

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA

Faculté de Technologie

Génie des Procédés

Master II



Option : Génie Des Polymères et Composites

*Etude des composites polypropylènes
/marc du café*

Réalisé par :

Hamiche Nadjah

Zaid Karima

Encadreurs : Pr. H. DJIDJELLI

Pr. A. BOUKERROU

N. MOUSSI

Promotion juin 2013

Remerciements

Nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir accordé santé et courage pour accomplir ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de matériaux polymères avancés de l'université A. Mira de Bejaia,

Nous tenons d'abord à remercier Professeur H. djijelli, le Professeur A. Boukerrou et Madame Moussi nos encadreurs, recevez l'expression de notre reconnaissance, pour avoir patiemment dirigé ce travail, orienté et soutenu de part leurs compétences scientifiques, leurs disponibilités pour mener à bien cette étude, leurs assistances et leurs recommandations continues pour nous,

Nous sommes très sensibles à la présence de nos enseignants dans ce jury, ils nous ont fait l'honneur d'examiner, critiquer et d'évaluer ce travail.

*Nous remercions tout particulièrement M^r
d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Notre remerciements tout aussi a notre Co-promotrice M^{me}
Moussi et on note également l'aide apportés par le personnel du
laboratoire de matériaux polymères avancés de l'université A.
Mira de Bejaia particulièrement : M^{lle} Badrina .*

*Comme on est très reconnaissantes à tous les membres de l'équipe
de laboratoire de polymère de l'université de Détif, leurs qualités
humaines et scientifiques nous ont été indispensables pour mener
à bien cette étude : Professeur Bouhsal, Technicien Moncef
A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce mémoire.*

on disons merci.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

*À ce que j'ai tant aimé et respecté, qui pendant mon
enfance, m'eut entouré de son affection et amour et qui
enfin ; toi mon père.*

*L'adresse surtout ma plus profonde gratitude et tout mon
amour à ma mère.*

À la mémoire de ma grande mère.

*À mes sœurs : Hayat et son mari, Hassina et son mari,
Fatima, Souad, Hanane.*

À mes frères : Aziz, Yacine, mon cher fares.

*À mes trésors petits : Lyes, Lamine, Bilal, Samir,
Hani, Farielle.*

À Ouahib et sa famille.

À toutes ma famille.

À mon cher binôme et sa famille

*À tous mes amis (es) en particulier : Yamina, Soraya,
Nadji, Kenza.*

Merci

Nadjah

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Ma chère maman

Mon cher père

Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis

Mes très chers frères: Samir, Menouar, Tarik

Ma chère sœur : Lynda

*À ma chère *binôme* et sa famille*

À mes copines de chambre : Yasmîna, Chabha, Leïla

À toutes les personnes chères à mon cœur

Merci

Karima

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|------|
| Figure 1 : Photographie de l'arbuste de caféier..... | (3) |
| Figure 2 : Structure du fruit et de la grain du café vert..... | (4) |
| Figure 3 : Répartition géographique des différentes cultures de café | (6) |
| Figure 4 : Grains à différentes étapes du séchage | (7) |
| Figure 5 : Le marché mondial du café | (12) |
| Figure 6: La molécule de caféine | (13) |
| Figure 7: Caféine anhydre (sèche) | (13) |
| Figure 8: Classification des différents types de composites..... | (22) |
| Figure 9: Classification des fibres naturelles..... | (24) |
| Figure 10: Structure chimique du polypropylène isotactique..... | (27) |
| Figure 11: Réaction de traitement à la soude | (30) |
| Figure 12: Réaction de traitement par les silanes | (31) |
| Figure 13: Modification chimique de la cellulose pour comptabilisation avec la matrice PP | (33) |
| Figure 14: Schéma de la machine d'extrusion..... | (44) |
| Figure 15: Schéma de la machine d'injection | (45) |
| Figure 16: Dimensions de l'éprouvette | (45) |
| Figure 17: Photographie des différents composites PP/Marc du café..... | (46) |
| Figure 18: Image d'un Duromètre..... | (50) |

Listes des figures

| | |
|---|------|
| Figure 19: Machine de diffraction des rayons -X..... | (53) |
| Figure 20: Image d'une presse à compression | (53) |
| Figure 21: Image de Melt Flow rate apparatus..... | (55) |
| Figure 22: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PP/Marc du café en fonction du temps..... | (57) |
| Figure 23: Evolution de taux d'absorption d'eau des composites PP/Marc du café en fonction du temps | (58) |
| Figure 24: Dureté des composites PP/Marc du café en fonction de taux de marc du café ... | (59) |
| Figure 25: Effet de taux du marc du café sur le module d'Young des composites..... | (60) |
| Figure 26: Evolution de la contrainte à la rupture des composites PP/Marc du café | (61) |
| Figure 27: Evolution de l'allongement à la rupture de composite PP/Marc du café | (62) |
| Figure 28: Thermogrammes TG des composites PP/Marc du café | (64) |
| Figure 29: Thermogrammes DTG des composites PP/Marc du café | (66) |
| Figure 30: Diffraction des rayon-X des différents échantillons | (67) |
| Figure 31: Histogramme de l'indice de fluidité des composites en fonction du taux de marc du café | (69) |

LISTE DES ABRVIATIONS

- l/D**: Ration de la longueur et du diamètre de fibre
- PEHD** : Polyéthylène à haute densité
- PEBD** : Polyéthylène à basse densité
- PP** : Polypropylène
- PVC** : Polychlorure de vinyle
- MPa** : Méga pascal (unité de mesure de la pression)
- ASTMD** : Méthode normalisé
- MFI** : Indice de fluidité
- Shore D** : Méthode de mesure de dureté.
- F₀, F₁, F₂, F₃, F₄, F₅** : formulations PP/Marc du café
- DRX** : Diffraction des rayons –X
- ATG** : Analyse thermogravimétrique
- DSC** : Analyse calorimétrique différentielle
- MEB** : Microscope électronique à balayage
- DTG** : Vitesse de perte de masse
-
- W_i** : Masse de l'échantillon sec
-
- W_a** : Masse après absorption
-
- $\delta r = F/S$** : Contrainte à la rupture en MPa
-
- F** : l'effort maximal
-
- S** : section de l'éprouvette
- ϵ_r** : allongement à la rupture
- L** : longueur finale de l'éprouvette
- L₀** : longueur initiale de l'éprouvette
- E** : module d'Young
- K** : énergie potentielle

Liste des abréviations

m : masse de mouton –pendule

g : accélération de la pesanteur ($9,81\text{m.s}^{-2}$)

h : hauteur de mouton- pendule à sa position de départ

h' : hauteur de mouton –pendule à sa position d'arrivée

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction

λ : longueur d'onde de rayon X

θ : angle d'incidence des rayons X

D : distance inter foliaire

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|------|
| Tableau 1 : Composition minéral du grain de café..... | (10) |
| Tableau 2 : Composition chimique de grain de café vert et torréfié..... | (11) |
| Tableau 3 : Densité du café selon sa forme | (18) |
| Tableau 4 : Différent taux d'humidité des graines du café..... | (19) |
| Tableau 5 : Composition chimique moyenne de différentes fibres..... | (25) |
| Tableau 6 : Avantages et les inconvénients d'utilisation des fibres | (26) |
| Tableau 7 : Propriétés mécaniques du polypropylène isostatique..... | (28) |
| Tableau 8 : Propriétés du PP500P..... | (41) |
| Tableau 9 : Composition massique des différentes formulations..... | (43) |
| Tableau 10 : Paramètres opératoires | (47) |
| Tableau 11 : Paramètres thermiques des différents composites..... | (63) |
| Tableau 12 : Taux de cristallinité des échantillons composites | (68) |

Sommaire

| | |
|--|------------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | (1) |
| Chapitre I Généralités sur le café..... | (3) |
| I.Historique..... | (3) |
| I.1.Composition d'un grain de café | (4) |
| I.2. Différents types du café | (5) |
| I.3. Culture et préparation des grains de café..... | (5) |
| I.3.1Plantations du café | (5) |
| I.3.2 Récolte du café..... | (6) |
| I.3.3 Séchage ou lavage du café | (7) |
| I.3.4 Décaféination | (8) |
| I.3.5 Torréfaction du café | (9) |
| I.3.6 Mouture de café | (9) |
| I.4 Composition chimique de grain de café..... | (9) |
| I.5 Consommation du café | (11) |
| I.5.1 Consommation du café au monde..... | (11) |
| I.5.2 Consommation du café en Algérie..... | (12) |
| I.5.3 Café et l'économie..... | (12) |
| I.5.Mouture du café..... | (13) |
| I.6.1 Composition chimique de la mouture de café..... | (13) |
| I.6.2 Caféine..... | (14) |
| I.6.3 Méthodes d'extraction de caféine..... | (14) |
| I.6.3.1 Extraction de la caféine par des solvants organiques | (14) |
| I.6.3.2. Extraction de la caféine au dioxyde de carbone supercritique..... | (15) |
| I.6.3.3 Extraction de la caféine à l'eau..... | (15) |
| I.7 Avantages et les inconvénients du café..... | (15) |
| I.7.1 Avantages du café..... | (15) |
| I.7.2 inconvénients du café..... | (16) |
| I.8.Application de la mouture du café..... | (16) |
| I.9 Propriétés des grains de café..... | (17) |

| | |
|---|-------------|
| I.9.1 Propriétés physiques..... | (17) |
| I.9.2 Rendements en poids des gains du café..... | (18) |
| I.9.3 Taux d'humidité des gains du café..... | (19) |
| Chapitre II. Composites à matrice polypropylène et marc du café..... | (20) |
| 1. Introduction..... | (20) |
| 2. Matériaux composites..... | (20) |
| 2.1 Propriétés des matériaux composites..... | (22) |
| 2.2 .Présentations des fibres naturelles..... | (24) |
| 2.3 Constituants chimiques de la fibre végétale..... | (25) |
| 3. Polypropylène..... | (26) |
| 4. Modification chimique de la surface des fibres naturelles..... | (28) |
| 4.1 Traitement à la soude..... | (29) |
| 4. 2.Traitement par les silanes..... | (30) |
| 4. 3 Acétylation..... | (31) |
| 4. 4 Addition d'un agent comptabilisant..... | (33) |
| 5. Application des composites..... | (34) |
| Chapitre III. Rappels bibliographiques..... | (35) |
| Chapitre VI. Matériaux et méthodes utilisées..... | (41) |
| VI.I .1 Matériaux..... | (41) |
| IV.I.2.Prétraitement de la charge..... | (41) |
| IV.I.2.1 Lavage de la charge..... | (42) |
| IV. I.2.2 Séchage de la charge | (42) |
| IV. I.2.3 Broyage de la charge | (42) |
| IV.I. 2.4 Tamisage de la charge | (42) |
| II. Préparation des composites..... | (42) |
| III. Préparation des éprouvettes..... | (43) |
| III.1 Moulage par extrusion..... | (43) |

| | |
|---|-------------|
| III.1.1 Extrusion..... | (43) |
| III.1.2 Injection et moulage..... | (44) |
| III.1.3 Paramètres opératoires lors de l'extrusion..... | (47) |
| IV. Caractérisation des composites..... | (47) |
| IV. 1 Absorption d'eau des composites | (47) |
| IV.2 Comportement mécaniques des composites | (48) |
| IV.2.1 Essai de traction..... | (48) |
| IV.2.2 Dureté shore D..... | (49) |
| IV.3 Comportement thermique des composites | (50) |
| IV.3.1 Analyse thermogravimétrique..... | (50) |
| IV.4 Diffraction des rayons -X des composites | (51) |
| IV.5 Propriétés rhéologiques..... | (53) |
| IV .5.1 Indice de fluidité des composites | (53) |
| Chapitre V. Résultats et discussions | (54) |
| I.1 Mesure du taux d'absorption d'eau des composites PP/Marc du café..... | (54) |
| II. Propriétés physiques des matériaux..... | (56) |
| II.1 Mesure de la dureté shore D des différents échantillons..... | (56) |
| II.2 Essai de traction..... | (57) |
| II.2.1 Effet du taux de marc du café sur le module d'Young des composites PP/Marc du café..... | (57) |
| II. 2.2 Evolution de la contrainte à la rupture des formulations PP/Marc du café..... | (58) |
| II.2.3 Evolution de l'allongement à la rupture des composites PP/Marc du café..... | (60) |
| III . Analyse thermogravimétrique ATG et DTG..... | (61) |
| IV. Diffraction des rayons-X..... | (65) |
| V. Indice de fluidité..... | (67) |
| CONCLUSION GENERALE..... | (68) |
| Références bibliographiques | |

Introduction générale

Pour de nombreuses applications, les propriétés des polymères sont modifiées en ajoutant des renforts pour optimiser les propriétés mécaniques. Les matériaux polymères renforcés par des fibres synthétiques, comme les fibres d'aramide, les fibres de carbone ou les fibres de verres. Ces composites sont très utilisés dans divers domaines d'application, comme ceux de l'automobile, de la construction, de l'aéronautique, et des sports. Les fibres de verres sont les plus utilisées grâce à leur faible coût, leur facilité de production et leurs propriétés mécaniques spécifiques importantes. Cependant, le problème rencontré lors de l'utilisation de ces matériaux vient de leurs impacts négatifs pour la santé de l'homme (allergie de la peau, cancer pulmonaire...etc.) et pour l'environnement.

Les composites renforcés de fibres naturelles ont donc attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût, leur densité peu élevée, leur biodégradabilité et leur disponibilité (par exemple le bambou se trouve en grande quantité au Viet Nam et dans les pays tropicaux, et les grains de café qui se trouve dans les pays de sud), leur facilité de mise en œuvre, leur haut module spécifique, et leur capacité à être recyclé.

Ces avantages présentent de l'intérêt pour des applications dans divers domaines tel que l'industrie automobile et l'aéronautique, qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement, et une réduction du coût de la matière.

Les fibres naturelles sont hydrophiles car elles sont composées de matières lignocellulosiques, qui contiennent des groupes hydroxyles. Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfinés et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. [1]

Ce présent travail est dédié aux propriétés physico- chimiques des composites de polypropylène chargé avec la mouture de café non modifiée chimiquement.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre, consacré des généralités sur le marc du café.

- Le second chapitre présente des composites à matrice polymère polypropylène renforcée par le marc du café. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de différents paramètres comme le traitement de marc du café, leur taux et leur taille sur la cristallinité du polypropylène ainsi que sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

- Le troisième chapitre porte sur les rappels bibliographiques sur les travaux relatifs aux composites matrices /charges naturelles.

- Le quatrième chapitre présente les matériaux utilisés, la préparation des échantillons et les techniques d'analyse employées.

- Le cinquième chapitre est consacré à la présentation et discussion des résultats obtenues.

Chapitre I : Généralités sur le café

I-Historique

Le terme « café » vient de l'arabe « Cahouah » ou « Qahwah ». Traduit, cela signifie quelque chose comme « force de vie » ou « force ». Certes, les origines de la culture du café ne peuvent plus être déterminées avec précision aujourd'hui. mais le genre végétal « Coffea » est originaire des régions tropicales d'Afrique et y fut mentionné dès le 9ème siècle.

La légende veut que des bergers de la province de Kaffa sur les hauts-plateaux d'Abyssinie en Éthiopie aient remarqué les fruits du caféier. Leurs chèvres n'étaient jamais fatiguées et ne trouvaient pas le repos. Les bergers demandèrent conseil aux moines locaux qui examinèrent ensuite le lieu de pâturage des chèvres. Ils trouvèrent une plante de couleur vert foncé avec des fruits verts, jaunes et rouges ressemblant à des cerises. Les moines en préparèrent une infusion et restèrent debout toute la nuit sans le moindre besoin de sommeil et menèrent des discussions animées.

C'est seulement au 16ème et au 17ème siècle que le café s'établit également en Europe. Toutefois, la dégustation du café fut d'abord réservée aux nobles et aux riches avant qu'il soit administré à la classe ouvrière comme un stimulant. Aujourd'hui, le café fait partie intégrante de la société et a obtenu, depuis longtemps, le statut d'une boisson culte. [2]

Figure 1 : photographie de l'arbuste de caféier



Les caféiers sont des arbustes des régions tropicales du genre Coffea de la famille des Rubiacées, sont des arbustes à feuilles persistantes et opposées, qui apprécient généralement

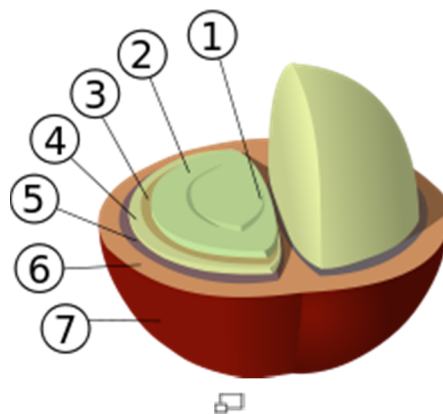
un certain ombrage (ce sont à l'origine plutôt des espèces de sous-bois). Ils produisent des fruits charnus, rouges, violets, ou jaunes, appelés cerises de café, à deux noyaux contenant chacun un grain de café, lorsqu'on dépulpe une cerise, on trouve le grain de café enfermé dans une coque semi-rigide transparente à l'aspect parcheminé correspondant à la paroi du noyau. Une fois dégagé, le grain de café vert est encore entouré d'une peau argentée adhérente correspondant au tégument de la graine que l'on peut moulin. [3]

Le café est un produit important dans l'économie mondiale, en second lieu après le pétrole. Les espèces les plus largement cultivées sont arabica de *Coffea* (arabica) et Canephora de *Coffea* (robusta). En dépit de la qualité sensorielle plus pauvre du canephora, il a l'avantage de permettre l'extraction de grandes quantités de solides solubles, qui permet son utilisation dans les mélanges et dans l'industrie de café soluble. [4]

Caféier arabica, produit un café fin et aromatique et nécessite un climat plus frais que caféier canephora (robusta).

