'eau distillée. Les échantillons ont été retirés du sol pour évaluer leur taux de biodégradation dans des intervalles de temps prédéterminés allant jusqu'à 4 mois. Après avoir été retirés du sol, les échantillons ont été lavés avec de l'eau stérilisée pour éliminer les résidus de sol et la biomasse attachés, ensuite séchés dans un four à 60 ± 1 °C jusqu'à ce que l'on observe un poids constant (pendant 24 h). Le PLA est utilisé comme témoin positif afin de vérifier l'activité du sol. De plus, des échantillons de PP ont également été placés dans le sol comme témoin négatif non biodégradable. La mesure de perte de poids a été effectuée à l'aide d'une balance analytique avec une précision de 0,0001 g avant et après les essais de dégradation par enfouissement du sol selon l'équation suivante :

$$\text{Perte de poids (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.12)$$

Avec : m_i : Poids initial de l'échantillon séché avant biodégradation

m_f : Poids de l'échantillon séché après biodégradation

2.5.8 Caractérisation physico-chimique

Les matières premières et les composites élaborés ont subi une caractérisation physico-chimique afin de déterminer leurs compositions en différents éléments et métaux.

2.5.8.1 pH

Afin d'évaluer le caractère acide ou alcalin des échantillons, les mesures de pH ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons préalablement suspendus dans de l'eau distillée. L'analyse était effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

2.5.8.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique d'un échantillon reflète sa capacité à transmettre le courant électrique, grâce à la présence d'ions. Cette propriété indique la concentration et le niveau de minéralisation de l'échantillon. Elle mesure la densité ionique dans l'eau, avec une sensibilité de détection minimale fixée à 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La procédure de mesure implique l'emploi d'un conductimètre équipé d'une cellule de conductivité, exprimant les résultats en $\mu\text{S}/\text{cm}$. Afin de mesurer la conductivité des solutions, environ 60 ml de l'échantillon ont été introduits dans un bécher placé sur une plaque agitatrice, avant d'y immerger la sonde de conductivité pour prendre les mesures.

2.5.8.3 Détermination de la valeur fertilisante %Nt-%P₂O₅-%K₂O

Digestion acide totale : préparation des échantillons. La procédure de la digestion acide des échantillons implique plusieurs étapes, commençant par l'introduction de pierres à ébullition dans les tubes de digestion. Un échantillon de 0,2 g de masse, sur base sèche, est préparé et mélangé avec 5 ml de solution de digestion acide, suivi d'un mélange vigoureux à l'aide d'un agitateur Vortex. À ce mélange, 3 ml de peroxyde d'hydrogène à 50 % sont ajoutés progressivement, en trois fois, avec une agitation après chaque addition. Ces échantillons sont directement chauffés à 400 °C, pour digérer la matière organique, dans un bloc digestion (Figure 2.20).



Figure 2.20
Digesteur pour l'analyse NPK (Cégep de Rivière-du-Loup)

Après digestion, les tubes sont refroidis sur la hotte avant d'être rincés avec environ 30 ml d'eau pour dissoudre les sels résiduels, suivis d'un mélange à l'agitateur Vortex. La solution est ensuite filtrée à travers un papier filtre Whatman no4 dans une fiole jaugée de 100 ml, avec des rinçages répétés du tube et du filtre avec de l'eau. Finalement, on complète le volume jusqu'à 100 ml et on homogénéise.

2.5.8.4 Azote total Kjeldahl

Le dosage de l'azote total Kjeldahl (ammoniacal et organique) qui est converti en sels d'ammonium par réaction à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène (digesdahl). Sa lecture se fait par spectrophotométrie à 460 nm avec une étendue de 1 à 150 mg/L NTK présenté sur la Figure 2.21 (Purcell et al., 1996).



Figure 2.21
Spectrophotomètre (DR 3900, HACH) (Cégep de Rivière-du-Loup)

Pour cette analyse, on a commencé par introduire 1 ml de blanc minéralisé dans un cylindre gradué de 25 ml, puis le volume a été ajusté à environ 10 ml avec de l'eau minéralisée, suivie par l'ajout de 1 goutte d'indicateur NTK. Ensuite, on a incorporé progressivement du NaOH 8M jusqu'à l'obtention d'une couleur bleue, puis on a dilué la solution à 20 ml avec de l'eau. À cette préparation, on a ajouté 1 ml de Sel de Laroche et 1 ml de réactif de Nessler, en homogénéisant après chaque addition. Finalement on a complété le volume final à 25 ml avec de l'eau.

Pour l'analyse spectrophotométrique, 10 ml de la solution a été transféré dans une cuve carrée. Par la suite, on a mesuré la concentration des échantillons en N-NH₃, en notant les résultats en mg/l. En appliquant l'équation (2.13) ci-dessous, on détermine le pourcentage total d'azote dans l'échantillon :

$$\%N \text{ totale} = \frac{A \times 100 \times 25}{B \times D \times 10000} \quad (2.13)$$

Où :

A : concentration de l'azote dosée (mg/l N-NH₃)

B: Volume (ml) ou masse (g) d'échantillons pour la digestion.

D : Volume (ml) d'échantillon digéré pour l'analyse de l'azote

25 : facteur de dilution (cylindre gradué lors l'analyse de l'azote)

100: facteur de dilution (Volume final de l'échantillon digéré).

10000 : facteur conversion de mg/L en %

2.5.8.5 Phosphore et potassium total

L'analyse est faite directement sur la solution qui a été préalablement digérée et analysée par spectrophotométrie au plasma. Le phosphore et le potassium total ce calcul selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times 100 \times F \times E}{B \times 10000} \quad (2.14)$$

Où :

C : Pourcentage de phosphore ou potassium dans l'échantillon (% P_2O_5 ou % K_2O)

A : Concentration de phosphore ou de potassium dosée (mg/l P ou mg/L K)

B: Volume (ml) ou masse (g) d'échantillons pour la digestion

F : Facteur de dilution, si nécessaire

E : Facteur de conversion (2,29 de P en P_2O_5 et 1,2 de K en K_2O)

100: Facteur de dilution (Volume final de l'échantillon digéré)

10000 : Facteur conversion de mg/L en %

Afin de convertir la concentration base humide en base sèche en applique la relation suivante :

$$C = \frac{C' \times 100}{\%MS} \quad (2.15)$$

Où :

C : Concentration de l'échantillon solide sur base sèche (mg/kg);

C': Concentration de l'échantillon humide (mg/kg);

$\frac{100}{\%MS}$: Facteur de conversion permettant d'exprimer le résultat sur base sèche en tenant compte du pourcentage de matière sèche (%) de l'échantillon.

2.5.8.6 Carbone organique total

Le dosage du carbone organique total, qui présente la mesure de la quantité de composés organiques contenus dans un échantillon, se fait par minéralisation au persulfate et à l'acide. La lecture se fait par spectrophotométrie de la décoloration de l'indicateur à 598 et 430 nm.

L'échantillon homogénéisé est transféré dans une fiole conique de 50 ml, suivi de l'ajout de 0,4 ml de solution tampon à pH 2. Deux tubes destinés à l'analyse COT sont préparés, chacun recevant une pochette de persulfate. Parmi eux, le tube témoin est rempli avec 3 ml d'eau désionisée, tandis que l'autre tube reçoit 3 ml de l'échantillon. Une ampoule de solution indicatrice bleue est insérée dans chaque tube. Les tubes sont ensuite incubés dans un réacteur à 105 °C pendant 2 heures. À la suite de cette

incubation, ils sont refroidis pendant une heure. Les lectures débutent par le tube témoin, qui établit le zéro, avant de procéder aux mesures des échantillons.

2.5.8.7 Métaux extractibles

La détermination des concentrations de métaux extractibles dans les échantillons a été réalisée par une spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif 4200 d'où sont nomination par ICP-AES (Figure 2.22). Le protocole utilisé dans cette analyse a été mené par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.



Figure 2.22
Spectroscopie d'émission atomique à plasma microondes (Cégep de Rivière-du-Loup)

Le MP-AES d'Agilent est un spectromètre d'émission atomique par plasma microonde compact, de table, basé sur un plasma d'azote. Il est adapté aux déterminations élémentaires utilisant un détecteur CCD à l'état solide.

Le spectroscopie d'émission atomique à plasma peut analyser la composition chimique d'une vaste gamme de matrices complexes issues de divers secteurs, tels que l'agroalimentaire, l'environnement, la géochimie et l'exploration minière. Cette technologie permet une analyse quantitative précise d'éléments et de traces, ainsi qu'un contrôle de qualité industriel rigoureux.

Préparation des échantillons pour l'analyse. Pour s'assurer que les échantillons sont dans un état approprié pour l'analyse, une étape de conditionnement est primordiale. Cette étape inclut le séchage, le broyage et l'homogénéisation afin d'assurer l'uniformité et la représentativité des échantillons.

Tout d'abord, 0,5 g d'échantillon solide sec est pesé et introduit dans un tube de digestion « Digitube ». Puis, 4 ml d'acide nitrique à 50 % et 10 ml d'acide chlorhydrique sont ajoutés dans le tube. Les mélanges sont ensuite couverts d'un verre de montre et chauffé pendant 120 minutes à une température de 95 °C dans un bloc digesteur (Figure 2.23).

Le minéralisât obtenu est refroidi à température ambiante, son volume est complété à 50 ml avec de l'eau déminéralisée et l'homogénéisé. L'analyse des métaux dans l'échantillon est ensuite réalisée en utilisant la technique MP-AES.



Figure 2.23
Bloc de digestion DigiPREP JR et tube (Cégep de Rivière-du-Loup)

2.5.9 Analyses microscopiques

Pour évaluer la morphologie de surface des composites lors de l'essai de dégradation, nous avons procédé à une analyse microscopique. Cette analyse a été effectuée au moyen d'un microscope optique, le modèle VK-X150 de Keyence, une entreprise japonaise, comme illustré dans la Figure 2.24.

Un grossissement de 10x a été appliqué pour observer les modifications morphologiques sur les surfaces des composites soumis à deux conditions de

dégradation différentes. Ces observations microscopiques ont permis de détecter les changements structuraux et de surface induits par le processus de dégradation.



Figure 2.24
Microscope à LASER Keyence VK-X150

2.5.10 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse des données en composantes principales est une technique utilisée pour réduire la dimensionnalité des ensembles de données. Cette technique permet de visualiser des groupes d'individus statistiquement proches en représentant chaque produit dans un plan constitué de deux axes principaux après diagonalisation. Cette méthode résume les relations entre les variables quantitatives de manière simple et compréhensible.

2.5.11 Analyse statistique

L'analyse de variance (ANOVA) est une technique statistique qui examine si des interactions significatives existent entre les variables étudiées et les résultats observés, en s'appuyant sur les résultats d'un plan de mélange. En effet, un plan de mélange est un plan particulier adapté à l'étude des facteurs dépendants. Il est utilisé pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

Employant le logiciel "MINITAB", cette évaluation statistique permet d'identifier l'interaction entre des différents facteurs, sur les variables observées. Les facteurs analysés sont :

- Teneur en boue mixte (% BM)
- Teneur en fumier de poulet (% FU)
- Teneur en Biochar (% Biochar)

Les variables réponses sont : les propriétés mécaniques de traction et flexion et le taux de dégradation dans le compost. Le modèle utilisé pour prédire la réponse est un modèle cubique spécial, comme le montre l'équation :

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3 + abX_1X_2 + bcX_2X_3 + acX_1X_3 + abcX_1X_2X_3 \quad (2.7)$$

Où Y est la variable de réponse et X est la fraction de matériau utilisée tandis que a , b et c représentent les coefficients du modèle, qui sont simplement les estimations des paramètres de l'analyse. Dans notre cas, ces paramètres étaient les fractions pondérales de BM, FU et Biochar dans le mélange ; ces paramètres étaient représentés respectivement par X_1 , X_2 et X_3 .

2.6 Élaboration des prototypes de biopots

Les prototypes de biopots ont été élaborés par moulage par injection au centre de recherche Co-alia. Les composites ont été étuvés pendant 3 heures à 60°C pour éliminer l'humidité résiduelle. Les mélanges ont ensuite été injectés dans une plage de température de 180-220°C et à haute pression dans un moule en acier. Les dimensions des pots obtenus sont les suivantes : hauteur de 78 mm, diamètre interne de 60 mm, et épaisseur de 2 mm.

2.7 Conclusion

Ce chapitre a présenté une description détaillée des matériaux utilisés dans cette étude, essentielle pour comprendre leur comportement spécifique. Il a également résumé les procédures suivies pour préparer le mélange charge/matrice, aboutissant à la fabrication des éprouvettes en biocomposites pour la caractérisation. De plus,

nous avons expliqué les différentes techniques de caractérisation utilisées pour examiner en profondeur les propriétés physiques, chimiques, mécaniques, thermiques et microstructurales des matériaux étudiés.

Cette démarche méthodologique, établit une base pour une analyse précise et une interprétation claire des données, facilitant ainsi une compréhension approfondie des caractéristiques et comportements des biocomposites étudiés.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats et les discussions de la caractérisation de matières premières telles que la boue mixte, les fibres TMP, le fumier de poulet, le Biochar, et le PLA ainsi que des biocomposites élaborés à partir de ces matériaux, seront présentées.

L'examen des caractéristiques thermiques, mécaniques et physiques des biocomposites a été réalisé pour évaluer leur performance et leur sécurité environnementale, avec un accent particulier sur leur efficacité en tant que fertilisants et leur teneur en métaux lourds. L'analyse de la biodégradation de ces biocomposites a permis d'étudier leur évolution, les mécanismes et la cinétique de dégradation dans divers environnements, mettant en évidence l'influence de la composition des biocomposites, du taux de cristallinité et du rapport C/N sur le processus de biodégradation.

Enfin, l'évolution de la chimie de surface et de la morphologie des biocomposites après dégradation est faite afin de comprendre comment les modifications structurelles et chimiques affectent la biodégradabilité des matériaux.

3.2 Stabilité thermique par thermogravimétrie

La mise en œuvre des matériaux composites implique la fusion des polymères sous l'effet du cisaillement et de température, ce qui peut entraîner la dégradation des charges, affectant ainsi, les propriétés mécaniques du composite final. Par conséquent, l'étude de la stabilité thermique des charges et des composites est importante dans le processus de fabrication des composites. Dans cette optique, nous avons utilisé pour une approche basée sur l'analyse thermogravimétrique afin d'évaluer la stabilité thermique de la charge et des biocomposites.

La Figure 3.1 montre les différentes courbes de l'analyse thermogravimétrique dérivée, (DTG) du BM, Biochar, FU, et de fibre TMP obtenues sous atmosphère d'azote en fonction de la température. Comme on peut le constater, la dégradation

thermique du BM (Figure 3.1.a) s'est produite en trois étapes caractéristiques. La première étape se caractérise par la présence d'un pic entre 20 °C et 125 °C relié à l'évaporation de l'eau et des composés volatils (Marouani et al., 2019a).

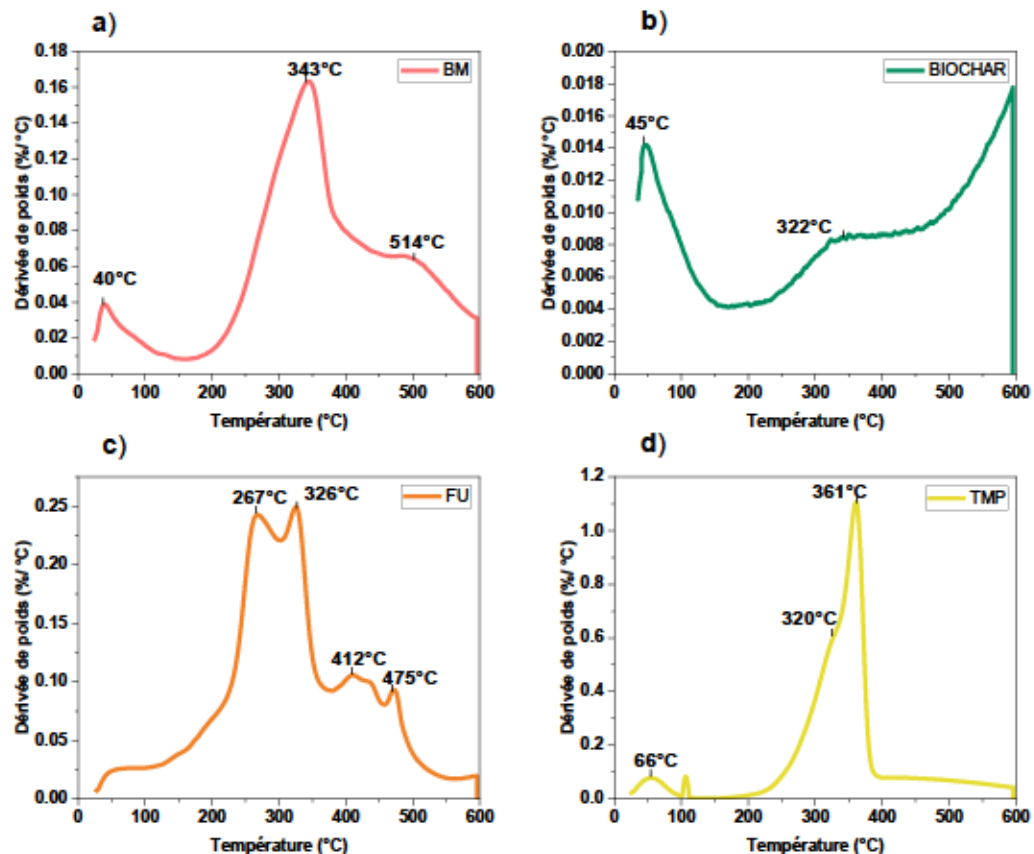


Figure 3.1
Thermogrammes DTG des : a) Boues mixtes de l'industrie papetière; b)
BIOCHAR, c) Fumier de poulet; d) Les fibres thermomécániques

La deuxième étape commence à une température de 190 °C jusqu'à 430 °C, est associée à la dépolymérisation thermique de l'hémicellulose, de la pectine, au clivage des liaisons glucosidiques de la cellulose et aussi à la décomposition des composés aliphatiques (Arenales et al., 2016). La troisième étape, entre 450 °C et 575 °C, est liée à la décomposition de la lignine, en raison de sa structure complexe composée

de cycles aromatiques avec diverses branches. Cette décomposition se produit lentement dans toute la plage de température (Klaai et al., 2022). À des températures plus élevées, la décomposition de la fraction organique est terminée et la décomposition des composés inorganiques tels que le kaolin, le talc et le carbonate de calcium commence au-dessus de 600 °C (Gigante et al., 2021).

La stabilité thermique du BM jusqu'à 190 °C indique son aptitude à être utilisé dans une matrice PLA ayant une température de fusion inférieure à cette valeur. Par conséquent, aucune dégradation significative du BM n'est attendue lors de l'élaboration des composites.

L'analyse thermogravimétrique du Biochar, illustrée sur la Figure 3.1.b, révèle que la dégradation du Biochar commence aux alentours de 200 °C, ce qui coïncide avec le début de la décomposition de l'hémicellulose. Il apparaît donc que le Biochar n'a pas subi une pyrolyse complète à 500 °C. Le rendement élevé de l'ombre, atteignant 94,5 %, suggère une faible présence de matières organiques.

Selon le thermogramme du fumier de poulet (Figure 3.1.c), on distingue plusieurs pics de dégradation à différentes températures, reflétant la diversité des composants dans le fumier, tels que le bois, les restes alimentaires de poulet, les plumes, et les excréments (Das et al., 2015). Une première perte de masse est observée à environ 50 °C, due à l'évaporation de l'humidité. La seconde perte de masse se produit entre 200 °C et 375 °C, correspondant à la décomposition de l'hémicellulose. La troisième perte de masse, entre 412,48 °C et 474,16 °C, est attribuée à la dégradation de la cellulose et de la lignine. La perte de poids observée à 475 °C indique la présence de glucides et de protéines, des biopolymères qui se décomposent à des températures spécifiques (Basso et al, 2005).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) effectuée sur les fibres TMP (Figure 3.1.d), révèle une décomposition en trois phases. La première phase, autour de 66,4 °C, est principalement due à l'évaporation de l'humidité absorbée. La seconde phase, s'étendant de 200 °C à 320,14 °C, est associée à la dégradation des composés celluloseux tels que la lignine, les pectines et les hémicelluloses, ces dernières étant

des polymères polysaccharides de faible masse molaire et sensible à la chaleur, d'où leur décomposition à basse température (Fung et al., 2003). La troisième phase, de 320 °C à 400 °C, correspond à la dégradation de la cellulose, plus stable thermiquement que les hémicelluloses (Tserki et al., 2005).

Les thermogrammes DTG et les résultats de l'analyse ATG du PLA et des biocomposites sont illustrés dans la Figure 3.2 et le Tableau 3.1. Une dégradation en une seule étape dans le cas de PLA vierge a été confirmée par la présence d'un pic à 377 °C correspondant à la température de dégradation maximale. Ce résultat indique la présence d'une réaction au cours de la dégradation thermique du PLA, associée à la perte de groupes esters (Yusefi et al., 2018a). Au-dessus de 400 °C, presque aucun résidu est observé en raison de sa dégradation ultérieure en produits gazeux à des températures plus élevées (Bajwa et al., 2019; Poletto et al., 2012).

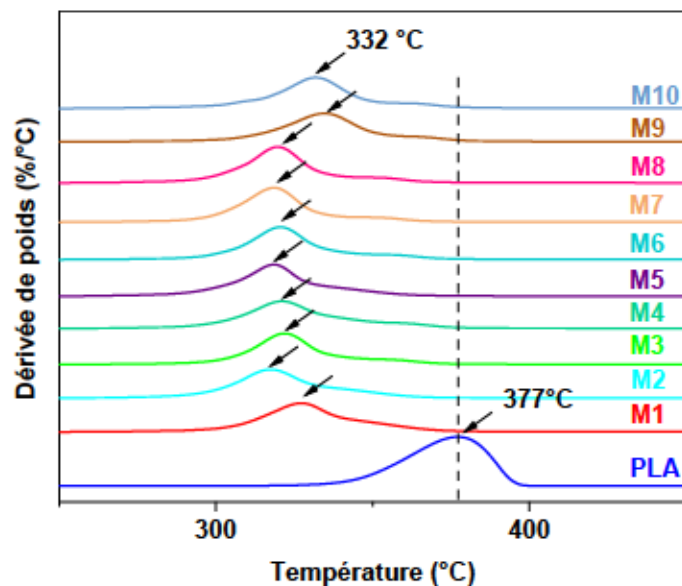


Figure 3.2
Thermogrammes DTG des biocomposites et du PLA

Les biocomposites de M1 à M10 (voir Tableau 2.2) ont été analysés par ATG (Figure 3.2). Les résultats ont révélé que l'ajout de charges dans la matrice de PLA modifiait

significativement leur température de dégradation thermique. Les résultats révèlent que les biocomposites présentent une température de dégradation plus basse par rapport à celle du PLA pur. Cela suggère que l'ajout de charges modifie les propriétés thermiques du PLA, influençant ainsi sa stabilité et sa résistance à la chaleur. Selon des travaux antérieurs, les fibres lignocellulosiques, telles que les fibres TMP, procèdent des stabilités thermiques moindres qui peuvent améliorer la déformation de la structure cristalline du PLA à haute température (Jandas et al., 2011, Siakeng et al., 2018).

Les thermogrammes DTG des biocomposites hybrides, illustrés dans la Figure 3.3, sont influencés par le taux et le type des charges incorporées. Cette variation s'explique probablement par les différences de composition des charges utilisées. L'ajout de boue mixte (Figure 3.3.b) déplace la température de décomposition maximale de 319 °C à 325 °C pour des teneurs en charge qui passe de 10 % à 20 % correspondant respectivement aux mélanges M1 et M7. En constate que l'ajout de la boue mixte (BM) augment la stabilité thermique du biocomposite. Ce comportement est associé au composant chimique, où la teneur en lignine et en silice, qui vient du processus de fabrication du papier, est très importante (Gordobil et al., 2014). Un teneur plus important en lignine s'est avéré améliorer les performances thermiques en raison du fait que la décomposition de la lignine peut se produire à des températures allant jusqu'à 700 °C (Siakeng et al., 2018). L'augmentation de la stabilité thermique est dû à la formation d'une structure réticulée, qui réduit la mobilité de la chaîne et empêche la chaîne de se décompresser pendant la propagation du processus de dégradation thermique. Cela a engendré un besoin élevé en énergie pour la dégradation thermique des composites (Wang et al., 2021).

D'après les résultats de la Figure 3.3.c, il est clair que l'augmentation de la teneur en charge en fumier de poulet (FU) a considérablement affecté la stabilité thermique du composite. L'incorporation de 10 à 20 % en charge de FU a entraîné une diminution de la température de décomposition, de 320 °C pour le mélange M8 à 317 °C pour le mélange M2. Une mauvaise adhérence interfaciale de la charge FU hydrophile et de la matrice PLA hydrophobe entraînerait une mauvaise compatibilité dans le

biocomposite. Ces résultats sont en accord avec les travaux précédemment rapportés (Khalid et al., 2008; Yusefi et al., 2018a).

