

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux**

Intitulé du mémoire

**Élaboration et mise en forme d'un bioplastique à base  
de PLA et de déchet de marc de café**

**Présenté par :**

Ihcene KERRACHE

**Encadré par :**

Omar BOURAS

Année Universitaire 2023/2024

## *Dédicace*

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études.

A toute ma famille et a toutes mes amies qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mon parcours universitaire et de la réalisation de ce mémoire.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, et à tous ceux qui m'ont aidé à vaincre les nombreuses difficultés que j'ai rencontré.

## *Remerciements*

Tous d'abord, je tiens à adresser toute ma reconnaissance envers mon promoteur, Monsieur **Omar BOURAS** d'avoir cru en moi et accepté de superviser mon thème, ainsi que pour sa patience, sa disponibilité et ses conseils.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à Monsieur **M. Wahib NACEUR** qui m'a accueilli au sien de son laboratoire, pour l'aide qu'il m'a apporté et pour ces précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers toute l'équipe de **SWEDISH HOUSE COFFEE SHOP** pour leur soutien et leur contribution à la réalisation de ce travail.

Je remercie également l'ensemble des membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

## ملخص

يستمر الإنتاج العالمي من البلاستيك في الارتفاع، ومعظمه غير قابل للتحلل الحيوي ومشتق من النفط. وتهدف الأبحاث الحديثة إلى إنتاج مواد بلاستيكية قابلة للتحلل الحيوي. يُعد حمض البوليللاكتيك أحد البوليمرات الأكثر استخدامًا في إنتاج البلاستيك الحيوي. من ناحية أخرى القهوة هي ثاني أكثر المشروبات استهلاكًا بعد الماء، ويؤدي هذا الاستهلاك اليومي من القهوة إلى توليد كميات كبيرة من بقايا القهوة المطحونة.

والهدف من هذا العمل هو تطوير بلاستيك حيوي باستخدام حمض البوليللاكتيك كقاعدة ومخلفات القهوة كمادة حشو من أجل الاستفادة من مخلفات القهوة وتقليل الأثر البيئي للبلاستيك غير القابل للتحلل. وتتميز النتائج التجريبية للمركبات التي قمنا بإعدادها بالامتزاج الجيد بين الحشوات الطبيعية والقاعدة، بالإضافة إلى تحسن في الخواص الميكانيكية، وتحديدًا زيادة في الصلابة وانخفاض في الكثافة كلما زاد محتوى الحشو من بقايا القهوة.

**الكلمات المفتاحية :** حمض البوليللاكتيك، بقايا القهوة المستهلكة، بلاستيك قابل للتحلل .

## ABSTRACT

Global plastic production continues to rise, with a large proportion being non-biodegradable and derived from petroleum. Recent research aims to create biodegradable plastics. Polylactic acid (PLA) is one of the polymers most commonly used in the production of bioplastics. Coffee in the other hand is the second most consumed beverage after water, and this daily consumption of coffee generates large quantities of coffee grounds waste (SCG).

The aim of this work is to develop a bioplastic using PLA as a matrix and coffee grounds waste (SCG) as a filler, in order to recycle coffee grounds waste and reduce the environmental impact of non-biodegradable plastics. The experimental results of the composites we have prepared were characterized by good miscibility between the natural fillers and the matrix, as well as an improvement in mechanical properties, in particular an increase in hardness and a reduction in density as the filler content of the coffee waste increases.

**Key words:** Polylactic acid (PLA), Spent coffee grounds (SCG), bioplastic.

## **RÉSUMÉ**

La production mondiale de plastique continue d'augmenter dont une grande partie est non biodégradable et dérivée du pétrole. Des recherches récentes visent à créer des plastiques biodégradables. L'acide polylactique (PLA) est l'un des polymères les plus couramment utilisés dans la production de bioplastiques. D'autre part, le café est la deuxième boisson la plus consommée après l'eau et cette consommation quotidienne de café génère de grandes quantités de déchet de marc de café (SCG).

Ce travail vise à élaborer un bioplastique en utilisant le PLA comme matrice et le déchet de marc de café (SCG) comme charge, afin de valoriser le déchet de marc de café et de réduire l'impact environnemental des plastiques non-biodégradables. Les résultats expérimentaux des composites que nous avons préparé se caractérisent par une bonne miscibilité entre les charges naturelles et la matrice ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques, notamment une augmentation de la dureté et une diminution de la densité avec l'augmentation de la teneur en charge du déchet de café.

**Mots clés :** Acide polylactique (PLA), Déchet de marc (SCG), bioplastique.

# TABLE DES MATIÈRES

*Dédicace*

*Remerciements*

**RÉSUMÉ**

**LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS**

**LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX**

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1</b> .....	3
Synthèse bibliographique liée au développement des plastiques biodégradables et la valorisation des déchets de café .....	3
<b>1.1. Inconvénients du plastique</b> .....	4
<b>1.2. Généralités sur les bioplastiques</b> .....	6
1.2.1. Bioplastiques générés à partir de l'amidon .....	6
1.2.2. Bioplastiques générés à partir d'huiles végétales .....	7
1.2.3. Bioplastiques générés à partir de polyhydroxyalcanoates (PHA) .....	8
<b>1.3. Acide polylactique (PLA)</b> .....	8
<b>1.3.1. Définition</b> .....	8
<b>1.3.2. Production du PLA</b> .....	8
<b>1.3.3. Propriétés du PLA</b> .....	9
<b>1.3.4. Utilisations du PLA</b> .....	11
<b>1.4. Cerises de café</b> .....	12
1.4.1. Méthodes de traitement du café .....	13
1.4.1.1. Voie sèche .....	13
1.4.1.2. Voie humide .....	13
<b>1.4.2. Sous-produits de café</b> .....	15
1.4.2.1. Coques de café (coffee Husk) .....	15
1.4.2.2. Pulpe de café .....	16
1.4.2.3. Mucilage de café .....	16
1.4.2.4. Parche du café (Coffee Parchment) .....	16
1.4.2.5. Peau d'argent du café (Silver skin) .....	17
<b>1.4.3. Déchet de marc de café (SCG)</b> .....	17
1.4.3.1. Composition chimique .....	17
1.4.3.2. Utilisations possibles du déchet de marc de café .....	18
<b>1.5. Matériaux composites</b> .....	21

<b>1.5.1. Définition</b> .....	21
<b>1.5.2. Matrice</b> .....	21
<b>1.5.3. Renforcement</b> .....	22
<b>1.5.4. Types de fibres</b> .....	23
1.5.4.1. Fibres synthétiques .....	23
1.5.4.2. Fibres naturelles.....	24
<b>1.5.5. Charges</b> .....	25
<b>1.5.6. Additifs</b> .....	26
<b>1.6. Composites à base d'acide polylactique et de marc de café usagé</b> .....	26
<b>CHAPITRE 2</b> .....	31
Matériel et méthodes utilisées.....	31
<b>2.1. Matériel</b> .....	32
<b>2.1.1. Matrice</b> .....	32
<b>2.1.2. Charges</b> .....	32
2.1.2.1. Déchet de marc de café.....	32
2.1.2.2. Farine de bois .....	33
2.1.2.3. Moules .....	34
<b>2.2. Méthodes</b> .....	34
<b>2.2.1. Déshydratation du déchet de marc de café</b> .....	34
<b>2.2.2. Tamisage</b> .....	35
<b>2.2.3. Détermination de la fraction</b> .....	35
<b>2.2.5. Mise en forme</b> .....	38
<b>2.2.6. Analyse de la densité</b> .....	38
<b>2.2.7. Analyse de la stabilité chimique</b> .....	39
2.2.7.1. Milieu acide .....	39
2.2.7.2. Milieu basique .....	40
<b>2.2.8. Analyse de la micro-dureté</b> .....	41
<b>2.2.9. Microscopie Optique</b> .....	42
<b>CHAPITRE 3</b> .....	44
Résultats et discussions.....	44
<b>3.1. Résultats de la mise en forme</b> .....	45
<b>3.2. Résultats de l'analyse de la densité</b> .....	47
<b>3.3. Résultats de l'analyse de la stabilité chimique</b> .....	47
3.3.1. Stabilité chimique du composite dans un acide .....	47
3.3.2. Stabilité chimique du composite dans une base .....	48

<b>3.4. Résultats de la micro dureté .....</b>	<b>49</b>
<b>3.5. Images de la microscopie optique.....</b>	<b>50</b>
<b>CONCLUSTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>51</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>52</b>

## LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

**BPA** : Bisphénol A.

**CH** : Coques de café (coffee husk).

**CP** : Pulpe de café (coffee pulp).

**CM** : Mucilage du café (coffee mucilage).

**CPm** : Parche du café (coffee parchment).

**CS** : Peau d'argent (coffee silver-skin).

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**LDPE** : Polyéthylène à basse densité.