1- Composition d'un grain de café

Figure 2 : Structure du fruit et de la graine du café vert



1: sillons centraux 2: grain de café (endosperme) 3: peau du grain (tégument ou baugue) 4: parchemin (endocarpe) 5: couche de pectine 6: pulpe (mésocarpe) 7: peau du fruit (exocarpe). [5]

2- les différents types du café

Selon la région et les goûts du café on trouve plusieurs variétés :

-Coffea arabica, Coffea congensis, Coffea canephora, Coffea liberica, Coffea dewevrei ,Coffea stenophylla. [6]

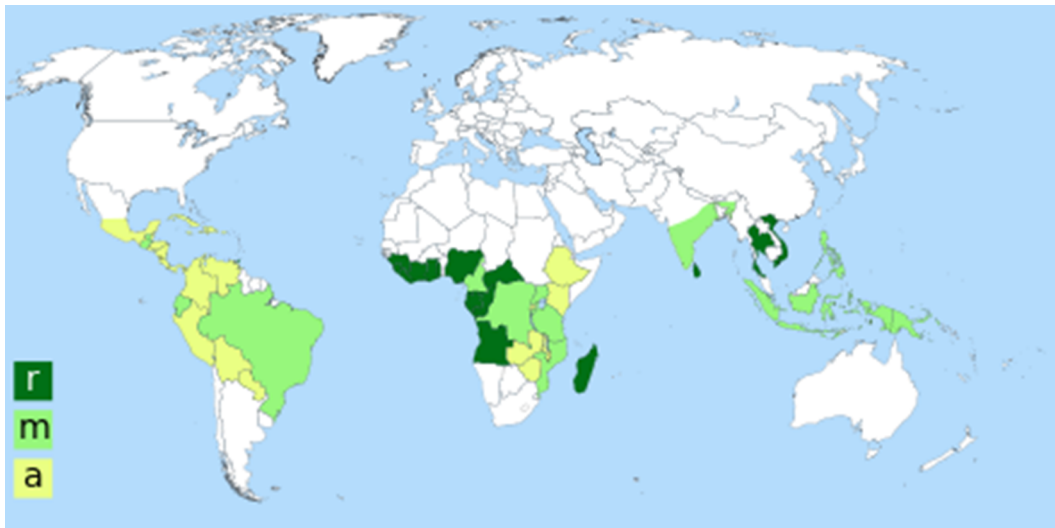
3- Culture et préparation des grains de café

3-1-Plantations

Au Brésil, la production mondiale de café provient, pour environ 70 %, d'exploitations principalement familiales de superficie inférieure à 10 hectares, le plus souvent en dessous de cinqhectares.

Les terres que cultivent ces petits producteurs sont souvent accrochées aux flancs de montagne, parfois jusqu'à 2 000 m d'altitude : ce sont des parcelles morcelées, sur lesquelles le café est associé à des cultures vivrières telles que le maïs, ou la banane plantain. Cette culture traditionnelle est généralement respectueuse de l'environnement, en particulier parce que ce mode de culture nécessite peu de pesticides et d'engrais chimiques. [7]

Figure 3: Répartition géographique des différentes cultures (r : robusta, a : arabica, m : robusta & arabica). [7]



Le temps nécessaire à un jeune caféier que l'on plante pour commencer à produire est de 3 à 4 ans. Ensuite l'arbuste peut vivre pendant de nombreuses décennies.

3-2-Récolte

Lorsque les fruits parviennent à maturité, 6 à 8 mois après la floraison pour l'arabica, 9 à 11 mois pour le robusta, la récolte du café peut commencer. Deux méthodes sont employées :

La *cueillette* ou l'*égrappage*.

La *cueillette* consiste à cueillir manuellement uniquement les cerises mûres à point. C'est la technique la plus coûteuse qui oblige à repasser plusieurs jours de suite sur le même arbuste mais qui procure les meilleures qualités de café.

L'*égrappage* consiste au contraire à racler la branche de toutes ses cerises, le procédé pouvant éventuellement être mécanisé. On récolte par cette technique expéditive un mélange hétérogène de cerises plus ou moins mûres, à l'origine de cafés plus amers (à cause des fruits encore verts) [7]

3-3-Séchage ou lavage

Figure 4 : Grains à différentes étapes du séchage [7]



Le fruit du café est un type de drupe, c'est-à-dire que les fèves sont recouvertes de la chair d'un fruit. Après la récolte, le café doit être rapidement débarrassé de son enveloppe charnue par *séchage* ou par *lavage*.

➤ Séchage

Le séchage se pratique sur des aires de séchage, où les cerises de café de tout âge sont étalées et régulièrement ratisées. En quelques jours, la partie charnue se déshydrate et se désagrège en partie.

➤ Lavage

Ne peut concerner que des fruits bien mûrs (récoltés par cueillette). Le processus consiste, après avoir rompu la peau de la cerise, à faire tremper les fruits dans l'eau assez longtemps pour qu'une fermentation assure la dégradation de la partie charnue. On obtient des *cafés lavés*, décrits comme « propres et brillants », généralement moins amers et de meilleure teneur en bouche. La technique, souvent mécanisée, nécessite de disposer de cuves et d'un approvisionnement en eau suffisant. [7]

➤ Triage des grains par séparation dans des vases d'eau

À l'issue du séchage ou du lavage, le grain de café se trouve encore enfermé dans le *noyau* du fruit (l'endocarpe) : c'est le *café coque* (après séchage) ou le *café parche* (après lavage). Il faut

le trier, afin d'éliminer toute fève pourrie, décolorée ou endommagée. Le triage peut être mécanisé, dans les installations industrielles, à l'aide de caméras à capteur de photo scope.

Le café peut être conservé, protégé par sa coque pendant un certain temps. Certaines récoltes sont même ainsi vieillies pour améliorer la saveur du café.

La dernière opération de préparation, permettant d'obtenir le *café vert*, consiste donc à décortiquer mécaniquement les grains. Elle débarrasse également le grain de sa peau fine argentée (le *tégument*). Les coques sont généralement récupérées et valorisées comme combustible. [7]

3-4- Décaféination

C'est pour profiter du goût du café sans subir l'excitation qu'ont été développés les processus de décaféination. La diminution de la teneur en caféine se fait aux dépens des qualités gustatives. De plus, la décaféination n'est jamais totale. Une étude d'une équipe américaine a testé neuf marques de café décaféiné par chromatographie en phase gazeuse. Toutes, hormis une, contenaient de la caféine en dose très significatives : de 8,6 mg à 13,9 mg de caféine, pour en moyenne 85 mg dans une dose équivalente de café non décaféiné (donc, 10 à 15 % de la caféine du café), soit suffisamment – selon le D^r Mark S. Gold, professeur de psychiatrie à l'université de Floride, pour provoquer une dépendance physique au café chez certains consommateurs de décaféiné.

Plusieurs procédés existent. Leur principe général consiste à tremper les grains dans de l'eau puis à extraire la caféine du liquide ainsi obtenu par ajout de solvant organique ou par adsorption sur du charbon activé, et enfin à refaire tremper les grains dans le liquide appauvri en caféine afin qu'ils réabsorbent les autres composés toujours présents. Le solvant généralement un solvant chloré (benzène, chloroforme, trichloréthylène et dichlorométhane), ou organiques tels que l'acétate d'éthyle, n'est jamais en contact avec les grains, uniquement avec l'eau dans laquelle le grain a trempé. Il est ensuite éliminé par distillation. Il existe aussi une méthode de décaféination utilisant un jet de dioxyde de carbone sous pression, plus récente et réputée moins destructrice pour les arômes. [7]

3-5-Torréfaction

Arrivés à destination, les grains sont torréfiés (fortement chauffés, on parle aussi de brûlage ou de grillage), ce qui développe leur arôme et leur donne leur couleur foncée. Ils sont ensuite moulus.

Avec la torréfaction, les grains doublent de grosseur. Au début de l'application de la chaleur, la couleur des grains verts passe au jaune, puis au brun cannelle. C'est à ce moment que le grain perd son humidité. Lorsque la température à l'intérieur atteint environ 200 °C, les huiles sortent des grains. En général, plus il y a de l'huile, plus le café a de la saveur.

Durant la torréfaction, les grains se fissurent d'une façon semblable à celle du maïs soufflé qui explose sous la chaleur. Il y a deux moments « d'explosion », qui sont utilisés comme indicateurs du niveau de torréfaction atteint.

Les grains deviennent plus foncés et libèrent davantage d'huile jusqu'à ce qu'on mette fin à la torréfaction, en les retirant de la source de chaleur.

Il existe deux méthodes de torréfaction :

- ✓ **La méthode traditionnelle** (ou à l'ancienne) dure un peu moins de 20 minutes avec un rendement maximum de 700kg de café par heure et une perte de poids de 17 à 20%
- ✓ **La méthode rapide** permet de torréfier 1500 kg de café par heure en une dizaine de minutes seulement (grâce à des machines puissantes) avec une perte de poids de 12 à 13%. [7]

3-6-Mouture

Dernière étape de la préparation du café, les grains de café torréfiés doivent être moulus. [7]

4-Composition chimique de grain de café

Les grains de café sont des produits végétaux importants utilisés par l'humain. D'ailleurs, le café est devenu une partie intégrale de notre chaîne alimentaire.

La composition chimique du grain de café varie selon l'espèce considérée ; constitué des polysaccharides qui sont composés de : cellulose, galactomannane et arabinogalactane-protéine. [8]

Au sein d'une même espèce, les variations sont parfois importantes, les chiffres présentés ci-dessous sont les résultats moyens, relevés dans la littérature pour le grain de café vert :

- 60% d'hydrates de carbone
- 18% de cellulose
- 15% d'hémicellulose
- 10% d'amidon
- 7% de sucrose
- 5% de pentosanes
- 2% de lignine
- 2% de pectine
- 13% de protéines
- 13% de matières grasses
- 4% de cires
- 2% de caféine. [9]

Les compositions minérale et chimique du grain de café sont représentées sur les tableaux 1 et 2 respectivement.

Tableau1 : La composition minérale du grain de café [6]

| | % des cires | % du grain |
|--------------------|--------------------|-------------------|
| Potasse | 62 | 3,1 |
| Calcium | 6 | 0,3 |
| Magnésie | 11 | 0,55 |
| Acide phosphorique | 12 | 0,6 |
| Soufre | 5 | 0,25 |

Tableau2 : Composition chimique de grain de café vert et torréfié [5]

| Composants | Café arabica | | café canephora | |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Vert | torréfié | Vert | torréfié |
| Caféines | 0,8-1,4 | 0,9-1,6 | 1,7-4,0 | 1,2-2,6 |
| Trigonelline | 0,6-1,2 | 0,1-1,2 | 0,3-1,0 | 0,1-1,2 |
| Acide aliphatique dont acide quinique | 1,0-3,0 0,4 | 1,0-4,6 0,8 | 1,0-2,0 0,4 | 1,0-4,6 1,0 |
| Acide chlorogénique | 5,5-9,0 | 0,2-3,5 | 7,0-12,0 | 0,2-4,6 |
| Oligosaccharide dont saheccarose | 6,0-8,0 8,0 | 0,0-3,5 0,0 | 5,0-7,0 4,0 | 0,0-3,5 0,0 |
| Polysaccharides | 50,0-55,0 | 24,0-39,0 | 37,0-47,0 | - |
| Protéines | 11,0-14,0 | 13,0-15,0 | 11,0-14,0 | 13,0-15,0 |
| Acides aminés | 2,0 | 0,0 | 2,0 | 0,0 |
| Lipides | 10,0-18,0 | 14,5-20,0 | 8,0-13,0 | 8,3-16,0 |
| Minéraux tel que potassium | 3,0-4,2 | 3,5-4,5 | 3,5-4,5 | 4,6-5,0 |
| Eau | 5-12 | 0-5 | 5-12 | 0-5 |

5- La consommation du café

5-1-La consommation du café au monde

Si l'habitude de boire du café a émergé en Europe au XVIIIe siècle, la tendance s'est répandue dans le monde entier. Bien sûr, chaque pays et même chaque personne a sa pratique et sa recette, mais le café est indéniablement un phénomène planétaire. Les plus gros consommateurs, ils se trouvent principalement en Amérique. Le numéro un est les États-Unis (16% de la consommation mondiale), puis c'est le tour du plus grand pays producteur, le Brésil (11%). Le café est un véritable sujet de culte pour certains Américains. **[10]**

Il est rapportées que le café soluble est largement consommé (45% en Europe de l'Est, 53% à l'Asie Pacific, et 79% en Australie), se tenant dehors dans les pays où le thé est une boisson traditionnelle (café de GEA-Groupe, 2010). Exportation du café soluble est une source de revenu importante au Brésil. [4]

Figure 5:Le marché mondial du café [4]



5-2- Consommation du café en Algérie

Les algériens consomment 126 224 tonnes de café, soit quelque trois milliards de litres de ce breuvage pour un budget global de 22,87 milliards de dinars dépensés par an. Les chiffres de l'Organisation Mondiale du Commerce relève que les algériens sont classés troisièmes consommateurs de café au niveau mondial, et deuxièmes dans le monde arabe, en terme de consommation individuelle. [10]

5-3- Le café et l'économie

Le café est la seconde marchandise commercialisée dans le monde après le pétrole, on estime à 125 millions le nombre de personnes exerçant le métier de caféiculture, la production de cette denrée ne cesse d'augmenter, le Brésil est classé premier producteur avec 35% du commerce mondial en café, suivi le Vietnam (12%) et la Colombie (10%). [5]

6- Mouture du café

La mouture est le résultat de l'action de moudre les grains de café. C'est l'un des facteurs de qualité du café. Un café fraîchement moulu donne un meilleur arôme et la dernière étape de la préparation avant la consommation, les grains de café torréfiés doivent être moulus.

La finesse de la mouture est essentielle à la qualité de la boisson. Plus l'exposition à l'eau brûlante est courte, plus la mouture doit être fine pour libérer rapidement les arômes alors que si le contact avec l'eau est prolongé, la mouture doit rester plus épaisse pour éviter de produire un café trop imprégné, au goût fort et amer. [10]

Le marc de café possède toutes les caractéristiques propices pour qu'il devienne en subissant des traitements spécifiques, un matériau adsorbant utilisable dans divers domaines. [9]
Le café moulu se dégrade et perd assez rapidement ses arômes, car la surface de contact avec l'oxygène de l'air est considérablement augmentée. Certains moulins électriques permettent de choisir le degré de mouture désiré. [10]

6-1-Composition chimique de la mouture de café

Les fibres de la coque de café contiennent une grande quantité de cellulose et de l'hémicellulose qui les rend semblables au bois. [11]

6-2- La caféine

Figure 6 : La molécule de caféine [12]

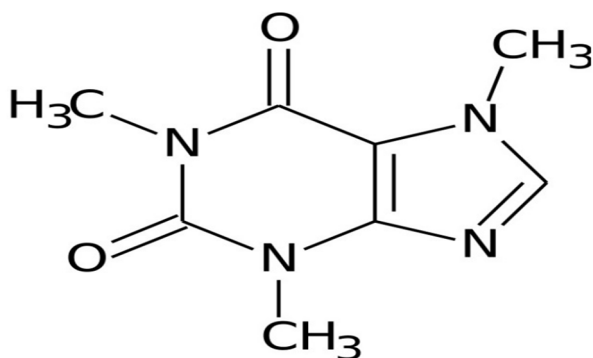


Figure 7 : Caféine anhydre (sèche)[12]



- La caféine, ou 1, 3,7-triméthylxantine, est une molécule contenue dans le café qui contribue à son goût typique. Elle se présente en grande quantité dans le café, en moyenne 100 mg par tasse. Cette donnée varie en fonction du type de café dégusté, ainsi dans du café filtre, on trouve 135 mg de caféine alors que dans le café instantané contient entre 76 mg et 106 mg. On peut aussi la trouver dans le thé : 43 mg, dans les boissons énergisantes : 80 mg et dans le chocolat : 19 mg.
- La caféine a une action de courte durée, entre 4 heures et 6 heures. Elle agit au bout de 10 minutes et elle est absorbée en 45 minutes environ. Ces données peuvent varier en fonction des individus.
- Sa masse molaire est de 194.191g/mol.
- Sa température de fusion est de 238°C, alors que sa température d'ébullition est de 178°C.
- Elle a une densité de 1,23.
- Sa solubilité est variable en fonction du solvant considéré. Dans l'eau, sa solubilité est de 27 g/L ; elle est aussi soluble dans le chloroforme, légèrement dans l'éthanol, et insoluble dans l'éther diéthylique.
- Son suffixe « -ine » est donné aux molécules contenant de l'azote, les alcaloïdes. **[13]**

6-3- Méthodes d'extraction de caféine

L'extraction de la caféine est un procédé industriel courant qui peut être réalisé selon trois voies :

1. Extraction par un solvant organique
2. Extraction par fluide supercritique (du dioxyde de carbone)
3. Extraction à l'eau. **[14]**

La première méthode a été utilisée pendant des années, tend à être remplacée par la deuxième pour des raisons sanitaires (traces résiduelles de solvants), d'impact sur l'environnement, de coût et de saveur en revanche la dernière est la moins efficace et peut dénaturer le goût. **[14]**

1-Extraction par des solvants organiques

C'est le procédé classique qui repose sur la solubilité différentielle (coefficient de partage) de la caféine. La caféine du café est dissoute dans le solvant organique, généralement un solvant

chloré (chloroforme, trichloréthylène ou dichlorométhane) ou le benzène, qui est ensuite éliminé par distillation. Des solvants organiques tels que l'acétate d'éthyle présentent bien moins de risques pour la santé et l'environnement que les solvants aromatiques et chlorés utilisés par le passé. Une autre méthode consiste à utiliser les huiles triglycéridiques obtenues lors de la mouture du café.

2-Extraction au dioxyde de carbone supercritique

Le dioxyde de carbone fluide supercritique est un excellent solvant apolaire pour la caféine et de plus, il est plus propre que les solvants organiques synthétiques. Le processus d'extraction est simple : le CO₂ est forcé à passer au travers des grains de café à des températures supérieures à 31,1 °C et des pressions supérieures à 73 atmosphères. Sous ces conditions le CO₂, qui est dans un état supercritique, a les propriétés d'un gaz, ce qui lui permet de pénétrer profondément dans les grains de café, mais a également celles d'un liquide qui dissout 97-99 % de la caféine. Le CO₂ chargé de caféine passe ensuite au travers d'un jet d'eau sous haute pression pour en retirer la caféine. La caféine peut enfin être isolée par adsorption sur charbon activé par distillation, recristallisation ou osmose inverse.