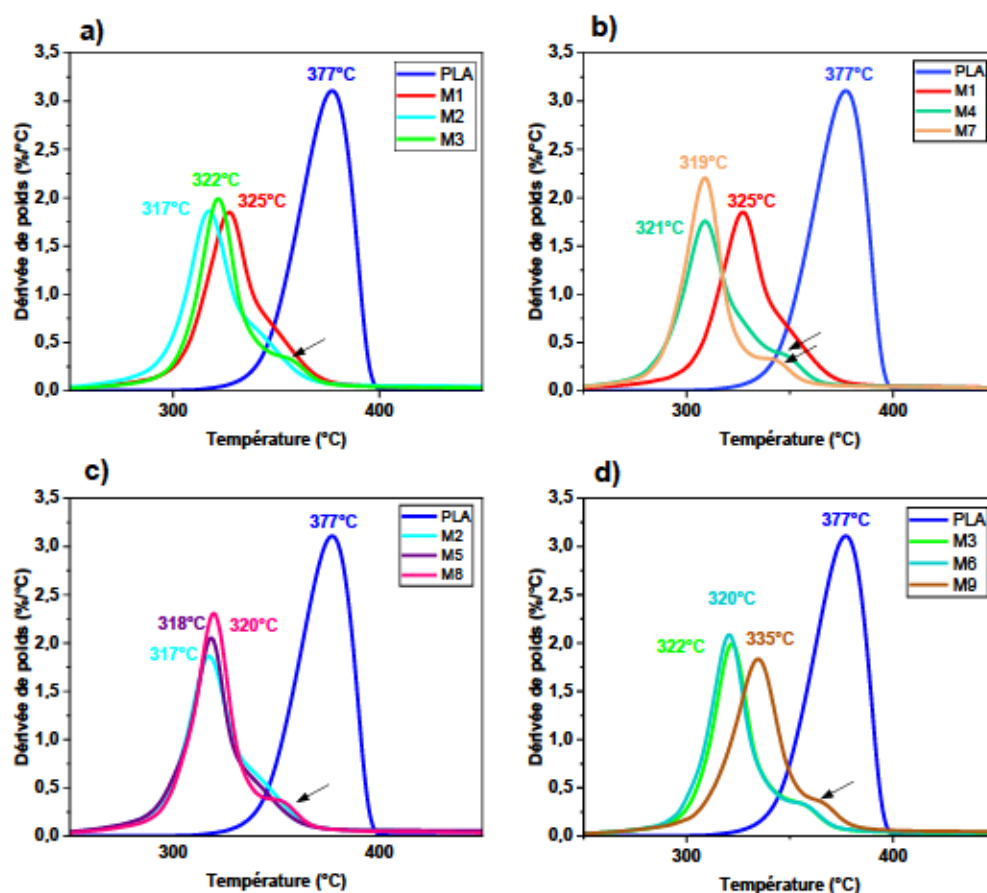


Figure 3.3
Thermogrammes DTG des biocomposites : a) Comparaison entre les biocomposites (M1, M2, M3); b) Effet du taux de BM (M1, M4, M7); c) Effet du taux de FU (M2, M5, M8); d) Effet du taux de BIOCHAR (M3, M6, M9)

Deux étapes de dégradation thermique ont été observées lors de l'ajout de Biochar (Figure 3.3.d), qui ont été associées à la décomposition du PLA et de la lignine (Zouari et al., 2022). La présence de particules de Biochar a provoqué dans les biocomposites une anticipation des phénomènes de dégradation thermique. Un déplacement progressif vers des valeurs inférieures de la température maximale de dégradation

peut être observé en fonction de la teneur de remplissage en Biochar. En effet, pour les biocomposites contenant respectivement 20 %, 15 % et 10 % en poids de Biochar, les pics de température maximaux relevés sur les courbes de thermogravimétrie différentielle (DTG) étaient diminués de 57 °C, 55 °C et 42 °C comparativement au PLA pur. Cette variation pourrait être due à des facteurs tels que la dispersion des particules de Biochar dans la matrice de PLA, la modification des interactions intermoléculaires, ou la plastification du matériau. Ces changements peuvent rendre le matériau plus sensible à la chaleur (Qian et al., 2016a). Cet effet néfaste des particules de Biochar sur la stabilité thermique des bioplastiques polyesters tel que le PLA a déjà été rapporté dans la littérature. Des recherches antérieures ont expliqué que ce phénomène est principalement lié à l'effet catalytique du potassium présent dans le Biochar (Arrigo et al., 2020; Moustafa et al., 2017; Ho et al., 2015). De plus, il était approuvé qu'une teneur croissante en phosphore peut détériorer davantage la stabilité thermique du polymère PLA (Arrigo et al., 2020).

En termes de décomposition, tous les échantillons se décomposent complètement à 600 °C. Comme résultat attendu, la quantité résiduelle finale (Tableau 3.1) a augmenté avec l'augmentation de la teneur en charge inorganique. En raison de la présence de Biochar et de fumier de poulet thermiquement stable, les biocomposites ont laissé une plus grande quantité de résidus après décomposition. Diverses publications suggèrent que l'augmentation de la teneur en Biochar, provoque la formation d'une couche compacte protectrice à forte teneur en charbon à la surface des biocomposites au cours de la dégradation thermique, par conséquent, le matériau obtenu après la dégradation thermique a augmenté (Zouari et al., 2022).

Tableau 3.1
Analyse TGA du PLA et des biocomposites

Échantillons	T _{Début dégradation} (°C)	T _{Fin dégradation} (°C)	T _{max} (°C)	Résidu (%) à 600 °C
PLA	305,6	400,3	377,1	0,6
M1	220,2	405,3	325	26,8
M2	217,7	394,2	317,3	23,2
M3	218,8	399,5	321,9	35
M4	209,3	401,3	321	28,9
M5	212,6	391,3	318,5	22,3
M6	233,8	403	320,5	25,4
M7	232,8	403	318,6	29,8
M8	209,1	399,3	319,8	30,4
M9	226	409,1	334,6	26
M10	231,2	404	331,9	25,2

3.3 Étude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC a été réalisée pour étudier l'effet de l'incorporation des charges sur les propriétés thermiques des biocomposites. Tous les échantillons qui ont été testés ont une histoire thermomécanique identique : sur des morceaux des composites ayant subi une étape de malaxage en mélangeur interne (à 180 °C, 50 tr/min et pendant 8 min) puis ils ont subi un moulage par compression.

Les deux Figures 3.4 et 3.5 représentent les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de chauffage et de refroidissement des biocomposites et du PLA pur. Le Tableau 3.2 présente également les résultats de cette analyse tel que la température de transition vitreuse (T_g), les températures de cristallisation à froid (T_{∞}),

la température de fusion (T_m), la température de cristallisation (T_c) et le degré de cristallinité (X_c).

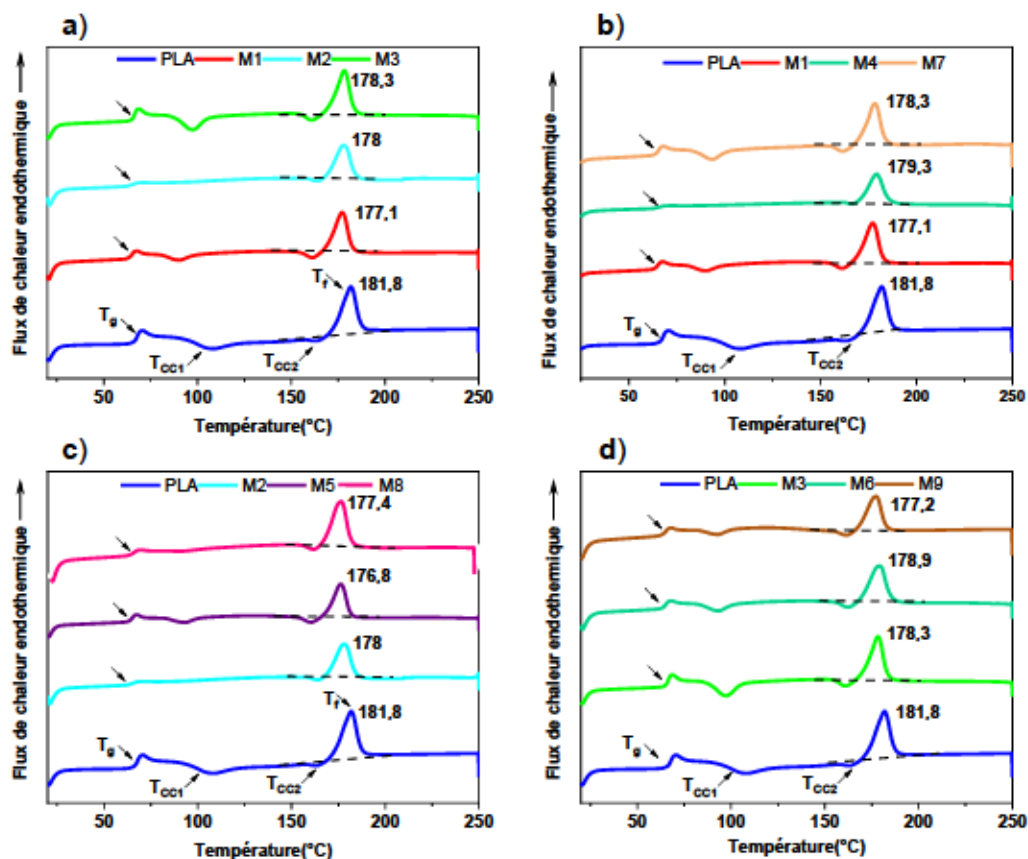


Figure 3.4

Les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de chauffage des biocomposites : a) Comparaison entre les biocomposites (M1, M2, M3); b) Effet du taux de BM (M1, M4, M7); c) Effet du taux de FU (M2, M5, M8); d) Effet du taux de BIOCHAR (M3, M6, M9)

Comme le montre la Figure 3.4.a, l'introduction de 20 % des particules de BM, de FU, de Biochar dans les mélanges M1, M2 et M3 conduit à une baisse notable de T_g , T_{cc} , et T_f par rapport au PLA pur. Cette réduction des températures peut être attribuée à la capacité de ces additifs, qui servant d'agents de nucléation, favorisant ainsi la création de cristallites. Ce processus contribue par la suite à une augmentation de X_c .

Des études précédentes, telles que celles menées par Bouafif et al. (2009) et Lv et al. (2017) ont déjà souligné l'effet bénéfique des fibres de bois dans le réarrangement de la phase amorphe en structures cristallines, renforçant leur rôle en tant qu'agents de nucléation.

Les résultats DSC présentés sur la Figure 3.4.b, indiquent que l'intégration de particules BM jusqu'à 20 % provoque une dynamique moléculaire plus élevée, provient de la T_g inférieure, due à l'effet plastifiant de la lignine (Zandi et al., 2019). Une diminution des pics de fusion des composites à des températures inférieures pour les mélanges M1, M4, et M7, contenant respectivement 20 %, 15 %, et 10 % de BM est observée. De plus, les données recueillies dans le Tableau 3.2 ont montré que la présence d'un pourcentage élevé de BM augmente légèrement le degré de cristallinité X_c , passant de 24,7 % pour le PLA pur à 39,2 % pour M1. L'augmentation de X_c des composites peut être due à une meilleure compatibilité des macromolécules PLA et des particules de BM (Zandi et al., 2019). L'ajout de la farine de boue issue du traitement de désencrage des vieux papiers (IESF), comme charge pour le polypropylène (PP) fait l'objet de la recherche de Qiao et al. (2003). Il a été constaté une augmentation de la cinétique de cristallisation, en raison de l'effet de nucléation du carbonate de calcium (CaCO_3) des boues papetières (Lin et al., 2010).

Comme il est observé sur la Figure 3.4.c l'ajout de 20 % de FU dans le mélange M2 entraîne une légère augmentation de la température de transition vitreuse par rapport aux autres mélanges M5 et M8. Ceci indique une mobilité restreinte des chaînes moléculaires induite par l'augmentation du pourcentage des particules FU (Lendvai et al., 2021). Les thermogrammes DSC montrent également une disparition des pics de cristallisation à froid dans le cas des mélanges M2 et M8, alors qu'un déplacement vers des températures plus basses par rapport à celle de PLA pour le mélange M5. Cependant, la T_f augmente avec l'ajout de fumier de poulet. Concrètement, pour les mélanges M8, M5, et M2, chargés respectivement avec 10 %, 15 %, et 20 % de FU, les T_f ont été mesurés à 177,4 °C, 176,8 °C, et 178 °C. En ce qui concerne le taux de cristallinité, une diminution a été observée en augmentant le taux de charge de 10 à 20 % en poids de FU dans les composites (Tableau 3.2). Alors qu'une augmentation

de X_c a été observée par rapport au PLA pur (24,7 %), lors de l'ajout de FU. Ce résultat suggère que les particules de FU agissent également comme agents de nucléation dans le polymère, favorisant ainsi des taux de cristallinité plus élevés par rapport au PLA pur.

L'effet de Biochar sur les transitions thermiques des composites en PLA a été aussi examiné. Les thermogrammes (Figure 3.4.d) ont montré qu'une incorporation accrue de Biochar (jusqu'à 20 %) dans la matrice de PLA conduit à une légère hausse de la T_g pour le mélange M3 comparé aux mélanges M6 et M9. Toutefois, il est important de noter que la T_g de ces composites demeure inférieure à celle du PLA pur (67,9 °C). Cette observation est en accord avec les résultats de Chen et al. (2021) qui ont suggéré que la T_g diminue à mesure que la teneur en charge augmente, une tendance attribuée à la présence de groupes polaires dans les molécules de la charge. Ces groupes polaires entraînent des répulsions électrostatiques au sein des matrices composites, augmentant ainsi l'espace entre les chaînes polymères de PLA et favorisant une mobilité accrue des chaînes, ce qui résulte en une diminution de la T_g .

Cependant, l'ajout de Biochar aux composites en PLA entraîne une réduction notable des températures de cristallisation à froid (T_{cc1} et T_{cc2}), par rapport au PLA pur. En effet, l'ajout du Biochar contribue à réduire la masse moléculaire des molécules de PLA, rendant ces dernières plus mobiles. Cette mobilité accrue des chaînes polymères facilite l'apparition de pics de cristallisation à froid à des températures inférieures. Les valeurs de T_f obtenus lors du premier chauffage pour les mélanges M9, M6 et M3, chargés à 10 %, 15 % et 20 % de Biochar, sont respectivement de 177,2 °C, 178,9 °C et 178,3 °C. Les données du Tableau 3.2 montrent une augmentation significative du X_c avec l'augmentation du pourcentage de Biochar dans les composites. Concrètement, pour les mélanges M9, M6 et M3, le X_c passe respectivement de 34,5 % à 37,5 % et atteint 46,1 %. Cependant, il est important de noter que, dans l'ensemble, les échantillons présentent un X_c supérieure à celui du PLA pur. En effet, l'ajout de Biochar perturbe les chaînes moléculaires du PLA, modifiant ainsi la mobilité des molécules et influençant le degré de cristallinité (Angin et al., 2022). Dans leurs étude, Zouari et al. (2022) ont constaté une augmentation du

X_c dans les échantillons hybrides contenant à la fois des fibres de Biochar et de chanvre, par rapport au PLA pur. Ils ont expliqué ce résultat par la faite que le Biochar agit comme un agent de nucléation dans la matrice PLA, facilitant la formation de cristallites et augmentant ainsi le X_c .

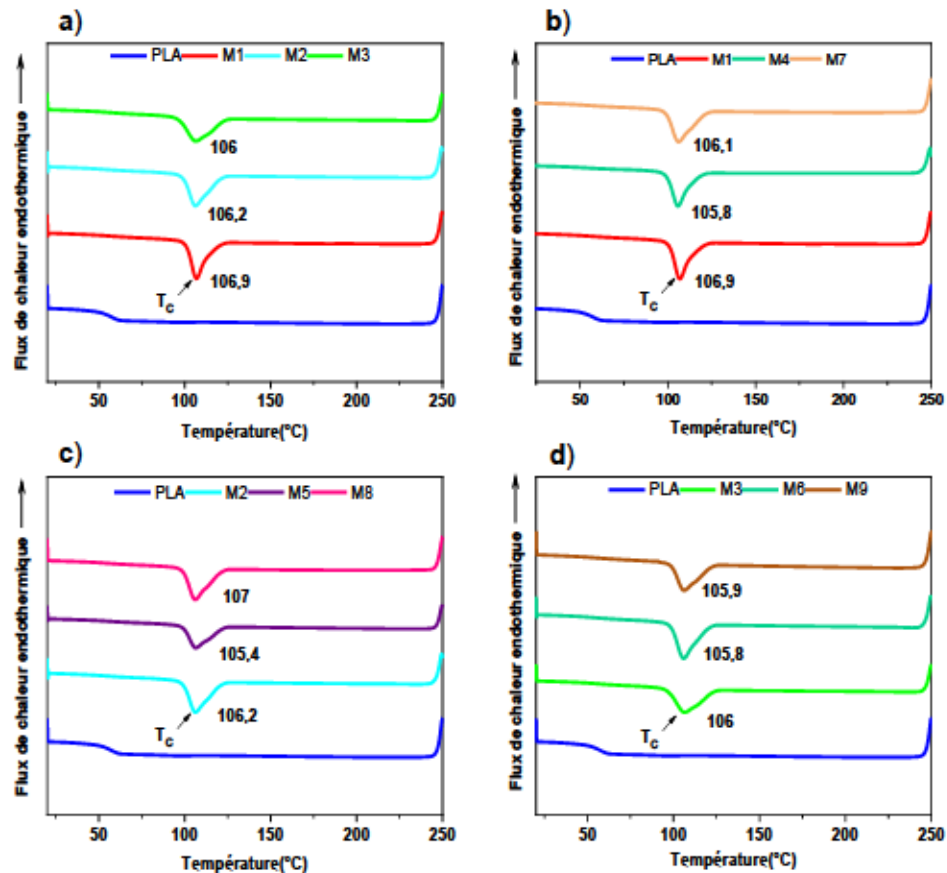


Figure 3.5

Les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de refroidissement des biocomposites : a) Comparaison entre les biocomposites (M1, M2, M3); b) Effet du taux de BM (M1, M4, M7); c) Effet du taux de FU (M2, M5, M8); d) Effet du taux de BIOCHAR (M3, M6, M9)

Le thermogramme DSC du premier cycle de refroidissement du PLA pur montre une absence de cristallisation pendant le refroidissement, indiquant que la mobilité moléculaire du PLA est insuffisante pour permettre une cristallisation à ces

températures. L'introduction de charges dans les composites PLA change cette dynamique (Figure 3.5).

On observe l'apparition de pics de cristallisation à froid, qui illustrent l'influence des charges sur le comportement de cristallisation du PLA. En particulier, l'ajout de boue mixte et de Biochar aux composites PLA (M1 et M3) entraîne une légère augmentation de la température de cristallisation (T_c), comme le montre la Figure 3.5.b et la Figure 3.5.d. Cependant, la température de cristallisation à l'état fondu (T_c) tend à diminuer avec l'augmentation de la teneur en FU (M2), comme le montre la Figure 3.5.c. Ce résultat pourrait indiquer que le FU, en tant que charge, affecte différemment la matrice de PLA, en facilitant la cristallisation ou en modifiant la manière dont les chaînes de PLA interagissent pendant le processus de cristallisation.

Tableau 3.2
Résultats de l'analyse DSC du PLA et des composites

Échantillons	T _g (°C)	T _{cc1} (°C)	T _{cc2} (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PLA	67,9	108,9	163,4	181,8	23,2	-	-	24,7
M1	65,2	90,6	161,5	177,1	18,4	106,9	16,5	39,2
M2	66	-	164,3	178	15,4	106,2	15,2	32,8
M3	66,6	97,6	161,2	178,3	21,6	106	17,7	46,1
M4	66	-	166,6	179,3	16,2	105,8	16,5	34,5
M5	65,1	92,7	161,3	176,8	18	105,4	15,4	38,4
M6	65,4	93,6	162,7	178,9	17,6	105,8	15,8	37,5
M7	65,5	93,7	161,9	178,3	17,4	106,1	16,5	37,1
M8	65,2	-	162,9	177,4	19,6	107	16,7	41,8
M9	65,1	93,3	161,8	177,2	16,2	105,9	15,8	34,5
M10	63,1	88,9	161,9	174,7	17,6	103	16,3	37,5

3.4 Détermination de la composition chimique des matières premières par FTIR

L'analyse FTIR des matières premières de cette étude offre un aperçu essentiel de la composition chimique et des caractéristiques moléculaires fondamentales des matériaux. En examinant les spectres FTIR de chaque matière première, nous pouvons identifier et quantifier les groupes fonctionnels présents, ainsi qu'identifier les variations dans leur composition.

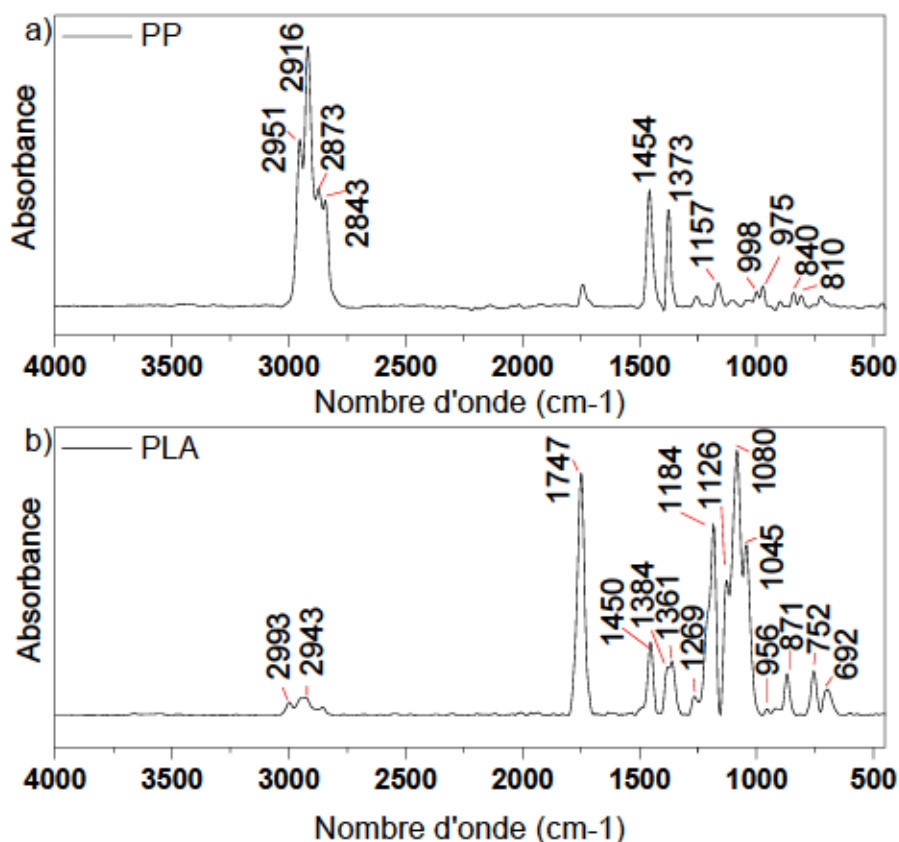


Figure 3.6

Spectres FTIR du plastique utilisé dans cette étude : a) polypropylène (PP) b) acide polylactique (PLA)

Le spectre FTIR des grains commerciaux du polypropylène vierge (Figure 3.6.a) ont montré des bandes d'absorption dominantes situées entre : 2951 cm⁻¹ et 2843 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de traction C-H; les pics à 1454 cm⁻¹ et 1373 cm⁻¹ sont associés à la flexion symétrique de CH₃; le pic à 1157 cm⁻¹ caractéristique

de la vibration C-H; à 975 cm^{-1} les vibrations et les étirements de C-C et CH_3 ; la présence du pic à 840 cm^{-1} attribuée à la liaison chimique C-H et CH_3 et aussi à la flexion du la liaison C=C; et finalement le pic 810 cm^{-1} correspond à l'étirement asymétrique et symétrique de la liaison -H-C-H (Wróbel et al., 2023; Jeyavani et al., 2022).

L'analyse FTIR du PLA vierge est présentée par la Figure 3.6.b. Les pics observés à : 2993 cm^{-1} et à 2943 cm^{-1} sur le spectre illustrent l'étirement asymétrique et symétrique des vibrations C-H; 1450 cm^{-1} et 1384 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la flexion asymétrique et symétrique des liaisons C-H, respectivement; 1269 cm^{-1} et 1747 cm^{-1} soulignant la présence des vibrations de flexion et d'étirement des liaisons C=O respectivement; les bandes à 1184 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} sont le résultat des vibrations d'étirement C-O; 1045 cm^{-1} associé à la flexion des groupes OH; et 956 cm^{-1} et 871 cm^{-1} attribués à des vibrations d'étirement de la bande C-C (Mahmoud et al., 2022; Gazzotti et al., 2019).

D'après l'analyse du spectre du Biochar (Figure 3.7.a), les pics observés à : 2534 cm^{-1} est attribué aux groupes O-H des acides carboxyliques; 2156 cm^{-1} correspondant aux liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ indique la présence de nitriles; la zone entre 1971 cm^{-1} et 1658 cm^{-1} caractérisée par les vibrations C=O, attribué aux groupements carbonyles aliphatiques; 1518 cm^{-1} est liée à la vibration squelettique aromatique C=C, témoignant de la structure lignine du matériau; à 929 cm^{-1} les vibrations d'étirement C-O, correspondent à la cellulose et l'hémicellulose; 852 cm^{-1} et 771 cm^{-1} attribué aux déformations hors plan des groupes C-H aromatiques, suggèrent la condensation des composés organiques au sein du Biochar; et finalement, l'hydrophobicité marquée du Biochar est révélée par l'absence de la bande hydroxyle (située entre 3500 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}) (Domingues et al., 2017; Ayadi et al., 2020).

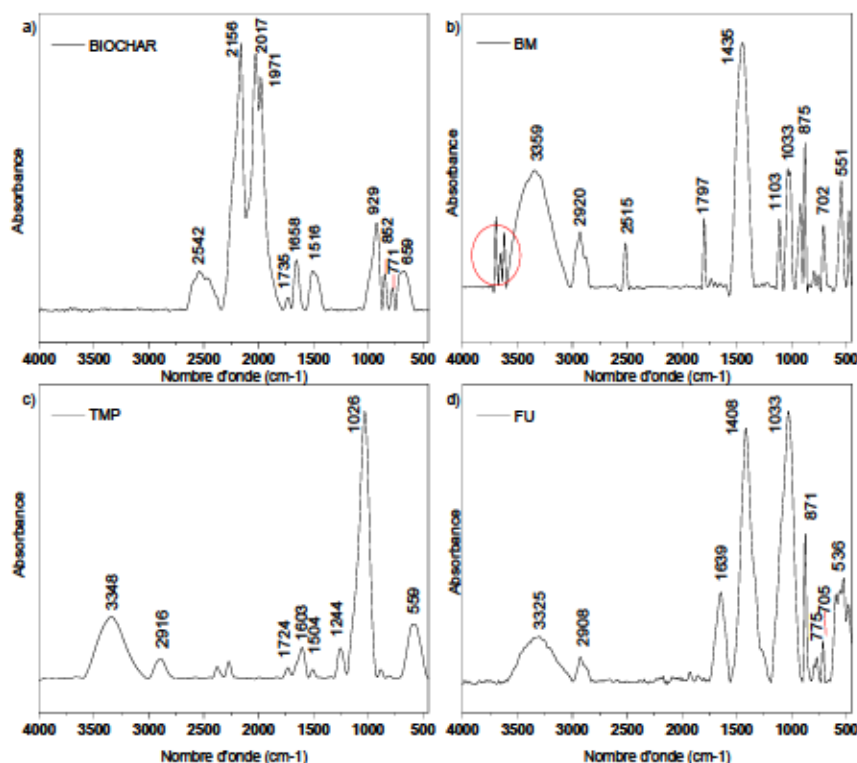


Figure 3.7
Spectres FTIR des différentes charges de l'étude: a) Biochar; b) Boue mixte; c) Fibre TMP; d) Fumier de poulet

Le spectre de la boue mixte présenté sur la Figure 3.7.b, montre des pics avec des nombres d'onde de : $3691\text{--}3653\text{ cm}^{-1}$ et 3614 cm^{-1} correspondent à l'étirement vibrationnel des groupes structuraux --OH de la kaolinite; 3359 cm^{-1} est associé à la vibration d'étirement des groupes --OH , attribuée à la présence de la lignine, d'extraits et de glucides; 2920 cm^{-1} lié à la vibration d'étirement symétrique des chaînes aliphatiques --CH_2 , due à la présence d'acides gras et de cires; 2515 cm^{-1} correspond aux traces d'hydrochloride d'amine $\text{--C--NH}_3\text{--Cl}$, C--NH , C=N--C ; 1797 cm^{-1} provient de la vibration d'étirement des groupes carbonyles non conjugués (C=O) de la lignine et des extraits de bois; 1435 cm^{-1} correspond à la déformation asymétrique C--H de la

lignine et des glucides; 1103 cm^{-1} est lié à l'étirement asymétrique de l'anneau de glucose; 1033 cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement en C–O dans la cellulose et l'hémicellulose. Enfin, les pics à 875 cm^{-1} et 702 cm^{-1} correspondent à la vibration hors plan en C–O–H dans la cellulose (Haddar et al., 2017; Marouani et al., 2019).