**L-LA et D-LA** : Isomères de l'acide lactique.

**MFI** : Indice de fluidité à chaud.

**MDI** : 4,4-méthylène diphényl diisocyanate.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**Ox-SCG** : Marc de café usagé extrait de l'huile de café (Oil-extracted spent coffee grounds).

**PLA** : Acide poly lactique.

**PHA** : Polyhydroxyalcanoates.

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**PET** : Polytéréphtalate d'éthylène.

**PP** : Polypropylène.

**PE** : Polyéthylène.

**PPC** : Carbonate de polypropylène.

**PBAT**: Poly (butylene adipate-co-teréphtalate).

**ROP** : Polymérisation par ouverture annulaire (Ring Opening Polymerization).

**SCG** : Spent coffee grounds (déchets de marc de café).

**WF**: Farine de bois (Wood Four).

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

<b>Figure 1.1</b>	Voies de formation du PLA à partir de l'acide lactique .....	9
<b>Figure 1.2</b>	Applications de l'acide poly lactique (PLA) .....	12
<b>Figure 1.3</b>	Représentation schématique de la structure de la cerise du café et des sous-produits issus de la transformation du café .....	14
<b>Figure 1.4</b>	Coques de café .....	15
<b>Figure 1.5</b>	Produits de la marque (Huskee Cup) fabriqués à base des coques de café .....	16
<b>Figure 1.6</b>	Composition chimique du déchet de marc de café .....	18
<b>Figure 1.7</b>	Briquettes combustibles à base de déchet de marc de café .....	19
<b>Figure 1.8</b>	Tasses à café fabriquées à base de déchet de marc de café (créé par les sociétés KaffeeForm et Coffee Kreis) .....	20
<b>Figure 1.9</b>	Lunettes de la marque (Ochis) fabriqués à base de déchet de marc de café .....	20
<b>Figure 1.10</b>	Types de matrices .....	22
<b>Figure 1.11</b>	Classification des types de renfort .....	22
<b>Figure 1.12</b>	Types des fibres naturelles .....	25
<b>Figure 1.13</b>	Types des charges .....	25
<b>Figure 2.1</b>	Photographies montrant l'acide polylactique (PLA) : a) Filament du PLA, b) PLA coupé en petits boudins .....	32
<b>Figure 2.2</b>	Photographie montrant le déchet de marc de café déshydraté et tamisé .....	33
<b>Figure 2.3</b>	Photographie montrant la farine de bois .....	33
<b>Figure 2.4</b>	Moules en silicone utilisés pour la mise en forme .....	34
<b>Figure 2.5</b>	Étapes de la préparation du bioplastique .....	36
<b>Figure 2.6</b>	Étapes de la préparation et l'ajoute de la farine du bois .....	37
<b>Figure 2.7</b>	Étapes de détermination du volume des échantillons .....	39
<b>Figure 2.8</b>	Échantillons immergés dans la solution acide .....	40

<b>Figure 2.9</b>	Échantillons immergés dans la solution basique .....	41
<b>Figure 2.10</b>	Photographie montrant le microduromètre utilisé pour mesuré la dureté du composite .....	42
<b>Figure 2.11</b>	Photographie montrant le microscope optique utilisé .....	43
<b>Figure 3.1</b>	Échantillons de différentes compositions de PLA/Déchet de café.....	45
<b>Figure 3.2</b>	Échantillons de différentes compositions de PLA/Déchet de café/Farine de bois .....	46
<b>Figure 3.3</b>	Photographie montrant l'empreinte de la pyramide de diamants Vickers .....	49
<b>Figure 3.4</b>	Images de la microscopie optique (grandissement : 50,000 $\mu\text{m}$ )...	51
<b>Tableau 1.1</b>	Comparaison entre les plastiques synthétiques et les bioplastiques.....	5
<b>Tableau 1.2</b>	Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de certains PLA commerciaux .....	10
<b>Tableau 2.1</b>	Résultats de l'essai de déshydratation du marc de café humide.....	34
<b>Tableau 2.2</b>	Compositions des différents échantillons préparés .....	37
<b>Tableau 3.1</b>	Mesures de la densité des échantillons .....	47
<b>Tableau 3.2</b>	Comportement des échantillons dans la solution acide .....	48
<b>Tableau 3.3</b>	Comportement des échantillons dans la solution basique .....	48
<b>Tableau 3.4</b>	Résultats de l'analyse de la dureté .....	49

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours de la dernière décennie, la production mondiale de plastique a continué à augmenter. Une grande partie des plastiques produits sont ceux à usage unique, non biodégradables et d'origine pétrochimique, dont la majeure partie est rejetée dans les cours d'eau, pour finir dans les océans sous forme de microparticules.

Afin de réduire l'impact environnemental des plastiques non biodégradables et réduire la dépendance aux ressources fossiles en utilisant une source de carbone renouvelable et, par voie de conséquence, stabiliser les émissions de gaz à effet de serre (notamment le CO<sub>2</sub>) en fin de vie, des efforts sont faits pour utiliser des plastiques biodégradables. Les préoccupations environnementales croissantes ont incité l'industrie des plastiques à s'intéresser aux bioplastiques.

L'acide polylactique (PLA) est l'un des polymères les plus couramment utilisés dans la production de bioplastiques. Le PLA est obtenu à partir de la polymérisation de l'acide lactique présent dans des différents légumes riches en amidon, tels que le maïs, la betterave, la canne à sucre et la pomme de terre [1].

D'autre part, le café est la deuxième boisson la plus consommée après l'eau avec une consommation de 2,6 milliards de tasses de café bues chaque jour dans le monde. On estime en moyenne une quantité de 11 grammes de café fraîchement moulu dans chaque tasse soit environ 393 500 tonnes de café moulu sont brassées chaque année représentant environ 250 000 tonnes de déchets de marc de café humide (SCG) [2].

L'industrie du café, tout en transformant les cerises du café, génère également une variété de sous-produits ayant des compositions chimiques distinctes tel que la pulpe de café, le mucilage, la parche, les coques (Coffee Husk) et la peau d'argent (Coffee Silverskin).

Ces sous-produits ont été proposés pour de multiples applications en raison de leur biodégradabilité élevée, notamment en tant que substrats pour la production d'enzymes, de bioéthanol et de biogaz.

Les sous-produits du café ont également été suggérés comme biosorbants pour le traitement de l'eau ou comme source de fibres alimentaires et de composés actifs d'ingrédients alimentaires, notamment d'acides chlorogéniques et de caféine.

La diversité des sous-produits du café représente une source de molécules différentes qui conviennent au développement des plastiques biodégradables ayant des propriétés physiques différentes [1].

Ce travail consiste à élaborer un bioplastique en utilisant l'acide poly lactique comme la matrice de notre bio-composite et le déchet de marc de café pour but de valoriser le déchet de café et réduire l'impact environnemental des plastiques non biodégradable en même temps.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres, et se termine par une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative au développement des plastiques biodégradables, l'acide polylactique et les utilisations possibles des déchets de café. Une synthèse bibliographique liée au bio-composites fabriquées à base de l'acide polylactique et le déchet de marc de café.
- Le deuxième chapitre introduit les principales méthodes de l'élaboration du bioplastique ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le troisième chapitre consiste à la caractérisation du composite préparé.
- Une conclusion générale présentant l'essentiel des résultats obtenus.