3-Extraction à l'eau

Les grains de café sont trempés dans l'eau. Cette eau, qui ne contient pas seulement de la caféine mais également beaucoup d'autres composés qui participent au goût du café, est ensuite passée à travers du charbon activé, qui retient la caféine. L'eau peut ensuite être remise avec les grains puis évaporée, ce qui laisse un café décaféiné doté d'un bon arôme.

La caféine retirée est commercialisée comme ingrédient de sodas ou comme base de comprimés de caféine vendus sans ordonnance.

7-Les Avantages et les inconvénients de la consommation du café

7-1-Les avantages

Les études scientifiques ont précisé l'effet positif de café sur la santé humaine, le café à un rôle potentiel dans la prévention de plusieurs maladies chroniques et dégénératives comprenant le cancer, les désordres cardio-vasculaires, l'obésité et le diabète aussi bien que les désordres neurodégénératifs.

La quantité de marc de café produite annuellement est très importante et vient s'ajouter à une grande quantité de déchets et de polluants qu'il faudrait éliminer pour préserver notre environnement, cette denrée qui ne cesse d'augmenter peut être utilisée après sa transformation en charbon actif. [4], [9] et [15]

7-2- Inconvénients

Plusieurs inconvénients sont liés à la consommation abusive du café et parmi eux on y trouve :

- Réduction du volume de la poitrine chez les femmes
- Augmentation des effets d'analgésiques comme l'acétaminophène et l'acide acétylsalicylique, mais aussi en augmentant sensiblement l'absorption (de l'ordre de 40 %), ce qui peut être dangereux dans le cas de l'acétaminophène (toxicité pour le foie)
- Diminution des effets des sédatifs et des calmants comme les benzodiazépines
- Augmentation des effets indésirables, notamment les effets cardiaques, de la théophylline et des bronchodilatateurs.
- Augmentation des effets indésirables associés aux stimulants du système nerveux central comme l'éphédrine. [16] et [8]

8-Application de la mouture du café

Le marc du café est un produit aux multiples usages et il serait vraiment dommage qu'il finisse à la poubelle.

Plusieurs applications sont possibles avec ce produit quasi miracle, on peut citer entre autres:

1-Nettoyage des canalisations.

2- Le marc du café peut être utilisé comme un colorant naturel

3- Comme exfoliant pour le visage.

4- Lavage des mains sales et malodorantes.

- 5- Comme additif dans votre compost ou votre terreau.
- 6- Nettoyage des graisses de cuisson.
- 7- Il absorbe les mauvaises odeurs.
- 8- Le marc du café peut être utilisé comme répulsif anti fourmi autour de votre maison.
- 9- Humide, il peut être utilisé pour polir de fines égratignures sur vos meubles en bois, en frottant en petits cercles délicatement.
- 10- Bon répulsif contre les puces.
- 11- Vous pouvez tremper votre viande dans le marc de café pour l'attendrir.
- 12- Les grains du café, après torréfaction et infusion, sont distillés afin de produire des crèmes ou la liqueur de café.
- 13- En Éthiopie, les chamans le recommandent à titre médicinal : les maux de tête, de ventre ou musculaires. L'écorce humidifiée, elle, est appliquée sur les plaies, et la graine bleue doit être croquée en cas d'insomnie. [11]

9-Propriétés des grains de café

9-1 -Propriétés physiques

Tous les produits alimentaires ont des caractéristiques différentes (poids, volume, taille, forme, couleur, solubilité, taux d'humidité et texture). De l'arbre à la tasse, les différentes caractéristiques physiques du café, sous ses différentes formes, déterminent la manière dont il sera manipulé et la conception du matériel de traitement.

Ainsi:

- la récolte intervient lorsque la cerise est rouge, ce qui indique que le fruit est arrivé à maturité. La couleur indique également le degré de torréfaction des grains;
- la flottaison qui permet de séparer les cerises abîmées en fonction de la densité et d'éliminer les corps étrangers, comme les brindilles et les cailloux;
- une fois secs, ramenés à un taux d'humidité correct et prêts à être stockés, les

grains sont triés par grosseur, par forme et par couleur. [17]

➤ Le café est un produit naturel, et donc variable. Il possède toutefois les propriétés physiques indiquées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3: Densité du café selon sa forme [17]

| Densité en vrac | (kg/m ³) |
|--------------------------------|----------------------|
| Cerises rouges | 800 |
| Grains verts humides | 800 |
| Grains secs / pergamino | 400 |
| Grains à torréfaction claire | 368 |
| Grains à torréfaction soutenue | 288 |
| Café moulu grossièrement | 304 |
| Café moulu fin | 400 |

9-2-Rendements en poids

Café traité par voie humide

250kg de cerises fraîches = 102kg de café parche humide = 54kg café parche sec = 45kg café sec poli

Café traité par voie sèche

250kg cerises fraîches = 91kg cerises sèches = 45kg café sec poli

Durant la torréfaction, le café perd environ 16% de son poids et le volume du grain augmente de 50 à 80%.

9-3-Taux d'humidité

Le taux d'humidité varié en fonction de la nature du grain et de degré de torréfaction voir le tableau 17:

Tableau 4: Différent taux d'humidité [17]

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| Cerises fraîches: | ≈ 50% |
| Grain vert: | 8-13% |
| Café torréfié: | < 7% (en fonction de l'humidité) |
| Café soluble: | < 4% |

CHAPITRE II : Composites à matrice polypropylène et

Marc du café

I-Introduction

Pendant les années récentes, les composites polymères renforcés par des fibres naturelles à base de cellulose telles que le sisal, le chanvre, le jute, le lin, le kénaf, le coco, etc. ont obtenu une attention considérable par les industriels et dans le monde académique, grâce aux propriétés intrinsèques excellentes de ces nouveaux renforts naturels tel que, la légèreté, les propriétés mécaniques spécifiques élevées, le caractère renouvelable, bon marché, écologique, stock disponible important, faible coût de revient, non abrasives pour l'outillage, etc. [18]

En dépit de ses avantages, l'utilisation des charges naturelles dans le renforcement de certaines résines thermoplastiques, présente un inconvénient conséquent qui est l'incompatibilité entre la cellulose de caractère polaire et hydrophile, et le thermoplastique non polaire et hydrophobe en donnant une faible adhésion matrice/renfort.

Plusieurs modifications physiques et chimiques de la surface de fibre ont été utilisées afin de réduire la concentration des groupements hydroxyles (-OH) et leurs remplacements par d'autres groupements non polaires et cela dans le but d'améliorer les propriétés du composite final. [19]

II-Matériaux composites

Durant les récentes années, les composites thermoplastiques à fibres naturelles ont gagné beaucoup d'intérêts par les chercheurs scientifiques en matériaux et les ingénieurs grâce à leurs bas prix et à leur facilité de les recycler. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de forme.

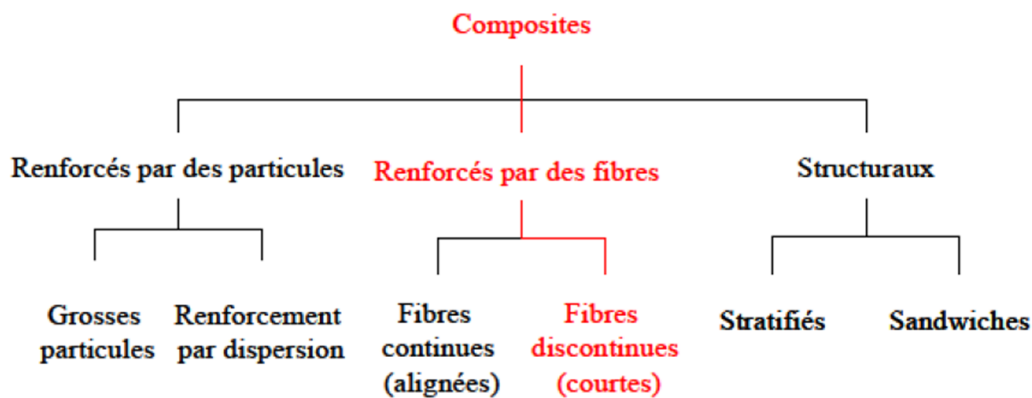
De nombreuses technologies modernes font appel à des matériaux composites dotés de propriétés que ne peuvent pas offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères).

Ces composites trouvent une application dans des domaines tels que l'industrie aéronautique, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion..

Le but de la fabrication d'un matériau composite est de profiter des propriétés reconnues de chaque composant afin d'en constituer un qui sera mieux adapté à certaines applications. Un composite est un matériau qui essaie de combiner les propriétés de ses composants (généralement une matrice polymérique et un renfort) pour permettre d'améliorer certaines caractéristiques comme la résistance à la rupture, ou la rigidité, pour des composites à usages mécaniques. Auparavant, les matériaux composites étaient le plus souvent des matrices thermoplastique ou thermodurcissable renforcées de fibres de carbone, de verre, Toutefois, ces dernières années, les matériaux composites renforcés avec des fibres naturelles attirent l'attention des chercheurs parce qu'ils pourraient être une solution efficace pour résoudre les problèmes d'environnement, de biodégradabilité et d'épuisement du pétrole, tout en développant des composites à moindre prix.

Le domaine des composites est vaste et ceux-ci peuvent être divisés en trois types. : Les composites renforcés par des particules, les composites renforcés par des fibres et les composites structuraux. [1]

Figure 8 : Classification des différents types de composites [1]



II-1-Propriétés des matériaux composites

Les propriétés mécaniques des composites à fibres végétales peuvent être améliorées par l'amélioration de la compatibilité entre la fibre et la matrice. Pour cela, on doit recourir à des traitements thermiques, chimiques ou physiques des fibres végétales avant la fabrication des composites. La résistance aux effets environnementaux de ces composites est aussi améliorée par ces prétraitements des fibres. En conséquence, la modification de la fibre ou/et la matrice polymère est un domaine de recherche très important en vue de l'obtention des propriétés optimales pour celles-ci.

D'abord, ces fibres sont sensibles à la température. La température de dégradation de la cellulose se situe aux alentours des 300°C. Elle n'est pas beaucoup plus élevée que la température de traitement du polypropylène (190°C - 250°C). En plus, les fibres végétales ont une mauvaise résistance à l'absorption en humidité. Par ailleurs, le problème d'une mauvaise adhésion à l'interface entre la matrice et les fibres rendent moins attractives l'utilisation des composites à fibres végétales. [19]

Le recours à des composites à fibres naturelles travaillant sous les différentes conditions a augmenté pendant ces dernières années. La température et l'humidité peuvent causer le gonflement et l'instabilité dimensionnelle et la perte des propriétés mécaniques des composites, surtout pour les composites à fibres naturelles qui sont très sensibles à l'absorption en humidité. Les propriétés mécaniques des composites à fibres naturelles

dépendent de nombreux paramètres tels que les propriétés de chaque composant (fibres et matrice), la teneur en volume des fibres, le ratio de la longueur et du diamètre de fibre (L/D), l'adhésion de la matrice - fibres, le transfert de contraintes à l'interface, l'orientation des fibres et les procédures de fabrication de ces composites. La plupart des études sur les composites à fibres naturelles se rapportent aux propriétés mécaniques dépendantes de la teneur de fibres, de l'effet des traitements divers des fibres, et de l'utilisation des agents de couplage. [19]

Le ratio L/D de fibres est très important pour déterminer les propriétés à la rupture du composite. Dans les composites renforcés par les fibres courtes, il existe une longueur critique de fibre qui impose sa condition de charge entièrement dans la matrice. Une longueur de fibre plus courte que cette longueur critique conduit à la défaillance à cause du détachement à l'interface en charge basse. D'autre part, si la longueur de fibre est plus grande que la longueur critique, la fibre subit la contrainte appliquée, et la résistance du composite est plus élevée.

En dehors des propriétés mécaniques, les composites à fibres naturelles doivent répondre aux différentes exigences selon les applications pratiques. Si les composites sont exposés à l'humidité, la cellulose hydrophilique va absorber l'eau, entraînant alors des changements dimensionnels et la perte de la résistance. Dans les composites renforcés par les fibres de verre, l'eau pénètre dans l'interface entre les fibres et la matrice et attaque les liens adhésifs, alors que dans les composites à fibres naturelles l'eau pénètre principalement dans la structure interne des fibres. Le degré d'absorption de l'eau peut être considérablement réduit par la modification de la surface de fibre basée sur des méthodes physiques, chimiques. [19]

La matrice joue un rôle très important dans la performance des composites polymères. Les deux types de polymères, thermodurcissables et thermoplastiques, sont également attractifs comme matrices pour les composites.

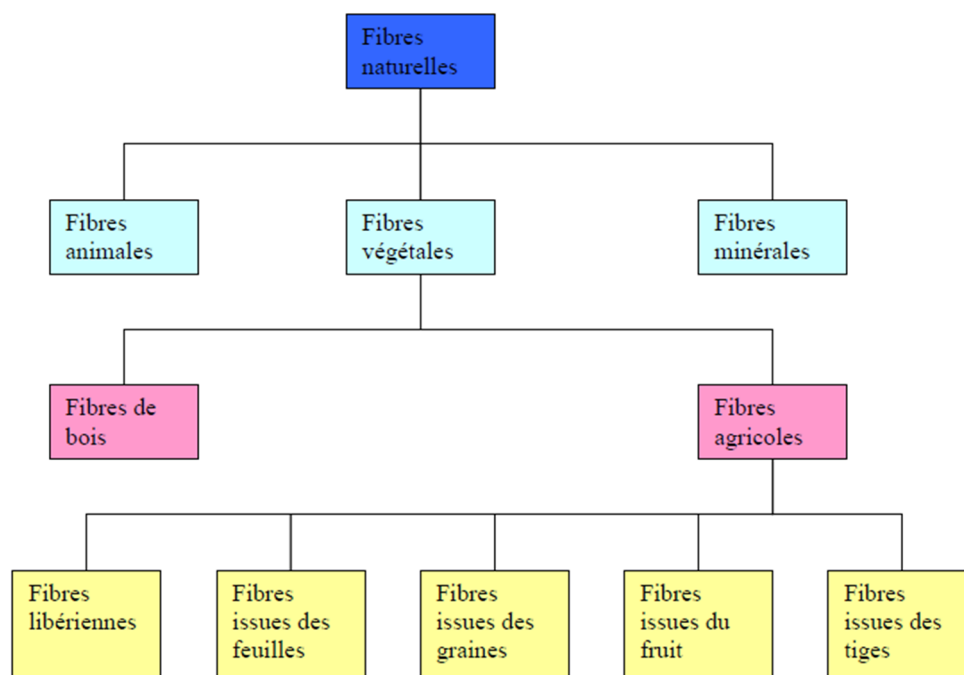
À cause de la basse stabilité thermique des fibres végétales qui est limitée à 230°C, le nombre de thermoplastiques utilisés comme matrice pour les composites à fibres végétales est limité. Ce sont les thermoplastiques dont la température du procédé de fabrication ne dépasse pas à 230°C, tels que polyéthylènes (LDPE et HDPE), polypropylènes (PP), polystyrènes et PVC. [19]

Les thermoplastiques présentent plusieurs avantages par rapport à ceux des polymères thermodurcissables. Un des avantages des composites thermoplastiques est le bas prix du procédé de fabrication.

III- Présentation des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement des polymères ou comme charges. [1]

Figure 9 : Classification des fibres naturelles [1]



III-1-Constituants chimiques de la fibre végétale

Les conditions, l'âge et le procédé de plantation influencent non seulement la structure mais aussi la composition chimique des fibres végétales. Comme dans le cas de tous les produits naturels, les propriétés mécaniques et physiques des fibres naturelles varient considérablement. Ces propriétés sont déterminées par la composition chimique et structurale qui dépend de l'origine d'extraction (à partir des feuilles, des graines ou des tiges...), de l'environnement local où les plantes grandissent, de l'âge des plantes et du climat. À l'exception du coton, les constitués exclusivement de la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, la pectine, les cires et les substances solubles dans l'eau. En général, la cellulose est le composant principal des fibres végétales. [18]

La composition chimique moyenne de différentes fibres lignocellulosiques est donnée dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5 : Composition chimique moyenne de différente fibre [19]

| composition | Cellulose % | Lignine % | Hémicellulose % | Pectine % | cires % | Teneur d'humidité % |
|--------------|-------------|-----------|-----------------|-----------|---------|---------------------|
| Marc du café | 18 | 2 | 15 | 4 | 2 | 8-13 |
| Jute | 61.0 | 20.4 | 13 | 0.2 | 0.5 | 12.5 |
| Chanvre | 74.4 | 17.9 | 3.7 | 0.9 | 0.8 | 10.8 |
| Sisal | 78.0 | 10.0 | 8.0 | <1 | 2.0 | 11.0 |
| Ramie | 68.6 | 13.1 | 0.6 | 1.9 | 0.3 | 8.0 |
| Coco | 4 | <1 | 45 | 4 | - | 8.0 |

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles dépendent de leur type de cellulose car chaque type a sa propre géométrie cellulaire et les conditions géométriques déterminent les propriétés mécaniques. [19]

Les avantages et les inconvénients des fibres végétales en tant que renfort de matériaux polymères sont présentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Les avantages et les inconvénients d'utilisation des fibres naturelles [1]

| Avantages | Inconvénients |
|--|--|
| Faible gout. | Absorption d'eau , pour des applications industrielles, nécessite de gestion d'un stock. |
| Biodégradabilité. | Fibres anisotropes ,Faible stabilité dimensionnelle. |
| Neutre pour l'émission de CO ₂ . | Renfort discontinu. |
| Pas de residue après incinération. | Faible tenue thermique (200 à 230 °C max). |
| Ressource renouvelable. | Variation de qualité en fonction de lieu de croissance, des conditions météorologiques. |
| Propriétés mécaniques spécifiques et importantes (résistance et rigidité). | |
| Non abrasif pour les outillages. | |
| Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres. | |

3- Le polypropylène

Le polypropylène est un polymère de grand tonnage de part sa production mondiale annuelle qui dépasse 10 millions de tonnes et ses diverses applications. [1]

Parmi les thermoplastiques de consommation courante, le polypropylène (PP) possède des propriétés remarquables comme une faible densité, une bonne résistance à la flexion, à la rayure et à l'abrasion et la possibilité d'être stérilisé. Cela permet au polypropylène d'être utilisé dans différents domaines, comme les emballages alimentaires, des pièces en plastique et des contenants réutilisables de différentes sortes, des pantalons et chemises thermiques de l'armée, du matériel de laboratoire, des composants automobiles, etc. . [1]

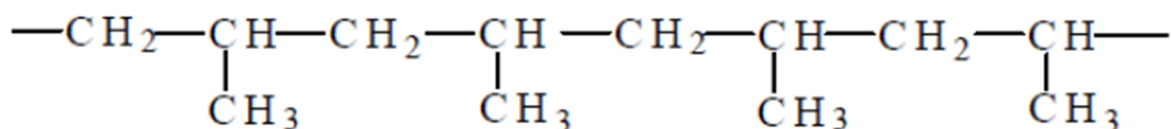
Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il est utilisé à la fois en tant que matériau massique et en tant que fibre. Sous sa forme massique, il sert à fabriquer, par exemple, des boîtes pour aliments qui résistent au lave-vaisselle (du fait de sa température de fusion supérieure à celle du polyéthylène (160°C au lieu de 140°C), il résiste mieux aux

températures du lave-vaisselle), les capsules de bouteilles de boissons, les tiges des stylos, les boîtes à bijoux, les boîtes de la bière, les flacons de médicaments, les films d'emballage, les tuyaux... Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il est hydrophobe. Il est aussi utilisé dans de nombreux secteurs tels que les matelas, les chaussures, les masques, les vêtements chirurgicaux et de laboratoire. [20]

Avec tous les avantages décrits ci-dessus (auxquels on peut encore ajouter une haute stabilité thermique, une résistance aux substances chimiques, un prix peu élevé et la possibilité d'être recyclé) le polypropylène est un bon candidat comme matrice pour la production de composites thermoplastiques renforcés fibre naturelle. Toutefois, le principal inconvénient de l'utilisation des fibres naturelles pour renforcer le PP est leur caractère hydrophile qui abaisse la compatibilité avec le PP hydrophobe. Cette incompatibilité entre les fibres naturelles et la matrice peut être améliorée par des modifications chimiques des fibres ou l'ajout de comptabilisant.