Le spectre de la Figure 3.7.c, qui correspond aux fibres TMP, montre plusieurs pics : à 3348 cm^{-1} est associée aux vibrations d'étirement des liaisons O–H et N–H; à 2916 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des liaisons C–H des groupes méthyle et méthylène; à 1724 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des groupes carbonyle non conjugués C=O, trouvés dans la lignine et les extraits de bois; à 1504 cm^{-1} est liée aux vibrations du squelette aromatique présentes dans la lignine; à 1603 cm^{-1} résulte des vibrations du squelette aromatique et des groupes C=O dans la lignine. Plusieurs pics caractéristiques de la lignine (1724 , 1603 , 1504 et 1244 cm^{-1}) ont été détectés dans la fibre TMP (Bouafif et al., 2008; Migneault et al., 2011). D'après l'étude de Migneault et al. (2011), la composition chimique des fibres provenant du procédé TMP est très semblable à celle des fibres de bois non traité, contrairement au procédé Kraft, qui élimine la majorité de la lignine de la paroi cellulaire.

L'analyse du spectre FTIR du fumier de poulet, illustrée par la Figure 3.7.d, révèle plusieurs pics : à 3325 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement mixtes des liaisons N–H et O–H; à 2908 cm^{-1} est identifié comme correspondant aux vibrations C–H propres aux structures aliphatiques; à 1639 cm^{-1} est associé à l'étirement des liaisons C=C des anneaux aromatiques, suggérant la présence de composés résineux dans le matériel initial de la litière de volaille; à 1408 cm^{-1} et à 871 cm^{-1} est attribués aux groupements nitro (N–O); à 1033 cm^{-1} indique la présence d'un pic d'alcool C–O (Das et al., 2015; Srinivasan et al., 2015).

3.5 Propriétés mécaniques

3.5.1 Propriétés mécaniques en traction

Le type et le pourcentage de renfort ont un effet direct sur les propriétés mécaniques du biocomposite. Les principaux résultats de l'essai de traction pour les différentes formulations de biocomposites sont présentés sur la Figure 3.8 et Figure 3.9.

La Figure 3.8.a présente les valeurs du module d'Young et de la résistance à la traction pour différents biocomposites et pour le PLA pur. L'intégration de charges au PLA entraîne une hausse du module de Young, tandis que la résistance maximale à la traction diminue significativement. Pour les différents composites de l'étude, le module de Young reste relativement constant, tandis que la résistance à la traction varie entre les échantillons. En effet, l'incorporation de 20 % de fibre TMP en poids a significativement amélioré le module de Young des composites. Cette amélioration suggère que la lignine dans les fibres TMP peut agir comme un agent de compatibilité, améliorant l'interaction entre le PLA et les fibres TMP. Selon Spiridon et al. (2018), l'établissement des interactions spécifiques entre les groupes hydroxyle et carboxyle de la lignine et du PLA, renforce l'adhésion interfaciale. Les études de Peltola et al. (2014) soutiennent cette hypothèse, montrant que les fibres de bois améliorent les propriétés mécaniques du PLA, et l'amélioration était plus importante avec l'ajout des fibres TMP, caractérisé par une rigidité supérieure et une meilleure compatibilité avec la matrice PLA.

La Figure 3.8.b illustre l'influence du taux de boue mixte (BM) sur la résistance à la traction des biocomposites. En gardant constant le pourcentage de Biochar à 5 % et en réduisant la proportion de boue mixte (BM) de 20 % à 10 %, tout en augmentant celle du fumier de poulet (FU) de 5 % à 15 %, une baisse de la résistance à la traction a été constatée dans les mélanges M1, M8 et M6. Pareillement, pour les mélanges M1, M4 et M7, avec un taux stable de FU à 5 % et une augmentation de Biochar de 5 % à 15 %, on a noté une réduction de la résistance à la traction. Ces résultats suggèrent que le BM améliore significativement la résistance mécanique des composites et favorise une bonne adhérence avec le PLA.

La résistance accrue à la traction des mélanges à haute teneur en BM peut être expliquée par leur rapport d'aspect (L / d) plus élevé par rapport au FU et au Biochar. Dans ce sens, la recherche menée par Stark et al. (2003) a révélé que les composites contenant des fibres offrent une résistance supérieure à ceux composés de farine de bois. Cette supériorité est due au rapport volumique plus important et à la longueur

accrue des fibres par rapport à la farine de bois, améliorant ainsi le transfert de contrainte vers la matrice polymère et réduisant la concentration de contrainte.

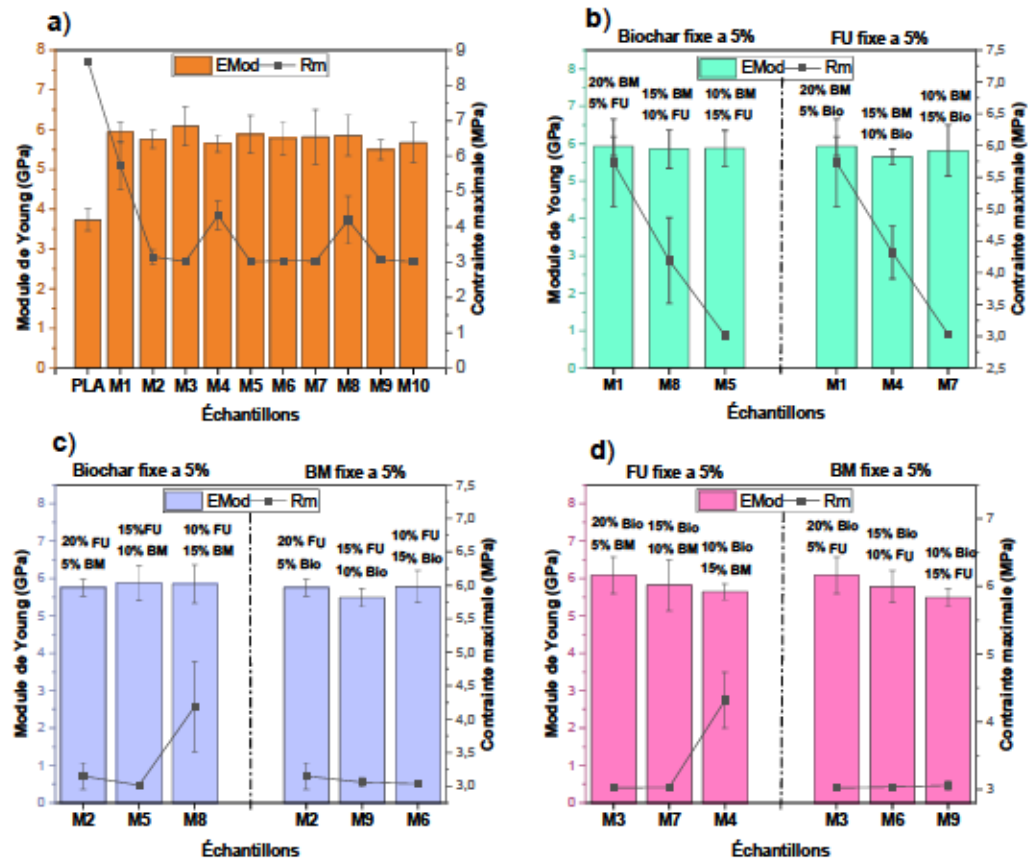


Figure 3.8

Propriétés mécaniques en traction: a) Le Module de Young (GPa) et la contrainte maximale en traction (MPa) des différents biocomposites de l'étude; b) L'effet de variation de BM sur les propriétés en traction; c) L'effet de variation de FU sur les propriétés en traction; d) L'effet de variation de BIOCHAR sur les propriétés en traction

L'impact de la boue mixte (BM) sur le module de Young des composites est illustré dans la Figure 3.8.b. L'analyse révèle que lorsqu'on diminue le taux de BM de 20 % à 10 %, en augmentant simultanément le taux de fibres usuelles (FU) ou de Biochar de 5 % à 15 %, les variations du module de Young des biocomposites sont restées

minimes. Cette observation suggère que la variation du taux de BM n'entraîne pas de modifications significatives du module de Young, en comparaison avec les autres mélanges.

Comparée au PLA pur, l'intégration de BM a contribué à une amélioration du module de Young. Il est reconnu que l'ajout de charges fibreuses à une matrice polymère tend à accroître le module de Young des composites, grâce à une meilleure transmission des contraintes de la matrice de PLA vers les fibres, qui sont intrinsèquement plus rigides (Guermaz et al., 2016). En outre, des concentrations élevées de BM introduisent une quantité plus importante de CaCO_3 , ayant potentiellement un impact notable sur le module de Young (Murariu et al., 2016).

Le PLA est reconnu pour sa fragilité, qui s'intensifie encore avec l'intégration du BM. Cette addition entraîne une réduction de l'allongement à la rupture, rendant les composites moins extensibles que le PLA pur (Figure 3.9). L'étude de Gigante et al. (2021) confirme ce résultat, notant une réduction de l'allongement à la rupture due aux caractéristiques des fibres qui sont irrégulières et courtes, mélangées à des agrégats de particules minérales. Cette combinaison augmente les points où les contraintes s'intensifient et crée des défauts qui favorisent la défaillance prématurée de l'éprouvette, même sous des charges de rupture réduites.

La Figure 3.8.c montre les paramètres de l'essai de traction pour les composites en fonction des différentes proportions de FU. En maintenant constant le pourcentage de Biochar et en réduisant la concentration de FU de 20 % à 10 %, tout en élevant le taux de BM de 5 % à 15 %, une amélioration de la résistance à la traction pour le mélange M8 est observée. Parallèlement, le module d'Young change légèrement. Étant donné que les écarts-types pour les valeurs du module d'Young de M5 et M8 se situent dans un intervalle de variation acceptable, il est possible d'affirmer que le module d'Young reste constant pour ces deux compositions. D'autre côté, en fixant la proportion de BM à 5 % et en diminuant celle de FU de 20 % à 10 %, tout en augmentant celle de Biochar de 5 % à 15 %, une réduction de la résistance à la traction est obtenue. Concernant le module d'Young, son évolution reste ambiguë, à l'exception d'une

augmentation observée lorsque le taux de Biochar atteint 15 % pour le mélange M6. La diminution de la résistance est une indication d'un mauvais transfert de contrainte à travers l'interphase, ce qui signifie qu'il n'y a pratiquement pas de liaison interfaciale entre la charge FU et la matrice polymère PLA (Mathew et al., 2005). En effet, les résidus qui possèdent une forte teneur en minéraux inorganiques sont chimiquement inertes et ne forment pas de liaisons chimiques avec le polymère organique. Les liaisons formées entre le polymère et ce type de charge sont des liaisons physiques beaucoup plus faibles que les liaisons chimiques (Nourbakhsh et al., 2014). La réduction de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la teneur en charge FU montré dans la Figure 3.9, confirme l'incapacité de la charge à supporter le transfert de contrainte de la charge à la matrice polymère.

L'augmentation du contenu en Biochar conduit à une réduction de la résistance à la traction. En maintenant constant le teneur en FU à 5 %, la diminution progressive de la proportion de Biochar de 20 % à 10 % et l'augmentation correspondante du taux de boue mixte (BM) de 5 % à 15 % pour les mélanges M3, M7 et M4 montrent initialement une légère réduction de la résistance à la traction, suivie d'une augmentation. L'augmentation de la résistance à la traction du M4 par rapport aux autres mélanges pourrait résulter d'une meilleure adhérence interfaciale au sein du mélange, ce qui a contribué positivement aux propriétés mécaniques (Zhong et al., 2019). Dans le cas où le taux de BM est constant, la diminution de la concentration en Biochar est corrélée à une augmentation modeste de la résistance à la traction, comme le montrent les échantillons M3, M6 et M9.

Le Tableau 3.3 illustre clairement, à travers des travaux antérieurs, que l'incorporation d'une forte concentration de Biochar dans le PLA diminue sa résistance à la traction. Cette tendance suggère que l'intégration de Biochar réduit l'extensibilité et forme les grappes de PLA entraînent ensuite une augmentation des zones de concentration de contraintes, ce qui affaiblit les liaisons interfaciales dans l'échantillon. De plus, l'agglomération des particules Biochar crée des micro-espaces entre les particules, ainsi qu'entre les particules et le polymère, interrompant ainsi la propagation efficace des contraintes sous charge de traction (Rahman et al., 2021).

Tableau 3.3
Résistance à la traction de différents composites Biochar/PLA

Taux en Biochar (%)	Résistance à la traction du PLA (MPa)	Résistance à la traction du composites (MPa)	Référence
20	67	50	(Bajwa et al., 2019)
20	68	35	(Pudelko et al., 2021)
20	44	36	(Nizamuddin et al., 2021)
40	58,8	9,55	(Zhang et al., 2022)

En fixant la teneur en FU à 5 %, l'analyse des données de la Figure 3.8.d révèle que la réduction de la proportion de Biochar de 20 % à 10 %, associée à une augmentation de la teneur en BM de 5 % à 15 % pour les mélanges M3, M7 et M4, conduit à une baisse du module de Young. Cette tendance se confirme également pour les échantillons M3, M6 et M9, où, à un taux de BM constant, la diminution de la teneur en Biochar de 20 % à 10 %, accompagnée d'une augmentation de la teneur en FU de 5 % à 15 %, entraîne une réduction du module de Young.

L'ajout de Biochar au PLA entraîne une augmentation de la rigidité, attribuable à la surface spécifique élevée du Biochar. Cette caractéristique facilite un meilleur transfert de contrainte entre les particules de Biochar et de PLA, optimisant ainsi l'interaction interfaciale. L'intégration de Biochar limite également la mobilité des chaînes polymères de PLA, contribuant à une rigidité accrue du composite (Ho et al., 2015). D'autre part d'après de l'analyse DSC, l'ajout de Biochar augmente le taux de cristallinité. Ces régions cristallines pourraient agir comme des réticulations physiques ou des particules de remplissage, ce qui pourrait par la suite augmenter considérablement le module.

Comme déjà annoncé, l'ajout de Biochar au composite PLA augmente sa rigidité, limitant ainsi l'extensibilité des chaînes de PLA. Cette interaction réduit la ductilité et

la capacité du matériau à se déformer, ce qui se traduit par une réduction de l'allongement, comme le montre clairement la Figure 3.9.

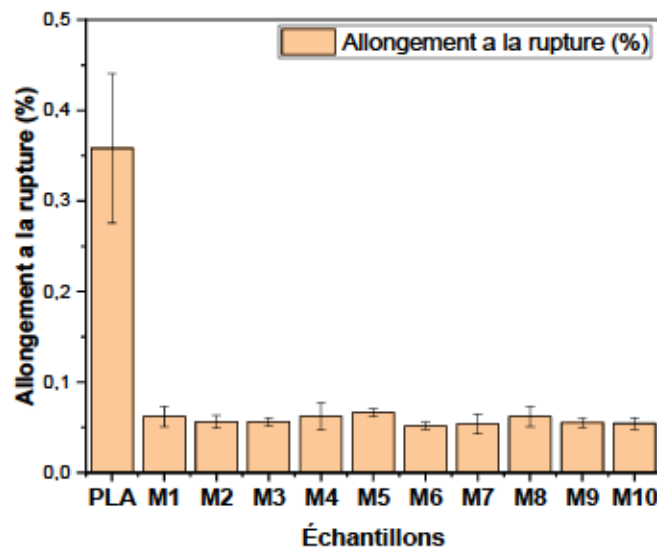


Figure 3.9
Propriétés mécaniques en traction : Allongement à la rupture (%)

3.5.2 Propriétés mécaniques en flexion

Les valeurs du module d'Young et de la résistance à la flexion pour les biocomposites de l'étude comparativement au PLA pur sont illustrés à la Figure. 3.10. Il est notable que le PLA pur présente le module d'Young le plus bas et la plus haute résistance à la flexion par rapport à tous les composites. Par la suite l'effet de diverses charges sur les propriétés mécaniques en flexion des biocomposites est exploré en détail.

D'après la Figure. 3.10.b, l'effet de la teneur en boue mixte (BM) sur les propriétés de flexion des composites a été évalué en maintenant le Biochar constant à 5 % et en ajustant la proportion de BM de 20 % à 10 %, tout en augmentant en parallèle la teneur en fumier de poulet (FU) de 5 % à 15 %. Cette manipulation a montré des variations non claires du module de flexion, du a une mauvaise dispersion des charges dans la matrice, mais a généralement entraîné une baisse de la résistance à la flexion pour les mélanges M1, M8 et M6. Lorsqu'on compare les variations pour les mélanges M1,

M4 et M7, en gardant le FU constant à 5 % et en diminuant le BM de 20 % à 10 %, tout en augmentant le Biochar de 5 % à 15 %, on observe une diminution du module de flexion et de la résistance à la flexion. On constate que l'ajout de BM améliore l'interaction entre les matériaux de renforcement et la matrice de PLA, favorisant ainsi un meilleur transfert des charges et augmentant par conséquent la résistance et le module en flexion.

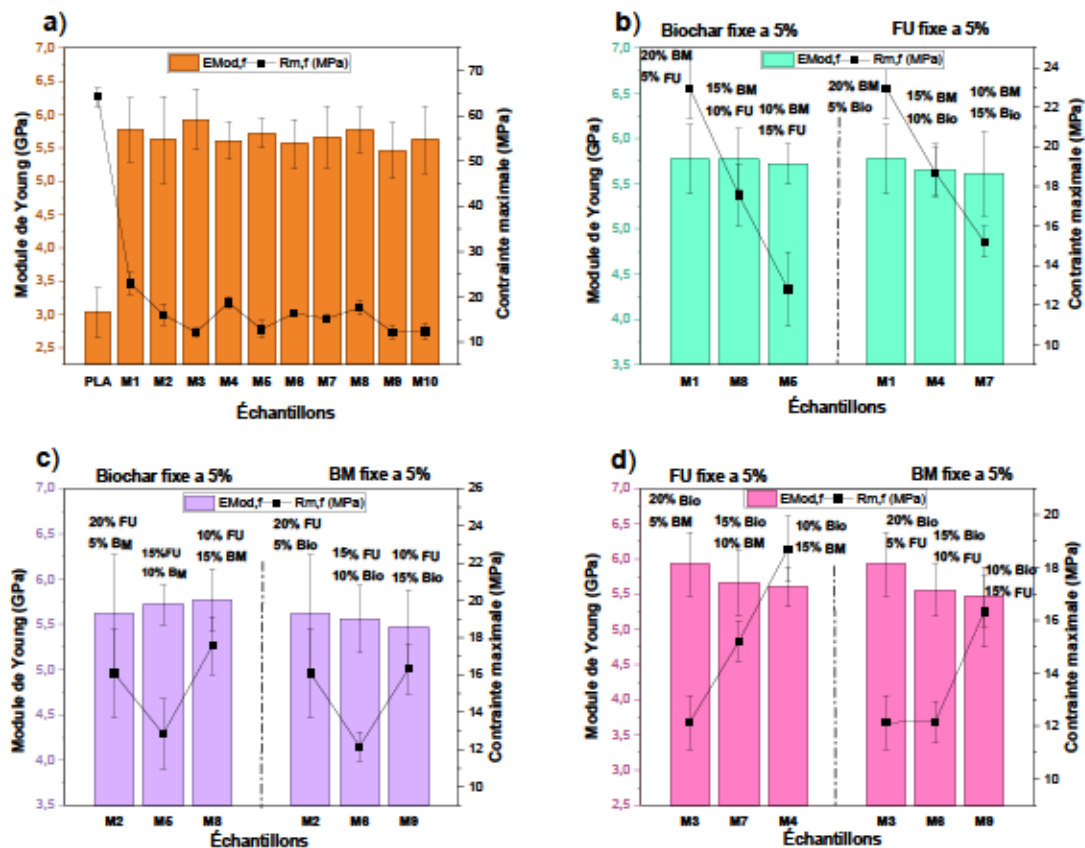


Figure 3.10

Propriétés mécaniques en flexion: a) Le Module de Young (GPa) et la Contrainte maximale en traction (MPa) des différents biocomposites de l'étude; b) L'effet de variation de BM sur les propriétés en flexion; c) L'effet de variation de FU sur les propriétés en flexion; d) L'effet de variation de BIOCHAR sur les propriétés en flexion

En étudiant l'influence de la teneur en FU sur les propriétés en flexion, tel que présenté dans la Figure. 3.10.c, il est notable que garder la teneur en Biochar à 5 % tout en ajustant les niveaux de FU et BM révèle une augmentation du module de Young pour les mélanges M2, M5 et M8, tandis que la résistance à la flexion est moins prévisible, avec des tendances variables. D'autre part, le maintien du taux de BM à 5 % tout en modulant celui de FU et en augmentant celui de Biochar, les mélanges M2, M6 et M9 montrent une baisse du module de Young, et des changements irréguliers de la résistance à la flexion. L'introduction d'un pourcentage plus élevé de charges sous forme de BM ou de Biochar semble interférer avec une distribution uniforme des charges en raison de l'interaction entre les particules, et la forme particulière de ces charges pourrait ne pas être optimale pour renforcer la résistance à la flexion des composites. Cependant, l'ajout d'une quantité de particules quel que soit BM ou Biochar (15 %) a probablement entravé une dispersion uniforme en raison de l'interaction interparticules. En plus de la dispersion non uniforme, le faible rapport d'aspect (L / d) des particules pourrait avoir entraîné une résistance à la flexion plus faible des composites.

L'étude de l'effet de Biochar sur les propriétés en flexion (Figure 3.10.d) révèle que réduire le taux en Biochar de 20 % à 10 % et augmenter les autres charges améliore la résistance à la flexion, malgré une baisse du module de Young. Cette tendance se confirme avec différents mélanges, indépendamment de la charge substituée par le Biochar. La diminution de la résistance à la flexion des composites à haute teneur (20 %) en Biochar peut être attribuée à son agrégation. En plus, le meilleur module de flexion des composites à haute teneur en Biochar est dû à sa rigidité.

3.6 Analyse de la stabilité dimensionnelle

L'analyse du comportement d'absorption d'eau des composites PLA chargés, révèle deux phases distinctes, comme il est montré dans la Figure 3.11.a. Initialement, une absorption rapide d'eau est observée jusqu'à 5 jours (121 heures), attribuée à la pénétration de l'eau dans les pores des composites. Cette phase est principalement influencée par la porosité, qui détermine la vitesse et la quantité d'eau absorbée rapidement (Ratanawilai et al., 2024). Par la suite de cette période, la courbe

d'absorption d'eau ($W_t\%$) montre une augmentation lente et constante jusqu'à atteindre un état d'équilibre, caractérisé par une absorption graduelle jusqu'à saturation. Durant cette seconde étape, l'eau s'infiltre lentement, impactant les interfaces entre les particules et la matrice et accentuant les microfissures dans le polymère, ce qui peut réduire la résistance du composite.

Les résultats de l'essai révèlent que les composites absorbent plus d'eau que le PLA pur, ce qui suggère une compatibilité réduite entre les charges et la matrice de PLA, se traduisant par une liaison inadéquate entre ces deux derniers. Le PLA pur, quant à lui, démontre une absorption d'eau minimale, de l'ordre de 0,8 %, due à la présence de petits vides issus du processus de fabrication.

Selon les observations de la Figure 3.11.b, l'intégration du BM augmente la capacité d'absorption d'eau des biocomposites. Concrètement, le mélange M1, contenant 20 % de BM, affiche une absorption d'eau plus élevée comparativement aux mélanges M8 et M4, qui contiennent 15 % de BM, et M7, avec 10 % de BM. L'augmentation de l'absorption d'eau dans les composites est attribuable à la présence de groupes hydroxyles dans la cellulose et l'hémicellulose du BM, qui engagent des interactions avec les molécules d'eau pour établir des liaisons hydrogène (Mahmoud et al., 2022). L'augmentation du pourcentage en BM résulte de la formation d'amas des matériaux connectés qui ne sont pas complètement isolés par la matrice et qui restent ensuite à la surface, devenant ainsi un point de pénétration de l'eau dans le composite, fournissant ainsi des voies de conduction continues de l'eau par les fibres (Wang et al., 2006).