## **CHAPITRE 1**

Synthèse bibliographique liée au développement des plastiques  
biodégradables et la valorisation des déchets de café

## **1.1. Inconvénients du plastique**

Le plastique est fabriqué en utilisant des sources d'énergie non renouvelables. Il n'existe aucun moyen de se débarrasser correctement du plastique car il n'est pas biodégradable. La dégradation du plastique est entravée par son poids moléculaire élevé, son haut degré de cristallinité et sa forte hydrophobie.

En raison de leur contribution au réchauffement climatique et de leur capacité à polluer le sol, l'eau et l'air, les déchets plastiques ont eu un impact négatif important sur l'écosystème en provoquant des troubles chroniques et viraux qui ont un impact direct sur la santé animale et humaine. Les déchets plastiques peuvent s'infiltrer dans les systèmes d'eau et diminuent la fertilité des sols.

Par ailleurs, la combustion à l'air libre ainsi que l'incinération des déchets plastiques entraînent des dégagements gazeux toxiques et de la libération des dioxines.

Dans l'environnement maritime, l'accumulation de déchets plastiques affecte les activités de pêche qui sont touchées par de grandes quantités de déchets plastiques, car ceux-ci se prennent dans les filets de pêche avec les poissons.

En effet, l'ingestion des plastiques par les animaux aquatiques marins, les composés dangereux se transmettent d'un organisme à l'autre et affecteront donc la santé animale ainsi que celle de l'être humain.

De nos jours, les microplastiques constituent un autre sujet d'actualité et de préoccupation pour de nombreux chercheurs et laboratoires scientifiques. Dans ce contexte, de nombreuses études ont mis en évidence la présence de microplastiques dans le plancton, les poissons et l'homme [3].

En effet, l'ajout des phtalates et bisphénol A (BPA) qui sont très toxiques, en tant qu'additifs lors de la fabrication du plastique entraîne leurs accumulations dans les organismes, et l'exposition à ces substances a été associée à des effets néfastes sur la santé humaine, notamment le diabète de type 2, les maladies cardiovasculaires, l'obésité et les anomalies des taux d'hormones [4].

Du point de vue traitement, le recyclage des déchets plastiques s'avère non rentable puisque les coûts de production d'un nouveau plastique sont parfois bien inférieurs à ceux du recyclage [3].

Les effets négatifs des plastiques sur l'environnement et leurs conséquences croissantes sur la santé humaine nécessitent la création de matériaux plus fiables pour l'avenir.

La nouvelle génération de bioplastiques constitue une solution alternative possible aux problèmes liés à l'utilisation des plastiques traditionnels à base de pétrole. Toutefois, le remplacement des plastiques à base de pétrole par des bioplastiques peut présenter plusieurs obstacles liés aux qualités physiques, la résistance chimique, la résistance thermique, le recyclage et le coût.

Du point de vue rigidité, la majorité des bioplastiques sont confrontés aux inconvénients liés à la faible solidité, la faible résistance à l'eau et à la haute température et à la faible résistance aux chocs. C'est pourquoi ces matériaux doivent être bien modifiés et/ou traités afin d'améliorer leurs propriétés.

Comme la majorité des bioplastiques commerciaux sont composés de divers additifs chimiques, y compris des colorants et des stabilisants supplémentaires, ce qui rend très difficile de les produire entièrement à partir de ressources renouvelables [5].

**Tableau 1.1.** Comparaison entre les plastiques synthétiques et les bioplastiques [3].

<b>Plastiques synthétiques</b>	<b>Bioplastiques</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basés sur des ressources d'énergie non-renouvelable.</li> <li>• Contiennent des substances toxiques.</li> <li>• Non biodégradables.</li> <li>• Non respectueux de l'environnement</li> <li>• Temps de dégradation : millions d'années.</li> <li>• Environ 345 million de tonnes sont produites chaque année.</li> <li>• Difficile à recycler.</li> <li>• Manque de méthodes d'élimination appropriées.</li> <li>• Écotoxiques.</li> <li>• Économiques et rentables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basés sur des ressources d'énergie renouvelable.</li> <li>• Ne contiennent pas des substances toxiques.</li> <li>• Biodégradables.</li> <li>• Respectueux de l'environnement</li> <li>• Temps de dégradation : 180-300 jours.</li> <li>• Environ 2,4 million de tonnes sont produites chaque année.</li> <li>• Facile à recycler.</li> <li>• Disponibilité de méthodes d'élimination appropriées.</li> <li>• Non écotoxiques.</li> <li>• Non rentables.</li> </ul>

## **1.2. Généralités sur les bioplastiques**

Les bioplastiques peuvent être définis comme étant des plastiques basés sur des ressources renouvelables (biosourcés) ou comme des plastiques biodégradables.

Les bioplastiques ont des différentes ressources renouvelables (bio) comme les huiles végétales, l'amidon de maïs, l'amidon de pomme de terre, et les fibres obtenues à partir d'ananas, de bois, de jute, de chanvre et de bananes. La principale source d'amidon pour les bioplastiques est le maïs, bien que les amidons de pomme de terre, de blé, de riz, d'orge et d'oignon, d'avoine et de soja soient également utilisés de nos jours.

Les bioplastiques peuvent également être fabriqués à partir de micro-organismes bactériens et parfois diverses particules de taille nanométrique, notamment des chaînes d'hydrates de carbone (polysaccharides).

L'objectif du bioplastique est de reproduire le cycle de vie de la biomasse, ce qui inclut la conservation des ressources fossiles, CO<sub>2</sub> et de l'eau. Entre-temps, il existe une forte demande pour explorer les autres plantes appropriées disponibles pour cet objectif spécifique [6].

Les bioplastiques peuvent être classés en fonction de leur source, qui peut être divisée en trois sous-groupes [7] :

- Les bioplastiques générés directement à partir de la biomasse, c'est-à-dire de l'amidon extrait, comme l'acide polylactique (PLA).
- Les bioplastiques qui sont générés à partir d'huiles végétales.
- Les bioplastiques générés à partir de polyhydroxyalcanoates (PHA)

### **1.2.1. Bioplastiques générés à partir de l'amidon**

L'amidon est un polymère naturel dont les granules sont constitués de structures macromoléculaires disposées en couches. Les caractéristiques de l'amidon en termes de composition et de forme varient en fonction de l'origine de l'amidon.

Les granules d'amidon sont composés de couches externes d'amylopectine et de couches internes d'amylose. La composition chimique de l'amidon est celle d'un polysaccharide formé uniquement d'unités glycosidiques, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une macromolécule formée de nombreuses répétitions de molécules de glucose.

Le processus de formation d'un bioplastique à partir de l'amidon commence par l'extraction des sucres (principalement le dextrose, mais aussi le glucose et le saccharose) de l'amidon végétal, puis les micro-organismes le transforment en une molécule plus petite appelée acide lactique. L'acide lactique (appelé aussi acide 2-hydroxy propionique) devient le dimère ou lactide qui est purifié et polymérisé pour obtenir l'acide polylactique sans avoir recours à des solvants chimiques.

L'acide lactique possède un carbone asymétrique qui génère deux formes énantiomériques, L-LA et D-LA, qui produisent respectivement le PLLA et le PDLA [7].

### **1.2.2. Bioplastiques générés à partir d'huiles végétales**

Les huiles végétales sont une ressource renouvelable qui est extraite des plantes. Ils présentent de nombreux avantages liés à leur disponibilité et leurs structures offrent de nombreuses possibilités de modification chimique permettant la synthèse de monomères de structure et de fonctionnalité variées.

Les constituants principaux des huiles végétales sont les triglycérides, produits de l'estérification entre le glycérol et les acides gras. Ces derniers représentent environ 95 % (massique) des triglycérides.

Les acides gras et les esters méthyliques d'acides gras sont obtenus respectivement par saponification et estérification avec le méthanol. Les acides gras les plus communs contiennent entre 14 et 20 atomes de carbone et entre zéro et trois doubles liaisons.