Selon la structure, il y a trois sortes de polypropylène : isotactique, syndiotactique et atactique. Le polypropylène le plus courant est isotactique (Figure 10); ceci signifie que les groupes méthyles sont tous du même côté de la chaîne. Mais on utilise parfois du polypropylène atactique (les groupes méthyles sont placés alors au hasard de part et d'autre de la chaîne). Le polypropylène peut être formé de copolymères séquencés, qui contiennent des séquences polypropylène isotactique et des séquences polypropylène atactique dans la même chaîne de polymère, conduisant à un polymère caoutchouteux.

Figure 10: Structure chimique du polypropylène isotactique [21]



(Dans le PP syndiotactique, les groupements CH₃ sont situés alternativement de part et d'autre de la chaîne, tandis que pour le PP atactique la répartition se fait de façon aléatoire).

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse de -10°C . La plupart des polypropylènes commerciaux ont un taux de cristallinité compris entre 40 et 60% et une densité variant de $0,85\text{ g/cm}^3$ à $0,95\text{ g/cm}^3$ en fonction de leur cristallinité [20].

Tableau 7 : Les propriétés mécaniques du polypropylène isostatique.

| Propriétés | Unité | Condition | Valeur |
|---|-------|--------------|--------|
| Contrainte au seuil d'écoulement (traction) | MPa | ASTM D638 | 34,5 |
| E' (déterminé par DMA) | MPa | 293 K, 30 Hz | 1400 |

IV-Modification chimique de la surface des fibres naturelles

Les fibres lignocellulosiques sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface.

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques, telles que l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma, les UV, plasma... modifient les propriétés structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères. Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyle, d'isocyanate, de triazine ou d'imidazolidinone, etc...

La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice.

En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice.

Lorsque deux matériaux sont incompatibles, il est également possible d'introduire un troisième matériau ayant des propriétés intermédiaires entre celles des deux autres afin d'améliorer cette compatibilité.

Les méthodes les plus fréquemment utilisées dans la littérature sont : le traitement à la soude en premier lieu souvent suivi par une silanisation ou une acétylation ou encore l'addition d'un comptabilisant. [1]

IV-1- Traitement à la soude

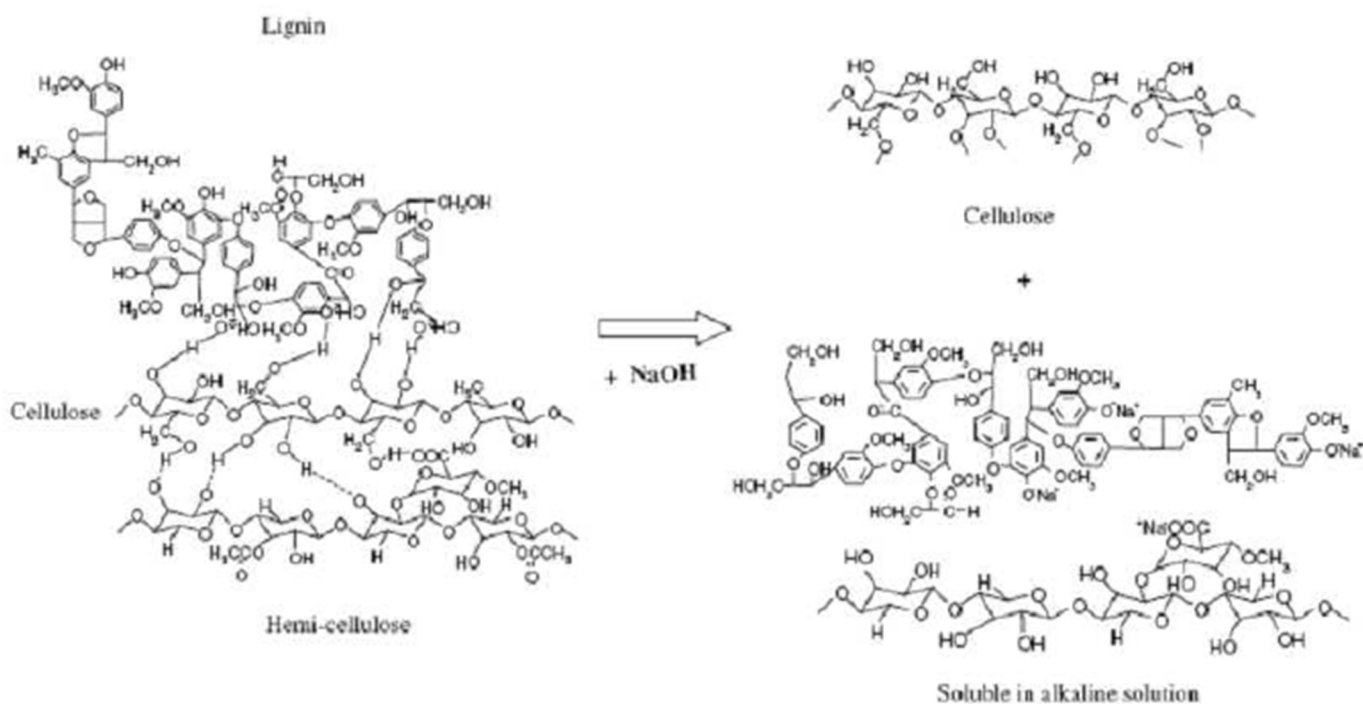
Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants: hémicellulose et lignine. La définition standard du mercerisage est la suivante : procédé qui consiste à soumettre une fibre végétale à une interaction avec une solution aqueuse concentrée d'une base forte, dans le but de provoquer un gonflement important résultant en des changements dans la structure fine, la dimension, la morphologie et les propriétés mécaniques . [1]

Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible. [1]

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes -OH sont présents sur la surface des fibres et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique.

L'effet de la soude sur la fibre de cellulose est une réaction de gonflement, au cours de laquelle la structure cristalline naturelle de la cellulose relaxe. La cellulose native (telle qu'elle existe dans la nature) possède un réseau cristallin monoclinique de cellulose-I, qui peut être transformé en différentes formes polymorphes par des traitements chimiques ou thermiques. [1]

Figure 11 : Réaction de traitement à la soude [1]



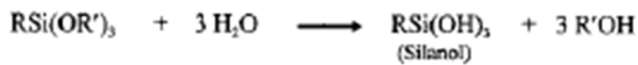
IV-2- Traitement par les silanes

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par $R'-Si(OR)_3$, est l'un des meilleurs agents de couplage, utilisés dans les composites polymère- fibres naturelles sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. L'absorption de silane est très dépendante d'un certain nombre de facteurs, comme le temps d'hydrolyse, la fonctionnalité, la température et le pH. Les alcoxydes de

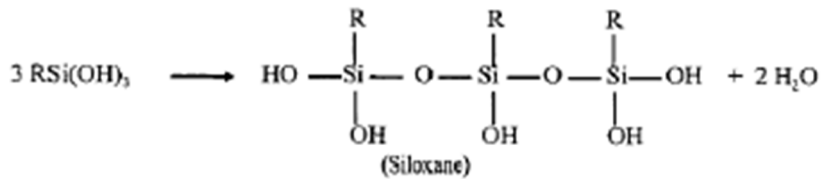
silicium sont capables de former des liaisons avec les groupes hydroxyles. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre. [1]

Figure 12 : Réaction de traitement des fibres naturelles par les silanes [1]

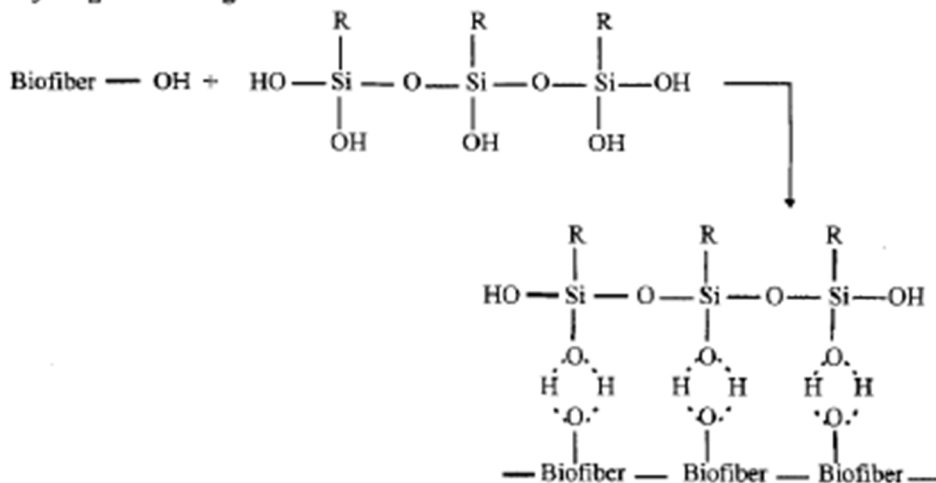
Hydrolysis



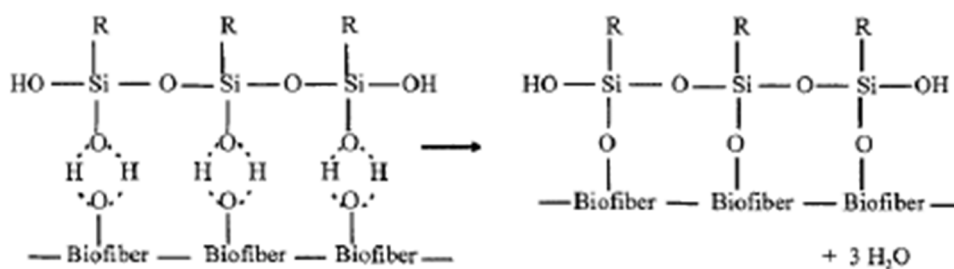
Condensation



Hydrogen Bonding



Surface Grafting

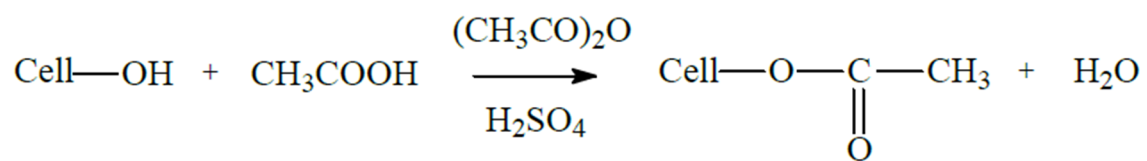


IV-3- Acétylation :

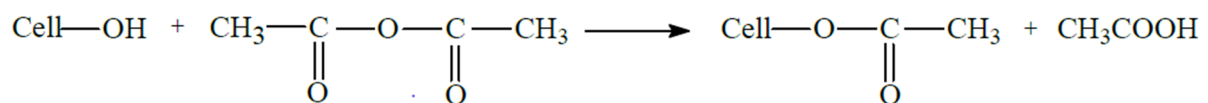
L'acétylation est une méthode plutôt attrayante pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. Elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau et a été étudiée plus que toute autre réaction chimique des matériaux lignocellulosiques. Le

principe de la méthode est de faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyls (CH₃CO-), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. L'acétylation du groupe -OH est représentée ci-dessous [1]

Acétylation avec un catalyseur acide:



Acétylation sans catalyseur acide:



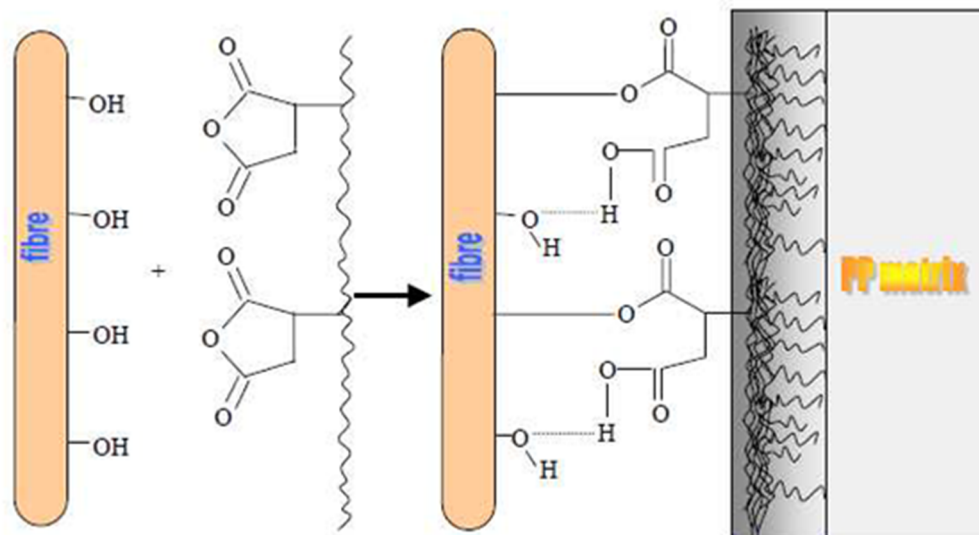
Parce que l'acide acétique ne réagit pas suffisamment avec la cellulose, il est préférable d'utiliser l'anhydride acétique. Toutefois, l'anhydride acétique n'est pas un très bon agent de gonflement de la cellulose, alors pour accélérer la réaction, la cellulose est d'abord trempée dans l'acide acétique et ensuite traitée avec l'anhydride acétique pendant 1 à 3 h. Dans les composites renforcés par les fibres naturelles, l'acétylation des groupes hydroxyles gonfle la paroi des cellules végétales réduisant considérablement la nature hygroscopique des fibres de cellulose. Cela entraîne une stabilité dimensionnelle des composites, car aucune absorption d'eau ne peut conduire à un gonflement ou un retrait du matériau composite. [1]

IV-4-Addition d'un compatibilisant

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les agents de couplage les plus utilisés pour les composites renforcé avec les fibres de bois. L'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique ont deux groupements fonctionnels (ex : les groupes carboxylate $-COO-$), qui peuvent être liés aux fibres de bois par estérification et liaison hydrogène.

L'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone ($C=C$) et deux groupements carboxylates ($-COO-$). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface. [1]

Figure 13 : Modification chimique de la cellulose pour comptabilisation avec la matrice PP [1]



V- Domaines d'application des composites

Les matériaux composites sont très utilisés dans des applications diverses et dans différents secteurs, on peut citer entre autre : le domaine aérospatial et naval, le bâtiment et les travaux publics, sport et loisirs et surtout dans l'industrie automobile qui représente la principale application.

Actuellement les matériaux composites à fibres naturelles sont en train de pénétrer dans le secteur de l'industrie automobile pour la fabrication des composantes non structurales de véhicules telles que les tablettes arrière, les garnitures de portières ou les habillages de coffre, les dossiers de siège. Ils sont également utilisés dans la construction de bâtiments, dans l'emballage et dans les meubles. [22]

Chapitre III : Rappels bibliographiques

De nombreuses études ont été réalisées sur des composites polypropylènes avec plusieurs sortes de fibres naturelles : fibre de bambou, fibre de luffa, fibre de jute, fibre de lin, fibre de bois, fibre de sisal, En revanche, celles concernant les composites polypropylène/fibre du café sont très rares.

Nous avons choisi de cibler en priorités les travaux effectuée sur PP/fibre du café ; on élargissant au composites PP/ fibre naturelle pour comparaison.