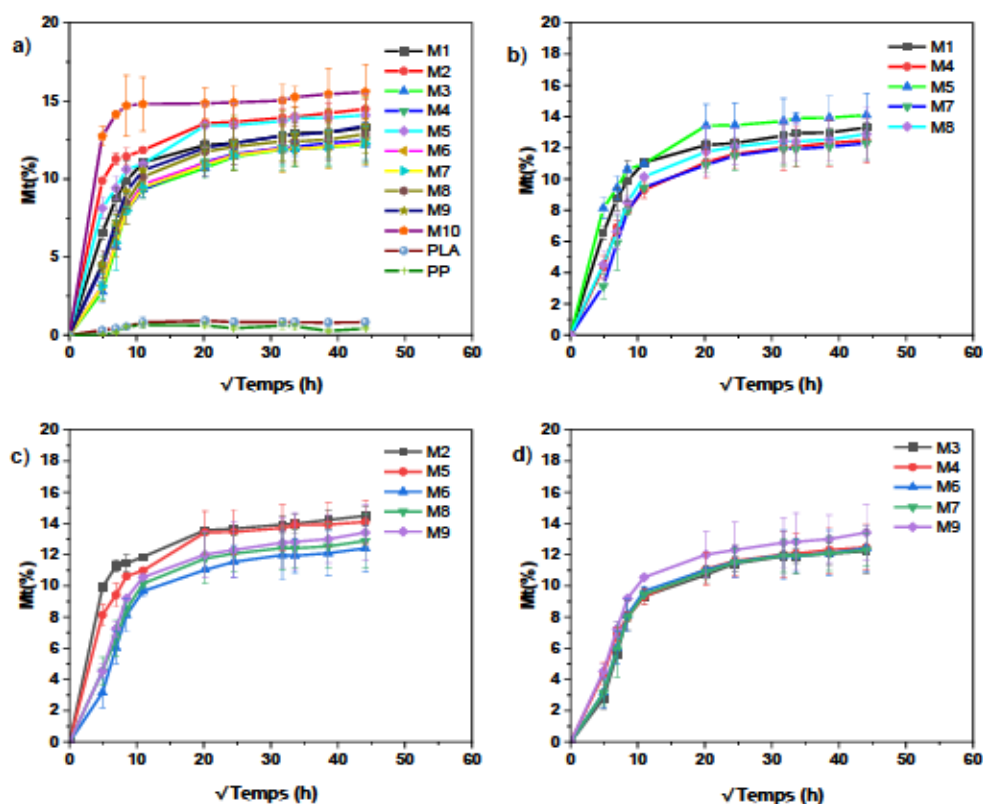


Figure 3.11
L'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps : a) Des différents mélanges de l'étude; b) L'effet de l'ajout de BM; c) L'effet de l'ajout de FU; d) L'effet de l'ajout de BIOCHAR

La Figure 3.11.c montre que le taux d'absorption d'eau dans les composites augmente proportionnellement avec l'ajout du fumier de poulet (FU). Le composite M2, avec 20 % de FU, enregistre la plus grande absorption d'eau, suivi par M5 et M9, qui contiennent chacun 15 % de FU. Les composites M8 et M9, contenant 10 % de FU, montrant une absorption d'eau inférieure. Cette augmentation d'absorption d'eau est attribuée à une faible adhérence entre la matrice et le charge, entraînant la formation de microvides au sein de la structure du composite. Cette situation pourrait également être expliquée par une encapsulation incomplète et une mauvaise dispersion du

fumier de poulet dans la matrice de PLA, indiquant une adhérence interfaciale médiocre entre les phases.

La Figure 3.11.d illustre l'influence du taux du Biochar sur l'absorption d'eau des composites, montrant une diminution de l'absorption avec l'augmentation du pourcentage de Biochar. Le composite M9, avec 10 % de Biochar, affiche l'absorption la plus élevée, tandis que M6 et M7, contenant chacun 15 % de Biochar, et M3, avec 20 %, montrent une absorption réduite. La faible absorption d'eau des composites à haute teneur en Biochar peut être attribuée à leur nature chimique et à leur structure poreuse (Bajwa et al., 2019). Sa composition riche en carbone lui confère une faible affinité pour l'eau. De plus, pendant le traitement, le polymère PLA pénètre et bouche les pores et les fissures du Biochar, réduisant ainsi le vide ce qui a permis d'améliorer la résistance à l'eau (Qian et al., 2016b). L'utilisation de Biochar produit à des températures plus élevées, caractérisé par une hydrophobicité et une porosité plus élevée, pourrait optimiser la résistance à l'eau. En effet, un Biochar préparé à des températures plus élevées présente généralement une plus grande porosité, favorisant l'absorption d'eau à travers des canaux de transport formés par les pores et cavités, facilitant ainsi la pénétration de l'eau depuis l'environnement extérieur vers les composites (Zouari et al., 2022).

3.6.1 Analyse des paramètres de la cinétique d'absorption

Les constantes paramétriques cinétiques des biocomposites obtenues par analyse d'absorption d'eau sont présentées dans le Tableau 3.4. La linéarité présente par les courbes de $\log(M_t/M_s)$ en fonction du temps $[\log(t)]$ est bien en accord avec la loi de diffusion de Fick. De plus les valeurs élevées de R^2 pour tous les mélanges indiquent que les modèles linéaires ajustent bien les données d'absorption.

Les résultats du Tableau 3.4 sont tout à fait cohérents avec les courbes d'absorption d'eau. Le mélange qui présente la valeur de K la plus élevée correspond au composite qui absorbe plus d'eau, soulignant l'influence significative de la composition du composite sur son comportement en contact avec l'eau.

Le coefficient de diffusion D est proportionnel à K selon les deux équations :

$$\log \frac{M_t}{M_m} = \log K + n \log t \quad (3.8)$$

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi} \times t \right)^{0,5} \quad (3.2)$$

Tableau 3.4
Les paramètres de diffusion dans les composites et le PLA

Mélanges	Équations	M _∞	n	K	R ²
M1	y=0,329x-0,297	13,304	0,3292	0,743	0,98
M2	y=0,104x-0,155	14,489	0,1014	0,856	0,96
M3	y=0,775x-0,604	12,219	0,775	0,547	0,95
M4	y=0,475x-0,434	12,470	0,475	0,648	0,96
M5	y=0,173x-0,227	12,100	0,173	0,797	0,98
M6	y=0,71x-0,562	12,401	0,71	0,57	0,96
M7	y=0,701x-0,562	12,290	0,701	0,57	0,96
M8	y=0,511x-0,445	12,877	0,511	0,641	0,99
M9	y=0,536x-0,449	13,418	0,536	0,638	0,97
M10	y=0,096x-0,079	15,577	0,096	0,924	0,88
PLA	y=0,585x-0,437	0,829	0,585	0,646	0,98

3.7 Pouvoir fertilisant des matériaux organiques

De nombreuses recherches ont démontré que l'utilisation de résidus organiques peut considérablement augmenter la productivité des cultures (Zuo et al., 2019). En effet, ces résidus organiques contiennent des éléments nutritifs essentiels, tels que l'azote, le phosphore et le potassium, en quantités significatives, ce qui peut améliorer la fertilité du sol. Les principales caractéristiques physiques et chimiques des différentes matières organiques et des mélanges de composites étudiés sont résumées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5

Propriétés physico-chimiques des différentes matières organiques et des mélanges de composites étudiés

Échantillons	pH	%Nt	% P ₂ O ₅	% K ₂ O	Conductivité μS/Cm.	C/N
TMP	5,03	0,11	0,1	0,07	9,55	441,57
Boue mixte	9,02	1,05	0,35	0,07	58,15	25,31
Fumier	7,95	2,68	5,46	0,45	2229,5	9,86
Biochar	9,33	0,2	0,65	0,57	20,3	232,95
M1	8,04	0,38	0,37	0,83	24,57	109,67
M2	7,55	0,31	0,32	0,81	20,62	145,64
M3	7,32	0,33	0,39	1,06	17,28	140,88
M4	7,19	0,38	0,33	0,01	43,4	115,26
M5	7,36	0,67	0,69	0	43,4	64,069
M6	7,44	0,46	0,54	0,42	54,74	99,99
M7	7,36	0,49	0,63	0,45	32,6	91,84
M8	7,44	0,36	0,4	0,27	21	125,12
M9	7,35	0,51	0,44	0,17	43,35	86,38
M10	7,18	0,9	0,95	0,52	50,73	48,56

Les fumiers de poulet se distinguaient des matières organiques. Ils présentent des concentrations élevées en azote (2,68 %), en phosphore (5,46 %) et en potassium (0,45 %), ce qui reflète leur pouvoir fertilisant. À l'opposé, la fibre TMP présente de très faibles teneurs en azote total (0,11 %), en phosphore (0,1 %) et en potassium (0,07 %). Ces faibles pourcentages indiquent que la fibre TMP ne fournit qu'un apport restreint en termes de nutriments. Entre ces deux extrêmes, la boue mixte offre des valeurs intermédiaires avec un pourcentage plus important d'azote (1,05 %) et de phosphore (0,35 %) que la fibre TMP, mais un taux de potassium similaire (0,07 %). Quant au Biochar, il présente une faible concentration en azote (0,2 %), mais se distingue par des teneurs plus élevées en phosphore (0,65 %) et potassium (0,57 %), surpassant ainsi la TMP et la boue mixte.

Les résultats des rapports C/N des matières organiques sont très variables. Les fibres TMP et le Biochar présentent des valeurs élevées, avec des rapports C/N de 441,57 et 232,95, respectivement, tandis que la boue mixte et le fumier de poulet affichent les valeurs les plus basses (25,31 et 9,86 respectivement). En effet, un rapport C/N élevé montre que la matière organique est riche en carbone par rapport à l'azote. Les micro-organismes du sol qui participent à la décomposition de cette matière organique peuvent se retrouver dans une situation où l'azote est limité par rapport à leurs besoins. D'après Toundou et al. (2017), un rapport C/N supérieur à 20 peut entraîner une « faim d'azote » pour les plantes, puisque les micro-organismes utiliseront l'azote disponible du sol pour la minéralisation de cette matière organique.

Le pH présentait des valeurs différentes en fonction de la nature de la matière organique. Le pH du fumier de poulet a comme valeur moyenne de 7,95. Cependant, la boue mixte et le Biochar présentaient des valeurs de pH plus élevées, avec une moyenne de 9,02 pour la boue mixte et de 9,33 pour le Biochar. En effet, un pH élevé indique qu'il s'agit d'un matériau organique peu stable (Bhat et al., 2018). Le pH est une propriété importante qui permette de déterminer l'activité microbienne, la disponibilité des nutriments et les conditions physiques de la matière organique. De nombreux nutriments ne sont présents sous une forme disponible qu'à une certaine plage de pH. Par exemple, la disponibilité du phosphore assimilable P dépend du pH. D'après la recherche de Parent et al. (2006) la disponibilité du P est maximale à un pH compris entre 6,2 et 7,0.

En ce qui concerne la conductivité électrique, les résidus organiques étudiés présentaient une conductivité électrique différente. La fibre TMP présentait une valeur inférieure, contrairement aux autres matériaux, $9,55 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ par rapport à $2229,5 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ pour le fumier de poulet, $58,15 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ pour la boue mixte, et $20,3 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ pour le Biochar. Ces valeurs de conductivité électrique reflètent la salinité de la matrice organique. L'augmentation de la conductivité électrique a mis en évidence une plus grande quantité d'ions qui peuvent être bénéfiques pour la croissance des plantes.

3.7.1 Analyse en composantes principales

L'analyse ACP des propriétés physico-chimiques des différents charges des biocomposites de l'étude, illustrés par un cercle de corrélation et un biplot, ont permis de visualiser les contributions relatives de chaque variable et d'identifier les similitudes ou les différences entre les matières organiques (Figure 3.12).

Les principaux éléments nutritifs ont été sélectionnés pour l'analyse en composantes principales (ACP). Les composantes principales PC1 et PC2 pourraient expliquer respectivement 62,57 % et 23,15 % de la variation totale (Figure 3.12.a). Pour ces deux formes, la PC1 était négativement associé au rapport C/N, et positivement lié à la teneur en nutriments, notamment l'azote et le phosphore et la conductivité électrique. La PC2 était positivement lié au changement du pH et de la teneur en potassium.

La distribution des matières organiques sur le biplot (Figure 3.12.b) révèle la présence de trois groupes distincts; le groupe 1, composé de fumier de poulet, caractérisé par une corrélation positive avec les variables %Nt, %P₂O₅, et la conductivité; le groupe 2, qui comprend les fibres TMP, présente une corrélation positive avec le rapport C/N. Il est clair que ce groupe se positionne loin du groupe 1, expliqué par son faible pouvoir fertilisant; et le groupe 3, constitué du biochar et de la boue mixte, se positionne entre ces deux extrémités, indiquant une composition nutritive modérée. En conclusion, l'ACP a confirmé la diversité des propriétés des résidus organiques et a fourni une base pour optimiser leur utilisation dans l'élaboration des biocomposites.

3.8 Pouvoir fertilisants des mélanges des composites

L'analyse ACP des propriétés physico-chimiques des différents mélanges de composites étudiés permet de mettre en évidence un regroupement particulier d'individus, qui pourront être interprétés et expliqués par les variables. Le biplot (Figure 3.13.a) et le cercle de corrélation (Figure 3.13.b) permettent d'identifier les principales composantes expliquant 83,12 % de la variance totale.

Le rapport C/N est corrélé positivement à la dimension 1 (F1) qui exprime 65,16 % de la variance. En même temps l'axe F1 oppose au % P₂O₅, au pourcentage en azote

total Nt (%), qui sont bien corrélés, et oppose aussi aux variables conductivité (CE). Le % K₂O et le pH sont étroitement liés et sont positivement corrélés à la dimension 2 (F2) qui exprime 17,96 % de la variance. On constate aussi qu'il n'y a aucune relation entre le K₂O, pH et Nt (%) et le %P₂O₅.

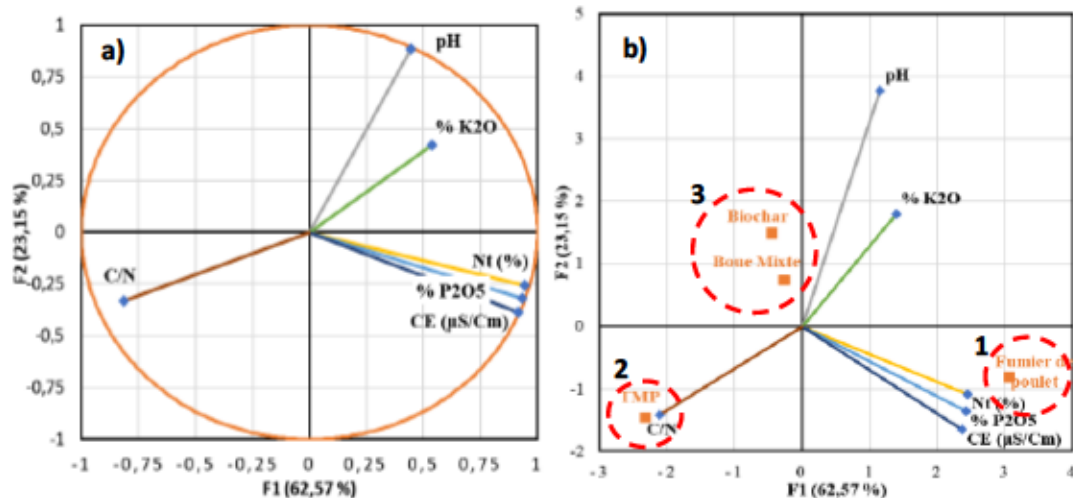


Figure 3.12
Analyse en Composantes Principales a) Cercle de corrélation des variables d'origine ; b) Le Biplot constitué de la projection sur F1 (62,57 %) et F2 (23,15 %)

Comme il est montré sur la Figure 3.13.b, les mélanges M1, M2 et M3 sont situés près de l'extrémité positive de l'axe pH et % K₂O, indiquant qu'ils ont des niveaux élevés de ces variables. Le mélange M1 est le plus proche de l'axe du pH, suggérant une réactivité au pH potentiellement plus élevée que les autres. Inversement, le mélange M4 se distingue par son positionnement à l'opposé de l'axe C/N, suggérant un rapport C/N inférieur par rapport aux autres mélanges. Les mélanges M5, M6, M8 et M9 se regroupent autour de l'origine, ce qui suggère un profil plus équilibré des variables mesurées. Pour le mélange M7, proche de l'axe % P₂O₅, peut être distingué par sa teneur potentielle en phosphore. Enfin, M10 se distingue par sa haute teneur en Nt et sa faible conductivité électrique, alignée négativement sur l'axe CE. La répartition observée sur le biplot souligne l'hétérogénéité significative des caractéristiques physico-chimiques des mélanges composites. Cette hétérogénéité montre que, bien

que les mélanges présentent des niveaux variables de nutriments, le potentiel fertilisant global de ces composites pourrait être modéré, ne reflétant pas une fertilité élevée propice à la croissance des plantes.

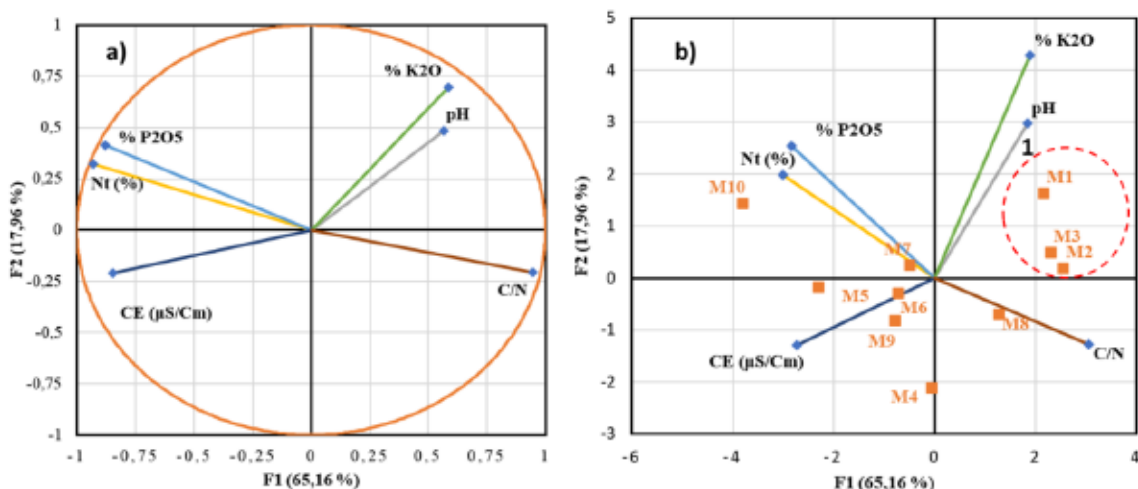


Figure 3.13
Analyse en Composantes Principales a) Cercle de corrélation des variables d'origine ; b) Le Biplot constitué de la projection sur F1 (62,2 %) et F2 (18,0 %)

3.9 Analyse des métaux des matériaux organiques et des composites

La clé d'une utilisation responsable des déchets organiques en agriculture réside dans la détermination de la possibilité de transmission des métaux lourds et d'agents pathogènes à l'environnement. Cette considération est essentielle en raison de la menace potentielle de contamination des sols et des eaux, ce qui pourrait entraîner une catastrophe écologique. Dans le contexte du Québec, des exigences nationales ont été mises en place pour réduire la dégradation de la qualité des sols. Ces normes sont élaborées dans le but d'assurer une gestion responsable et durable des matières fertilisantes résiduelles. L'importance des résultats de l'analyse présentée dans le Tableau 3.6 réside dans le fait que le ministère de développement durable et de la lutte contre les changements climatiques du Québec (MDDLCC) a établi des critères de qualité environnementale spécifiques aux matières fertilisantes résiduelles (MRF) et des limitations ou restrictions d'utilisation selon leur composition. Pour évaluer la conformité des matières fertilisantes résiduelles, les teneurs en métaux lourds,

notamment l'arsenic, le bore, le cadmium, le cobalt, le chrome, le manganèse, le mercure, le molybdène, le nickel, le plomb, le sélénium et le zinc, sont comparées aux limites établies par le MDDELCC en 2015 (Hébert, 2015).

Tableau 3.6
Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques persistant dans les matières organiques étudiées

Métaux	TMP	Boue	Biochar	Fumier	Standards MRF	
Macronutriments (mg/kg)					C1*	C2*
K	437	734,17	2453	35187,15		
P	534,17	2058,67	2285	22342,46		
Ca	1606,3	117133,5	9219	117978,27		
Mg	225,17	2413,33	2621,17	6789,88		
Micronutriments (mg/kg)						
Mn	82,99	415,08	328,46	571,88		
B	0,98	4,57	7,9	23,02		
Fe	47,22	1940,22	2949,52	966,99		
Al	21,09	4048,31	274,84	138,18		
Na	83,08	1917,4	597,75	4121,13		
As	-				13	41
Cd	0	0	0	0	3	10
Co	0	0	25,38	1,5	34	150
Cr	0,56	12,01	32,67	1,61	210	1000
Cu	8,58	13,32	24,77	145,47	400	1000
Ni	4,04	9,29	54,32	4,19	62	180
Pb	12,58	26,79	0	0	120	300
Se	-				2	14
Zn	26,88	84,9	70,53	507,77	700	1850
Hg	-				0,8	4

*Source : Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes (MRF) (Hébert, 2015), Valeurs moyennes (n=3)

Selon le guide des matières fertilisantes résiduelles, le fumier de poulet (FU), la boue mixte (BM), le Biochar et la fibre TMP peuvent être utilisés comme MRF pour les sols et les plantes (catégorie C1 et C2) et il n'y a aucun risque de contamination par les oligo-éléments métalliques. On constate également que les composites développés dans cette étude sont adaptés pour une application dans les sols, classés dans les catégories C1 et C2 comme présentés sur le Tableau 3.7. Il n'existe pas de risque de contamination des sols ou des plantes par des oligo-éléments métalliques en utilisant ces composites, ce qui est important pour l'application agricole et la sécurité environnementale. L'analyse de la composition en macro et micronutriments des biocomposites de M1 à M10 révèle des concentrations variables de métaux, ce qui suggère des profils de fertilité distincts pour chaque mélange comme le montre la Figure 3.14.

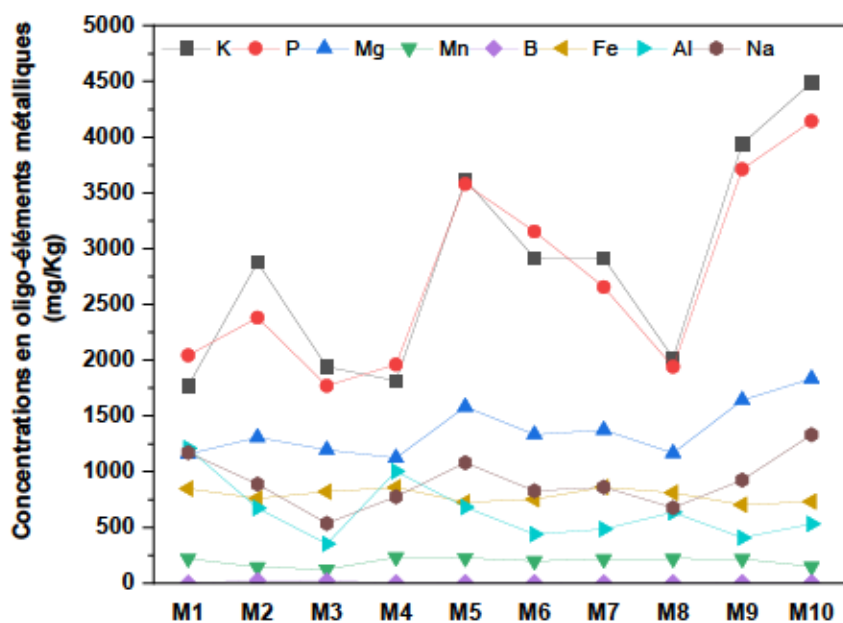


Figure 3.14
Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques dans les composites

Les mélanges des composites montrent une diversité dans leurs compositions en potassium qui s'étendent de 1769,33 mg/kg pour M1 à 4490,17 mg/kg pour M10, indiquant que certains mélanges, comme M10, pourraient être particulièrement riches en potassium, un élément essentiel pour l'activation enzymatique dans les plantes. La concentration en phosphore dans les composites fluctue de manière significative, le mélange M10 présentant la concentration la plus élevée de 4143,5 mg/kg, tandis que le mélange M1 contient la concentration la plus faible, de 1769,33 mg/kg. Cette variation souligne l'abondance relative de phosphore dans les mélanges, un élément indispensable qui joue un rôle important dans le développement des racines et le processus de floraison des plantes.

Les concentrations en calcium dans les mélanges M4 et M5 sont remarquablement élevées, atteignant respectivement 42400,83 mg/kg et 56719,2 mg/kg (valeurs non présentées sur Figure 3.14). Ce dernier joue un rôle majeur dans la formation de la paroi cellulaire et dans la croissance des plantes. Pour le magnésium (Mg), les mélanges affichent des teneurs assez uniformes, mais le mélange M10 se distingue avec la valeur la plus élevée, s'élevant à 1834 mg/kg. Ce minéral est indispensable pour la constitution de la chlorophylle, élément clé de la photosynthèse. Pour les micronutriments, le manganèse (Mn) est particulièrement notable dans le mélange M4, qui présente la concentration la plus élevée de cet élément. Le manganèse est crucial pour la photosynthèse et joue un rôle important dans le métabolisme de l'azote chez les plantes. Concernant le bore (B), il est absent dans le mélange M1, mais il apparaît en faibles quantités dans les autres composites. Dans les mélanges, le fer (Fe) montre des variations modérées, avec M7 ayant la concentration la plus élevée. L'aluminium (Al) et le sodium (Na) sont présents en quantités variables, dont les mélanges M1 et M4 affichent les concentrations les plus importantes d'Al, tandis que le mélange M10 se caractérise par la plus haute concentration de Na.

Les mélanges élaborés présentent une richesse en macronutriments qui les distingue favorablement du sol naturel. En effet, les mélanges élaborés montrent une supériorité nette en termes de concentration de macronutriments par rapport au sol naturel (Marouani et al., 2021), révélant leur potentiel en tant que fertilisants. Le potassium,

par exemple, affiche des concentrations élevées, notamment le M10, qui dépasse largement le sol avec 4490,17 mg/kg contre seulement 120,5 mg/kg. Cette tendance se maintient également pour le phosphore, le calcium et le magnésium, où les mélanges surpassent significativement le sol, M10 se distinguant encore une fois pour le phosphore et le magnésium. Le calcium atteint son pic dans le mélange M4, démontrant ainsi que ces mélanges peuvent offrir une source concentrée et diversifiée de nutriments essentiels. Cette richesse en macronutriments souligne le potentiel des mélanges à améliorer la fertilité du sol, en fournissant un apport nutritif dense, favorable à la croissance végétale et à l'amélioration des rendements agricoles.