Deux voies principales sont généralement suivies pour synthétiser des polymères à partir des huiles végétales :

- En utilisant directement les triglycérides natifs ou modifiés chimiquement, principalement via leurs doubles liaisons (Les quatre principaux types de polymérisations abordés ici sont les polymérisations ROP, cationique, radicalaire et thermique).
- En utilisant des acides gras ou des esters méthyliques d'acides gras permettant de synthétiser des polymères linéaires thermoplastiques [8].

### **1.2.3. Bioplastiques générés à partir de polyhydroxyalcanoates (PHA)**

Les PHA sont des composants naturels qui existe dans de nombreux écosystèmes et existent à la fois sous forme de molécules de poids moléculaire élevé ou faible. Les PHA de haut poids moléculaire supérieurs à 60 000 daltons sont des polyesters linéaires et les PHA de faible poids moléculaire inférieurs à 15 000 daltons sont principalement composés du monomère 3-hydroxybutyrate.

Les PHA de haut poids moléculaire ont suscité l'intérêt de l'industrie car c'est des polyesters thermoplastiques qui peuvent être transformés à l'état fondu en diverses formes.

Les bioplastiques PHA sont présents dans toute la nature et sont de véritables molécules biocompatibles. Ils sont biodégradables dans tous les environnements biologiquement actifs et peuvent être produits industriellement à partir de ressources renouvelables [9].

## **1.3. Acide polylactique (PLA)**

### **1.3.1. Définition**

L'acide polylactique (PLA) est un polymère thermoplastique dont la formule chimique est :  $[-C(CH)HC(=O)O-]_n$ .

Comme tout autre polymère thermoplastique, le PLA peut être fabriqué par un certain nombre de techniques, notamment le soufflage, l'extrusion, le moulage par injection et le moulage sous vide

Les recherches sur le PLA visent à remplacer les polymères traditionnels dérivés des combustibles fossiles par des polymères biodégradables qui présentent des caractéristiques chimiques, mécaniques et biologiques supérieures car le PLA est un matériau biosourcé, idéal pour diverses utilisations en raison de sa biocompatibilité, de sa dégradabilité et de son absence de toxicité [10].

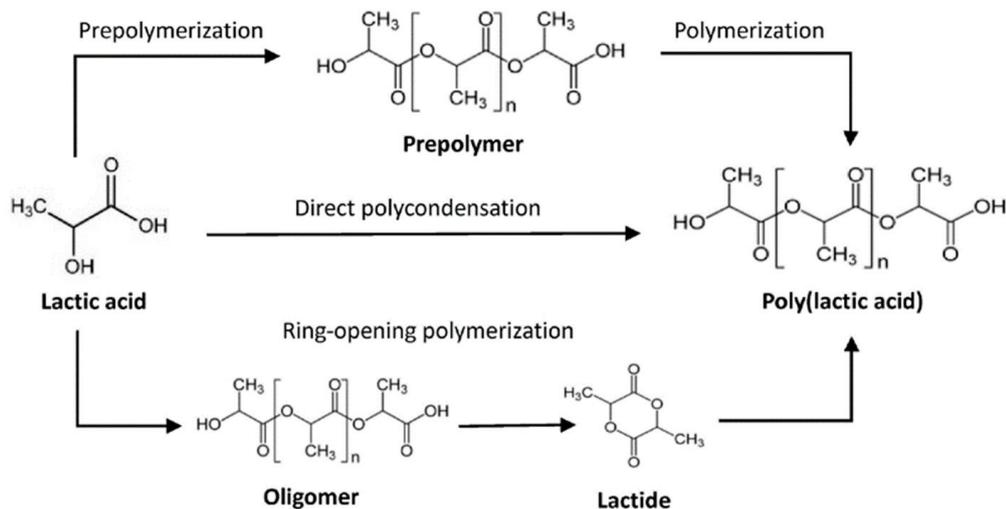
### **1.3.2. Production du PLA**

L'acide lactique est la principale matière première utilisée dans la synthèse de l'acide polylactique (PLA), il est généré par la fermentation d'hydrates de carbone.

Le lactide (un dimère cyclique de l'acide lactique) est le monomère cyclique que l'on trouve dans le PLA.

Le PLA est produit à l'aide de trois techniques synthétiques principales :

- **Par polycondensation directe :** Le polymère est formé par la polycondensation directe de molécules d'acide lactique. L'augmentation de la viscosité rend le processus de déshydratation plus difficile, ce qui conduit à la création de produits de faibles poids moléculaires ( $M < 50\ 000$  g/mol).
- **Par le processus de polymérisation en deux étapes :** Le polymère est formé en deux étapes dont la première étape est la pré-polymérisation (faible unité de répétition) de l'acide lactique pour créer un monomère lactide et la deuxième étape est la polymérisation du monomère lactide pour créer de l'acide poly lactique (numéro moléculaire moyen supérieur à  $20\ 000$  g/mol).
- **Par la polymérisation par ouverture annulaire (Ring Opening Polymerization):** C'est la technique la plus couramment utilisée car elle permet d'obtenir un produit ayant un poids moléculaire plus élevé ( $M > 100\ 000$  g/mol). La réaction implique les trois étapes d'oligomérisation, de dépolymérisation des oligomères et de polymérisation par ouverture de cycle des monomères de lactide en présence d'un catalyseur [11].



**Figure 1.1.** Voies de formation du PLA à partir de l'acide lactique [11].

### 1.3.3. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère thermoplastique semi-cristallin ou amorphe qui présente un intérêt à la fois environnemental et financier en raison de ses nombreuses propriétés uniques, notamment sa grande rigidité, son aspect brillant et sa bonne transparence.

Il est facile à mettre en œuvre, malgré plusieurs inconvénients qui entravent ses nombreuses applications, tels que sa fragilité et sa faible ténacité (< 10 % d'allongement à la rupture).

Sa structure stéréochimique et son record de température indiquent qu'il peut remplacer les polymères conventionnels comme le polyéthylène téréphtalate.

L'acide polylactique présente une transition vitreuse (Tg) d'environ 55 °C et un point de fusion (Tf) d'environ 175,8 °C. Cependant, en raison de sa stabilité chimique, le PLA présente une rhéologie à l'état fondu différente de celle des autres polymères commerciaux.

Le PLA est entièrement biodégradable, la dégradation du polymère PLA se fait par hydrolyse en acide lactique, que les microorganismes utilisent ensuite pour produire du monoxyde de carbone et de l'eau.

Lorsqu'il est composté avec d'autres biomasses, comme le sol de compost, il commence à se biodégrader en deux semaines et peut disparaître complètement en trois ou quatre semaines [12].

**Tableau 1.2.** Propriétés physiques, mécaniques et thermiques de certains PLA commerciaux [13].

	<b>PLA de Nature Works</b>	<b>PLA de Biomer L9000</b>
<b>Propriétés physiques</b>		
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,25	1,25
Taux de fusion (g/10 min)	4.3–2.4	3-6
<b>Propriétés mécaniques</b>		
Résistance à la traction (Mpa)	53	70
Allongement (%)	10-100	2,4
Elasticité (Mpa)	350-450	3600
<b>Propriétés thermiques</b>		
Point de fusion (°C)	120-170	-
Transition vers l'état vitreux (°C)	55-56	55

### 1.3.4. Utilisations du PLA

L'acide polylactique (PLA) est suggéré comme résine de base pour les applications d'emballage générales, car il répond à de nombreuses exigences en tant que polymère thermoplastique.

Le PLA devient de plus en plus flexible lorsqu'il est plastifié avec ses propres monomères, de sorte qu'il est possible de fabriquer une série continue de produits qui peuvent imiter le PVC (Polychlorure de vinyle), le LDPE (Polyéthylène basse densité), le PP (Polypropylène) et le PS (Polystyrène).

En raison de sa biodégradabilité, il peut être utilisé pour fabriquer du bioplastique, ce qui est utile pour la fabrication de sacs à compost, d'emballages alimentaires, d'emballages en vrac et d'articles de vaisselle jetables [13].