A.K.Bledzki : a étudié les propriétés mécaniques des composites PP/fibre de lin modifiée chimiquement par acétylation, les résultats de cette étude ont montré que la résistance à la traction des composites PP/fibre de lin augmente avec le degré d'acétylation et au-delà de 18% d'acétylation, cette résistance diminue. [23]

D.Mohamed : a étudié des composites polypropylène/fibres de kraft (10 à 60% en poids de fibres) contenant du polypropylène modifié par l'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage (1 à 4% en poids). Le résultat optimal est obtenu avec 50% en poids de fibres et 3% en poids de MAPP. La contrainte augmente avec la teneur en fibres jusqu'à 50% en poids de fibres, mais une diminution est observée pour 60% en poids de fibres, qui pourrait être due à l'augmentation de la viscosité, résultant en une mauvaise répartition des fibres. Le module d'Young augmente avec la teneur en MAPP jusqu'à 4% en poids, bien que la différence de module entre 3 et 4% en poids de MAPP soit minime. Il en est de même pour la contrainte. Par conséquent, 3% en poids semble être la quantité optimale. L'augmentation de la contrainte et du module élastique des échantillons contenant du MAPP semble être due à une meilleure adhésion interfaciale. [24]

A. Kamaker et al. Ont rapporté des résultats similaires à ceux de **D.Mohamed et al.** L'utilisation de 3% en poids de MAPP (6% en poids d'anhydride maléique) comme agent de couplage dans des composites jute/PP augmente les propriétés mécaniques. La résistance à la traction est doublée, passant de 29,82 à 59,13 MPa et la résistance à la flexion augmente de 49,97 MPa à 87,66 MPa pour une teneur de 50% en poids de fibres. [25]

Des résultats similaires sont observés par **Khalid et al.** [25] sur des composites PP/ fibres extraites du fruit du palmier à huile et par **Loan et al.** [26] sur des composites PP/fibres de jute.

Abdelkader Bendahou a étudié des composites polypropylène /fibres de palmier dattier (30% à 40% en poids de fibre) contenant de polypropylène modifié par l'anhydride maléique (MAPP) comme agent de couplage contenant moins de 2% en AM.

Les composites non modifiés présentent une faible adhésion des fibres avec la matrice PP en revanche les composites modifiées avec les agents de couplages enregistrent une amélioration de l'adhésion entre le PP et la fibre de palmier dattier, et montre une évolution positive du module de Young, de la contrainte maximale et de l'énergie absorbée par unité de volume à la limite d'élasticité, mais avec l'ajout des fibres non modifiées tendent à la diminution des propriétés précédentes. [27]

J.A. Mendez a étudié un composite PP/ bois, il a constaté également une augmentation du module avec la teneur en fibre ainsi qu'une diminution de la déformation à la rupture mais dans leur cas la contrainte à la rupture augmente aussi avec le taux de fibres. Ils attribuent ce résultat peu courant à un ancrage mécanique entre la fibre et la matrice et à un phénomène de diffusion du polymère dans la fibre. [28]

M. Khalid a utilisé la cellulose et les fibres obtenues à partir du fruit de palmier à huile par la méthode standard d'ASTM D1104. La cellulose et les fibres étaient mélangés avec des différents rapports jusqu'à 50 % avec du polypropylène (PP) avec un mélangeur de type Brabender.

L'étude sur les effets de la cellulose et des fibres sur les propriétés mécaniques de PP. Les propriétés morphologiques des composites PP-cellulose à montré que Le composite de PP-cellulose a donné de meilleurs propriétés en comparaison du composé de PP et fibre dattier . [29]

M. Thew a étudié les composites PP/bambou-verre, il a démontré que l'accroissement de la longueur des fibres de bambou provoque une légère diminution de la contrainte à la rupture en traction mais une augmentation du module d'Young. La fibre de bambou avec la matrice PP leur propriété mécanique diminue lorsque le diamètre des faisceaux de fibres augmente. La forme de la section de ces derniers devient de plus en plus complexe lorsque le diamètre augmente conduisant à un contact imparfait entre la matrice et la fibre. [30]

N. Stark et al. Lors d'une étude sur les effets de la taille des particules de farine de bois dans le polypropylène. Ils ont observé une meilleure résistance à la propagation de fissures pour les plus grandes particules. Concernant la résistance à la traction, le module d'élasticité et l'allongement, tout écart à l'intervalle de taille 0,05-0,6 mm conduit à une diminution de performance [31].

A. Betiana a étudié la réponse mécanique et dynamique, le comportement à court terme de fluage-rétablissement des composites faits à partir des tissus bidirectionnels de jute et du polypropylène. Afin d'améliorer la compatibilité des fibres polaires et de la matrice non polaire, deux solutions de rechange ont été comparées : l'addition des agents d'accouplement et la modification chimique des fibres. Par ailleurs, l'étude a montré une séparation claire entre les fibres et la matrice quand la lignine a été employée en tant qu'agent comptabilisant et quand les fibres chimiquement modifiées ont été employées pour préparer le composite. Une concordance très bonne entre les données expérimentales et les courbes théoriques ont été obtenues dans la région de fluage, bien que de petites anomalies aient été trouvées dans la - cloison de rétablissement. [32]

R. Karnani a traité des fibres de kénaf avec 2% de (3-(2 aminoéthyl) aminopropyl) triméthoxysilane et 5% de PPgAM. Les fibres ont été incorporées dans une matrice polypropylène. Une amélioration de la résistance à la rupture en traction et diminution de l'allongement au seuil d'écoulement ont été observées. [33]

Valdez- Gonzalez a couplé deux traitements chimiques sur des fibres de Henequen. Ils ont d'abord traité les fibres dans la soude à 2% puis une salinisation avec vinyltri (2-méthoxy-éthoxy) silane. La résistance à la rupture des composites a été améliorée de 15%. [34]

B.F. Abu-Sharkh, H. Hamid ont utilisé des palmettes de date pour préparer des composites avec du polypropylène (PP) stabilisés avec des anti UV. Ils ont étudié la stabilité des composites en conditions atmosphériques normales de l'Arabie Saoudite et en conditions atmosphériques accélérées. Les composites se sont avérés beaucoup plus stables que PP dans les conditions atmosphériques normales de l'Arabie Saoudite et dans le vieillissement accéléré. Les stabilisant de types Irgastab et Tinuvin s'avèrent être efficaces pour des composites de fibre de PP/cellulose.

En plus de la stabilité augmentée donnée par la présence des fibres dans les composés, l'adhérence augmentée résultant de l'oxydation de la matrice de polymère peut être la source de conservation de force mécanique. [35]

Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao, Edith Mäder ont étudié l'effet de l'agent de couplage (MAHgPP) sur les propriétés des composites de fibre de jute /polypropylène (PP). L'addition de 2 % massique de MAHgPP aux matrices de polypropylène peut de manière significative améliorer la force d'adhérence avec des fibres de jute et alternativement les propriétés mécaniques des composites. L'augmentation de résistance à la traction et des états de vieillissement liés à l'humidité du composite peut être attribuée à la matrice-polymère améliorée et à la force d'adhérence. [26]

Ajay Karmarkar a utilisé dans cette étude, un compatibilisant original (m-TMI-g PP) avec le groupe fonctionnel de l'isocyanate synthétisé en greffant le m-isopropenyl-a, l'un-diméthylbenzylrique-isocyanate (m-TMI) sur le polypropylène isotactique (PP) dans une boudineuse à double vis. L'addition du compatibilisant a renforcé les composites qui se traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques. [36]

M. Zampaloni et al ont effectué une étude sur la fabrication des feuilles de tissu- de polypropylène renforcé de kénaf qui pourraient être thermoformées pour une large variété d'applications avec les propriétés qui sont comparables aux composites synthétiques existants. La recherche faite dans cette étude a prouvé la capacité de fabriquer avec succès des composites de fibre normale de kénaf-polypropylène sous forme de feuille. [37]

Samson Ayele Bekalo a étudié le composite polyépoxyde avec la fibre du marc du café avec de bois (CH&W), il a montré que la résistance de la flexion est légèrement diminué, et le module d'élasticité et l'allongement à la rupture sont influencé selon la taille et la géométrie des particules. [38]

S .Pushpa, Murthy ont indiqué que les déchets provenant de l'industrie du café est une excellente source pour la production d'éthanol .ils ont évalué la praticabilité de la production d'éthanol par la fermentation des cosses du café. [39]

A.L.Leon a préparé les composites PP /Fibres de jute et de sisal. L'étude a montré qu'au-delà de 40% de fibre de jute et de 70% pour la fibre de sisal, les propriétés mécaniques des composites diminuent. [40]

F. Vilaseca a travaillé sur des composites du polypropylène (PP)/ fibres de Kraft réutilisées venant de vieux sacs. Le (MAH-PP) a été employé comme agent de couplage pour améliorer la compatibilité et l'adhérence fibre-matrices. Les résultats ont montré que l'addition du polypropylène a favorisé l'incorporation des taux relativement élevés de ce renfort normal et a favorisé le transfert d'effort à l'intérieur du composite. Ainsi, une augmentation jusqu'à 50 % de fibres réutilisées de Kraft a augmenté deux fois la résistance à la traction finale. [41]

Raj et ses collaborateurs ont étudié l'influence du traitement de la surface du renfort fibreux par l'acide stéarique, l'huile minérale et par l'agent de couplage (PP-g-MA) sur les propriétés des composites polypropylène/fibres lignocellulosiques.

Ils ont utilisé des taux de fibres de 10, 20 et 30% et ils ont varié la concentration des agents de modification de 0.5, 1 et 1.5%. la résistance à la rupture et le module d'Young des composites ont augmenté avec le taux de fibres, lorsque l'acide stéarique et l'huile minérale sont utilisés à une concentration de 1% durant la transformation. l'acide stéarique a donné une meilleure amélioration de la dispersion des fibres dans les composites comparées à l'huile minérale et au PP-g-MA. [42]

H.Dvir et al se sont intéressés dans leur étude à la comparaison de l'effet de traitements des fibres de verre avec différents silanes sur les propriétés des composites à base de PP.

La modification chimique augmente l'adhésion entre le PP et la fibre de verre traitée en comparant à celle non traitée. l'amélioration de celle-ci est plus importante dans le cas de la modification avec alkyl Silane [vinyltriméthoxysilane (VS), (triméthoxy (propyl) silane(TPS)] qu'avec Hydrophilique silane [(3-aminopropyl) triméthoxysilane (APS), (3-glycidioxypropyl) triméthoxysilane(GPS)]. En se basant sur ces résultats, on observe que la force d'interaction entre le PP et les groupes alkyles est meilleure que celle de PP et les groupes polaires.

Par contre la tendance est inversée dans le cas de PP-g-MA, l'adhésion est faible dans le cas des alkyles silane (VS, TPS) en comparaison avec les valeurs de celle-ci dans le cas de PP. Ils ont remarqué une large adhésion dans le cas de la fibre traitée avec APS, GPS, Cela peut être

expliqué par la formation de liaison hydrogène entre les groupements de ces composés et l'anhydride maléique greffé au PP. [43]

Chapitre IV : Matériaux et Méthodes utilisées

I-1-Matériaux

Le Polypropylène utilisé dans cette étude est fourni par SABIC Technologies Plasturgie, référencé sous le nom commercial PP500P (polypropylène homopolymère de haute performance d'impact) avec un indice de fluidité à chaud MFI= 2,16 g/10min

Les différentes caractéristiques de ce polymère sont représentées sur le tableau 8 :

Tableau 8 : Les différentes propriétés du PP500P

| Propriétés | Unité | Valeurs | Méthodes |
|-----------------------|----------|---------|-------------|
| IF (2,16 Kg et 230°C) | g/10 min | 2,6 | ASTM D-1238 |
| Dureté | Shore D | 102 R | ASTM D-785 |
| Couleur | | Blanche | |

Le polypropylène se distingue par sa :

- ✓ Transparent
- ✓ Facilité d'orientation
- ✓ Processabilité conformée
- ✓ Stabilité du processus

I-2- Charge utilisée et son prétraitement

Le marc du café est la charge utilisée dans la préparation des composites ; elle a été récupérée directement de la cafétéria à proximité de l'université. Cette matière étant un déchet qu'est jeté généralement dans la nature ou incinéré causant des dégâts pour l'environnement.

Pour les besoins d'avoir le marc du café propre avec une granulométrie homogène et fine (inférieure à 100µm) ; ce dernier a subi les prétraitements suivants :

1- Lavage

Plusieurs lavages avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés du marc de café suivis de plusieurs lavages avec de l'eau froide.

2- Séchage

Le marc de café est séché à l'air libre pendant une semaine puis dans une étuve durant 48h à 80°C.

3-Broyage

Le broyage a été effectué à l'aide d'un mortier en porcelaine pour réduire la taille des grains.

4-Tamisage

La farine lavée, séchée et broyée ainsi obtenue est passée à travers un tamis de diamètre de 100 micromètres pour obtenir une farine avec un diamètre $< 100 \mu\text{m}$ puis conditionnée dans un sachet propre mis dans un dessiccateur pour éviter l'absorption d'humidité et toute contamination de l'air.

II. Préparation des composites

Dans cette présente étude plusieurs formulations à base de polypropylène ont été préparés avec des taux de marc de café variant de 0 à 50 %. La composition massique des différentes formulations est représentée dans le tableau ci- dessous.

Tableau 9 : Composition des différentes formulations

| Formulations | PP (g) | Marc du café (g) |
|----------------|--------|------------------|
| F ₀ | 10 | 0 |
| F ₁ | 9 | 1 |
| F ₂ | 8 | 2 |
| F ₃ | 7 | 3 |
| F ₄ | 6 | 4 |
| F ₅ | 5 | 5 |

III- Préparation des éprouvettes

La préparation des matériaux composites est une étape importante. Le procédé et les paramètres de mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du matériau. La technique utilisée dans ce travail est l'extrusion à l'aide d'une extrudeuse double vis suivie par le procédé de moulage par injection.

L'extrusion est le procédé le plus couramment utilisé industriellement pour la mise en œuvre des thermoplastiques, et même des thermodurcissables, en tout type d'objets finis. [1]

III-1-Moulage par extrusion

III-1-1-L'extrusion

L'extrusion est l'une des techniques de transformation des matières thermoplastiques. Elle est utilisée pour la fabrication de granulés, de compounds et de produits semi-finis (plaques, feuilles, films, tubes, . . .). Le principe de fonctionnement de l'extrudeuse (voir la figure 14) est le suivant : la matière brute sous forme de granulés ou de poudre est entraînée par les filets d'une vis sans fin qui tourne dans un fourreau équipé d'un dispositif de régulation de la température. La matière passe de l'état solide à l'état fondu par plastification puis traverse la filière en tête d'extrudeuse. [1]

La machine d'extrusion utilisée, de type, Micro compounder DSM Xplore d'une capacité d'injection de 12 cm³. Cette machine est verticale, électrique et à vis de plastification.

La machine est équipée de deux vis de 135mm de longueur. Les principaux phénomènes qui ont lieu lors de la rotation de la vis de plastification sont : le transport, le ramollissement ou la fusion, et le pompage de la matière.

Elle présente trois zones : alimentation, plastification et pompage.

Figure 14: Image de la machine d'extrusion



III-1-2-Injection et moulage

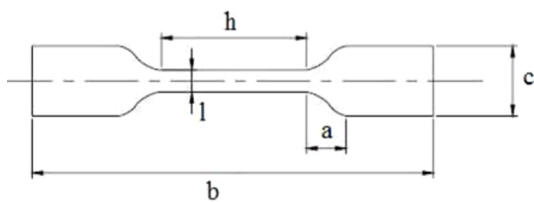
L'injection plastique est un procédé de mise en œuvre des thermoplastiques. Elle consiste à injecter la matière dans un moule pour la mettre en forme, cette dernière est ensuite compactée, maintenue sous pression de 5 bars puis refroidie et la pièce est éjectée manuellement. Le moule utilisé dans cette machine est à empreinte sous forme d'haltère.

Figure 15: Image de la machine d'injection



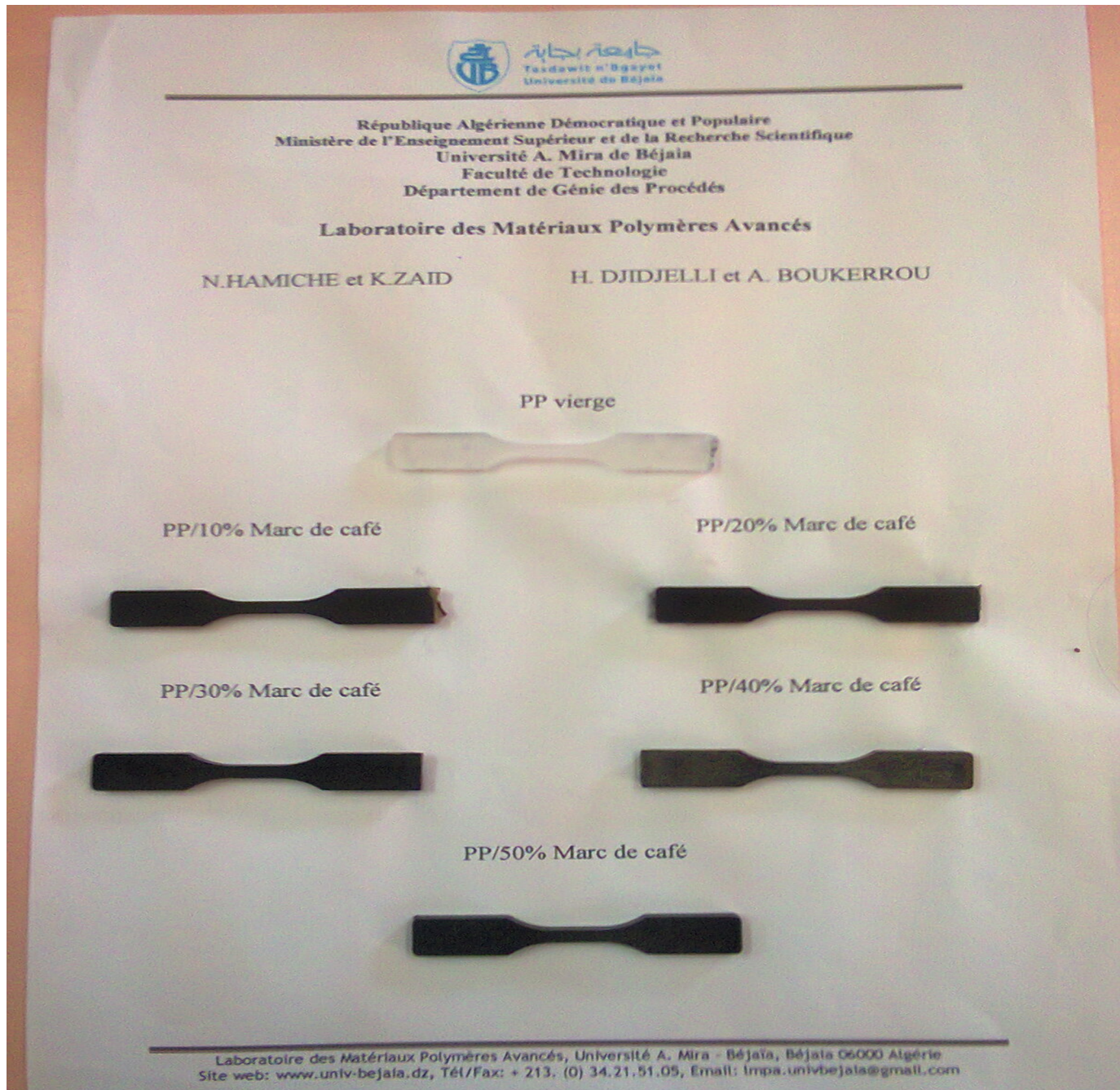
Les éprouvettes obtenues ont une forme d'haltère avec une zone utile de dimensions qui sont représentées sur la figure 16 ci-dessous:

Figure 16 : Dimensions de l'éprouvette.