Tableau 3.7
Concentrations mesurées en oligo-éléments métalliques persistant dans les composites

Métaux	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	SOL	Standards MRF	
Macronutriments (mg/kg)												C1*	C2*
K	1769,33	2876,17	1939,5	1815,17	3616	2918,17	2913,5	2019,83	3940,67	4490,17	120.5		
P	2043	2381,83	1769,33	1961,5	3579,5	3153,67	2655,67	1940,5	3711,83	4143,5	22.7		
Ca	37980,83	25895,83	15446,2	42400,83	56719,2	40897,33	21453,33	27704,33	28492,67	36686,17	2587		
Mg	1156,66	1307,67	1195,5	1123,83	1581,67	1333,17	1374,33	1165,33	1640,83	1834	255.1		
Micronutriments (mg/kg)													
Mn	220,73	143,2	124,73	232,16	226,06	197,72	214,44	219,99	218,55	148			
B	0	23,2	19,73	2,98	4,4	3,87	2,88	2,15	3,87	4,88			
Fe	847,66	759,59	821,12	859,06	725,14	752,13	862,24	810,86	703,67	731,12			
Al	1209,06	674,01	352,43	1003,69	681,87	438,05	484,62	634,73	407,18	532,11			
Na	1172,1	887,85	536,1	776,03	1080,37	828,05	861,98	675,97	925,58	1331,03			
As	-											13	41
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		3	10
Co	0	0	0	7,79	2,47	0	0	0	0	0		34	150
Cr	8,81	8,66	10,96	11,72	12,28	11,04	11,75	10,31	9,7	5,4		210	1000
Cu	29,45	40,15	25,87	34,1	59,5	38,97	41,77	27,17	53,32	75,08		400	1000
Ni	0	0	0	11,2	8,74	11,27	14,21	12,39	10,67	8,98		62	180
Pb	53,03	15,47	0	10,12	6,38	5,42	4,09	0	0	7,44		120	300
Se	-											2	14
Zn	1,23	29,98	247,88	67,15	95,58	80,15	89,88	61,12	119,08	147,73		700	1850
Hg	-											0,8	4

*Source : Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes (MRF) (Hébert, 2015), Valeurs moyennes (n=3)

3.10 L'évolution de la biodégradation

La nature du matériau et les conditions environnementales jouent un rôle déterminant dans le processus, le mécanisme, et la cinétique de sa dégradation. Pour évaluer l'impact de la nature/teneur de charges ajoutée sur la biodégradabilité des matériaux biocomposites, une étude de biodégradation aérobie à une température thermophile de 55 °C a été réalisée. En tenant compte de l'influence de la teneur en humidité sur les activités microbiennes de l'environnement de dégradation (compost/ terre noir), la teneur en eau a été contrôlée à une humidité relative constante de 60 %. Sur une période de 110 jours, le suivi de la biodégradation a permis de mesurer précisément la perte de poids des matériaux étudiés.

3.10.1 Processus de dégradation du PLA

Les résultats de la dégradation du PLA ont montré qu'il conserve approximativement son poids initial pendant 56 jours dans la terre noire et 49 jours dans le compost. À la suite de ces périodes, il a été observé une augmentation exponentielle du taux de perte de poids du PLA, conduisant à sa dégradation totale après 92 jours d'enfouissement, comme illustré dans les Figures 3.15 et 3.16.

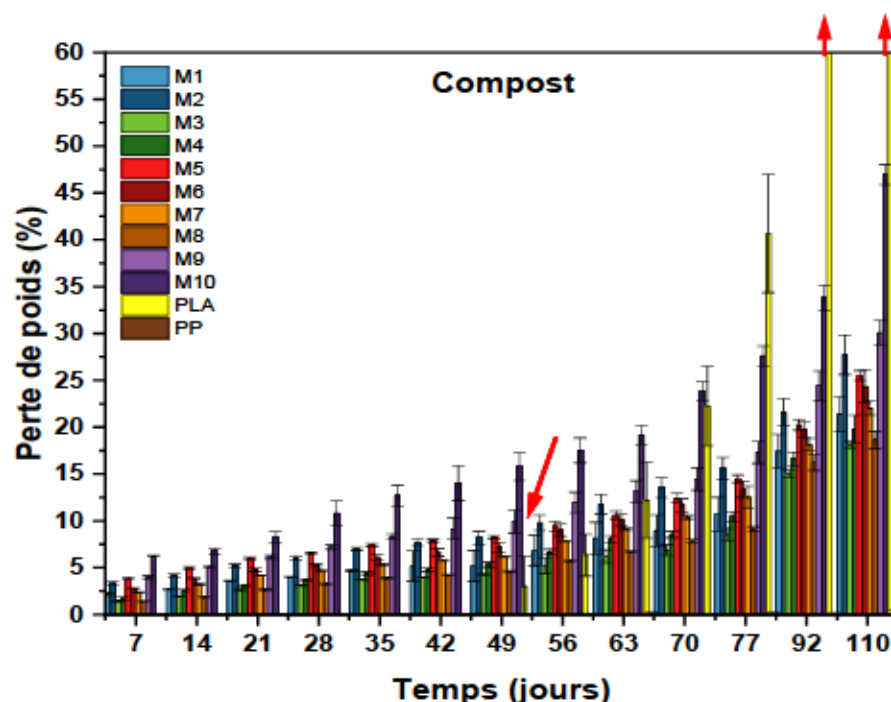


Figure 3.15
Perte de poids des biocomposites en pourcentage dans un environnement de compostage

Ces résultats montrent que la dégradation du PLA se produit principalement à l'intérieur des échantillons et que le taux de diffusion des produits de dégradation est relativement lent (Harmaen et al., 2015). En effet, l'étude de Luo et al. (2019) a montré que la scission des chaînes polymériques se produit par hydrolyse autocatalytique dans un environnement biodégradable. Cela suggère que dans la partie interne du PLA, il y a une forte concentration de groupes finaux carboxyliques capables de catalyser l'hydrolyse des esters, accélérant ensuite la biodégradation.

D'après la littérature, le PLA a un processus de biodégradation très lent à température ambiante qui peut s'expliquer par sa température de transition vitreuse (T_g) qui est plus élevée que les températures ambiantes et par le manque des micro-organismes dégradant le PLA dans l'environnement (Karamanlioglu et al., 2013). La recherche de Yu et al. (2020) a montré que lorsque la température d'hydrolyse est proche à la température de transition vitreuse (T_g), le taux de dégradation du PLA sera considérablement augmenté. Le Tableau 3.8 présente les résultats de dégradation du PLA dans plusieurs conditions environnementales.

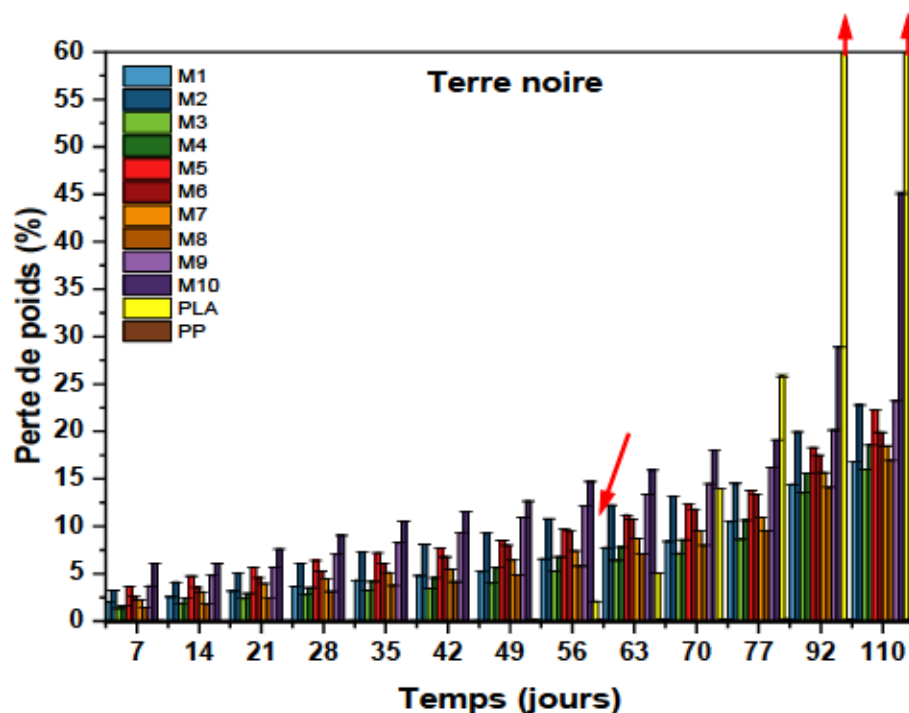


Figure 3.16
Perte de poids des biocomposites en pourcentage dans un environnement de terre noire

Tableau 3.8

Les résultats de différentes études sur la dégradation du PLA sous diverses conditions environnementales

Température (T) et Humidité (H)	Type de sol	Pourcentage de perte de poids du PLA	Références
T=58 °C; H=60 % (ASTM D5338)	Compost issu de déchets de jardin; N'avait pas d'activité microbienne particulière	54 % pendant 76 jours	(Mathew et al., 2005)
T=50 °C; H=44 %	Compost vert mature auprès de The Compost Shop, au Royaume-Uni	44 % pendant 5 semaines	(Karamanlioglu et al., 2013)
T=50 °; H=20 %	Terre commerciale a été achetée auprès d'Online Turf, dans le Lancashire, au Royaume-Uni,	4 % pendant 5 semaines	(Karamanlioglu et al., 2013)
T=20 °C; H=65 %	Sous-sol à l'intérieur du campus de l'Université de Donghua	56 % pendant 90 jours	(Debeli et al., 2018)
T=40 °C; H= 70%	Le compost est un mélange de sols contenant de la terre de jardin (50 % en poids), du mélange organique Miracle Go (45 % en poids) et de la vermiculite (5 % en poids). Réalisé dans une chambre de croissance végétale Conviron	(Taux de perte de PLA inconnu) 60 jours	(Sharma et al., 2021)
T=65 °C; H= 60%	Le compost est un mélange du sable de mer, du compost de fumier d'élevage et des aliments pour lapins	59,2 % pendant 45 jours	(Park et al., 2023a)

3.10.2 Mécanisme de dégradation du PLA

Le mécanisme de dégradation du PLA dans la terre noire ou dans le compost se produit en deux étapes. Initialement, une réaction d'hydrolyse chimique sur ce produit induit une réduction de poids moléculaire du PLA. Dans cette étape, les liaisons ester sont clivées, produisant des acides carboxyliques et des alcools (Harmaen et al., 2015). Les produits résultant de la dégradation hydrolytique sont suffisamment petits pour traverser les parois cellulaires des micro-organismes, où elles servent de substrats à leurs processus biochimiques. Ces composés sont ensuite complètement métabolisés par les enzymes

microbiennes, conduisant à leur minéralisation en dioxyde de carbone (CO₂), en eau, et en humus, complétant ainsi le processus de biodégradation (Kalita et al., 2021).

3.10.3 Processus de dégradation des biocomposites

Lors de l'enfouissement des mélanges, le PLA a une tendance de s'hydrolyser principalement au sein de la matrice interne des matériaux. Par ailleurs, les charges telles que le BM, le FU et le Biochar intégrés dans les composites se dégradent en commençant par la surface externe et progressent vers l'intérieur, comme le montrent la Figure 3.15 et la Figure 3.16. Une fois enfouis, les composites subissent une dégradation progressive qui suit différentes cinétiques en fonction de leur composition spécifique. Quant au PLA, il ne commence à perdre du poids qu'après une certaine période d'enterrement, conformément aux observations précédentes. En constate alors que le PLA et les composites à base de PLA présentent deux mécanismes de dégradation distincts. Ce phénomène provoque une dégradation hétérogène, ce qui rend le processus de dégradation des mélanges plus complexe dans le sol et dans le compost (Deroiné et al., 2014).

Les résultats de biodégradation pour les biocomposites riches en différentes charges, M1, M2 et M3 sont clairement illustrés dans la Figure 3.15 et la Figure 3.16. Une analyse des données indique que le mélange M2, contenant 20 % de fumier de poulet (FU), subit une biodégradation plus prononcée que les mélanges M1 et M3. La biodégradabilité accrue du mélange M2 peut être attribuée à la richesse nutritionnelle du fumier de poulet, qui est une source substantielle de matière organique biodégradable, ainsi que de nutriments essentiels tels que l'azote, le phosphore et le potassium. De plus, la faible adhérence interfaciale résultant de l'ajout de FU peut faciliter l'accès des enzymes et des micro-organismes aux liens polymériques, augmentant ainsi la vitesse de biodégradation.

Concernant le mélange M1, malgré sa composition en matière organique issue des boues de papeterie, il présente une biodégradation intermédiaire. Cela pourrait être dû à une interaction moléculaire plus stable entre le BM et la matrice de PLA, qui résiste davantage à l'hydrolyse et aux attaques microbiennes. En ce qui concerne le mélange M3, l'ajout de Biochar, un matériau réputé pour sa résistance à la décomposition et ses propriétés hydrophobes, semble considérablement inhiber la biodégradation. Le caractère hydrophobe du Biochar pourrait entraver l'absorption de l'eau nécessaire pour initier et

soutenir les processus d'hydrolyse et de biodégradation, et par conséquent, réduire significativement la dégradation biologique du composite.

Les résultats présentés dans la Figure 3.15 et la Figure 3.16 indiquent qu'à la fin de l'essai de biodégradation la perte de poids des échantillons est moins importante de celui du PLA. Il est clair alors que l'ajout de charge aux matrices PLA a ralenti la biodégradation. Cette réduction est attribuée à la résistance à l'absorption d'eau et à la diffusion de l'eau à travers les composites par rapport au PLA pur. La lignine parmi les composants lignocellulosiques a une résistance aux attaques microbiennes (Zhang et al., 2017; Park et al., 2023b). Son taux de biodégradation est lent en raison de la structure phénolique complexe. Pour cette raison, l'ajout de 20 % de fibres TMP dans le mélange élaboré peut améliorer la résistance dans l'environnement d'hydrolyse en raison de la forte hydrophobicité de la lignine, de sorte que l'effet de retard de biodégradation du biocomposite est fortement mis en œuvre.

3.10.4 Évolution de dégradation des biocomposites

Les performances en teneur en BM sur la dégradation des biocomposites ont été étudiées et ont révélé que l'inclusion de 15 % de fumier de poulet (FU) ou de Biochar augmente la dégradation du PLA, suggérant un effet synergique avec le BM, comme observé dans les formulations M5 et M7 (Figure 3.17.b). Cette dégradation accélérée provient du combustible biologique fourni par ces charges pour le micro-organisme cultivé dans le sol. De façon plus globale, il apparaît que l'introduction de boues mixtes augmente la biodégradabilité des mélanges, ce qui peut être attribué à leur composition lignocellulosique, riche en cellulose et en hémicellulose, qui pourrait favoriser l'accessibilité de la surface aux enzymes dégradatives (Bendourou et al., 2021). De plus, les boues mixtes contiennent un bon pourcentage de boues secondaires, un sous-produit important du traitement biologique des eaux usées, caractérisé par une teneur élevée en matière organique et une nature microbienne. Il a été démontré que la biodégradation des matériaux organiques suit généralement la séquence suivante : glucides > hémicellulose > cellulose > lignine, soulignant ainsi l'importance de la composition chimique dans la dégradation biologique (Lammi et al., 2019).

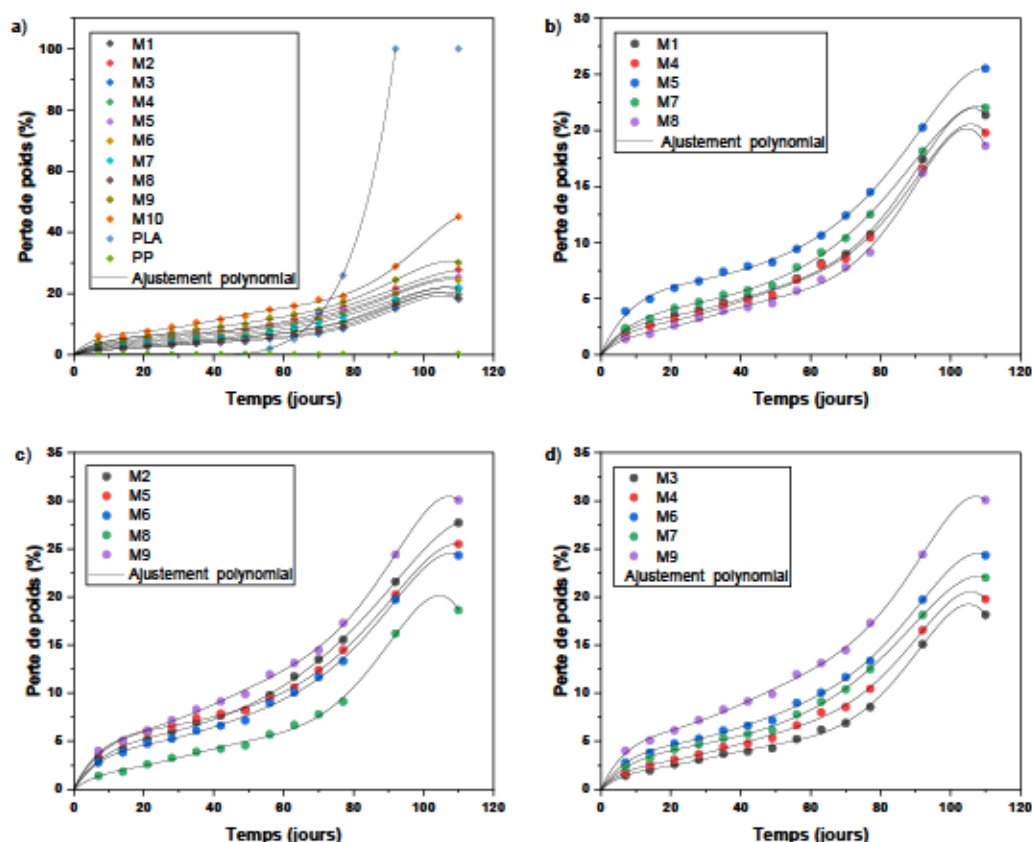


Figure 3.17

L'effet de la variation en teneur des charges sur le pourcentage de perte de poids dans le compost : b) l'effet de la teneur en BM c) l'effet de la teneur en FU et d) l'effet de la teneur en Biochar

L'analyse de la Figure 3.17.c révèle l'impact de la teneur en fumier de poulet (FU) sur la dégradation des mélanges composites. En observant les données, il est évident que l'augmentation de la proportion de FU dans les mélanges est corrélée avec une augmentation du pourcentage de perte de poids. Lorsque l'on maintient constant la teneur en Biochar à 5 % et que l'on réduit la proportion de FU de 20 % à 15 % et à 10 %, tout en augmentant simultanément la teneur en BM de 5 % à 10 % et à 15 % pour les mélanges M2, M5, et M8, une diminution du taux de dégradation est observée. De même, avec la teneur en BM fixée à 5 % et en diminuant la proportion de FU de 20 % à 15 % et à 10 %, et en augmentant celle du Biochar de 5 % à 10 % et à 15 % pour les mélanges M2, M9 et M6, une diminution similaire du taux de dégradation est observée. Cette tendance indique que la présence de FU agit de manière synergique pour accélérer la biodégradation du

composite. Cette observation pourrait être attribuée à une moindre adhérence interfaciale entre la matrice de PLA et les particules de FU, comme l'ont suggéré les résultats des tests de caractérisation mécanique, ce qui pourrait faciliter la dégradation du matériau en présence de micro-organismes dans le sol.

L'examen de la Figure 3.17.d met en lumière l'influence de la teneur en Biochar sur la dégradation des composites. En fixant la teneur en BM à 5 % et en réduisant celle du Biochar de 20 % à 15 % et 10 %, tout en augmentant la teneur en FU de 5 % à 10 % et 15 % pour les formulations M3, M6, et M9, une accélération de la biodégradation est constatée. De façon analogue, avec une teneur constante en FU de 5 % et une diminution de celle du Biochar de 20 % à 15 % et 10 %, en parallèle avec une augmentation de BM pour les mélanges M3, M7 et M4, on observe une augmentation de la biodégradation.

L'hydrophobie prononcée du Biochar, renforcée par les modifications physico-chimiques et moléculaires issues de la pyrolyse, peut être à l'origine de la faible absorption d'eau des composites qui en sont renforcés (Ayadi et al, 2020). Les propriétés de barrière supérieures des mélanges pourraient contribuer à ralentir la biodégradation des biocomposites à base de PLA et de Biochar, étant donné qu'une absorption d'eau limitée peut entraver l'hydrolyse ainsi que le développement des micro-organismes aérobies sur la surface de l'échantillon. Par ailleurs, le Biochar est reconnu pour ses propriétés inhibitrices sur la prolifération bactérienne et fongique, ce qui explique le retard observé dans la dégradation des composites.

La biodégradation du mélange M10 se distingue nettement des autres formulations étudiées, présentant le taux de perte de poids le plus élevé. Cette différence peut être principalement expliquée par un manque de pourcentages des fibres TMP dans sa composition, une conséquence directe d'une homogénéisation inadéquate lors de l'élaboration du composite. Par ailleurs, il est clair que le polypropylène (PP), un plastique synthétique, ne montre aucune réduction de poids, illustrant ainsi sa résilience face à la biodégradation.

Cette analyse détaillée, centrée sur l'évolution de la biodégradation des mélanges dans un environnement de compost, révèle des tendances similaires lorsqu'elles sont observées dans la terre noire (Figure 3.18). La décomposition des composites s'avère plus rapide dans le compost, enrichi en micro-organismes, que dans la terre noire,

soulignant l'importance cruciale de la présence microbienne dans l'accélération du processus de biodégradation (Karamanlioglu et al., 2013). Dans le même contexte, Gattin et al. (2002) ont évalué la biodégradation de composites à base d'amidon/PLA dans trois milieux différents, constatant que l'efficacité de biodégradation augmente dans l'ordre suivant : milieu aquatique > compost > milieu solide, établissant ainsi une classification basée sur le potentiel dégradatif de chaque environnement.

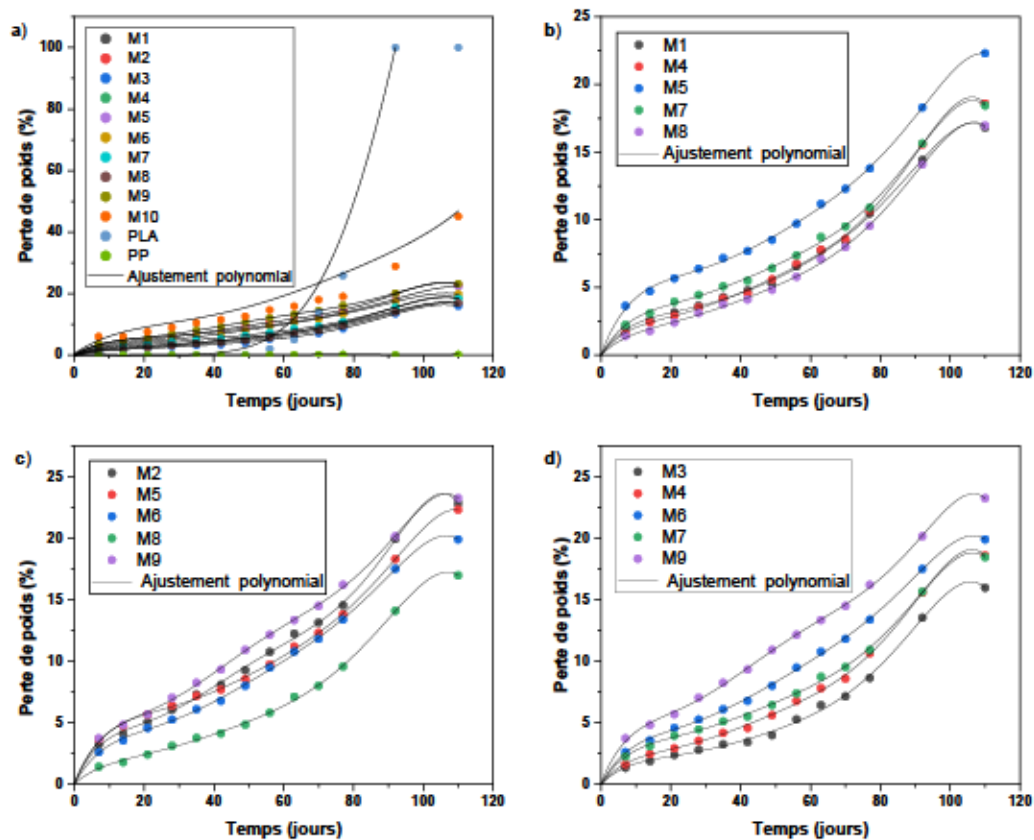


Figure 3.18

L'effet de la variation en teneur des charges sur le pourcentage de perte de poids dans la terre noire : b) l'effet de la teneur en BM; c) l'effet de la teneur en FU; d) l'effet de la teneur en Biochar

La dégradation de ses biocomposites dans le compost et dans la terre noire souligne la robustesse des mécanismes de biodégradation des biocomposites, indépendamment du milieu environnant, qu'il soit riche en matière organique comme le compost ou dans la terre noire. Cette uniformité des résultats met en lumière l'importance de la composition

des biocomposites et de leur interaction avec divers environnements microbiens, soulignant ainsi leur potentiel de dégradation dans des conditions variées.

3.10.5 Mécanisme de dégradation des biocomposites

Le mécanisme de dégradation totale peut être divisé en trois étapes présentées par la Figure 3.19. La première étape a consisté en absorption d'humidité de l'environnement par les composites, ce qui a facilité la fixation des micro-organismes à leur surface. La dégradation des charges s'est produite au cours de la deuxième étape, ou des vides dans la matrice du PLA sont formés, ce qui a favorisé la diffusion de l'eau dans les mélanges.

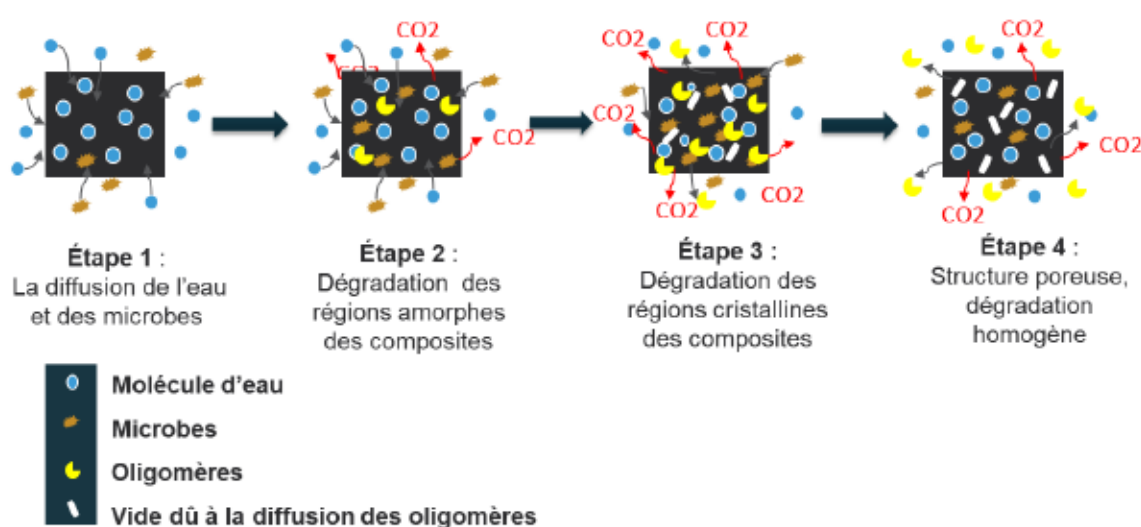


Figure 3.19

Les différentes étapes de dégradation des composites PLA dans un environnement d'enfouissement du compost et de la terre noire

De plus, l'effet capillaire au sein des interfaces des composites conduit à une diffusion où l'eau a tendance à s'accumuler au niveau de ces interfaces, ce qui améliore davantage l'hydrolyse du PLA résultant de la libération de CO_2 . La dégradation du composite PLA commence dans les régions amorphes. En effet, le taux de dégradation dans la région amorphe sont généralement plus élevés que dans la région cristalline en raison du plus grand volume libre dans les chaînes moléculaires intriquées et désordonnées (Pan et al., 2017).