L'utilisation du PLA comme emballage alimentaire "vert" se développe rapidement, c'est désormais le meilleur choix pour les contenants de fruits, de légumes et de salades sur les marchés de détail et il est très apprécié dans l'industrie des produits frais.

Les restaurants et les cafétérias utilisent des couverts jetables, il s'agit de couverts fabriqués à partir de polymères, tels que les gobelets et les assiettes à salade et à boire. Ce type de production entre en contact avec une série d'aliments acides et riches en cholestérol qui sont stockés à des températures comprises entre 25 et 80 °C.

Par conséquent, les qualités mécaniques, physiques et thermiques du PLA doivent être ajustées en fonction des utilisations de l'emballage.

En raison de sa biocompatibilité, le PLA a également plusieurs applications dans le secteur biomédical pour fabriquer les stents, les plaques, vis pour la fixation des os, les vis d'interférence dans la cheville, les implants de tissus mous, etc.

Le PLA est considérablement utilisé dans les applications des stents vasculaires en raison de son caractère bio-absorbable et de son comportement de dégradation favorable, donc il a le potentiel de remplacer les stents métalliques [14].



**Figure 1.2.** Représentation schématique montrant les applications de l'acide polylactique (PLA) [14].

#### 1.4. Cerises de café

Le café est l'une des matières premières les plus commercialisées. C'est une boisson largement consommée dont la saveur, la couleur et l'odeur sont uniques.

En moyenne, 3,5 milliards de tasses de café sont consommées chaque jour dans le monde où le café arabica et le café robusta (*canephora Pierre*) sont les types de café les plus demandés sur le marché mondial, 70 % des consommateurs de café dans le monde consomment de l'Arabica et les 30 % restants consomment du Robusta.

Le café est connu dans le monde entier pour sa caféine, mais il contient également de nombreux autres composés chimiques, tels que la trigonelline, les acides chlorogéniques, la vitamine B3, des composés volatils, et au total environ 2000 composés.

Ces composés sont responsables de ses activités biologiques comme antioxydant, anti-inflammatoire, antimicrobien et anti-âge.

Les cerises de café sont composées de peau, de pulpe, de mucilage, de parche, de peau d'argent et de grains. Le grain est le seul composant utilisé dans la création de la poudre de café, tous les autres composants appelés sous-produits (ou déchets de café) sont jetés.

Près de 50 % des sous-produits du café qui sont gaspillés sont utiles et pourraient être utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques [15].

### **1.4.1. Méthodes de traitement du café**

Le processus de transformation des cerises de café en liquide constitue la principale activité de l'industrie du café. Ce processus est réalisé à l'aide de deux techniques différentes, la voie sèche et la voie humide.

Les différentes étapes de ces deux méthodes influent sur les constituants chimiques présents dans les grains bruts, tels que les hydrates de carbone, les lipides, les protéines, les minéraux et les métabolites secondaires.

#### **1.4.1.1. Voie sèche**

Le café Robusta est souvent traité par voie sèche, car c'est une méthode moins coûteuse et plus simple. Cette étape peut durer en moyenne trois à quatre semaines si elle est réalisée au soleil, dans les fours, la durée dépendra de la température employée.

Les grains ont un taux d'humidité d'environ 11 % et une couleur brun foncé. Après le séchage, le café est décortiqué, ce qui produit des coques (peau, pulpe et parche) qui sont souvent jetées.

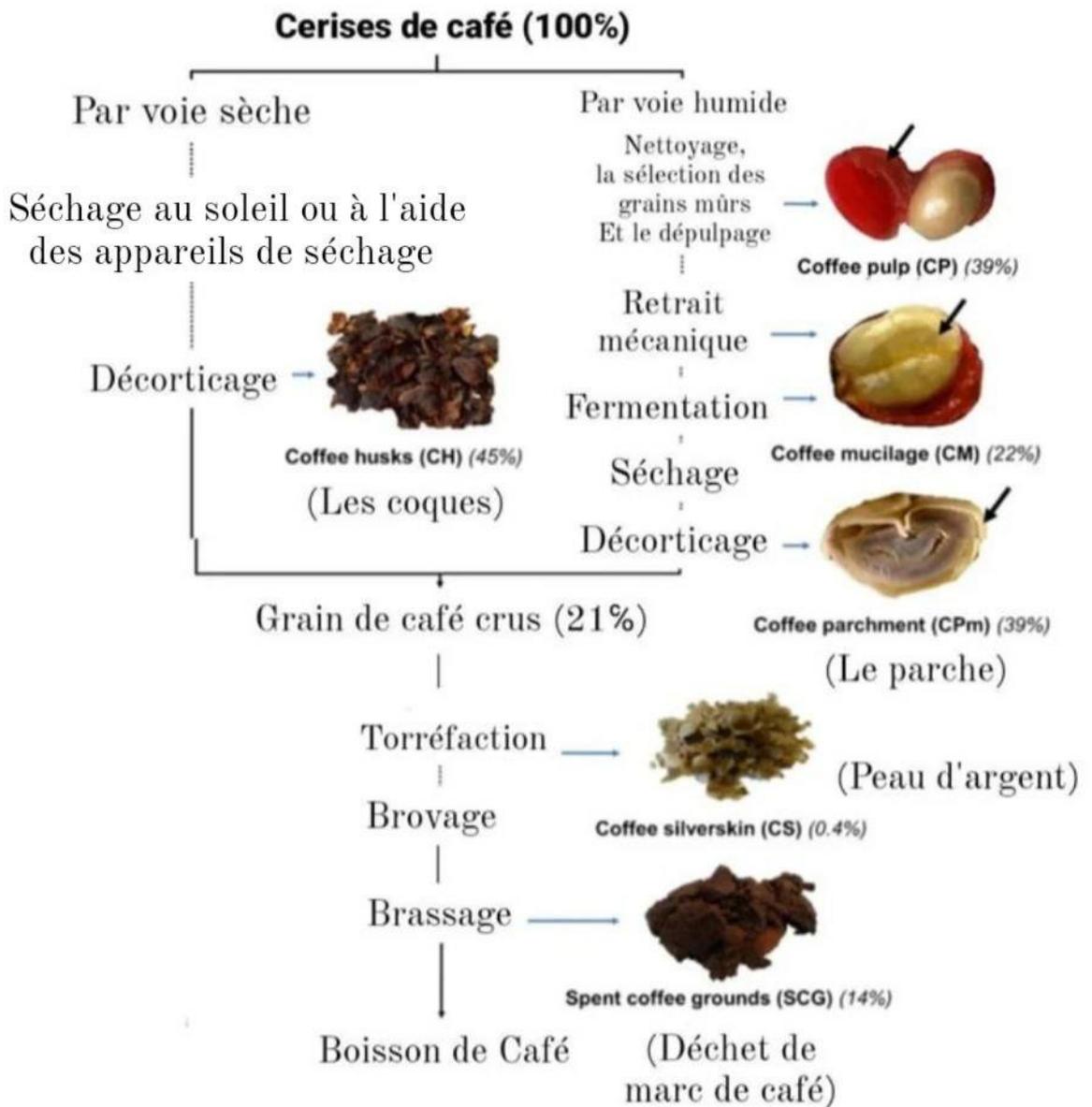
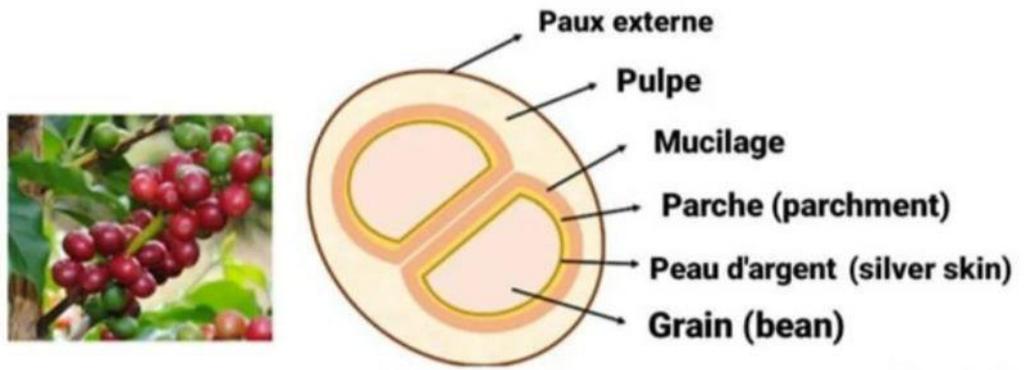
#### **1.4.1.2. Voie humide**

Cette méthode est généralement utilisée pour le café arabica. Comme le traitement par voie humide nécessite plus d'eau, il est plus coûteux, plus long et plus compliqué. L'eau est ajoutée au café immédiatement après la récolte.