Détails des dimensions de nos éprouvettes ($h = 15 \text{ mm}$; $l = e = 3 \text{ mm}$; $a = 5 \text{ mm}$; $b = 84,16 \text{ mm}$; $c = 63 \text{ m}$).

Figure 17 : Photographie des différents composites PP/marc de café



III-1-3-Paramètres opératoires lors de l'extrusion

Lors de l'extrusion les différents paramètres de transformation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 10: Les différents paramètres opératoires

| Paramètres | Valeurs |
|------------------------|------------|
| T _{fusion} | 180°C |
| P _{injection} | 5bar |
| T _{moule} | 40°C |
| Temps d'injection | 5 secondes |
| Temps de séjour | 10min |

IV-Caractérisation des composites

Ce chapitre est consacré aux méthodes de caractérisation des composites polypropylènes /marc du café utilisées dans cette étude.

Les taux de cristallinité ont été déterminés par la méthode de diffraction des rayons –X (DRX).

L'étude du comportement thermique des composites PP/Marc du café a été menée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), d'autres propriétés physico-chimiques ont été déterminées tels que : l'absorption d'eau et l'indice de fluidité (MFI).

Des tests de traction et de dureté ont été effectués afin de déterminer les propriétés mécaniques des composites.

IV-1-Absorption d'eau

Dans cette étude, l'expérience d'absorption d'eau est réalisée selon la norme **NFT 51 - 002**. Les échantillons sont séchés dans un four sous vide à 50°C pendant 24 h, puis sont refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement. Ils sont ensuite immergés dans un bécher

rempli d'eau distillée à température ambiante. Des prélèvements périodiques chaque 24 heures, sont effectués l'eau à la surface de l'échantillon est absorbée avec un papier-absorbant et l'échantillon est pesé de nouveau. L'absorption d'eau des composites est calculée par l'équation suivante:

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = (W_a - W_i)/W_i$$

W_i : masse de l'échantillon sec.

W_a : masse de l'échantillon après absorption. [2]

IV-2-Comportement mécanique

IV-2-1 - Essai de traction

Cet essai permet d'enregistrer les valeurs de l'allongement et de la contrainte à la rupture.

Ils consistent à soumettre une éprouvette en forme d'haltère à des mouvements d'un dynamomètre piloté par un micro-ordinateur

Les essais de traction ont été effectués au laboratoire K-PLAST (entreprise privée) à SETIF.

La mesure des propriétés mécaniques en traction des différents échantillons est effectués à l'aide d'une machine de traction universel de type **Zwick/Roell** selon la norme standard **DIN EN ISO 527-1**. Une vitesse de déformation constante et égale à 50 mm/min est appliquée à une température de 23°C, trois éprouvettes ont été utilisées pour chaque formulation. La valeur de l'effort à laquelle la rupture a eu lieu, permet de calculer la contrainte à la rupture qui est définie par le rapport entre l'effort maximal (F) et la section de l'éprouvette (S). [3]

$$\sigma_r = F/S$$

σ_r : Contrainte à la rupture en MPa

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en % est donné par la formule suivante :

$$\varepsilon_r \% = \frac{L - L_0}{L_0} * 100$$

ε_r : Allongement à la rupture

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette

L : Longueur finale de l'éprouvette

Module d'élasticité : c'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'une matière peut supporter .

Il représente un caractère de rigidité et s'exprime comme suit :

$$E = \sigma_r / \varepsilon_r$$

E : Module d'Young en Pa

IV-2-2-Dureté Shore D

La dureté est un test de surface, l'essai consiste à appliquer un effort tendant à enfoncez un pénétrateur de forme définie dans le matériau à tester. [3]

L'essai de dureté a été effectué à l'aide d'un Duromètre de type shore D, suivant la norme **NF ISO T 51-123**, il est constitué essentiellement d'un pied presseur, pénétrateur et d'un cadran permettant de lire l'enfoncement du pénétrateur au bout de 15 secondes.[4]

Figure 18 : Image d'un Duromètre



IV-3-Comportement thermique

IV-3-1-Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. [5]

Elle permet d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de l'évolution de la température.

L'appareil utilisé pour cet analyse est de type **SETARAM TGA 92.12**

IV-4- Diffraction des rayons X (DRX)

En raison de son utilisation facile et de sa disponibilité, la diffraction des rayons X est généralement très utilisée pour étudier la structure des composites ainsi que la position, la forme et l'intensité des différents pics permettant d'évaluer la structure des matériaux étudiés. [6]

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau.

Les mesures de diffraction de rayon X ont été effectuées sur un appareil **X'pert PRO, PANALYTICAL**, La loi de Bragg permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau) .

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad [7]$$

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde de rayon X

θ : angle d'incidence des rayons X

d : distance interfoliaire

Figure 19 : Machine de diffraction des rayons X



Dans cette méthode nous avons utilisée des films de PP/Marc du café à déférents taux de charge que nous avons obtenue à l'aide d'une presse à compression à une température proche de 200°C.

Figure 20 : Image d'une Presse à compression



IV-5- Propriétés rhéologiques

V-5-1-Indice de fluidité (MFI)

Le Melt Flow Index(MFI) ou indice de fluidité (IF), également connu sous les noms Melt Flow Rate (MFR) ou Melt Index (MI), utilisé avec un poids de 2,16 Kg et de température de 230°C, est une méthode utilisée dans l'industrie de plastique pour la caractérisation des matériaux thermoplastique, surtout les polyoléfines. Elle permet d'estimer leur extrudabilité. L'indice de fluidité à chaud, mesure, en unité arbitraire la masse écoulee à travers une filière cylindrique d'une matière thermoplastique à l'état fondue dans des conditions définies de température et de pression Après pesage des échantillons a été calculée. [8]

$$\text{MFI} = 600 * m/t \text{ (g/10 min)}$$

Figure 21: Image de Melt Flow rate apparatus



Chapitre V : Résultats et Discussion

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

I-1- Mesure du taux d'absorption d'eau des composites PP/ Marc du café.

La figure 22 présente l'évolution du taux d'absorption d'eau jusqu'à la saturation à température ambiante, des différentes formulations PP/Marc du café.

Elle montre clairement que le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de marc du café dans le composite. Le caractère hydrophile de la charge est confirmé par le fait que tous les composites PP/marc du café absorbent une quantité beaucoup plus importante d'eau que la matrice. Cette affinité avec l'eau, peut être expliquée par la formation des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles du marc du café et les molécules d'eau. En augmentant le taux du marc du café, la concentration des groupements hydroxyle s'accroît et par conséquent la quantité d'eau absorbée devient plus importante.

Une absorption rapide est observée pour tous les échantillons durant le premier jour d'immersion, ensuite diminue graduellement jusqu'à atteindre un palier de saturation à des taux égaux à :

0,03 % pour le F0

0,33 % pour le F10

1,06 % pour le F20

1,21% pour le F30

1,65 % pour le F40

6,19% pour le F50

Figure 22: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PP/Marc du café en fonction du temps

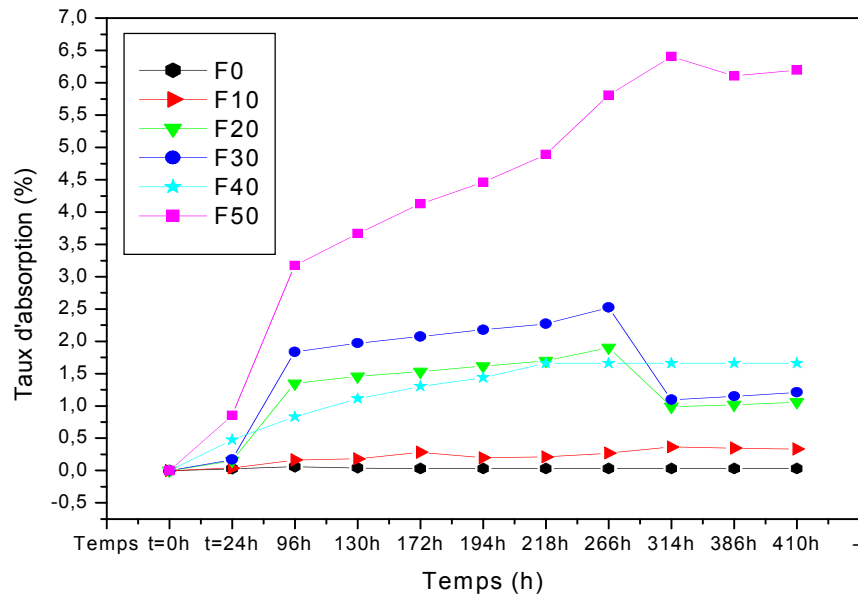
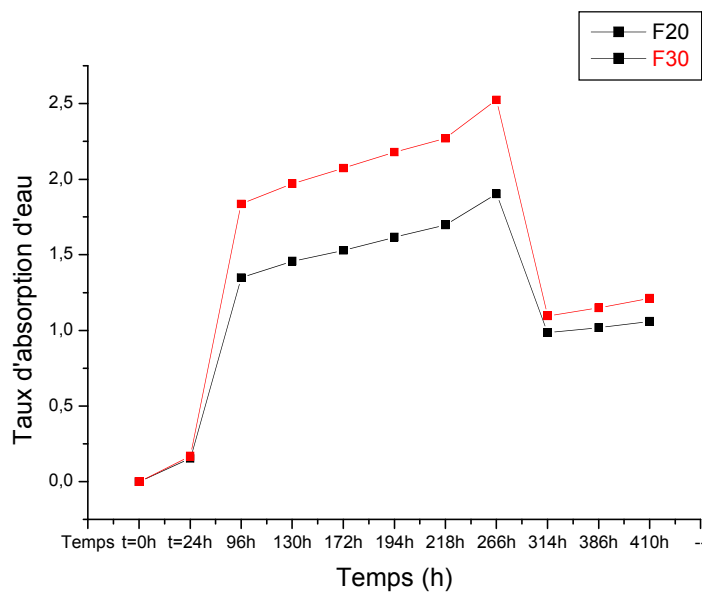


Figure 23: Evolution du taux d'absorption d'eau des composites PP/Marc du café obtenue avec 20% et 30% de charge en fonction du temps



La figure 23 montre que le taux d'absorption d'eau augmente en fonction du temps cela est due au caractère hydrophile du marc du café, mais au bout de 266h jusqu'à 314h on enregistre une diminution de taux d'absorption d'eau et cela due au détachement des particules du café sous l'effet de l'eau, après 314 h le taux d'absorption ce stabilise de nouveau.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des travaux effectués par **P.A. Sreekumaret al. [9]** et **H. Djidjelli et al. [10]** qui ont montré que le taux d'absorption d'eau dépend à la fois du taux et de la nature de la charge naturelle.

II- Propriétés physiques des composites

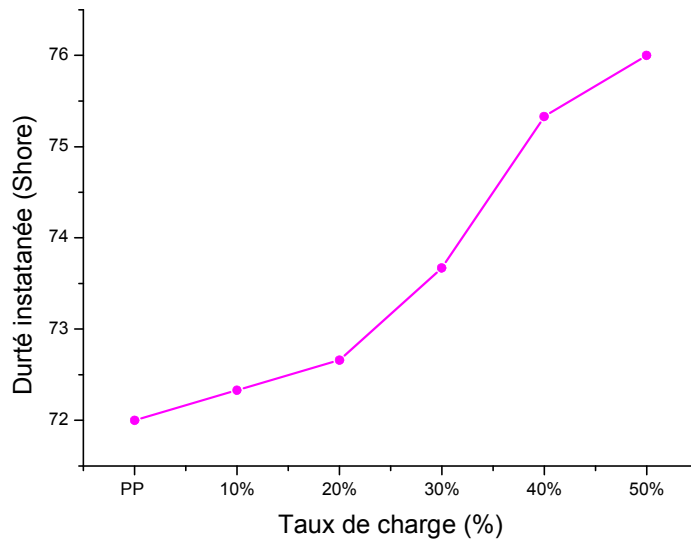
II-1- Mesure de la dureté shore D des différents échantillons

La figure 24 illustre l'évolution de la dureté en fonction du taux de marc du café des différentes formulations. Nous pouvons voir clairement une augmentation significative de la dureté en augmentant le taux de marc de café.

En effet, la dureté passe de 72 pour le PP à 72,33 ; 72,66;73,67 ; 75,33 et 76 pour F0, F10, F20, F30, F40, F50 respectivement.

L'amélioration de la dureté par l'ajout du marc de café dans la matrice du PP est probablement liée à la nature rigide de la charge et sa composition (lignine et cellulose).

Les résultats de ce test se corroborent avec ceux obtenus par **Aida RABOUHI [4]** et **N. Djellali [3]**

Figure 24: Dureté des composites PP/Marc du café en fonction de taux de marc du café

II-2- Essai de traction

II-2-1-Effet du taux de marc de café sur le module Young des composites PP/Marc du café

La rigidité d'un matériau et sa résistance à une déformation élastique est souvent représentée par le module d'Young, mesurée comme la pente de la partie linéaire de la courbe de traction [11].

La figure 19 montre l'effet de taux de charge sur le module d'Young des composites PP/Marc du café.

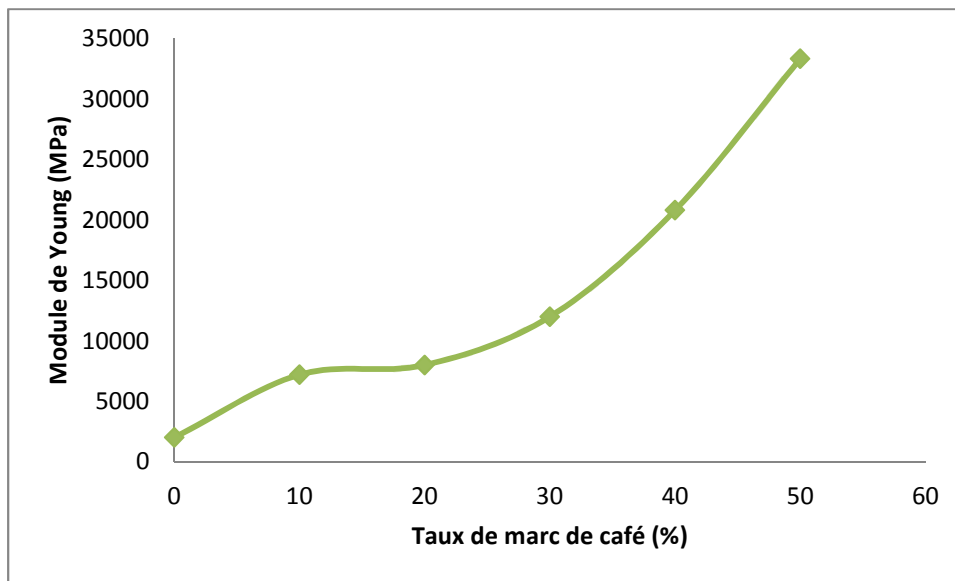
Les résultats révèlent que l'incorporation de 10, 20, 30, 40 et 50% de marc de café dans la matrice de polypropylène améliore d'une façon très significative le module d'Young des mélanges PP/marc de café par rapport au PP vierge. Les valeurs de ses derniers sont de plus en plus importantes au fur et à mesure que le taux de marc de café est élevé.

En effet, l'addition de 10, 20, 30, 40 et 50% de marc de café fait augmenter le module d'Young de 2000 pour le PP vierge à 7200, 8000, 12000, 20800 et 33333MPa respectivement .

Ce résultat met en évidence caractère de renforcement joué par le marc de café, ceci pourrait être expliqué par le fait que les particules de marc de café de caractère rigide ont tendance à former une armature à l'intérieure des composites conduisant à une grande résistance. [4]

Les résultats sont similaires avec ceux obtenus par **H.djijelli, A.Boukerrou [10]** et **Samson Ayele Bekalo [12]**

Figure 25 : Effet de taux du marc du café sur le module d'Yong des composites



2- Evolution de la contrainte à la rupture des formulations PP/Marc du café

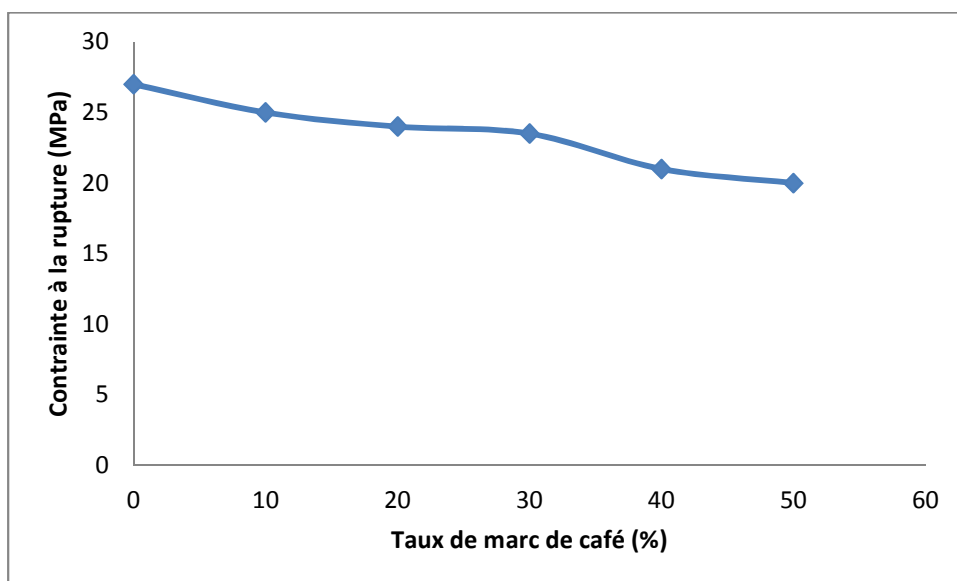
La figure 26 présente l'évolution de la contrainte à la rupture des échantillons PP/Marc du café en fonction du taux de marc de café ajouté à la matrice de PP.