À la troisième étape, la dégradation des composites par des micro-organismes laisse place à une phase plus lente où la décomposition enzymatique de la région cristalline des

composites PLA prédomine. Cette transition est marquée par un ralentissement, en raison de la résistance accrue à la dégradation des régions cristallisées. En phase finale, la structure du polymère est devenue rugueuse, et l'intensification des dommages de surface conduit à la désintégration des composites en petits morceaux.

3.10.6 Évolution de la cinétique de dégradation dans le compost des composites
L'étude de la cinétique de dégradation des composites M1 à M9 révèle un comportement complexe caractérisé par trois étapes de dégradation distinctes. Chaque étape a sa propre vitesse spécifique.

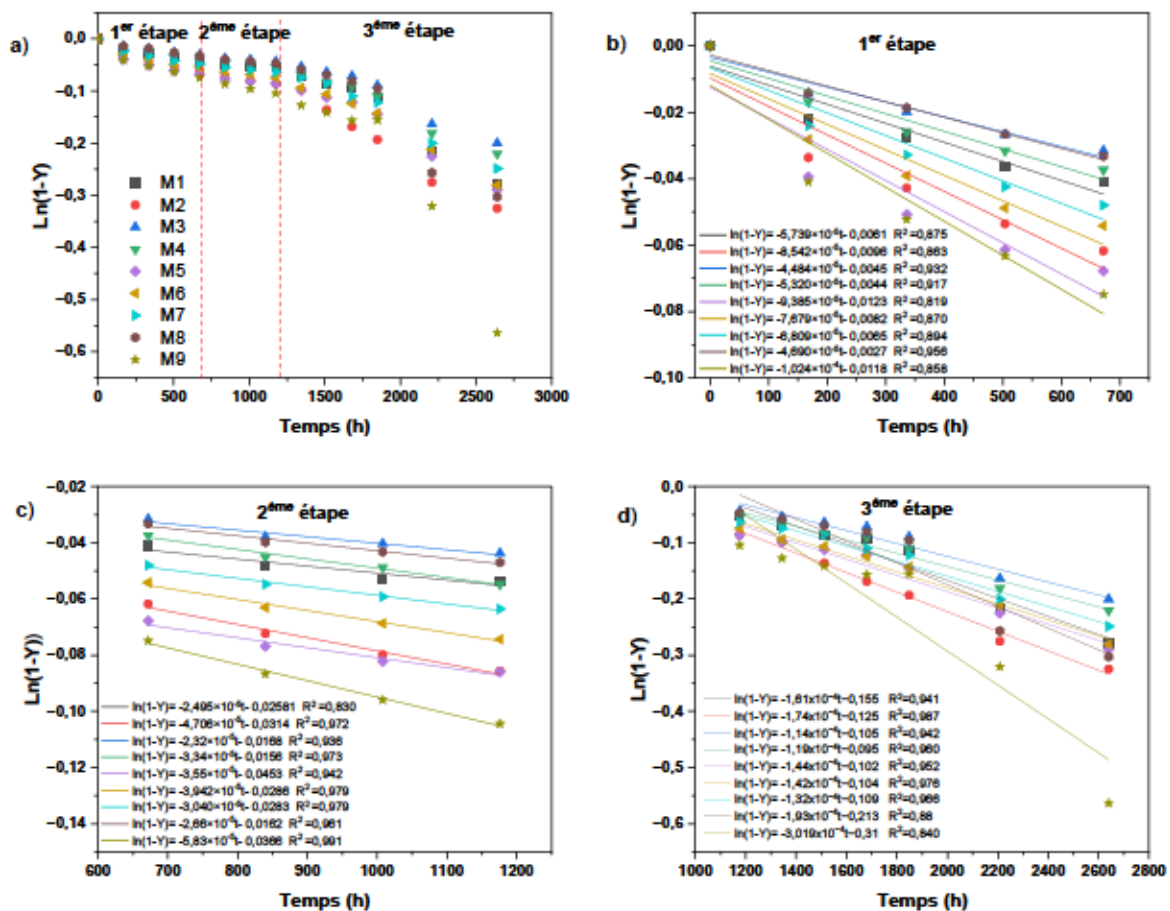


Figure 3.20
Les cinétiques de dégradation des composites, a) Les différentes cinétiques de dégradation; b) 1^{re} étape (0-672 heures); c) 2^e étape (672-1176 heures); d) 3^e étape (1176-2640 heures)

Ces étapes sont mises en évidence sur les données présentées sous forme logarithmique dans la Figure 3.20.a, $\ln(1-Y)$ en fonction du temps, tel que :

$$Y = 1 - \frac{m_i}{m_t} \quad (3.3)$$

Où : m_i est la masse initiale du mélange et m_t est la masse à un temps t

Cette transformation logarithmique est utilisée pour linéariser les données, ce qui facilite l'interprétation de la cinétique de dégradation qui serait autrement exponentielle dans sa forme naturelle. La cinétique observée est conforme à un modèle de réaction pseudo-premier ordre, qui permet de décrire les étapes de dégradation avec des constantes de vitesse spécifiques, peut être décrit comme suit (Chen et al., 2022):

$$Y_i = m_i - e^{-k_i t} \quad (3.4)$$

Avec m_i représentant la concentration du substrat au début de chaque étape de dégradation et K_i la constante de vitesse de dégradation spécifique à chaque étape. Dans cette formule, l'indice i fait référence aux étapes de dégradation distinctes : Figures 3.20 b, c, et d respectivement.

Pour chaque composite, trois étapes de dégradation distincte peuvent être observées, ce qui coïncide avec le mécanisme de dégradation précédemment proposé. La pente de chaque ligne reflète la constante de vitesse pour une phase spécifique. Par conséquent, la pente est un indicateur direct du taux de dégradation : une pente plus raide indique un taux plus rapide. L'ajustement linéaire des données sur un graphique semi-logarithmique permet de déterminer ces pentes et, par conséquent, les constantes de vitesse associées.

La première phase semble correspondre à une période d'activité enzymatique rapide où la disponibilité élevée du substrat entraîne une dégradation accélérée. La deuxième étape marque une transition, attribuée à une modification de la structure du matériau qui ralentit la réaction. Finalement, la troisième phase reflète une vitesse de dégradation plus lente, due à l'épuisement progressif du substrat. D'ailleurs à la fin de l'essai de dégradation on a remarqué une désintégration complète (fragmentation et perte de visibilité) des échantillons.

L'application de cette relation permet de modéliser précisément les profils de dégradation en phases distinctes, ce qui est particulièrement utile pour les matériaux composites qui

ne se dégradent pas de manière uniforme. Cela permet également de distinguer les effets des différentes compositions sur les taux de dégradation à différents moments.

3.10.7 L'effet du rapport C/N des composites sur l'évolution de la biodégradation
La biodégradation dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels le carbone organique (C), la teneur en azote (N), et particulièrement le ratio carbone/azote (C/N). Ces éléments jouent un rôle important dans l'activité des communautés microbiennes responsables de la décomposition de la matière organique. Il est établi que le ratio C/N optimal pour la biodégradation dans un environnement de compostage se situe entre 25 et 35. Ce ratio reflète la quantité de carbone nécessaire aux micro-organismes pour utiliser efficacement l'azote disponible, favorisant ainsi une bonne activité microbienne et assurant la disponibilité des minéraux nécessaires aux plantes (Di Gioia et al., 1999).

Les résultats des analyses physico-chimiques dans le tableau 3.5 montrent que le ratio C/N des composites varie entre 48,6 et 145,64, ce qui peut expliquer leur moindre biodégradabilité comparée au PLA pur. Les environnements avec des ratios C/N élevés tendent à ralentir la biodégradation, limitant l'efficacité de la décomposition en raison de la surabondance de substrat carboné pour les micro-organismes.

À des valeurs C/N supérieures à 25, la dégradation biologique est entravée, les micro-organismes consommant alors l'azote disponible pour leur propre croissance, ce qui peut induire une compétition pour cet élément nutritif, créant une faim d'azote. Inversement, un ratio C/N inférieur à 25 entraîne la libération d'azote en excès, bénéfique pour les plantes (Fuentes et al., 2021). Pour assurer une dégradation biologique efficace, il est crucial d'équilibrer le rapport C/N dans le sol en sélectionnant soigneusement les apports organiques. Pour optimiser la biodégradation, il est recommandé d'utiliser des matériaux riches en azote ou possédant une teneur élevée en cet élément, afin de maintenir un environnement nutritif équilibré pour les micro-organismes et les plantes.

3.10.8 L'effet du taux de cristallinité des composites sur l'évolution de la biodégradation
Afin de mieux comprendre le comportement des matériaux, nous avons essayé de trouver une relation entre le taux de cristallinité du matériau et sa capacité de se dégrader. L'exploitation de ces résultats a permis de tracer la Figure 3.21.

La Figure 3.21 a et b illustre la corrélation entre le degré de cristallinité des composites et leur taux de dégradation après enfouissement, indépendamment de l'environnement (terre noire ou compost). L'analyse révèle une relation linéaire dans les deux milieux représentés par des équations de régression linéaire, avec une pente négative, -0,46 pour la terre noire et -0,71 pour le compost. Cette pente négative signifie que la perte de poids des matériaux est inversement proportionnelle à leur degré de cristallinité. Cette résistance pourrait découler d'une structure plus ordonnée et compacte, moins susceptible aux processus de biodégradation ou moins réactive chimiquement. En effet, plus la cristallinité est élevée, plus la proportion de phases amorphes dans le polymère est faible, offrant plus de résistance contre la biodégradation.

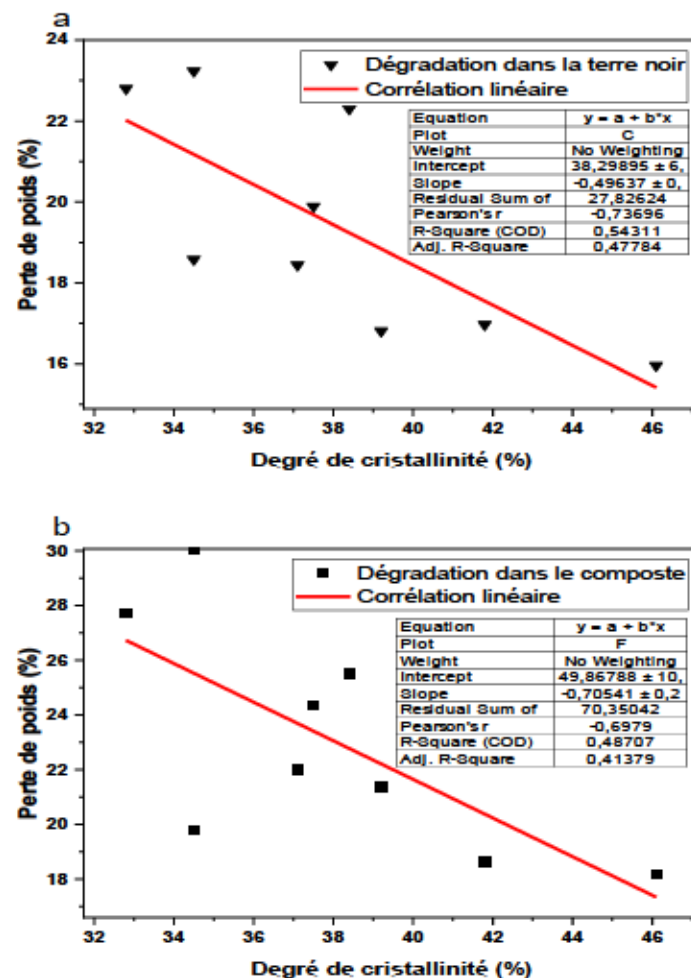


Figure 3.21

Corrélation entre le degré de cristallinité et la perte de poids après 110 jours d'essai d'enfouissement dans : a) la terre noire; b) le compost

Les coefficients de détermination (R^2) pour la terre noire et le compost sont de 0,54 et 0,49, respectivement, impliquant que le degré de cristallinité explique seulement une part modeste de la variance observée dans la perte de poids, soulignant l'importance d'autres facteurs dans la biodégradation de ces matériaux.

En conclusion, le degré de cristallinité est un paramètre déterminant pour la biodégradabilité des composites. Mahmoud et al. (2022), ont constaté qu'il existe une relation proportionnelle entre le degré de cristallinité et la perte de poids des composites PLA/cellulose microcristalline. Cette observation souligne l'importance de la variabilité des relations entre la cristallinité et la dégradation des polymères, qui dépendent de plusieurs facteurs. Ces facteurs incluent la nature des matériaux constituant le composite, les méthodes de préparation de celui-ci, le type de cristallinité présent, ainsi que les conditions dans lesquelles l'enfouissement est réalisé.

3.10.9 Évolution de la chimie de surface des composites et du PLA après la dégradation dans le composte

L'analyse FTIR a été utilisée pour évaluer le changement de la chimie de surface du PLA et de ses biocomposites avant et après dégradation (illustré par la Figure 3.22). D'après l'analyse FTIR de l'ensemble des échantillons après dégradation, un décalage des pics se produisait dans tous les échantillons d'essai. Cela est dû à la biodégradation qui provoque la rupture des liaisons et des groupes fonctionnels (Kalita, Damare, et al., 2021).

En plus de la diminution remarquable des intensités des pics qui caractérise le PLA, on remarque que, le pic d'absorption à 1076 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , migre vers 1072 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} et 1446 cm^{-1} , respectivement. Une réduction de l'intensité du pic C=O à 1751 cm^{-1} est également observée, ce qui traduit la dégradation spécifique du groupe ester dans les chaînes polymériques du PLA, probablement due à la pénétration de l'eau dans la phase amorphe du polymère (Ren et al., 2019).

Après dégradation, une augmentation de l'intensité des pics à 1643 cm^{-1} et à 1523 cm^{-1} indique la présence de la lignine dans la composition des biocomposites dégradés. Cette observation approuve la résistance de la lignine à la dégradation.

D'autre part, la désintégration des liaisons C=O s'accompagne par l'apparition d'un pic à 1523 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à des liaisons amide I NH-CO , qui ne proviennent

pas de la dégradation du PLA lui-même, mais suggèrent plutôt la formation d'une couche de biofilm microbien à la surface du matériau, résultat de l'activité bactérienne (Sedničková et al., 2018).

Finalement, le pic associé aux groupes hydroxyles à 3309 cm^{-1} devient plus intense et s'élargit à la suite de la dégradation, ce qui laisse à penser que les groupes esters terminaux du PLA ont été hydrolysés, génère des oligomères qui peuvent soit adhérer à la surface du PLA, soit se dissiper dans l'environnement, contribuant ainsi à la formation d'un biofilm sur les échantillons.

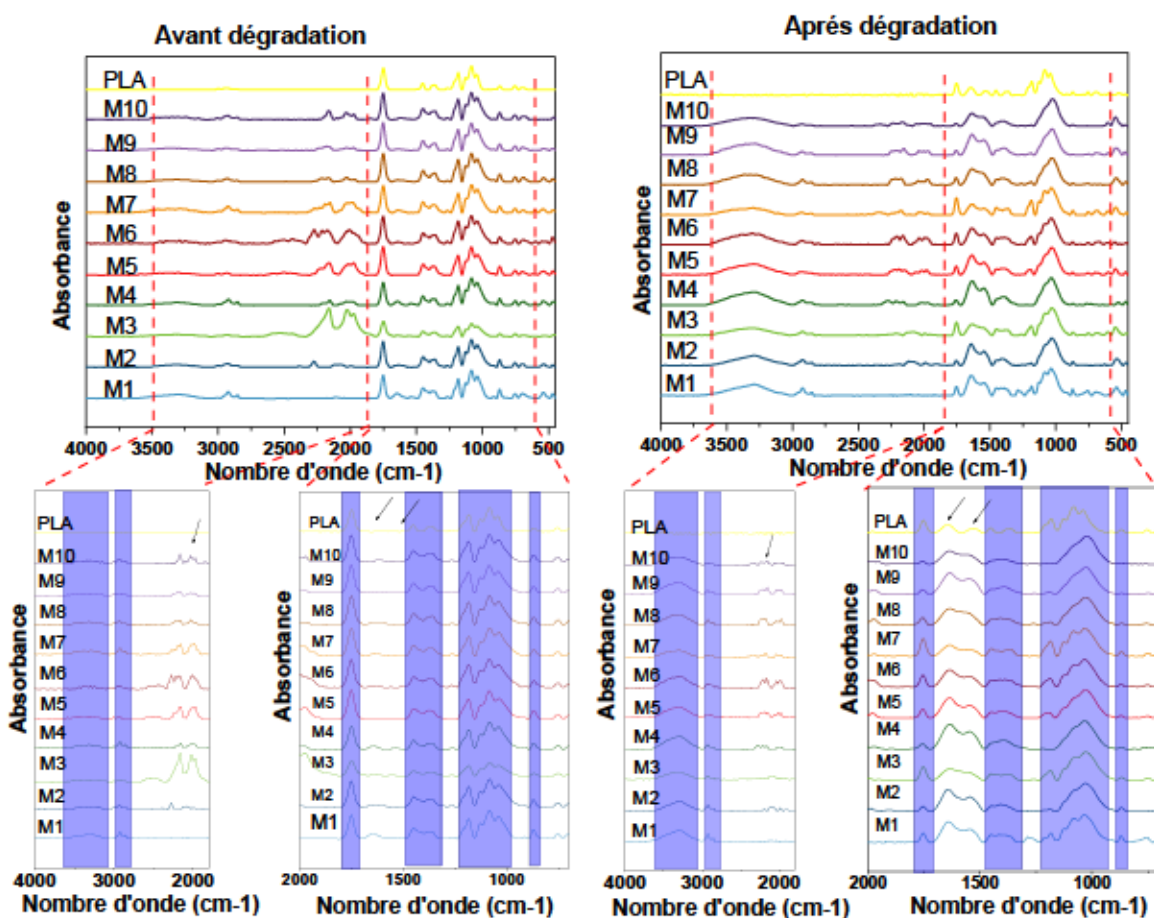


Figure 3.22
Spectres FTIR des échantillons avant et après dégradation dans le compost

3.10.10 Évolution de la chimie de surface des composites et du PLA après la dégradation dans la terre noire

La spectroscopie FTIR a également été employée pour examiner la dégradation des biocomposites dans un environnement de terre noire. Les résultats de l'analyse présentés sur la Figure 3.23 ont montré des similitudes avec ceux obtenus dans le compost. Toutefois, une différence clé a été observée : les pics caractéristiques du PLA dans la terre noire conservent une intensité plus marquée comparativement à ceux dans le compost. Cela suggère que la dégradation du PLA est plus prononcée dans le milieu de compostage, ce qui est bien en accord avec les résultats de l'essai de dégradation.

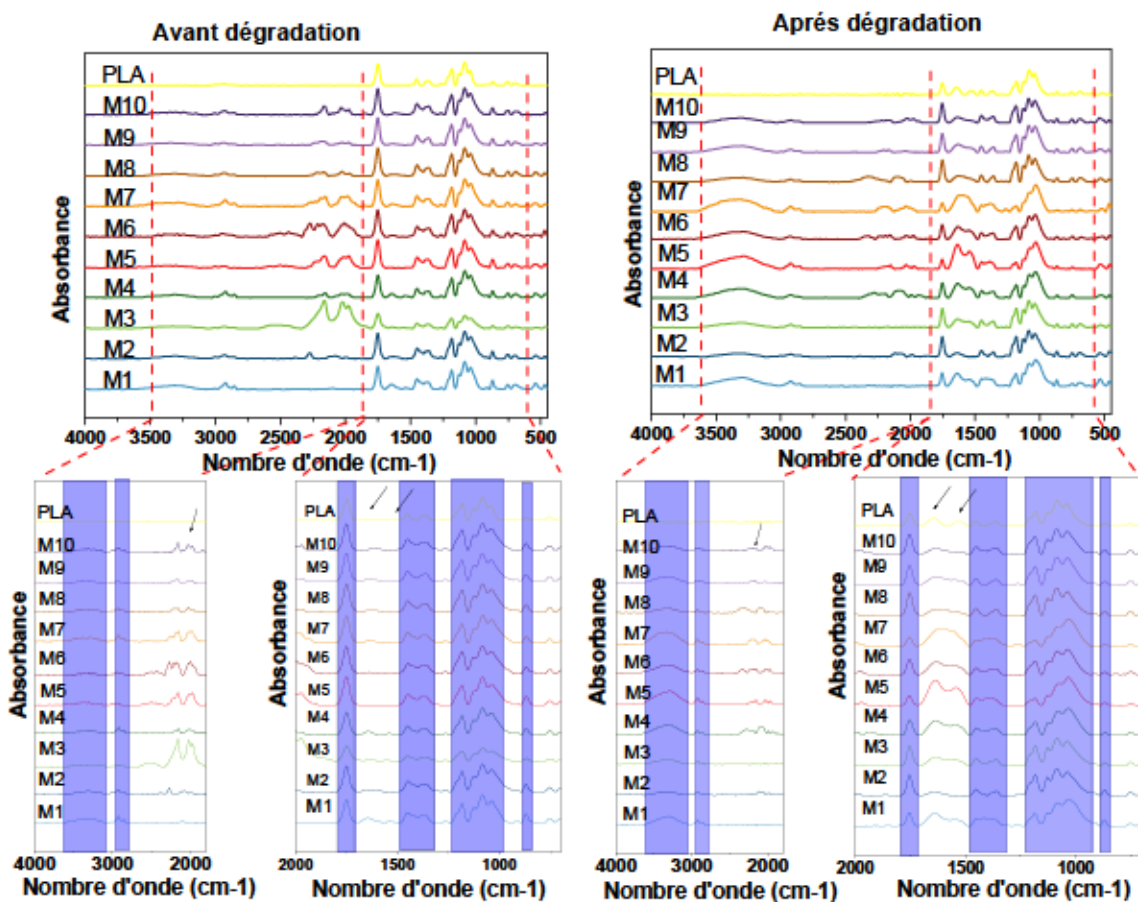


Figure 3.23
Spectres FTIR des échantillons avant et après dégradation dans la terre noire

3.10.11 Évolution de la morphologie de la surface des composites au cours de dégradation

Les micrographies présentées dans la Figure 3.24 fournissent une séquence chronologique détaillée qui illustre la progression de la dégradation des composites au fil du temps. Initialement, les échantillons présentent des surfaces relativement uniformes. Au bout de 20 jours d'enfouissement, les signes de dégradation sont visibles. Les échantillons de PLA récupérés passent d'une couleur transparente à l'état initial à une couleur blanche, indiquant une légère dégradation. L'augmentation de l'opacité et de la blancheur peut provenir de l'absorption d'eau, de la formation de petits vides dans la masse, de modifications de l'indice de réfraction de l'échantillon dues à la présence de produits de dépolymérisation hydrolytique et de l'augmentation de la cristallinité de la matrice (Zandi et al., 2019). Durant cette période, un gonflement de la surface des biocomposites s'est produit, provenant de l'absorption d'eau du milieu environnant. Cette absorption a engendré la formation de microfissures dans le matériau. Ces fissures ont ensuite facilité la colonisation par des micro-organismes, contribuant à l'accroissement de la perte de masse des composites (Silva et al., 2019). Par ailleurs, des signes évidents d'érosion et de fragmentation ont été remarqués. Après 60 jours, la dégradation est significative. Le PLA vierge se fragilise et commence à se fragmenter en parties plus petites. En revanche, cette dégradation est moins prononcée pour les biocomposites à base de PLA, qui présentent cependant une altération considérable de la surface avec des fissures profondes et une rugosité accumulée, indiquant une biodégradation avancée. Cette période est également marquée par l'activité des micro-organismes qui décomposent les oligomères PLA en composants plus petits et contribuent à la formation d'un biofilm à la surface des matériaux.

À la fin de l'essai, après 110 jours, les biocomposites deviennent encore de plus en plus cassants. L'érosion est particulièrement notable dans les mélanges, où une désintégration physique est observée. Les micrographies révèlent des surfaces très rugueuses avec des ravins marqués, des cavités, et des microfissures réparties de manière hétérogène. L'intensité de ces changements varie selon la composition du mélange, indiquant que la formulation a un impact direct sur la résistance et le comportement à long terme du matériau face à la dégradation. Contrairement aux biocomposites analysés, le polypropylène (PP) reste préservé et intact tout au long de l'expérience, confirmant ainsi sa nature non biodégradable.

Les résultats d'une analyse de la variance pour évaluer l'impact de différentes interactions entre trois facteurs (BM, FU, Biochar) sur plusieurs propriétés mécaniques en traction et en flexion, en plus de la dégradation sont présentés dans le Tableau 3.9.

L'analyse statistique semble se concentrer spécifiquement sur les interactions entre les facteurs plutôt que sur leurs effets individuels. En effet, les interactions entre les facteurs BM, FU et Biochar influencent significativement la biodégradation des composites, comme en témoignent les valeurs F élevées et les faibles valeurs p pour la dégradation. En revanche, ces mêmes interactions n'ont pas montré d'effets statistiquement significatifs sur les propriétés mécaniques telles que les modules de Young en traction et en flexion, ainsi que les résistances maximales en traction et en flexion. Cela indique que, bien que les facteurs étudiés modifient la vitesse et le degré de dégradation des matériaux, ils ne compromettent pas leur intégrité mécanique sous les formes de charge testées.

En détail, l'interaction BM*FU est marquée par une significativité élevée sur le phénomène de dégradation, caractérisée par une valeur F de 19,88, et influence modérément l'allongement à la rupture en traction, alors qu'aucune variation significative des autres propriétés mécaniques n'a été observée. Par ailleurs, l'interaction ternaire BM*FU*Biochar présente l'effet la plus importante sur la dégradation. Elle exerce aussi une influence modeste sur l'allongement à la rupture en traction, sans toutefois impacter de manière significative les autres propriétés mécaniques.