Les grains mûrs et les contaminants sont séparés (la peau coule, les grains verts flottent). Ensuite, un dépulpeur est utilisé pour enlever mécaniquement la peau et la pulpe (phase de dépulpage).

Vient ensuite la fermentation, au cours de laquelle les grains sont conservés dans des cuves de fermentation pour l'élimination du mucilage pendant 12 à 48 heures. Après la fermentation, cette étape se termine par un nettoyage en profondeur.

La parche est enfin retirée et les grains sont séchés. La peau d'argent peut encore être enlevée à l'aide d'un polisseur mécanique pour obtenir un café de qualité supérieure. Les fruits dépulvés ou séchés ne devraient se produire que juste avant leur commercialisation afin de préserver leurs qualités intrinsèques. Ils sont transformés en café vert, les grains de café sont nettoyés, débarrassés des impuretés et ils sont classés selon leur forme et leur taille [15].



**Figure 1.3.** Représentation schématique de la structure de la cerise du café et des sous-produits issus de la transformation du café [16].

## 1.4.2. Sous-produits de café

Lors du traitement des cerises, l'industrie du café génère une série de sous-produits qui sont généralement jetés, notamment les coques (CH), la pulpe de café (CP) et le mucilage (CM), la parche (CPm), la peau d'argent (CS) et le marc de café usagé (SCG).

### 1.4.2.1. Coques de café (coffee Husk)

Les coques de café (CH) sont des sous-produits obtenue par le décorticage des cerises de café séchées à sec. Les coques de café peuvent contenir de 13 à 15 % d'humidité, en fonction de la durée du processus de séchage.

Les coques contiennent une partie des hémicelluloses qui représente 25 % de la CH en poids sec qui sont riches en résidus de xylose, la lignine (38 %), les protéines (8-11 %), les lipides (1-3 %) et la caféine (1 %) sont également présents dans le CH.

La rareté des données disponibles montre que la valorisation des coques de café nécessite des recherches beaucoup plus approfondies [16].



**Figure 1.4.** Coques de café.

On peut citer par exemple, la marque (Huskee cup) qui a réussi à développer une méthode innovante d'utilisation des coques de café pour fabriquer un bioplastique qui constitue la base de leurs tasses, sous-tasses et couvercles.

Ils collectent les coques chez les usines de traitement du café et les utilisent pour créer des tasses durables qui sont conçues pour durer des années et qui sont également recyclables.



**Figure 1.5.** Produits de la marque (Huskee Cup) fabriqués à base des coques de café.

#### **1.4.2.2. Pulpe de café**

La pulpe de café contient un taux d'humidité élevé (78-81 % en poids), qui est dû à l'eau ajoutée lors du lavage des cerises, car la pulpe est un sous-produit généralement issu du traitement par voie humide. En poids sec, la pulpe contient de la cellulose (36 %), les hémicelluloses (9 %), les sucres libres (5 %) et les polysaccharides pectiques (21%) et d'autres polysaccharides solubles en milieu alcalin. La pulpe est également composée de protéines (9 %), de lipides (0,8 %) et de composés phénoliques [16].

#### **1.4.2.3. Mucilage de café**

Le mucilage de café est aussi un sous-produit obtenu lors du traitement par voie humide des cerises de café, donc il contient un taux d'humidité élevé (84% en poids). Le mucilage est principalement constitué de polysaccharides pectiques (30%), d'hémicelluloses (18%), de protéines (17%) et de cellulose (8%).

La présence de polysaccharides pectiques dans les compositions chimiques des mucilages et des coques de café renforce leur potentiel d'application directe dans le développement de bioplastiques [16].

#### **1.4.2.4. Parche du café (Coffee Parchment)**

La parche de café (CPm) est un sous-produit obtenu après le séchage et le décorticage des grains, c'est un endocarpe fibreux qui recouvre les cerises de café. Sa teneur en eau est faible (9 % en poids).

En poids sec, la parche est composée de xylanes (35 %), de lignine (32 %) et de cellulose (12 %). Cette composition montre qu'il y a une possibilité de l'utiliser dans le développement de plastiques d'emballage alimentaire car la parche a une forte capacité de rétention d'eau et d'huile, ce qui permet de l'utiliser comme barrière pour éviter la condensation de l'eau à l'intérieur des emballages alimentaires, ainsi que la migration des graisses des aliments gras [16].

#### **1.4.2.5. Peau d'argent du café (Silver skin)**

La fine peau qui entoure les grains de café, appelée "peau d'argent", est le principal déchet de la torréfaction. Comme elle est très sèche (seulement 4 à 7 % d'humidité), elle est facile à conserver et à utiliser sans préparation supplémentaire.

La composition de la peau d'argent du café (CS) est assez similaire à celle de la paroi interne du fruit (la parche du café) car elles sont toutes deux proches l'une de l'autre à l'intérieur de la cerise de café.

Si l'on considère le poids sec de la peau d'argent, on constate qu'elle est principalement constituée de sucres (polysaccharides) comme la cellulose (près de 60 %) [16].

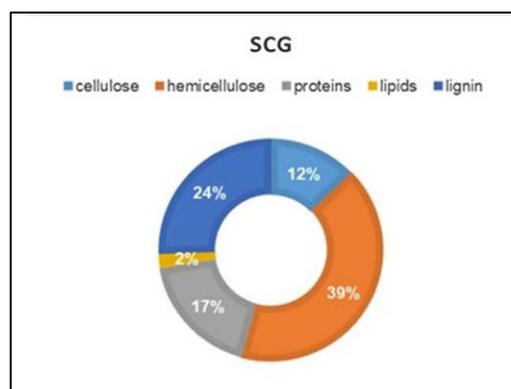
#### **1.4.3. Déchet de marc de café (SCG)**

Le marc de café usagé (SCG) est la matière qui reste après la préparation du café. Environ 650 kg de déchet de marc de café sont générés à partir d'une tonne de grains de café vert et environ 2 kg de SCG humides sont obtenus à partir de 1 kg de marc de café soluble pendant la préparation du café.

##### **1.4.3.1. Composition chimique**

Le déchet de marc de café qui reste après la préparation du café a une teneur élevée en humidité (50-85 %) et une charge organique élevée. Le SCG sec est riche en divers produits chimiques naturels, il s'agit notamment de cellulose et de l'hémicellulose (environ 50 %), de protéines (17 %), de lignine (24 %), des lipides (2 %) et de sucres complexes (polysaccharides). Ces composés peuvent être transformés en produits de valeur. La teneur élevée en fibres des déchets de café est particulièrement intéressante.

La peau d'argent du café (CSS), le marc de café usagé (SCG) et les coques de café (CH) contiennent respectivement 62,4 %, 60,5 % et 31,9 % de fibres, ce qui en fait des sources prometteuses de fibres alimentaires [17].



**Figure 1.6.** Composition chimique du déchet de marc de café [18].

La cellulose est le polymère le plus abondant dans la nature, elle se compose d'unités de glucose et l'hémicellulose est un polymère hétérogène qui est considéré le deuxième polymère le plus abondant dans la nature, il se trouve généralement en association avec la cellulose et la lignine.

Ces deux polysaccharides représentent près de la moitié du poids du SCG, l'hémicellulose incorpore du mannose, du galactose et de l'arabinose, tandis que la cellulose est composée de glucose.