En analysant la figure 26, on peut voir clairement une diminution de la contrainte à la rupture des composites en augmentant le taux de marc de café. Ce phénomène est déjà observé dans plusieurs types de composites de polymères chargés avec les fibres lignocellulosiques et sont rapportés par plusieurs travaux dans la littérature [13-21]

L'incorporation de 10, 20, 30, 40 et 50% de marc du café entraîne une diminution des contraintes à la rupture. Cette dernière est d'autant plus importantes que la concentration de marc du café élevée, on enregistre une baisse allant de 27 MPa pour le PP non chargé à 25 ; 24 ; 23,5 ; 21 et 20 MPa respectivement.

Cette baisse est attribuée à la faible adhésion interfaciale entre la charge et la matrice de polymère et cela due au fait que les particules de marc de café occupent au fur et à mesure un volume plus important avec une tendance à ce regrouper et à s'agglomérer générant des hétérogénéités, Elles créent des défauts dans la matrice de polymère ; par conséquent ces zones de faiblesse réduisent la cohésion du matériau qu'est directement reliée à l'adhésion interfaciale. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **K.Hong et N.Kim et al [14]** et **H.djijelli, A.Boukerrou [10]**

Figure 26 : L'évolution de la contrainte à la rupture des composites PP/Marc de café



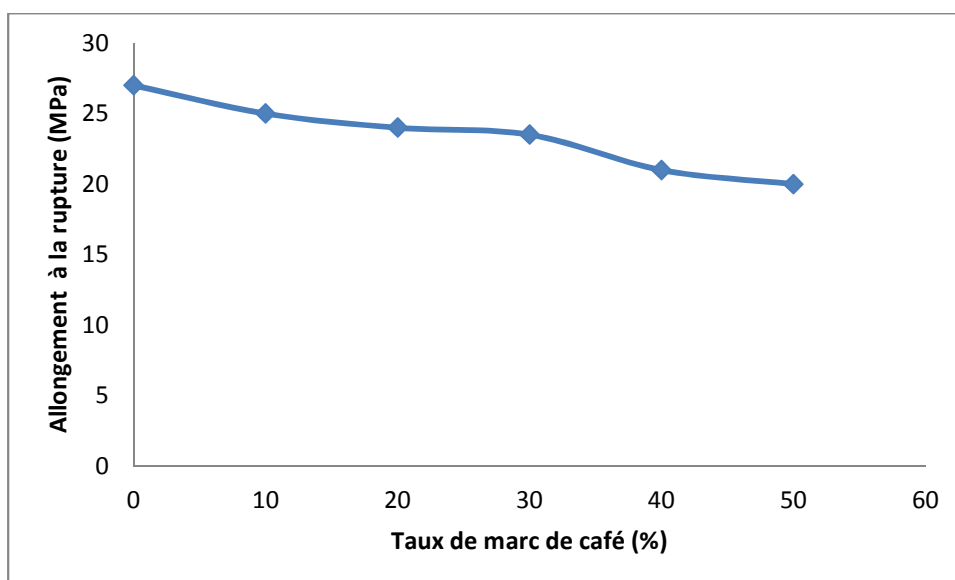
3- Evolution de l'allongement à la rupture des composites PP/Marc du café

D'après la figure 27, on remarque que l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de taux de charge a la même tendance que celle de la contrainte à la rupture. En effet, l'allongement à la rupture subit une légère diminution pour les faibles taux de charges (F10, F20 et F30) et devient plus importante pour les composites hautement chargés (F40 et F50). En augmentant le taux de marc du café, la probabilité de formation des agglomérats devient plus importante. Ces derniers seront des sièges de concentration de contraintes qui peuvent favoriser la rupture.

Par ailleurs l'incorporation de marc du café de caractère rigide dans la matrice de polypropylène, réduit considérablement la mobilité des chaînes polymériques et perd sa flexibilité ce qui accélère la rupture des éprouvettes à de faibles contraintes, Et cela se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture due à une mauvaise adhésion interfaciale fibre lignocellulosiques /matrice

Ce constat est en parfait accord avec ceux rapportés par **Isabelle Pillin et al [15]**, **N.DJellali [3]**

Figure 27: Evolution de l'allongement à la rupture de composite PP/Marc du café



Toutefois, en comparant nos résultats de l'allongement et de la contrainte à la rupture des composites PP/Marc du café à ceux de la littérature pour d'autres couples de composites thermoplastiques/fibres lignocellulosiques. Nous pouvons dire que dans notre cas la diminution de ces deux propriétés est moins importante ne dépassant pas x et y % pour l'allongement et la contrainte respectivement.

III- Analyse thermogravimétrique ATG et DTG

Les figures 28 et 29, représentent les thermogrammes donnant la variation de perte de masse (TG) et la vitesse de perte de masse (DTG) des différents échantillons en fonction de la température.

Les différents paramètres thermiques à savoir : La température de début de décomposition (T_d), la température où la perte de masse a atteint 50% ($T_{50\%}$), La vitesse maximale de perte de masse, La température où on enregistre la vitesse maximale de perte de masse et le taux de résidu, sont résumés dans le tableau 11 :

Tableau 11: Les paramètres thermiques des différents composites

| Formulations | Température de début de décomposition (T_d) (°C) | T_{50} % (°C) | Vitesse maximale de perte de masse (mg/min) | Température où vitesse de perte de masse est maximale (°C) | Taux de résidu (%) |
|--------------|--|-----------------|---|--|--------------------|
| F0 | 385 | 460,43 | 11,8552 | 467,77 | 0,028 |
| F10 | 291 | 463,03 | 7,9886 | 468,37 | 1,698 |
| F20 | 269 | 465,83 | 8,1952 | 472,9 | 3,361 |
| F30 | 260,47 | 462,5 | 6,4133 | 470,03 | 4,376 |
| F40 | 257,4 | 462,17 | 5,8124 | 472,43 | 7,106 |
| F50 | 247,27 | 459 | 5,5943 | 471,5 | 7,728 |

La figure 28 montre clairement que l'allure des thermogrammes du polypropylène et celui des composites sont complètement différents. En effet le polypropylène est stable thermiquement

jusqu'à 385°C, où l'échantillon commence à subir une perte de masse drastique évaluée à 100%, Autrement dit on enregistre aucun résidu pour le polypropylène.

Cette perte de masse est attribuée probablement à la scission statistique des chaînes du polypropylène. [16]

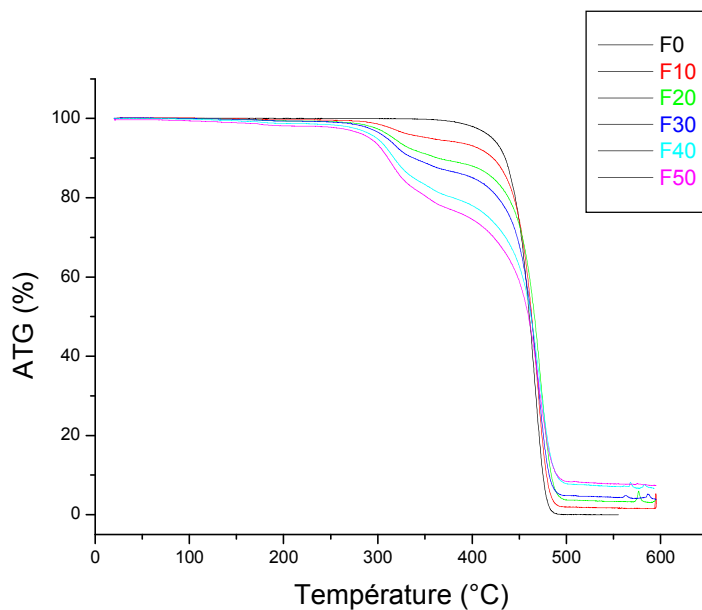
Les échantillons de polypropylène chargés avec de marc du café à différents taux de charge subissent une première perte de masse enregistrée à une température de début de décomposition inférieure à celle du polypropylène vierge. Ils enregistrent une T_d égale à 269°C, 260,47°C, 257,4°C et 247,27°C pour F10, F20, F20, F30, F40 et F50 respectivement. Cette perte de masse est attribuée principalement à la perte d'eau et à la décomposition de l'holocellulose. [10]

Au voisinage de 400°C les composites subissent une perte de masse très importantes attribuée à la dégradation de la lignine et la scission statistique de polypropylène.

A partir de 480°C la masse des échantillons devient stable et on enregistre un résidu égal à : 0,024 % pour F0, 1,698% pour F10, 3,361% pour F20, 4,376% pour F30, 7,106% pour F40 et 7,728% pour F50.

D'après la littérature l'inconvénient majeure d'utilisation des fibres lignocellulosiques dans les matrices polymères réside dans le caractère polaire et hydrophile de la fibre et la faible résistance thermique de ces fibres aux hautes températures. En revanche, l'analyse thermogravimétrique a clairement montré que les formulations de polypropylène avec le marc de café peuvent être transformées sans subir de dégradation thermique. En effet, la T_d des différents composites dépassent largement la température de transformation du PP (180°C).

Figure 28 : Thermogrammes TG des composites PP/ Marc du café



Les thermogrammes DTG enregistre 2 pics dans deux gammes de températures distinctes :Le premier apparait dans la gamme de 270°C - 382°C et prend un maximum à 314°C. Ce pic est inexistant pour le polypropylène vierge peut être attribué à la perte d'eau et à la décomposition de l'holocellulose, il est d'autant plus intense et plus large au fur et à mesure que l'on augmente le taux de charge. La vitesse maximale enregistre dans cette zone est égale à 1,2 mg/min.

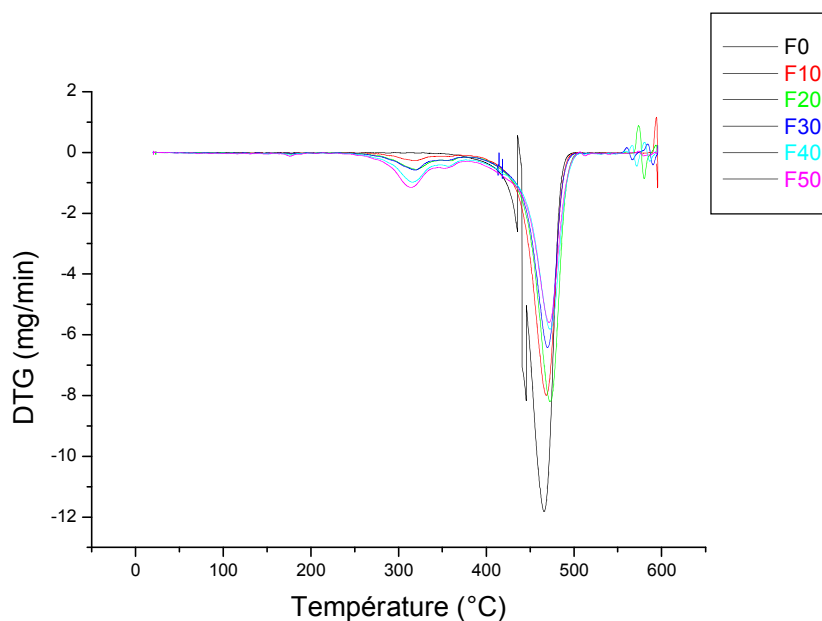
Le second pic plus intense que le premier est enregistré dans la gamme de températures 400°C -500°C, il apparait dans le polypropylène vierge est dans les composites PP/Marc du café.

Ce pic DTG est attribué principalement à la scission des chaînes du polypropylène formant ainsi fragments de chaînes (oligomères) de polypropylène et de la décomposition de la lignine. On peut voir clairement que la vitesse de perte de masse maximale est d'autant plus faible que le taux du marc du café augmente, elle passe de : 11,95%/min pour le polypropylène à 7,98 ,8,11,6,41,5,81 et 5,59 mg/min pour le F0 ,F10,F20,F30,F40,F50 respectivement.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique ont montré que le marc de café améliore la stabilité thermique du polypropylène et cela est dû à la stabilisation des composites par la lignine présente dans le marc de café. Une étude de **P. Alexy et al [17]** sur des échantillons de PP et le composite PP/10% lignine irradiés aux rayonnements UV pendant 200h a montré par la mesure de l'indice des carbonyles que la lignine a joué un rôle de stabilisant UV dans le composite de polypropylène chargé avec 10% en masse de lignine.

Par ailleurs, **H. P. S Abdul Khalil et al [18]** ont prouvé que la lignine joue un rôle de stabilisant thermique dans le composite de résine époxyde/ lignine.

Figure 29 : Thermogrammes DTG des composites PP/ Marc du café



IV-Diffraction des rayons –X

Les courbes de la diffraction des rayons X (XRD) de la matrice de polypropylène et les composites sont représentés sur la figure 30.

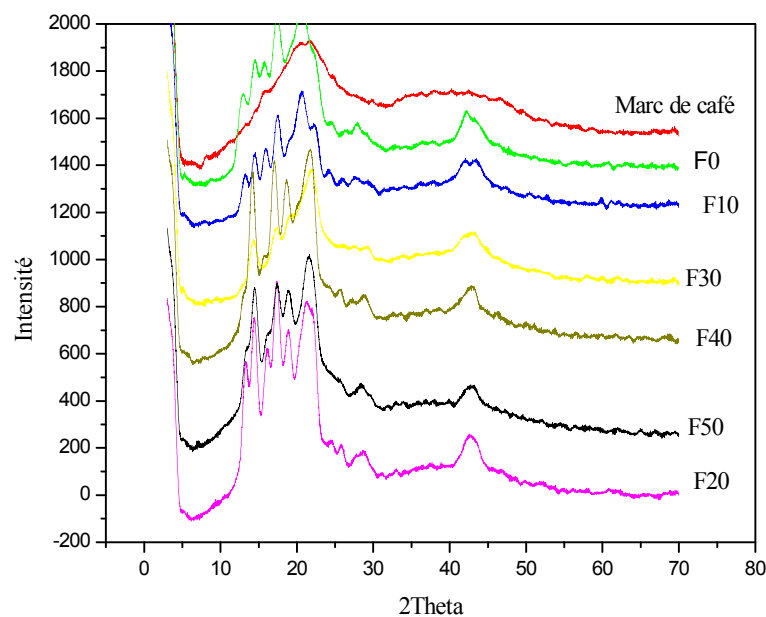
Le diffractogramme de la matrice confirme que le polypropylène a quatre formes cristallographiques : forme- α , forme- β , forme- γ et la forme smectique.

En effet, nous pouvons noter ces crêtes sur les courbes de diffraction des rayons X de nos composites. La forme α peut être trouvée aux angles de dispersion 2θ de $\alpha_1=12$, $\alpha_2=14,2$, $\alpha_3=18,5$, $\alpha_4=20$.

Toutefois, l'éventail de diffraction des rayons X du PP/Marc du café montre que la forme α est prédominante.

Quelques quantités de forme β : $\beta_1=12.5$ et $\beta_2=15$ peuvent également être trouvées dans le PP/Marc du café. Les absences de la forme γ et la forme smectique sont prévues puisque la forme γ peut seulement obtenue par cristallisation à des hautes pressions et la forme smectique est produite dans des conditions extrêmement rapides de refroidissement.

Figure 30: Diffraction des rayons -X des différents échantillons



L'exploitation de ces spectres de diffraction des rayons X nous permet de déterminer le taux de cristallinité des divers matériaux et les résultats sont récapitulés dans le tableau 12.

Nous pouvons noter une diminution du taux de cristallinité avec l'augmentation du taux de charge et ceci peut être expliquée par l'augmentation dans la proportion de la phase amorphe lorsqu'on ajoute le marc du café dans la matrice du PP. En d'autres termes, le marc du café utilisé dans cette étude a une proportion significative en hémicellulose et la lignine qui est présentée à l'état amorphe dans le marc du café.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des travaux effectués par **H. Djidjelli et al.[10]** , **M. Martins-Franchett et all [19]** qui ont montré que le taux de cristallinités diminue avec l'augmentation de taux de charges .

Tableau 12: Les différents taux de cristallinité

| Formulations | Taux de cristallinités (%) |
|----------------|----------------------------|
| Marc du café | 9,51 |
| F0 (PP vierge) | 22,2571165 |
| F10 | 18,8777592 |
| F20 | 18,1649409 |
| F30 | 16,0749596 |
| F40 | 14,9156245 |
| F50 | 4,41472349 |

V-Indice de fluidité (MFI)

La figure 31 présente l'évolution de l'indice de fluidité en fonction du taux de marc du café ajouté au polypropylène. On remarque que l'indice de fluidité est passé de 3,46g/10min à 4,36 ; 4,10 ; 4,84 ; 6,00 et 4,38 g/10 min pour F0, F10, F20, F30, F40 et F50 respectivement.