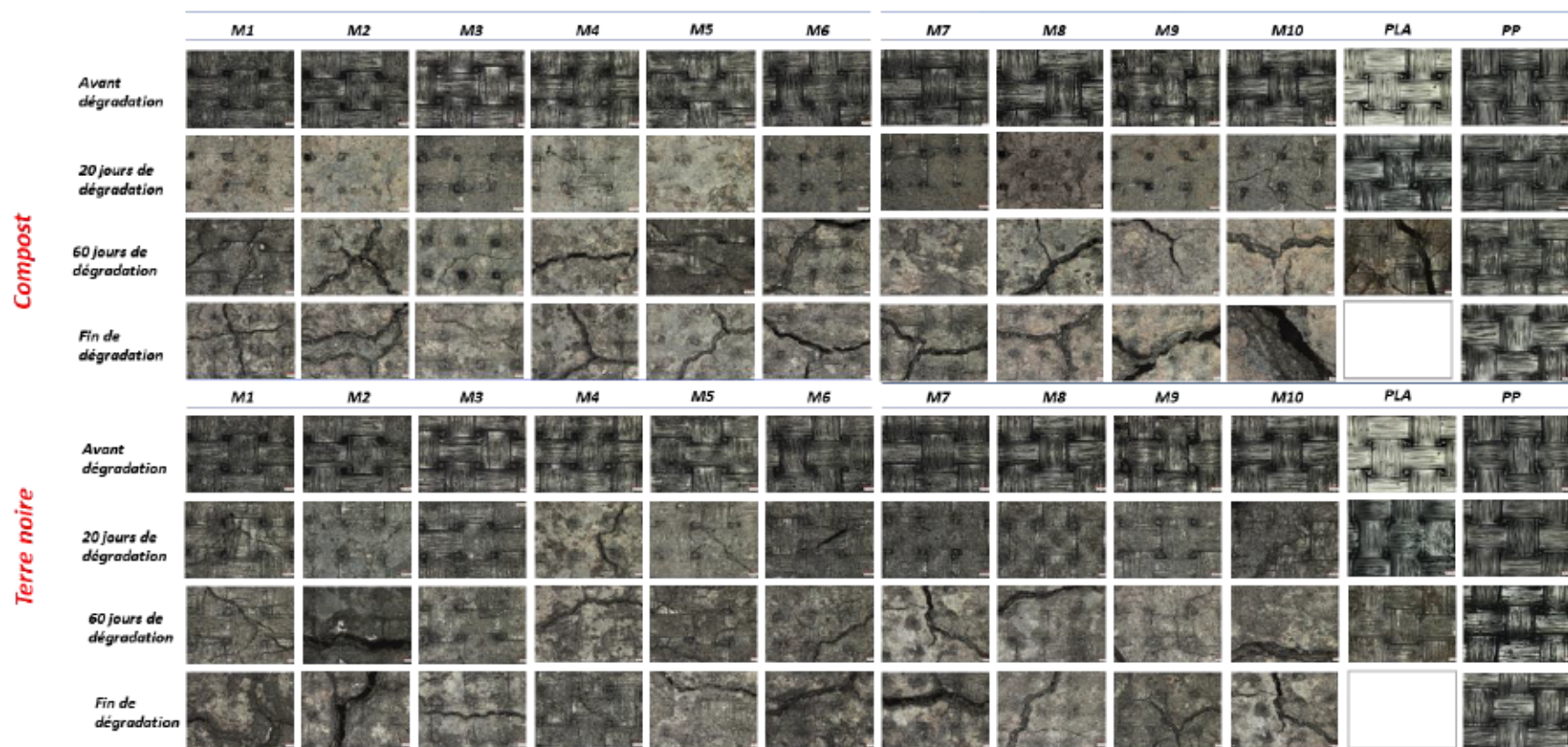


Figure 3.24
Évolution de la morphologie des biocomposites au cours de dégradation dans le compost et dans la terre noire

3.11 Analyse statistique

Tableau 3.9

Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations pour chaque facteur de variation pour les propriétés mécaniques et physique

	Dégradation (%)	Propriétés en traction			Propriétés en flexion	
		E_T	$R_{m,T}$	$\epsilon_{R,T}$	E_F	$R_{m,F}$
Interaction BM*FU	19,88***	0,09 n.s	0,33 n.s	0,72*	0,04 n.s	0,26 n.s
Interaction BM*Biochar	16,10**	0,05 n.s	0,01 n.s	0,31 n.s	0,23 n.s	2,46 n.s
Interaction FU*Biochar	14,11**	0,10 n.s	0,00 n.s	0,24 n.s	0,15 n.s	2,82 n.s
Interaction BM*FU*Biochar	26,07***	0,27 n.s	0,02 n.s	0,69*	0,04 n.s	3,51 n.s

Dégradation (%) Pourcentage de dégradation dans le compost, E_T Module d'élasticité en traction, $R_{m,T}$ Contrainte maximale en traction, $\epsilon_{R,T}$ Allongement à la rupture en traction, E_F Module d'élasticité en flexion, $R_{m,F}$ Contrainte maximale en flexion,

*: Significatif à 0,05 **: Significatif à 0,01 ***: Significatif à 0,001 n.s. : Non significatif

Les résultats d'une analyse de la variance pour évaluer l'impact de différentes interactions entre trois facteurs (BM, FU, Biochar) sur plusieurs propriétés mécaniques en traction et en flexion, en plus de la dégradation sont présentés dans le Tableau 3.9.

L'analyse statistique semble se concentrer spécifiquement sur les interactions entre les facteurs plutôt que sur leurs effets individuels. En effet, les interactions entre les facteurs BM, FU et Biochar influencent significativement la biodégradation des composites, comme en témoignent les valeurs F élevées et les faibles valeurs p pour la dégradation. En revanche, ces mêmes interactions n'ont pas montré d'effets statistiquement significatifs sur les propriétés mécaniques telles que les modules de Young en traction et en flexion, ainsi que les résistances maximales en traction et en flexion. Cela indique que, bien que les facteurs étudiés modifient la vitesse et le degré de dégradation des matériaux, ils ne compromettent pas leur intégrité mécanique sous les formes de charge testées.

En détail, l'interaction BM*FU est marquée par une significativité élevée sur le phénomène de dégradation, caractérisée par une valeur F de 19,88, et influence modérément l'allongement à la rupture en traction, alors qu'aucune variation significative des autres propriétés mécaniques n'a été observée. Par ailleurs, l'interaction ternaire BM*FU*Biochar présente l'effet la plus importante sur la dégradation. Elle exerce aussi une influence modeste sur l'allongement à la rupture en traction, sans toutefois impacter de manière significative les autres propriétés mécaniques.

3.12 Les pots biodégradables

L'étape finale du projet a été l'injection des biocomposites de l'étude, aboutissant à la production des biopots biodégradables qui allient esthétique et fonctionnalité, comme le montre la Figure 3.25. Au-delà de leur caractère biodégradable, ces pots ont été conçus pour libérer progressivement des nutriments dans le sol, favorisant la croissance des plantes. Ils peuvent satisfaire le désir des jardiniers de soutenir des activités vertes, écologiques et durables. Ce développement représente une avancée significative dans le domaine de l'horticulture durable, offrant une solution à la fois pour se débarrasser de la dépendance à l'égard des ressources non renouvelables (fossiles), mais aussi réduire la pollution de l'environnement par la valorisation des résidus organiques à pouvoir fertilisant. Bien que les biopots développés aient démontré des qualités fonctionnelles prometteuses en tant que contenants écologiques pour les plantes, des études approfondies sont nécessaires pour évaluer leur performance en conditions réelles d'utilisation.



Figure 3.25
Les pots biodégradables de cette étude

3.13 Conclusion

Ce chapitre a abordé l'évaluation complète des biocomposites conçus pour des applications en pots biodégradables. Il a examiné leurs propriétés thermiques, mécaniques, et physiques, en soulignant leur potentiel en tant que solutions fertilisantes et leur conformité environnementale, notamment par leur faible teneur en métaux lourds. En outre, l'étude approfondie de la biodégradation de ces biocomposites a été mise en avant, soulignant leur dégradabilité dans l'environnement.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif principal de ce projet de recherche était le développement de pots biodégradables à pouvoir fertilisant et pour y parvenir, le travail s'est structuré autour de quatre axes majeurs. Initialement, le développement des biocomposites biodégradables à base de PLA, renforcés par 50 % des charges issues de résidus agricoles et de l'industrie du bois, tel que le boue mixte (BM), le fumier de poulet (FU), le Biochar et les fibres TMP, marquant une première approche d'utilisation du fumier de poulet comme charge dans la matrice de PLA. Ensuite, une évaluation des propriétés thermiques, mécaniques et physiques a été réalisée sur ces matériaux pour déterminer leur aptitude à être utilisés comme pots, en répondant aux exigences fonctionnelles requises.

La troisième phase a impliqué l'étude de la biodégradation des biocomposites. Pour cela, un protocole expérimental de dégradation à l'échelle de laboratoire a été mis en place, utilisant deux milieux distincts, le compost et la terre noire, afin d'observer l'évolution de la biodégradation, mesurée par la perte de poids. Le quatrième volet a porté sur l'évaluation du potentiel fertilisant des biocomposites et leur capacité à répondre aux besoins nutritifs des plantes. Une analyse des métaux lourds a également été réalisée pour garantir l'absence de risque de contamination des sols ou des plantes, assurant ainsi la viabilité de leur utilisation dans des applications agricoles et garantissant la sécurité environnementale. La conclusion de ce projet a été l'injection d'un prototype de biopot, concrétisant les résultats des recherches menées.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des biocomposites a montré que l'ajout de différentes charges a influencé les propriétés thermiques du PLA pur, modifiant sa stabilité thermique en fonction du type et de la quantité de ces charges. Une étude comparative des différents composites a révélé que l'intégration de boue mixte (BM) a contribué à améliorer leur stabilité thermique. Cependant, ni le fumier de poulet (FU) ni le Biochar n'ont amélioré la stabilité thermique des biocomposites. Au contraire, une concentration élevée en ces matériaux a accéléré leur dégradation thermique.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des biocomposites a révélé que l'intégration de charges dans la matrice de PLA entraîne une réduction significative de la température de transition vitreuse (T_g), des températures de cristallisation à froid (T_{cc}) et de la température de fusion (T_f) comparativement au PLA pur. Cependant, il a été constaté une

augmentation du taux de cristallinité (X_c) des biocomposites, soulignant le rôle potentiel de ces additifs en tant qu'agents de nucléation. L'ajout de 20 % de Biochar a significativement augmenté la cristallinité des biocomposites, atteignant un taux de 46,1 %. Cette augmentation de la cristallinité pourrait expliquer l'amélioration des performances mécaniques, notamment en termes de module de Young des composites.

L'évaluation des propriétés mécaniques des biocomposites a révélé que l'ajout de charges améliorait le module de traction, alors que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture subissaient une diminution. L'incorporation, de 20 % de Biochar dans la composition du biocomposite, a mené à une augmentation du module de Young. Cependant, l'addition de fumier de poulet (FU) a eu l'effet inverse, diminuant les performances mécaniques des composites. Cette réduction des propriétés mécaniques est probablement due à une faible adhésion interfaciale entre les composants du biocomposite. Une tendance similaire a été observée lors de l'analyse des propriétés mécaniques en flexion des composites.

L'analyse d'absorption d'eau a montré que les biocomposites absorbaient plus d'eau que le PLA pur, indiquant une mauvaise compatibilité entre les charges et la matrice de PLA. L'ajout de fumier de poulet (FU) a montré une augmentation significative de l'absorption d'eau, tandis que l'incorporation de boue mixte (BM) a montré une augmentation plus modeste, en comparaison avec le FU. En outre, l'ajout de Biochar dans les biocomposites a réduit leur absorption d'eau, suggérant que le Biochar améliore la résistance à l'eau des biocomposites.

L'analyse du pouvoir fertilisant des biocomposites a montré un apport en nutriments relativement modeste en comparaison avec les engrais conventionnels. Néanmoins, cet apport s'est avéré significatif par rapport au sol. Les formulations étudiées ont révélé des concentrations plus élevées en phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg) et calcium (Ca) que celles trouvées dans le sol, nutriments indispensables à la croissance des plantes. Par ailleurs, elles ont permis d'augmenter le pH du sol, de corriger son acidité et de séquestrer le carbone dans le sol pour une longue durée. D'autre part, les résultats de l'analyse de métaux ont montré qu'il n'a pas de risque de contamination des sols ou des plantes par des oligo-éléments métalliques en utilisant ces composites, ce qui est important pour l'application agricole et la sécurité environnementale.

L'analyse de la biodégradation a montré que le PLA pur se dégrade rapidement par rapport aux biocomposites. Cela est expliqué par l'effet de la lignine dans la charge, qui joue le rôle d'une barrière qui empêche l'humidité et les micro-organismes de pénétrer à l'intérieur des composites. L'analyse de biodégradation des biocomposites a montré aussi que la cinétique de dégradation varie en fonction de la composition du composite. En effet il a montré un taux de dégradation élevé pour le composite contenant un fort teneur en FU suivie par le BM et après le Biochar. Outre la composition des biocomposites, l'effet du taux de cristallinité sur la biodégradation a été observé : une augmentation du taux de cristallinité retarde la cinétique de dégradation du biocomposite. De plus, un rapport C/N élevé a également montré un effet retardant sur le processus de biodégradation. L'étude de l'effet de milieu de dégradation montre que la dégradation des biocomposites dans milieu de composte est plus importante que dans la terre noire. L'analyse de la chimie de surface par FTIR après dégradation a révélé une diminution des pics caractéristiques du PLA, ainsi que l'apparition de nouveaux pics indiquant la présence de lignine dans la structure du biocomposite. De plus, d'autres pics ont été observés, caractéristiques de la formation d'une couche de biofilm qui apparaît au cours de la dégradation. En plus, l'évolution de la morphologie de la surface des composites au cours de dégradation a montré que les surfaces deviennent de plus en plus rugueuses avec des cavités marquées, et des microfissures réparties de manière hétérogène.

D'après les résultats de la dégradation, il est possible d'utiliser le Biochar pour la fabrication de pots compostables destinés à des applications à long terme. En revanche, le fumier de poulet peut être utilisé comme charge pour des pots plantables à courte durée d'utilisation.

À la lumière des résultats obtenus dans cette recherche, il est essentiel d'orienter les travaux futurs vers l'amélioration et l'optimisation des formulations de pots biodégradables. Sur cette base, les recommandations suivantes sont proposées :

- L'optimisation du rapport carbone/azote (C/N) à moins de 25 sera cruciale pour stimuler le développement de la communauté microbienne et prévenir la carence en azote pour les plantes, ce qui améliorera le processus de dégradation et assurera la fertilisation des plantes.
- Il est recommandé de substituer les fibres thermomécaniques (TMP) par des fibres à faible teneur en lignine pour favoriser une biodégradation plus rapide. En

particulier, l'utilisation de fibres de Kraft, qui sont riches en cellulose, pourrait être une alternative prometteuse pour améliorer la biodégradabilité des biocomposites.

- L'étude menée par Hachicha et al., 2023 a révélé que le Biochar produit à partir de déchets de panneaux en bois offre une valeur ajoutée, notamment en termes de contenu azoté, avec une concentration significative de 4,3 %. Dans cette optique, il est suggéré de remplacer le Biochar dérivé du bois utilisé dans cette recherche par celui provenant de la valorisation des déchets de panneaux en bois, pour enrichir le potentiel nutritionnel des biocomposites et potentiellement accélérer leur biodégradation.
- Il est essentiel d'effectuer des tests de phytotoxicité afin de déterminer si la biodégradation des biocomposites a un impact sur la croissance normale des plantes. Réaliser ces évaluations contribuera à assurer que les pots biodégradables sont sûrs et performants en conditions réelles d'utilisation agricole.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Adhikari, D., Mukai, M., Kubota, K., Kai, T., Kaneko, N., Araki, K. S., & Kubo, M. (2016). Degradation of Bioplastics in Soil and Their Degradation Effects on Environmental Microorganisms. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 05(01), 23-34. <https://doi.org/10.4236/jacen.2016.51003>
- Ahn, H. K., Huda, M. S., Smith, M. C., Mulbry, W., Schmidt, W. F., & Reeves, J. B. (2011). Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber. *Bioresource Technology*, 102(7), 4930-4933. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.042>
- Amlinger, F., Götz, B., Dreher, P., Geszti, J., & Weissteiner, C. (2003). Nitrogen in biowaste and yard waste compost: Dynamics of mobilisation and availability—a review. *European Journal of Soil Biology*, 39(3), 107-116. [https://doi.org/10.1016/S1164-5563\(03\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S1164-5563(03)00026-8)
- Angin, N., Caylak, S., Ertas, M., & Donmez Cavdar, A. (2022). Effect of alkyl ketene dimer on chemical and thermal properties of polylactic acid (PLA) hybrid composites. *Sustainable Materials and Technologies*, 32, e00386. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00386>
- Arenales Rivera, J., Pérez López, V., Ramos Casado, R., & Sánchez Hervás, J.-M. (2016). Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test. *Waste Management*, 47, 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.031>
- Arrigo, R., Bartoli, M., & Malucelli, G. (2020). Poly(lactic Acid)—Biochar Biocomposites: Effect of Processing and Filler Content on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties. *Polymers*, 12(4), 892. <https://doi.org/10.3390/polym12040892>

- ASTM. (2012). *American Society for Testing and Materials (ASTM) (2012). Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken, ASTM International, 3p. (D6400-12).*
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
<https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- Ayadi, R., Koubaa, A., Braghiroli, F., Migneault, S., Wang, H., & Bradai, C. (2020). Effect of the Pyro-Gasification Temperature of Wood on the Physical and Mechanical Properties of Biochar-Polymer Biocomposites. *Materials*, 13(6), 1327.
<https://doi.org/10.3390/ma13061327>
- Bajwa, D. S., Adhikari, S., Shojaeiarani, J., Bajwa, S. G., Pandey, P., & Shanmugam, S. R. (2019). Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced biocomposites with compatibilizer. *Construction and Building Materials*, 204, 193-202.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.068>
- Balestri, E., Vallerini, F., Seggiani, M., Cinelli, P., Menicagli, V., Vannini, C., & Lardicci, C. (2019). Use of bio-containers from seagrass wrack with nursery planting to improve the eco-sustainability of coastal habitat restoration. *Journal of Environmental Management*, 251, 109604.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109604>
- Basso, B., & Ritchie, J. T. (2005). Impact of compost, manure and inorganic fertilizer on nitrate leaching and yield for a 6-year maize-alfalfa rotation in Michigan. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 108(4), 329-341.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.01.011>

- Bendourou, F. E., Suresh, G., Laadila, M. A., Kumar, P., Rouissi, T., Dhillon, G. S., Zied, K., Brar, S. K., & Galvez, R. (2021). Feasibility of the use of different types of enzymatically treated cellulosic fibres for polylactic acid (PLA) recycling. *Waste Management*, 121, 237-247. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.058>
- Bhat, S. A., Singh, J., & Vig, A. P. (2018). Earthworms as Organic Waste Managers and Biofertilizer Producers. *Waste and Biomass Valorization*, 9(7), 1073-1086. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9899-8>
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., & Riedl, B. (2008). Analysis of Among-Species Variability in Wood Fiber Surface Using DRIFTS and XPS: Effects on Esterification Efficiency. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28(4), 296-315. <https://doi.org/10.1080/02773810802485139>
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., & Riedl, B. (2009). Wood particle/high-density polyethylene composites: Thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 593-600. <https://doi.org/10.1002/app.30129>
- Bowen, S. T., Moise, H. W., Waring, G., & Poon, M. C. (1976). The hemoglobins of *Artemia salina*—III. Characterization. *Comparative Biochemistry and Physiology. B, Comparative Biochemistry*, 55(1), 99-103. [https://doi.org/10.1016/0305-0491\(76\)90180-2](https://doi.org/10.1016/0305-0491(76)90180-2)
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Neculita, C. M., & Koubaa, A. (2018). Activated Biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(7), 230. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3889-8>
- Camberato, J. J., Gagnon, B., Angers, D. A., Chantigny, M. H., & Pan, W. L. (2006). Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Canadian Journal of Soil Science*, 86(4), 641-653. <https://doi.org/10.4141/S05-120>

- Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R. (2016). Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 333-366. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>
- Chan, W., & Chang, S. (2011). Synthesis of a new type poly(vinyl alcohol)/peat/bamboo charcoal/KNO₃ composite bead used as biofilter material. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(3), 1782-1787. <https://doi.org/10.1002/app.33390>
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L. and Hassell, D. G. (2009). *A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. Elsevier Chemical Engineering Journal*, Vol. 155. <http://www.d.umn.edu/~rdavis/courses/che4601/article/Review%20of%20Wastewater%20Treatment.pdf>
- Chantigny, M. H., Angers, D. A., & Beauchamp, C. J. (2000). Active carbon pools and enzyme activities in soils amended with de-inking paper sludge. *Canadian Journal of Soil Science*, 80(1), 99-105. <https://doi.org/10.4141/S99-050>
- Chen, Z., Ding, D., Yu, T., Yang, W., Li, Q., & Li, Y. (2022). Enzymatic degradation behaviors and kinetics of bio-degradable jute/poly (lactic acid) (PLA) composites. *Composites Communications*, 33, 101227. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101227>
- Chen, Z.-J., Tsou, C.-H., Tsai, M.-L., Guo, J., De Guzman, M. R., Yang, T., Gao, C., Lei, Y., Gan, P.-W., Chen, S., Tu, L.-J., Qu, C.-L., Wang, R.-Y., & Wu, C.-S. (2021). Barrier Properties and Hydrophobicity of Biodegradable Poly(lactic acid) Composites Reinforced with Recycled Chinese Spirits Distiller's Grains. *Polymers*, 13(17), 2861. <https://doi.org/10.3390/polym13172861>

- Chu, C.-C., ed. 2015. Polymères biodégradables. Volume 1 : Progrès dans l'étude et les applications de la biodégradation. Cornell University, Ithaca, NY, États-Unis, 437 pages.
- Claudia, C., Charles, D., & Marie-Claude, H. (2009). *Early development of an energetic biodegradable thermoset elastomer* [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. <https://publications.polymtl.ca/8428/>
- Cucina, M., Carlet, L., De Nisi, P., Somensi, C. A., Giordano, A., & Adani, F. (2022). Degradation of biodegradable bioplastics under thermophilic anaerobic digestion : A full-scale approach. *Journal of Cleaner Production*, 368, 133232. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133232>
- Cucina, M., De Nisi, P., Tambone, F., & Adani, F. (2021). The role of waste management in reducing bioplastics' leakage into the environment : A review. *Bioresource Technology*, 337, 125459. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125459>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). Structure–mechanics property relationship of waste derived biochars. *Science of The Total Environment*, 538, 611-620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.073>
- Debeli, D. K., Qin, Z., & Guo, J. (2018). Study on the Pre-Treatment, Physical and Chemical Properties of Ramie Fibers Reinforced Poly (Lactic Acid) (PLA) Biocomposite. *Journal of Natural Fibers*, 15(4), 596-610. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1349711>
- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., & Bruzard, S. (2014). Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments : Comparative study between distilled water and seawater. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020>

- Di Gioia, L., Cuq, B., & Guilbert, S. (1999). Thermal properties of corn gluten meal and its proteic components. *International Journal of Biological Macromolecules*, 24(4), 341-350. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00048-3)
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, I. C. N. A. D., Melo, L. C. A., Magriotis, Z. M., & Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLOS ONE*, 12(5), e0176884. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>
- Drózd, D., Wystalska, K., Malińska, K., Grosser, A., Grobelak, A., & Kacprzak, M. (2020). Management of poultry manure in Poland – Current state and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, 264, 110327. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110327>
- Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 59, 526-536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>
- Environnement et Changement climatique Canada. (2016). *Rapport d'inventaire national 1990-2014: Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada*. https://www.ec.gc.ca/ges_ghg/662F9C56-B4E4-478B-97D4-BAABE1E6E2E7/2016_RIN_Sommaire_fr.pdf
- Evans, M. R., & Hensley, D. L. (2004). Plant Growth in Plastic, Peat, and Processed Poultry Feather Fiber Growing Containers. *HortScience*, 39(5), 1012-1014. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.39.5.1012>
- Evans, M. R., & Karcher, D. (2004). Properties of Plastic, Peat, and Processed Poultry Feather Fiber Growing Containers. *HortScience*, 39(5), 1008-1011. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.39.5.1008>

- Evans, M. R., Taylor, M., & Kuehny, J. (2010a). Physical Properties of Biocontainers for Greenhouse Crops Production. *HortTechnology*, 20(3), 549-555. <https://doi.org/10.21273/HORTTECH.20.3.549>
- Evans, M. R., Taylor, M., & Kuehny, J. (2010b). Physical Properties of Biocontainers for Greenhouse Crops Production. *HortTechnology*, 20(3), 549-555. <https://doi.org/10.21273/HORTTECH.20.3.549>
- Faubert, P., Barnabé, S., Bouchard, S., Côté, R., & Villeneuve, C. (2016). Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? *Resources, Conservation and Recycling*, 108, 107-133. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.007>
- Ferreira Da Silva, T., Menezes, F., Montagna, L. S., Lemes, A. P., & Passador, F. R. (2020). Synergistic effect of adding lignin and carbon black in poly(lactic acid). *Polímeros*, 30(1), e2020002. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.06819>
- Folino, A., Karageorgiou, A., Calabrò, P. S., & Komilis, D. (2020). Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability*, 12(15), 6030. <https://doi.org/10.3390/su12156030>
- Folino, A., Pangallo, D., & Calabrò, P. S. (2023). Assessing bioplastics biodegradability by standard and research methods: Current trends and open issues. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109424. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109424>
- Fuentes, R. A., Berthe, J. A., Barbosa, S. E., & Castillo, L. A. (2021). Development of biodegradable pots from different agroindustrial wastes and byproducts. *Sustainable Materials and Technologies*, 30, e00338. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00338>
- Fung, K. L., Xing, X. S., Li, R. K. Y., Tjong, S. C., & Mai, Y.-W. (2003). An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites*

- Science and Technology*, 63(9), 1255-1258. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00095-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00095-2)
- Garthe, J. W., & Kowal, P. D. (1993). *Recycling used agricultural plastics. PennState fact sheet C-8. 21 Aug. 2008.* <http://www.abe.psu.edu/extension/factsheets/c/C8.pdf>
- Gattin, R., Copinet, A., Bertrand, C., & Couturier, Y. (2002). Biodegradation study of a starch and poly (lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 50(1), 25-31. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00039-2)
- Gazzotti, S., Rampazzo, R., Hakkarainen, M., Bussini, D., Ortenzi, M. A., Farina, H., Lesma, G., & Silvani, A. (2019). Cellulose nanofibrils as reinforcing agents for PLA-based nanocomposites: An in situ approach. *Composites Science and Technology*, 171, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.12.015>
- Gigante, V., Cinelli, P., Sandroni, M., D'ambrosio, R., Lazzeri, A., & Seggiani, M. (2021). On the Use of Paper Sludge as Filler in Biocomposites for Injection Moulding. *Materials*, 14(10), 2688. <https://doi.org/10.3390/ma14102688>
- Giordano, G. (2018). Making Packaging Pop: Film Packaging Gets Personal: Film packaging must now do double duty, protecting perishables and catching the attention of busy consumers. *Plastics Engineering*, 74(4), 38-42. <https://doi.org/10.1002/j.1941-9635.2018.tb01871.x>
- Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—A review. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4), 219-230. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>
- Gómez, E. F., & Michel, F. C. (2013). Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and