La plupart des lipides qui se trouve dans le marc de café (environ 90 %) restent dans le marc même après l'infusion. Les principaux types de graisses sont les triglycérides, les esters d'acides gras et les stérols.

Il est intéressant de noter que les acides gras spécifiques présents dans le marc de café, tels que les acides linoléique, palmitique et oléique, en font un matériau prometteur pour la création de bioplastiques appelés polyhydroxyalcanoates (PHA).

Le SCG est également riche en protéines, dont près de la moitié (49 %) est constituée d'acides aminés essentiels, la leucine étant la plus abondante. Au-delà des protéines, SCG contient d'autres composés azotés, de la caféine, des mélanoidines (molécules complexes formées lors de la torréfaction), des minéraux et des substances chimiques végétales bénéfiques appelées polyphénols [18].

#### 1.4.3.2. Utilisations possibles du déchet de marc de café

- **Marc de café pour le jardin** : Le marc de café peut être un ajout utile aux piles de compost ou directement au sol en tant qu'engrais, mais la caféine, les tanins et

d'autres substances chimiques contenues dans le marc de café peuvent nuire à certaines plantes si en ajoute plus de 10 % du sol. Toutefois, le marc de café composté peut être utilisé en plus grande quantité. Il est intéressant de noter que certains champignons, comme les pleurotesostreatus et les shiitakes, prospèrent sur le marc de café.

- **Marc de café comme carburant** : Le marc de café usagé peut être utilisé comme biocarburant. Des entreprises comme (bio-bean) ont créé des briquettes et des granulés à partir du marc de café pour les utiliser dans les chauffages et les chaudières.

Ces combustibles à base de café brûlent encore plus vite que le bois, la paille de blé, la fibre de coco ou les balles de riz.

Fort de son succès dans le domaine des carburants à base de café, cette même entreprise (bio-bean) a même extrait de l'huile du marc de café usagé (SCG) pour créer du biodiesel.



**Figure 1.7.** Briquettes combustibles à base de déchet de marc de café créé par l'entreprise (bio-bean).

Les chercheurs explorent également d'autres façons d'utiliser le marc de café usagé, notamment en le convertissant en bioéthanol, en biogaz et même en matériaux de construction. Les possibilités semblent infinies.

- **Marc de café pour fabriquer des bioplastiques** : Le déchet de marc de café pourrait également devenir une source de bioplastiques, de filtres et de matériaux composites. En fait, une société allemande appelée (Kaffee Form) et une autre société colombienne appelée (Coffee Kreis) utilisent déjà le marc de café usagé pour créer

des tasses à café écologiques, réutilisables et recyclables. Ils sont composés de 30 à 40 % de marc de café usagé [18].



**Figure 1.8.** Tasses à café fabriquées à base de déchet de marc de café (créé par les sociétés Kaffee Form et Coffee Kreis).

Il existe aussi une société appelée (Ochis) à l'Ukraine qui fabrique des lunettes de soleil à base de marc de café usagé et de lin naturel, le tout est collé avec un biopolymère à base d'huile végétale, pressé et traité par une machine numérique.



**Figure 1.9.** Lunettes de la marque (Ochis) fabriquées à base de déchet de marc de café.

- **Marc de café pour la création des biopolymères :** Le déchet de marc de café est généralement utilisé pour la fabrication du biopolymère appelés polyhydroxyalcanoates (PHA).  
Les PHA sont des polyesters naturels d'acides 3, 4, 5 et 6-hydroxyalcanoïques, synthétisés par les micro-organismes pour stocker de l'énergie.
- **Marc de café pour les matériaux composites :** Le marc de café usagé (SCG) est un nouvel ingrédient prometteur dans les matériaux composites (mélanges de différents

matériaux). Plusieurs études ont porté sur l'incorporation du marc de café comme charge dans ces matériaux composites.

Les scientifiques expérimentent des polymères synthétiques et biodégradables comme base de ces composites. Parmi les exemples, citons le PLA (un bioplastique courant), le poly (butylène adipate-co-teréphthalate) (PBAT), le carbonate de polypropylène (PPC) et même la pectine (un sucre naturel que l'on trouve dans les fruits). Cependant, le PLA est une option intéressante car il est à la fois biodégradable et résistant, ce qui rend ces composites plus écologiques.

Il a été noté que l'ajout du marc de café usagé (SCG), soit modifié ou non, à la matrice polymère, a permis d'obtenir un composite présentant une opacité et une couleur brune accrues, ce qui peut s'avérer avantageux pour protéger les aliments emballés contre de la lumière [18].

## **1.5. Matériaux composites**

### **1.5.1. Définition**

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles dont les propriétés se complètent. Il est constitué principalement de différentes phases nommées renforts et matrice (et optionnellement : charge et/ou additif).

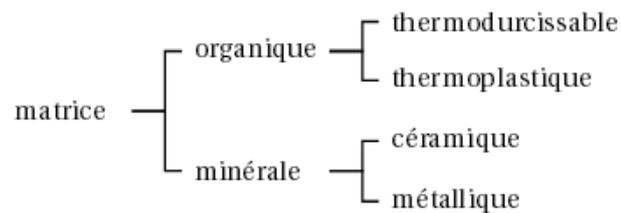
Les matériaux composites sont des matériaux qui peuvent être façonnés à volonté au gré du concepteur, de manière à obtenir les propriétés souhaitées en faisant un choix approprié des constituants [19].

### **1.5.2. Matrice**

La matrice constituant le matériau composite est une résine polymère dans la majorité des cas. La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit.

Parmi les matrices actuellement utilisées, les matrices organiques qui sont les plus répandues à l'échelle industrielle. Les autres matrices, telles que les matrices céramiques et les matrices métalliques, sont utilisées pour des applications spécifiques quand les contraintes de température sont sévères.

La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la Figure 1.10 [19].



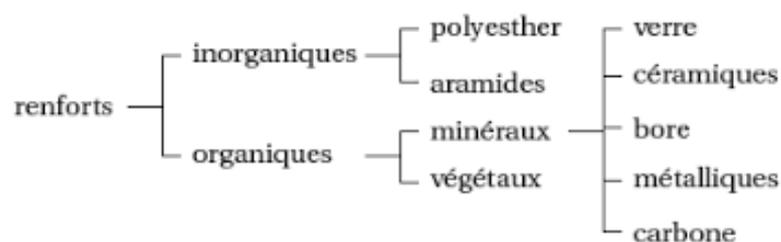
**Figure 1.10.** Types de matrices [19].

### 1.5.3. Renforcement

Les renforts sont ajoutés pour modifier les propriétés mécaniques du matériau composite. Toute structure fibreuse peut être utilisée en tant que renfort dans un matériau composite. Suivant leur géométrie, les structures fibreuses peuvent être classées en deux familles : préformes élaborées à partir de fibres discontinues (fibres courtes) ou à partir de fibres continues (fibres longues).

Les fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la Figure 1.11 [19].



**Figure 1.11.** Classification des types de renforts [19].

## 1.5.4. Types de fibres

### 1.5.4.1. Fibres synthétiques

Les composites renforcés de fibres synthétiques ont été largement adoptés dans diverses applications en raison de leur accessibilité, de leur facilité de mise en œuvre et de leurs coûts de production réduits.

Il existe des différents types de fibres synthétiques tel que les fibres de verre, de carbone, d'aramide (Kevlar) et les fibres céramiques. Ils jouent un rôle prépondérant dans les propriétés finales du composite [19, 20].