Cette augmentation de fluidité au fur et à mesure que l'on augmente le taux de marc de café peut être attribuée à trois effets:

- L'effet glissant des particules de café qui facilite le glissement de polymère à l'état fondu avec la paroi de cylindre de l'appareillage. Les particules sphériques servent de roulements à billes réduisant ainsi les interactions entre les couches de masses fondues

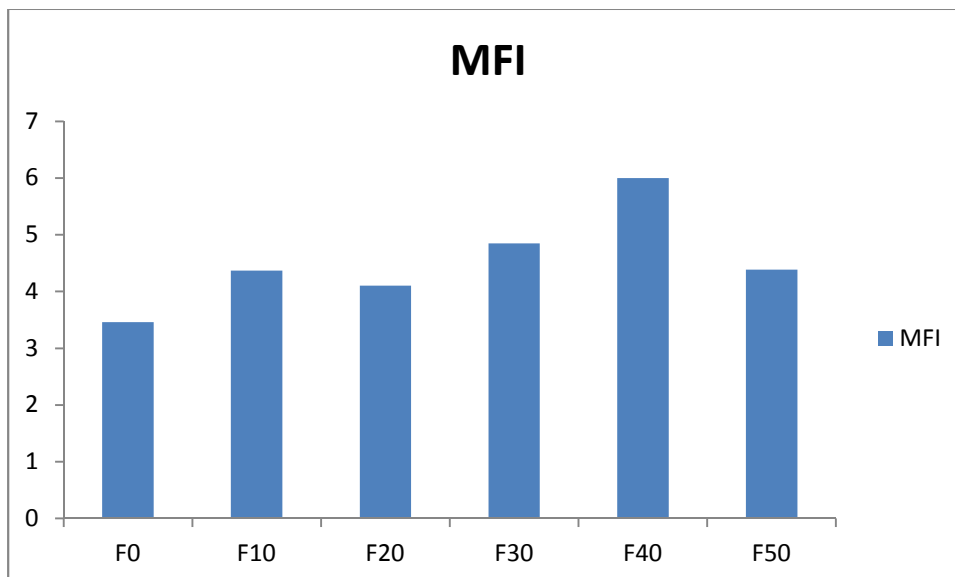
Karim et al [16]

- A la décomposition de polypropylène pendant la préparation des composites lors de l'injection, mais également avec l'effort élevé du cisaillement qui induit les interactions des chaînes dans le polypropylène qui entraîne d'ailleurs l'augmentation de MFI. Cette éventualité est à écarter puisque les résultats de la thermogravimétrie ont prouvé que les composites résistent bien à la température de cet essai (230°C).

- A température d'essai égale à 230°C l'incorporation d'un taux élevé de marc de café dans le polypropylène augmente la probabilité de la migration d'une quantité significative de cires sur la surface menant à l'augmentation de la capacité de l'écoulement des composites en réduisant l'effort de frottement entre la matière passée et la paroi du cylindre. Des résultats similaires ont été trouvés par **Bledzki et al [20]** et **H.djijelli, A.Boukerrou et al [10]**

-

Figure 31: Histogramme de l'indice de fluidité des composites en fonction du taux de marc de café



Conclusion

Cette étude constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à La pollution de l'environnement par les déchets lignocellulosiques. Elle regroupe un certain nombre d'aspect sur la préparation de matériaux à base de ressources renouvelables. En effet, l'exploitation de la biomasse végétale a permis d'élaborer des matériaux composites biodégradables (fibres et matrices).

L'ensemble des travaux que nous avons présentés dans cette étude concerne la préparation et La caractérisation de nouveaux matériaux composites à base de polypropylène chargé avec le marc du café, déchet de cafétéria.

Nous nous sommes principalement intéressés, aux composites à base de polypropylène, cela nous a conduit à utiliser plusieurs techniques de caractérisation afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés du polypropylène et des composites élaborés.

L'analyse des résultats expérimentaux nous ont permis de dresser un bilan des principales conclusions tirées de cette étude :

- ✓ Les résultats montrent que le taux d'absorption d'eau dépend du taux de marc du café.
- ✓ L'amélioration de la dureté par l'ajout du marc de café dans la matrice du PP.
- ✓ Nous avons étudié le comportement mécanique des composites PP/Marc du café. Les résultats des composites à base de marc du café, montrent que la résistance et l'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation de taux de charge, alors que le module d'Young augmente.
- ✓ A partir des données de la caractérisation thermique, on peut conclure que le marc du café a pour rôle d'inhibiteur de dégradation thermique, il retarde la décomposition du composite.
Les résultats de l'analyse thermogravimétrique a montré que le marc du café améliore la stabilité thermique du polypropylène et cela est du à la stabilisation des composites par la lignine présente dans le marc de café.
- ✓ Concernant l'analyse de diffraction des rayons-X les résultats obtenus révèlent que la diminution de taux de cristallinité est proportionnelle à l'augmentation de taux de charge.
- ✓ Les résultats obtenus pour l'indice de fluidité indiquent que ce dernier croit progressivement avec la teneur de la charge incorporée.

- [1] DO THI VI VI, matériaux composites fibres naturelles/polymères biodégradables ou non, thèse de doctorat, Université de Grenoble ,7 - 54, 2011.
- [2] Founas Réda, Elaboration et caractérisation des composites à base de poly chlorure de vinyle (PVC) renforcé par de sisal, Thèse du Magister, Université A- Mira de Bejaia , 2006.
- [3] Djilali Nouara, Etude et valorisation du grignon d'olive dans le domaine des composites, Mémoire de magister, Université A- Mira de Béjaia, 2008.
- [4] AIDA Rabouhi, Effet de taux de la farine de bois d'olivier sur la morphologie et les propriétés chimique, mécanique et thermiques de PVC ,Mémoire de Magister ,Université A- Mira de Bejaia, 2010.
- [5] Adil SBIAI, Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : Effet de l'oxydation au temps sur les fibres, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.
- [7] Lynda ZAIDI, Etude de la durabilité de matériaux nanobiocomposites polylactide/Argile dans différents environnement, Thèse de doctorat, Université A- Mira, 2012.
- [8] The Open University, Polymer grades, 2010.
- [9] P. A. Sreekumaret, Kuruvilla Joseph, G. Unnikrishnan, Sabu Thomas, Comp. Sci. Tech. 67, 453- 461, 2007.
- [10] H. Djidjelli, A.Boukerrou , K. Salem, Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with Olive Husk Flour, Journal of Applied Polymer Science, 122, 1382-1394 , 2011.
- [11] J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski et M.Piperaud, Précis de matières plastiques, Edition Nathan, 1999.
- [12] S. Bekalo • H. Reinhardt , Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard, Materials and Structures, 43,1049-1060, 2010.
- [13] S.Y.Lee, H.S. Yang, H.J.Kim, C.S.Jeong, B.S.Lim, J.N.Lee, Propriétés et comportements des matières plastiques, Comp- stru, 65,459- 469, 2004.
- [14] C.K.Hong, I. Wang, N.Kim, D.H.Park,Mechanical properties of silanized jute- PP composites , Journal of Industrial engineering chemistry, 14,71-76, 2008.

- [15] Isabelle Pillin, Nicolas Mont relay, Christophe Baley, Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fiber be used in structural application, *Composites science and technology*, 67,462- 470, 2007.
- [16] Karim Shelesh, N.Hamed, Polypropylene, ISBN: 978-953-51-0636-4, 2012.
- [17] P.Alexy, B.Kosikova, G.Podstrank, The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties, *Polymer*, 41, 4901-4908, 2000.
- [18] H.P.S. Khalil Abdul, M.M.Marliana, A.M.Issam,I.O.Bakare, Exploring isolated lignin material from oil palm biomass waste in green composites, *Material and design*, 32, 2604-2610,2011.
- [19] S. P. C. Gonc, alves, M. Martins-Franchetti, D. L. Chinaglia, Biodegradation of the Films of PP, HBV and Its Blend in Soil, *J Polym Environ*, 17,280-285, 2009.
- [20] A.Beldezki, K.Letman, M.Viksne, A.Rence, Injection moulded microcellular woodfibre–polypropylene composites, *Compos Part A*, 36,789, 2005.
- [21] Narongrite. Sombatsompop,S. Thongsang, Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes , and thermo- mechanical properties of PVC/sawdust, *Polymer International*, 52,1847-1855, 2003.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE THEORIQUE

PARTIE EXPERIMENTALE

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DO THI VI VI, Matériaux composites fibres naturelles /polymère biodégradable ou non, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [2] G.E.Coubard, d'Aulnay, Monographie du café, Ouvrage contenant la description et la culture de caféier, L'histoire du café, Bouchard - Huzard, 11-12,1843.
- [3] F.Vega, L'ascension du café, Pour la Science, 16 - 19, 2008.
- [4] J.A.Vignoli, D.G .Bassolli, M.T.Benassi; Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins, in soluble coffee, the influence of processing conditions and raw matériels, Food Chemistry, 124, 863 - 868, 2010.
- [5] KHENNICHE LAMIA, Absorption de composes aromatiques sur un charbon actif commerciale et un charbon actif prépare a partir de marc du café, Mémoire de magister, Université A. Mira de Bejaia ,7 - 24, 2008.
- [6] HENRI-JACQUES, Félix, Le café, Edition 1,7 - 24, 1968.
- [7] BART et AL, Caféicultures d'Afrique orientale, Homme et sociétés, Edition Nartkala, ISBN 2 -86537-828-4, 1998.
- [8] PETER CAPEK, Maria Matulova ,Luciano Mavarini, Furio Suggi –Liverani , Structural features of an arabinoglacton – Protein isolated from instant coffee powder of coffea Arabica beans, Carbohydrate Polymers, 80 , 180 - 185, 2010.
- [9] BENDELLALI KARIMA, ARRASSI Assia, Elimination des ions Pb^{2+} par absorption sur des déchets (Marc de café et grignons d'olives) modifiés, Mémoire de fin d'étude, Université A.Mira de Bejaia, 19 - 20, 2009.
- [10] LEONARD N.BELL, CLINTON R ,Caffeine content in coffee as influenced by bewing techniques, 29,Edition 8 , 1997.
- [11] SAMSON AYELE BEKANO, Fibers of coffee hursk and hulls for the production, Materials and structures, 43, 8 - 11, 2010.
- [12] P.M.FRICHKNECHT, J.Uruner – Dufek, T.W.Bauman , Purine formation in buds developing leaflets of coffee Arabica , 25, Edition 3,613 à 616, 1986.
- [13] J.A.NATHANSON, Caffeine and related methylxanthine possible naturally occring pesticides, 226, 184 - 187, 1984.
- [14] B.SHMIDT, Evaluation of treatment benefits and risks, 88, 208 - 213, 2005.
- [15] MARIO,G.FERRUZZI , The influence of beverage composition on delivery of phenolic compounds from coffee and tea, Physiology & Behavior 100 ,33 - 41, 2010.

- [16] P. PHILIP, J. TAILLARD et AL, The effects of coffee and napping on nighting lighway driving a randinizal trial, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 10, 185 -196, 2006.
- [17] ADRIANA FARRAH, Phenolic compound in coffee, 18, Edition 1, 23 - 36, 2006.
- [18] HO THI , THU NGA, Etude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction de fibres de chanvre et de coco , Thèse de doctorat, 17 - 28 , 2008.
- [19] AIDA RABOUHI, Effet du taux de la farine de bois d'olivier sur la morphologie et les propriétés chimiques ,mécaniques et thermiques du polychlorure de vinyle, Mémoire de magister , Université A. Mira de Bejaia, 2010.
- [20] MOHAMMED DALOUR HOSSEN BEG, The improvement of interfacial bonding, weathering and recycling of wood fibre reinforced polypropylene composites ,Thèse de doctorat, Université of Waikato, Hamilton ,New Zealand, 2007.
- [21] DAON THI THU LOAN , Investigation on jute fiber and their composites based on polypropylene and epoxy matrices ,Thèse de doctorat ,Université de Dresden, 2006.
- [22] MOHAMMED RAZANI – NOUIR, Thermal and dynamic mechanical properties of a polypropylene rando copolymer, *Iranian polymer journal*, 14,485 - 493, 2005.
- [23] A,K, BELDEZKI, A,A,MAMUN,O, FARUK, abaca fiber reinforced pp composites and comparison with jut and flax fiber pp composites, *express polymer letters*, 1, Edition 11, 755 - 762, 2007.
- [24] MOHAMMED DALOUR HOSSEN BEG, The improvent of interfacial bonding withtheating and recycling of wood fiber reinforced polypropylene composites, 2007.
- [25] A.C. KARAMAKER, J. A. Young Quist, Injection molding of polypropylene reinforced with short jut fibers, *Journal of applied science*, 62, 1147 - 1151, 1996.
- [26] DAON , THI THU LOAN, Investigation on jute fibers and their composites based on polypropylene and epoxy matrices , *Composites science and technology* ,66,952 - 963, 2005.
- [27] ABDELKADER BENDAHOU, YOUSSEF HABIBI, HAMID KADDAMI , Composites materials based on ligno- cellulosic fibers and thermoplastic matrices, *Revue Romaine de Chimie*, 54, 557 - 563, 2009.
- [28] J.A.Mandez, F.Vilaseca, M.A.Pélach, Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of pp- based composites coupled with maleid anhydride grafted PP, *Journal of Applied polymer science*,105, 3588 - 3596, 2007.
- [29] M.Khalid A.C, T. Ratnan B,T.G.ChuahA,Salmiaton Ali A, Thomas, Comparative study of pp composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose, *Material and design*,29,173 -178, 2007.

- [30] Moe Moe Thew, Kin Liao, Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo –glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composites: Part A* 33, 43 - 52, 2002.
- [31] Nicole Stark, Effect of specie and particle size on properties of wood- flour- filled polypropylene composites, *Functional fillers for thermoplastics and thermosets*, 1997.
- [32] A.Betiana, Acha, M.Maria, M .Rbordo, E.Norma Marcovich, Creep and dynamic mechanical behavior of pp-jute composites: Effect of the interfacial adhesion, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 38, 1507 - 1516, 2007.
- [33] R. Karnani, M.Krishan, R.Naryan, Biofiber –reinforced polypropylene composites, *Poly, Eng, Sci*, 37, 476 - 483, 1997.
- [34] A .Valdez Gonzales ,J.N.Cervants,R.Olayo, P.J.Hevera –franco , Chemical modification of henequen fiber with an organosilane coupling agent compos , *Part B- Eng* , 30,321 - 331, 1999.
- [35] B.F. Abu-Sharkh, H. Hamid, Degradation study of date palm fiber/polypropylene Composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis, polymer degradation and stability, 85,967 - 973, 2003.
- [36] Ajay Karmarkar, S.S. Chauhan, and M.Jayant .B. Modak, Manas Chanda, Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group composites, *PART A: applied science and manufacturing*, 38,227 - 233, 2006.
- [37] M. Zampaloni, F. Pourboghrat, S.A. Yankovich, B.N. Rodgers, J. Moore, L.T. Drzal, A.K. Mohanty,M. Misra, Kénaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions, *PART A: applied science and manufacturing*, 38, 1569 - 1580, 2007.
- [38] Samson Ayele Bekalo Hans-Wolf Reinhardt, Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard, *Materials and Structures*, 43, 1049 -1060, 2010.
- [39] S.Pushpa, Murthy, M.Madhava Naidu, Sustainable management of coffee industry by-products and value addition-A review, *Resources, Conservation and recycling*, 66,45 - 58, 2012.
- [40] A.L.Leao, R Rowell, N.Tavares,C.K.Hong,Mechanical proprieties of silanized jute – polypropylene composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,14,71 -76, 2008.
- [41] F. Vilaseca , J.A. Mendez, J.P. Lopez, M.E. Vallejos, L. Barber`a, M.A. Prelacy, X. Turon, P. Mutj`e, Recovered and recycled Kraft fibers as reinforcement of PP composites, *Chemical Engineering Journal* , 2007.

[42] R. G. Raj et B. V. Kokta, Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres Végétales, *J. Appl. Polym. Sci*, 38, 1987 - 1996, 1989.

[43] H. Dvir, J. Jopp et M. Gottlieb, Consultation sur les fibres naturelles, *Agro technology and Food Innovations, J. Colloid. Inter. Sci*, 304, 58 - 66, 2006.

Résumé:

Cette présente étude est consacrée essentiellement à l'élaboration et la caractérisation des composites à base de polypropylène chargé avec le marc de café, un déchet généralement jeté dans la nature ou incinéré causant des dégâts sur l'environnement.

Une extrusion à l'aide d'une extrudeuse double vis suivie d'une injection en utilisant une presse à injection ont été utilisées pour la transformation à l'état fondu des différents composites.

Plusieurs formulations ont été proposées en variant le taux de marc de café de 10 à 50% en masse.

Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées à savoir : l'analyse thermogravimétrique (TG/DTG), la traction, la dureté, l'absorption d'eau, la diffraction des rayons X et l'indice de fluidité (MFI),

Les résultats ont montré que ces nouveaux matériaux sont dotés de meilleures propriétés, mécaniques, qui peuvent rivaliser avec celles des autres composites classiques à base de fibres de verre et de carbone. Le module de Young du composite à 50% de marc de café a augmenté de 16 fois par rapport au module de Young du polypropylène seul.

Le deuxième point fort de ces composites réside aussi dans leurs stabilités thermiques qui se trouvent améliorées par rapport au polypropylène et qui montre que les composites ainsi proposés peuvent résister aux contraintes thermiques de la transformation.

Les résultats de la caractérisation rhéologique par la détermination de l'indice de fluidité ont prouvé que les différentes formulations peuvent facilement être transformées sans dégâts et à des températures inférieures à celles de la transformation du PP seul.

Abstract:

Several composites based on polypropylene loaded with waste coffee husk at rates ranging between 0 and 50w % were manufactured by twin-screw extrusion at 180°C. The results of thermogravimetric analysis showed that the composite samples can be easily processed at 180 ° C without any risk of thermomechanical degradation. They also show that coffee husk improves the thermal stability of polypropylene. Indeed, by increasing the rate of coffee in the PP matrix, the rate of mass loss decreases; it passes from 11.95mg/min for PP to 7.98, 8.11, 6.41, 5.81 and 5.59 mg/min for F10, F20, F30, F40 and F50 respectively.

The composites specimens yielded better mechanical and rheological properties compared to the unfilled polypropylene.

The melt flow index (MFI) increased from 3.46 for PP to 4.36 g/10 min, 4.10, 4.84, 6.00 and 4.38 g/10min for F0, F10, F20, F30, F40 and F50 respectively.

For the mechanical properties, the addition of 10, 20, 30, 40 and 50% of coffee husk increases the Young's modulus of 2000 for virgin PP at 7200, 8000, 12000, 20800 and 33333MPa for F10, F20, F30, F40 and F50 respectively. This result reveals the reinforcing character of the coffee husk, this could be explained by the rigid nature of the particles of coffee tend to form an armature inside composite leading to a high resistance.