- long-term soil incubation. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2583-2591.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018>
- Gomez-Caturla, J., Lascano, D., Montanes, N., Balart, R., Dominici, F., Puglia, D., & Torre, L. (2023). Manufacturing and characterization of highly environmentally-friendly composites with polylactide matrix and mango kernel seed flour. *Express Polymer Letters*, 17(3), 334-351. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.24>
- Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2014). Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 330-338.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.002>
- Guermazi, N., Haddar, N., Elleuch, K., & Ayedi, H. F. (2016). Effect of filler addition and weathering conditions on the performance of PVC/CaCO₃ composites. *Polymer Composites*, 37(7), 2171-2183. <https://doi.org/10.1002/pc.23396>
- Hachicha, H., Dia, M., Bouafif, H., Koubaa, A., Khelif, M., & Braghiroli, F. L. (2023). Naturally Nitrogen-Doped Biochar Made from End-of-Life Wood Panels for SO₂ Gas Depollution. *Journal of Renewable Materials*, 11(11), 3807-3829.
<https://doi.org/10.32604/jrm.2023.029454>
- Haddar, M., Elloumi, A., Koubaa, A., Bradai, C., Migneault, S., & Elhalouani, F. (2017). Effect of High Content of Deinking Paper Sludge (DPS) on the Reinforcement of HDPE. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(3), 617-627.
<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0837-9>
- Hamad, K., Kaseem, M., Deri, F., & Ko, Y. G. (2016). Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. *Materials Letters*, 164, 409-412. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.029>
- Harmaen, A. S., Khalina, A., Azowa, I., Hassan, M. A., Tarmian, A., & Jawaid, M. (2015). Thermal and biodegradation properties of poly (lactic acid)/fertilizer/oil palm fibers

- blends biocomposites. *Polymer Composites*, 36(3), 576-583.
<https://doi.org/10.1002/pc.22974>
- Harrison, J. P., Boardman, C., O'Callaghan, K., Delort, A.-M., & Song, J. (2018). Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: A critical review. *Royal Society Open Science*, 5(5), 171792.
<https://doi.org/10.1098/rsos.171792>
- Hébert, M. (2004). *Guidelines for the beneficial use of fertilizing residuals : Reference criteria and regulatory standards*. Direction du milieu rural, Environnement Québec. ISBN 978-2-550-42069-9
- Hébert, M. (2015). *Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes : Critères de référence et normes réglementaires* (2015^e éd., Vol. 216). ISBN 978-2-550-72954-9
- Hees, T., Zhong, F., Stürzel, M., & Mülhaupt, R. (2019). Tailoring Hydrocarbon Polymers and All-Hydrocarbon Composites for Circular Economy. *Macromolecular Rapid Communications*, 40(1), 1800608. <https://doi.org/10.1002/marc.201800608>
- Ho, M., Lau, K., Wang, H., & Hui, D. (2015). Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles. *Composites Part B: Engineering*, 81, 14-25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.048>
- Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L., & Gianfreda, L. (2008). Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 147-157.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.011>
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571.
<https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>

- Jandas, P. J., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Srivastava, H. (2011). Effect of surface treatments of banana fiber on mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/banana fiber biocomposites. *Polymer Composites*, 32(11), 1689-1700. <https://doi.org/10.1002/pc.21165>
- Jaya, J. D., Elma, M., Sunardi, S., & Nugroho, A. (2022). Physical and Mechanical Properties of Biodegradable Pot Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch and Sodium Alginate. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 65, e22210789. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2022210789>
- Jaya, J. D., Nugroho, A., Elma, M., & Sunardi, S. (2023). *Review on biodegradable pot : A new promising approach for sustainable agriculture*. 030009. <https://doi.org/10.1063/5.0118270>
- Jeyavani, J., Sibiya, A., Gopi, N., Mahboob, S., Al-Ghanim, K. A., Al-Misned, F., Ahmed, Z., Riaz, M. N., Palaniappan, B., Govindarajan, M., & Vaseeharan, B. (2022). Ingestion and impacts of water-borne polypropylene microplastics on *Daphnia similis*. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(5), 13483-13494. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23013-9>
- Jiménez-Rosado, M., Zarate-Ramírez, L. S., Romero, A., Bengoechea, C., Partal, P., & Guerrero, A. (2019). Bioplastics based on wheat gluten processed by extrusion. *Journal of Cleaner Production*, 239, 117994. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117994>
- Jirapornvaree, I., Suppadit, T., & Popan, A. (2017). Use of pineapple waste for production of decomposable pots. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 6(4), 345-350. <https://doi.org/10.1007/s40093-017-0183-5>
- Jonathan, L., Charles, D., & Marie-Claude, H. (2012). *Biodégradabilité et propriétés énergétiques d'élastomères azotés* [[Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. <https://publications.polymtl.ca/922/>

- Juanga-Labayen, J. P., & Yuan, Q. (2021). Making Biodegradable Seedling Pots from Textile and Paper Waste—Part B : Development and Evaluation of Seedling Pots. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(14), 7609. <https://doi.org/10.3390/ijerph18147609>
- Kalita, N. K., Damare, N. A., Hazarika, D., Bhagabati, P., Kalamdhad, A., & Katiyar, V. (2021). Biodegradation and characterization study of compostable PLA bioplastic containing algae biomass as potential degradation accelerator. *Environmental Challenges*, 3, 100067. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100067>
- Kalita, N. K., Sarmah, A., Bhasney, S. M., Kalamdhad, A., & Katiyar, V. (2021). Demonstrating an ideal compostable plastic using biodegradability kinetics of poly(lactic acid) (PLA) based green biocomposite films under aerobic composting conditions. *Environmental Challenges*, 3, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100030>
- Karamanlioglu, M., Preziosi, R., & Robson, G. D. (2017). Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. *Polymer Degradation and Stability*, 137, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.009>
- Karamanlioglu, M., & Robson, G. D. (2013). The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 2063-2071. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004>
- Khalid, M., Ratnam, C. T., Chuah, T. G., Ali, S., & Choong, T. S. Y. (2008). Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose. *Materials & Design*, 29(1), 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.11.002>

- Klaai, L., Hammiche, D., Boukerrou, A., & Ezzahra Arrakhiz, F. (2022). Assessment of natural cellulosic fibers derived from agricultural by-product. *Materials Today: Proceedings*, 53, 260-264. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.088>
- Knox, G. W., & Chappell, M. (2011). Alternatives to Petroleum-Based Containers for the Nursery Industry : ENH1193/EP454, 11/2011. *EDIS*, 2011(12). <https://doi.org/10.32473/edis-ep454-2011>
- Kolstad, J. J., Vink, E. T. H., De Wilde, B., & Debeer, L. (2012). Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 97(7), 1131-1141. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003>
- Kyutoku, H., Maeda, N., Sakamoto, H., Nishimura, H., & Yamada, K. (2019). Effect of surface treatment of cellulose fiber (CF) on durability of PLA/CF bio-composites. *Carbohydrate Polymers*, 203, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.033>
- Lammi, S., Gastaldi, E., Gaubiac, F., & Angellier-Coussy, H. (2019). How olive pomace can be valorized as fillers to tune the biodegradation of PHBV based composites. *Polymer Degradation and Stability*, 166, 325-333. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.010>
- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 403-427. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>
- Lendvai, L., Singh, T., Fekete, G., Patnaik, A., & Dogossy, G. (2021). Utilization of Waste Marble Dust in Poly(Lactic Acid)-Based Biocomposites : Mechanical, Thermal and Wear Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2952-2963. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02091-9>

- Liao, P., Yuan, S., Xie, W., Zhang, W., Tong, M., & Wang, K. (2013). Adsorption of nitrogen-heterocyclic compounds on bamboo charcoal : Kinetics, thermodynamics, and microwave regeneration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390(1), 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.037>
- Lin, Y., Chen, H., Chan, C.-M., & Wu, J. (2010). The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 51(14), 3277-3284. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.047>
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 145-152. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1)
- Luo, Y., Lin, Z., & Guo, G. (2019). Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO₂) under Compost Conditions. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 56. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2891-4>
- Lv, S., Liu, X., Gu, J., Jiang, Y., Tan, H., & Zhang, Y. (2017). Microstructure analysis of polylactic acid-based composites during degradation in soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 122, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.04.017>
- Mahmoud, Y., Belhanché-Bensemra, N., & Safidine, Z. (2022). Impact of microcrystalline cellulose extracted from walnut and apricots shells on the biodegradability of Poly (lactic acid). *Frontiers in Materials*, 9, 1005387. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.1005387>
- Manafi-Dastjerdi, M., Ebrahimi-Nik, M., Rohani, A., & Lawson, S. (2022). Production of biodegradable pots from cattle manure and wood waste : Effects of natural binders on mechanical performances and biodegradability. *Environmental Science and*

- Pollution Research*, 29(14), 20265-20278. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17235-6>
- Markham, J. W., Bremer, D. J., Boyer, C. R., & Schroeder, K. R. (2011). Effect of Container Color on Substrate Temperatures and Growth of Red Maple and Redbud. *HortScience*, 46(5), 721-726. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.46.5.721>
- Marouani, E., Benzina, N. K., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abouda, A., & Koubaa, A. (2019a). Deinking sludge compost stability and maturity assessment using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. *Waste Management & Research*, 37(10), 1043-1057. <https://doi.org/10.1177/0734242X19864638>
- Marouani, E., Benzina, N. K., Ziadi, N., Bouslimi, B., Abouda, A., & Koubaa, A. (2019b). Deinking sludge compost stability and maturity assessment using Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis. *Waste Management & Research*, 37(10), 1043-1057. <https://doi.org/10.1177/0734242X19864638>
- Marouani, E., Ziadi, N., Lévesque, V., Kolsi Benzina, N., Bouslimi, B., & Koubaa, A. (2021). Mitigation of CO₂, CH₄ and N₂O from Acidic Clayey Soil Amended with Fertilizer Pellets Based on Alkaline Organic Residues. *Waste and Biomass Valorization*, 12(7), 3813-3827. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01276-y>
- Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014-2025. <https://doi.org/10.1002/app.21779>
- Mattioli, S., Peltzer, M., Fortunati, E., Armentano, I., Jiménez, A., & Kenny, J. M. (2013). Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly(lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers. *Carbon*, 63, 274-282. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.080>

- McKay, H. M. (1997). [No title found]. *New Forests*, 13(1-3), 369-399.
<https://doi.org/10.1023/A:1006563130976>
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B., Nadji, H., Deng, J., & Zhang, T. (S. Y.). (2011). Potential of pulp and paper sludge as a formaldehyde scavenger agent in MDF resins. *Holzforschung*, 65(3). <https://doi.org/10.1515/hf.2011.039>
- Mihai, M., Legros, N., & Alemdar, A. (2014). Formulation-properties versatility of wood fiber biocomposites based on polylactide and polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer Engineering & Science*, 54(6), 1325-1340.
<https://doi.org/10.1002/pen.23681>
- Mooney, B. P. (2009). The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochemical Journal*, 418(2), 219-232.
<https://doi.org/10.1042/BJ20081769>
- Moustafa, H., Guizani, C., Dupont, C., Martin, V., Jeguirim, M., & Dufresne, A. (2017). Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(2), 1906-1916.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02633>
- Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials*, 10(8), 952.
<https://doi.org/10.3390/ma10080952>
- Munawar, R. F., Jamil, N. H., Shahril, M. K., Skh Abdul Rahim, S. M., Zainal Abidin, M. Z., Azam, M. A., & Lau, K. T. (2015). Development of Green Composite : Pineapple Leaf Fibers (PALF) Reinforced Polylactide (PLA). *Applied Mechanics and Materials*, 761, 520-525. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.761.520>

- Muniyasamy, S., Anstey, A., Reddy, M. M., Misra, M., & Mohanty, A. (2013). Biodegradability and Compostability of Lignocellulosic Based Composite Materials. *Journal of Renewable Materials*, 1(4), 253-272. <https://doi.org/10.7569/JRM.2013.634117>
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 17-46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
- Mustin, M. (1987). *Le compost: Gestion de la matière organique*. Editions François Dubuse - Paris, 954.
- Nambuthiri, S., Fulcher, A., Koeser, A. K., Geneve, R., & Niu, G. (2015). Moving Toward Sustainability with Alternative Containers for Greenhouse and Nursery Crop Production: A Review and Research Update. *HortTechnology*, 25(1), 8-16. <https://doi.org/10.21273/HORTTECH.25.1.8>
- Niaounakis, M. (2013). Regulatory Aspects Framework. In *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal* (p. 251-274). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3145-9.00009-9>
- Nizamuddin, S., Hossain, N., Qureshi, S. S., Al-Mohaimeed, A. M., Tanjung, F. A., Elshikh, M. S., Siddiqui, M. T. H., Baloch, H. A., Mubarak, N. M., Griffin, G., & Srinivasan, M. (2021). Experimental investigation of physicochemical, thermal, mechanical and rheological properties of polylactide/rice straw hydrochar composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106011. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106011>
- Nourbakhsh, A., Ashori, A., & Kazemi Tabrizi, A. (2014). Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish. *Composites Part B: Engineering*, 56, 279-283. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.028>

- Pan, H., Hao, Y., Zhao, Y., Lang, X., Zhang, Y., Wang, Z., Zhang, H., & Dong, L. (2017). Improved mechanical properties, barrier properties and degradation behavior of poly(butylenes adipate-co-terephthalate)/poly(propylene carbonate) films. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(5), 1294-1304. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0066-5>
- Park, S., Kim, J., Choi, J.-H., Kim, J.-C., Kim, J., Cho, Y., Jung, S., Kwak, H. W., & Choi, I.-G. (2023a). Biodegradation behavior of acetylated lignin added polylactic acid under thermophilic composting conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127472. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127472>
- Park, S., Kim, J., Choi, J.-H., Kim, J.-C., Kim, J., Cho, Y., Jung, S., Kwak, H. W., & Choi, I.-G. (2023b). Biodegradation behavior of acetylated lignin added polylactic acid under thermophilic composting conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127472. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127472>
- Peltola, H., Pääkkönen, E., Jetsu, P., & Heinemann, S. (2014). Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 61, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.02.002>
- Petinakis, E., Liu, X., Yu, L., Way, C., Sangwan, P., Dean, K., Bateman, S., & Edward, G. (2010). Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1704-1707. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.027>
- Poletto, M., Zattera, A. J., Forte, M. M. C., & Santana, R. M. C. (2012). Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>

- Polman, E. M. N., Gruter, G.-J. M., Parsons, J. R., & Tietema, A. (2021). Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. *Science of The Total Environment*, 753, 141953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953>
- Pudelko, A., Postawa, P., Stachowiak, T., Malińska, K., & Drózd, D. (2021). Waste derived biochar as an alternative filler in biocomposites—Mechanical, thermal and morphological properties of biochar added biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123850. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123850>
- Purcell, L. C., & King, C. A. (1996). Total Nitrogen Determination in Plant Material by Persulfate Digestion. *Agronomy Journal*, 88(1), 111-113. <https://doi.org/10.2134/agronj1996.00021962008800010023x>
- Qian, S., Sheng, K., Yao, W., & Yu, H. (2016a). Poly (lactic acid) biocomposites reinforced with ultrafine bamboo-char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(20), app.43425. <https://doi.org/10.1002/app.43425>
- Qian, S., Sheng, K., Yao, W., & Yu, H. (2016b). Poly (lactic acid) biocomposites reinforced with ultrafine bamboo-char: Morphology, mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(20), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.43425>
- Qiao, X., Zhang, Y., Zhang, Y., & Zhu, Y. (2003). Ink-eliminated waste paper sludge flour-filled polypropylene composites with different coupling agent treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(2), 513-520. <https://doi.org/10.1002/app.12281>
- Rahman, M. H., & Bhoi, P. R. (2021). An overview of non-biodegradable bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126218. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126218>

- Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- Ratanawilai, T., Taneerat, K., & Khamtree, S. (2024). Effects of polymeric matrix on properties of wood–plastic composites with rubberwood flour as filler. *Iranian Polymer Journal*, 33(2), 131-140. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01242-0>
- Ren, Y., Hu, J., Yang, M., & Weng, Y. (2019). Biodegradation Behavior of Poly (Lactic Acid) (PLA), Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), and Their Blends Under Digested Sludge Conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(12), 2784-2792. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01563-3>
- Rhim, J.-W., Hong, S.-I., & Ha, C.-S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 612-617. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>
- Riedewald, F. (2006). Bacterial adhesion to surfaces : The influence of surface roughness. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology*, 60(3), 164-171.
- Ruggero, F., Gori, R., & Lubello, C. (2019). Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion : A review. *Waste Management & Research*, 37(10), 959-975. <https://doi.org/10.1177/0734242X19854127>
- Rujnić-Sokele, M., & Pilipović, A. (2017). Challenges and opportunities of biodegradable plastics : A mini review. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 35(2), 132-140. <https://doi.org/10.1177/0734242X16683272>

- Sartore, L., Schettini, E., Bignotti, F., Pandini, S., & Vox, G. (2018). Biodegradable plant nursery containers from leather industry wastes. *Polymer Composites*, 39(8), 2743-2750. <https://doi.org/10.1002/pc.24265>
- Schrader, J. A. (2013). *Report on the Annual Consumption of Plastics for Specialty-Crop Containers in the United States*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29992.39689/1>
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B. Nadji, H., Deng, J., Zhang, S.Y. 2011. Binderless Fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge. *Wood Fiber Sci.* 43: 180-193
- Sedničková, M., Pekařová, S., Kucharczyk, P., Bočkaj, J., Janigová, I., Kleinová, A., Johech-Mošková, D., Omaníková, L., Perďochová, D., Koutný, M., Sedlařík, V., Alexy, P., & Chodák, I. (2018). Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 434-442. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078>
- Sharma, S., Majumdar, A., & Butola, B. S. (2021). Tailoring the biodegradability of polylactic acid (PLA) based films and ramie- PLA green composites by using selective additives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 1092-1103. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.108>
- Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., & Sapuan, S. M. (2018). Thermal properties of coir and pineapple leaf fibre reinforced polylactic acid hybrid composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 368, 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/368/1/012019>
- Silva, T. F. D., Menezes, F., Montagna, L. S., Lemes, A. P., & Passador, F. R. (2019). Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly(lactic acid)/lignin composites. *Materials Science and Engineering: B*, 251, 114441. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114441>

- Sohn, Y. J., Kim, H. T., Baritugo, K., Jo, S. Y., Song, H. M., Park, S. Y., Park, S. K., Pyo, J., Cha, H. G., Kim, H., Na, J., Park, C., Choi, J., Joo, J. C., & Park, S. J. (2020). Recent Advances in Sustainable Plastic Upcycling and Biopolymers. *Biotechnology Journal*, 15(6), 1900489. <https://doi.org/10.1002/biot.201900489>
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., Smernik, R., Das, O., Farid, M., & Gao, W. (2015). A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. *Science of The Total Environment*, 512-513, 495-505. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.068>
- Stark, N. M., & Robert, E. R. (2003). *Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites*.
- Steiner, C., Glaser, B., Gerales Teixeira, W., Lehmann, J., Blum, W. E. H., & Zech, W. (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(6), 893-899. <https://doi.org/10.1002/jpln.200625199>
- Sun, E., Liao, G., Zhang, Q., Qu, P., Wu, G., & Huang, H. (2019). Biodegradable copolymer-based composites made from straw fiber for biocomposite flowerpots application. *Composites Part B: Engineering*, 165, 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.121>
- Sun, Y., Zheng, Z., Wang, Y., Yang, B., Wang, J., & Mu, W. (2022). PLA composites reinforced with rice residues or glass fiber—A review of mechanical properties, thermal properties, and biodegradation properties. *Journal of Polymer Research*, 29(10), 422. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03274-1>

- Tan, Z., Qiu, J., Zeng, H., Liu, H., & Xiang, J. (2011). Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂. *Fuel*, 90(4), 1471-1475. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.004>
- Tammeorg, P., Bastos, A. C., Jeffery, S., Rees, F., Kern, J., Graber, E. R., Ventura, M., Kibblewhite, M., Amaro, A., Budai, A., Cordovil, C. M. D. S., Domene, X., Gardi, C., Gascó, G., Horák, J., Kammann, C., Kondrlova, E., Laird, D., Loureiro, S., ... Verheijen, F. G. A. (2016). Biochars in soils: Towards the required level of scientific understanding. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(2), 192-207. <https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1239582>
- Teixeira, S., Eblagon, K. M., Miranda, F., R. Pereira, M. F., & Figueiredo, J. L. (2021). Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. *C*, 7(2), 42. <https://doi.org/10.3390/c7020042>
- Tokiwa, Y., Calabia, B., Ugwu, C., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9), 3722-3742. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>
- Tomadoni, B. (2020). Biodegradable Materials for Planting Pots. In *Materials Research Foundations* (1^{re} éd., Vol. 68, p. 85-103). Materials Research Forum LLC. <https://doi.org/10.21741/9781644900659-4>
- Treinyte, J., Bridziuvienė, D., Fataraite-Urbonienė, E., Rainosalo, E., Rajan, R., Cesoniene, L., & Grazuleviciene, V. (2018). Forestry wastes filled polymer composites for agricultural use. *Journal of Cleaner Production*, 205, 388-406. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.012>
- Tserki, V., Matzinos, P., Kokkou, S., & Panayiotou, C. (2005). Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A*:

- Applied Science and Manufacturing*, 36(7), 965-974.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.11.010>
- Victor, M. (2021). Conséquences de l'introduction de la méthanisation dans une exploitation de polyculture-élevage sur les cycles du carbone et de l'azote. Combinaison de l'expérimentation et de la modélisation à l'échelle de la ferme. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASB049.
- Wallerstein, D. (2020). Food-energy-water (FEW) nexus : Rearchitecting the planet to accommodate 10 billion humans by 2050. *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 104658. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104658>
- Wang, W., Sain, M., & Cooper, P. (2006). Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology*, 66(3-4), 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.027>
- Wang, Y., Liu, S., Wang, Q., Ji, X., Yang, G., Chen, J., & Fatehi, P. (2021). Strong, ductile and biodegradable polylactic acid/lignin-containing cellulose nanofibril composites with improved thermal and barrier properties. *Industrial Crops and Products*, 171, 113898. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113898>
- Wei, Y., Wei, Z., Zhang, F., Li, X., Tan, W., & Xi, B. (2019). Role of Humic Acid Chemical Structure Derived from Different Biomass Feedstocks on Fe(III) Bioreduction Activity : Implication for Sustainable Use of Bioresources. *Catalysts*, 9(5), 450. <https://doi.org/10.3390/catal9050450>
- Wróbel, M., Szymańska, S., Kowalkowski, T., & Hryniewicz, K. (2023). Selection of microorganisms capable of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) degradation. *Microbiological Research*, 267, 127251. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2022.127251>

- Yu, M., Zheng, Y., & Tian, J. (2020). Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid (PLA) composite materials. *RSC Advances*, 10(44), 26298-26307. <https://doi.org/10.1039/D0RA00274G>
- Yusefi, M., Khalid, M., Yasin, F. M., Abdullah, L. C., Ketabchi, M. R., & Walvekar, R. (2018a). Performance of Cow Dung Reinforced Biodegradable Poly(Lactic Acid) Biocomposites for Structural Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2), 474-486. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0963-z>
- Yusefi, M., Khalid, M., Yasin, F. M., Abdullah, L. C., Ketabchi, M. R., & Walvekar, R. (2018b). Performance of Cow Dung Reinforced Biodegradable Poly(Lactic Acid) Biocomposites for Structural Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2), 474-486. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0963-z>
- Yussuf, A. A., Massoumi, I., & Hassan, A. (2010). Comparison of Polylactic Acid/Kenaf and Polylactic Acid/Rise Husk Composites : The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(3), 422-429. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0185-0>
- Zaaba, N. F., & Jaafar, M. (2020). A review on degradation mechanisms of polylactic acid : Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polymer Engineering & Science*, 60(9), 2061-2075. <https://doi.org/10.1002/pen.25511>
- Zandi, A., Zanganeh, A., Hemmati, F., & Mohammadi-Roshandeh, J. (2019). Thermal and biodegradation properties of poly(lactic acid)/rice straw composites : Effects of modified pulping products. *Iranian Polymer Journal*, 28(5), 403-415. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00709-3>
- Zhang, L., & Chen, K. (2017). Pyrolysis Behavior of the Black Liquor Derived from Soda–Anthraquinone and Soda–Oxygen Pulping of Rice Straw at Different Reaction End

- Points. *Energy & Fuels*, 31(1), 514-522.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01735>
- Zhang, Q., Li, K., Fang, Y., Guo, Z., Wei, Y., & Sheng, K. (2022). Conversion from bamboo waste derived biochar to cleaner composites : Synergistic effects of aramid fiber and silica. *Journal of Cleaner Production*, 347, 131336.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131336>
- Zhang, Q., Song, Y., Wu, Z., Yan, X., Gunina, A., Kuzyakov, Y., & Xiong, Z. (2020). Effects of six-year biochar amendment on soil aggregation, crop growth, and nitrogen and phosphorus use efficiencies in a rice-wheat rotation. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118435. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118435>
- Zhong, J., Luo, Z., Hao, Z., Guo, Y., Zhou, Z., Li, P., & Xue, B. (2019). Enhancing fatigue properties of styrene butadiene rubber composites by improving interface adhesion between coated aramid fibers and matrix. *Composites Part B: Engineering*, 172, 485-495. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.091>
- Zhong, S., & Pearce, J. M. (2018). Tightening the loop on the circular economy: Coupled distributed recycling and manufacturing with recyclebot and RepRap 3-D printing. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, 48-58.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.023>
- Zhong, Y., Godwin, P., Jin, Y., & Xiao, H. (2020). Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(1), 27-35.
<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>
- Zouari, M., Devallance, D. B., & Marrot, L. (2022). Effect of Biochar Addition on Mechanical Properties, Thermal Stability, and Water Resistance of Hemp-Polylactic Acid (PLA) Composites. *Materials*, 15(6), 2271. <https://doi.org/10.3390/ma15062271>

Zuo, W., Gu, C., Zhang, W., Xu, K., Wang, Y., Bai, Y., Shan, Y., & Dai, Q. (2019). Sewage sludge amendment improved soil properties and sweet sorghum yield and quality in a newly reclaimed mudflat land. *Science of The Total Environment*, 654, 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.127>