- **Fibres de verre** : La fibre de verre constitue un matériau de renforcement essentiel dans les applications composites de grande diffusion. La fibre de verre est connue par sa résistance thermique et électrique, sa résistance à l'humidité, l'élasticité et son rapport performance–prix excellent.
- **Fibres de carbone** : Les fibres de carbone, connues pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, sont dérivées d'un polymère précurseur. La qualité des fibres de carbone finales est étroitement liée aux caractéristiques du précurseur.  
Les fibres acryliques, synthétisées à partir de polyacrylonitrile (PAN), sont les principales fibres précurseurs utilisées. Le processus de fabrication consiste à soumettre les fibres acryliques à une décomposition thermique sans les faire fondre, ce qui entraîne une graphitisation.  
Les résidus de raffinage dérivés du pétrole ou du charbon, connus sous le nom de brai, sont également utilisés dans la production de fibres de carbone.
- **Fibres aramides** : Les fibres aramides, tout comme les fibres de carbone, présentent une résistance à la traction importante, mais une résistance à la compression plus faible. Cette faible résistance à la compression est généralement due à une mauvaise adhésion fibre-matrice dans le matériau composite.  
Des traitements enzymatiques des fibres peuvent être utilisés pour résoudre ce problème. En outre, les composites à fibres hybrides offrent une solution pour surmonter les défauts des composites à fibres aramides. Les renforts hybrides tels que le verre-Kevlar ou le carbone-Kevlar sont très répandus dans les applications récréatives telles que les skis et les raquettes de tennis.

- **Fibres céramiques** : Les composites à matrice céramique constituent une classe de matériaux composés de fibres céramiques intégrées dans une matrice céramique. Ces fibres sont souvent produites par un processus connu sous le nom de dépôt en phase vapeur sur un filament de support.

Les composites à matrice céramique trouvent leur place dans les applications impliquant des températures extrêmes, allant de 500 à 2000 °C. Leur stabilité thermique exceptionnelle et leur résistance aux environnements difficiles en font des composants idéaux pour les moteurs d'avion à haute performance [19].

#### **1.5.4.2. Fibres naturelles**

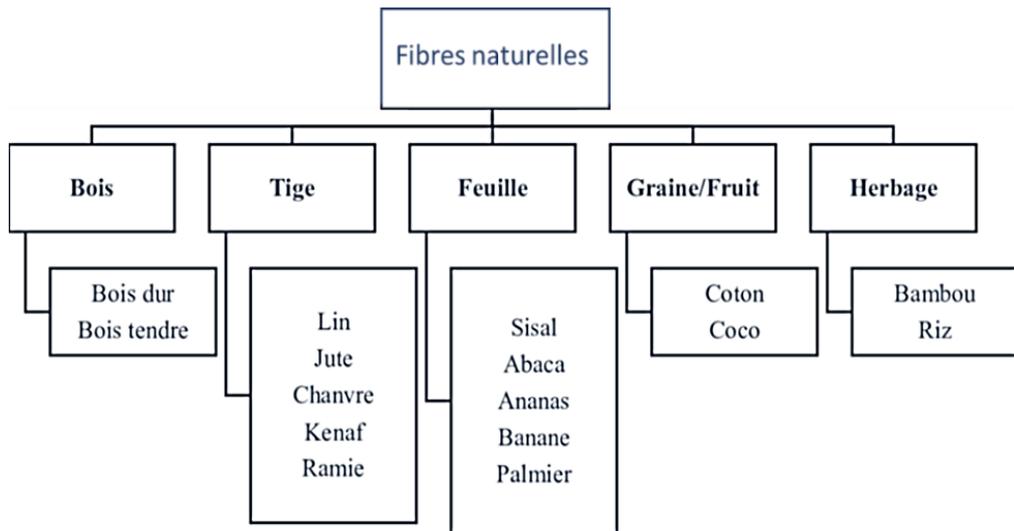
Les fibres naturelles sont devenues des alternatives potentielles aux fibres synthétiques dans l'industrie des composites. Elles présentent des avantages tels que la flexibilité, le respect de l'environnement, l'accessibilité financière, la biodégradabilité et la disponibilité locale.

Bien que les plantes d'où proviennent ces fibres soient renouvelables, les fibres extraites elles-mêmes ne le sont pas. Cependant, l'attention croissante portée à la responsabilité environnementale stimule la recherche sur l'utilisation de fibres végétales telles que la fibre de coco, la fibre de feuille d'ananas, le kenaf et le bambou.

Par conséquent, les composites polymères incorporant des fibres naturelles présentent un intérêt croissant dans le secteur de la fabrication.

La plupart des fibres naturelles, à l'exception du coton, ont une composition commune : cellulose, hémicelluloses, lignine, cires et divers composés solubles dans l'eau. De nombreuses propriétés des fibres naturelles, en particulier les propriétés mécaniques, dépendent du type de cellulose présent dans les fibres.

La quantité de cellulose contenue dans une fibre donnée détermine sa résistance et sa rigidité [21].

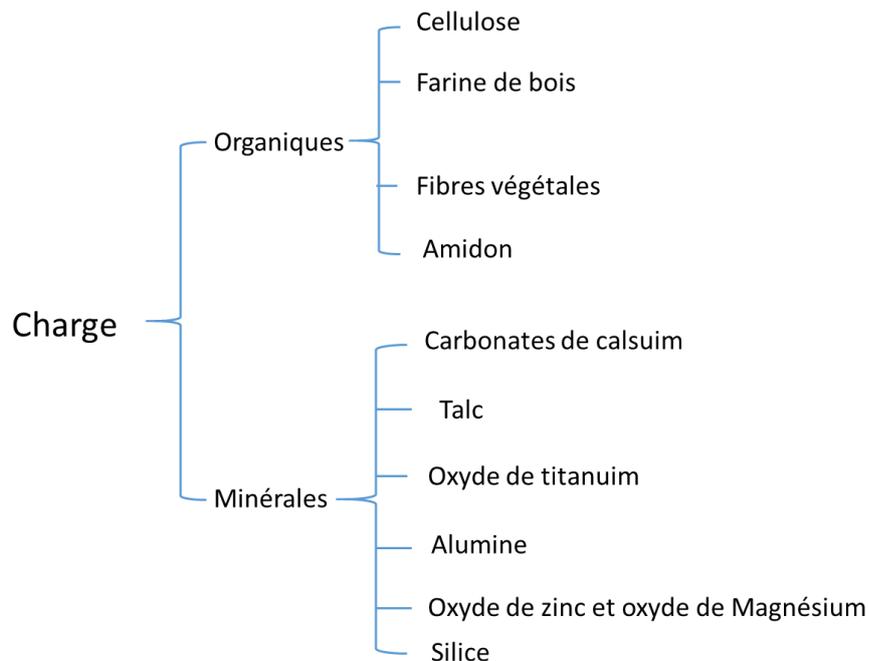


**Figure 1.12.** Organigramme montrant les types des fibres naturelles.

### 1.5.5. Charges

Le terme "charge" désigne toute matière inactive ajoutée à une matrice pour modifier de manière significative ses propriétés mécaniques, électriques ou thermiques.

Les charges peuvent être ajoutées également pour améliorer l'aspect de la surface ou réduire le coût du produit final. La charge spécifique choisie pour le matériau composite dépend des propriétés souhaitées pour l'objet fini [22].



**Figure 1.13.** Organigramme montrant les types des charges.

### 1.5.6. Additifs

De petites quantités de substances organiques ou organométalliques appelées additifs (ou Adjuvants) sont mélangées aux polymères pour modifier les caractéristiques. Généralement, le poids moléculaire des additifs est beaucoup plus faible que celui du polymère.

Ces additifs peuvent influencer la façon dont le polymère se transforme au cours du processus ou la façon dont le matériau final se comporte (propriétés physiques, résistance à la dégradation de l'environnement) [22].

Ils sont classés en fonction de leur fonction principale :

- Plastifiants pour une flexibilité accrue
- Stabilisateurs pour une meilleure durabilité
- Lubrifiants pour faciliter la transformation
- Colorants pour la coloration
- Agents antichocs pour une meilleure résistance aux chocs

### 1.6. Composites à base d'acide polylactique et de marc de café usagé

Le café est l'une des boissons les plus populaires au monde dont une grande quantité de marc de café usagé est générée chaque jour. L'acide polylactique (PLA) est un polymère biodégradable, mais son coût n'est pas compétitif par rapport à celui des polyoléfinés.

Le développement de composites bioplastiques à base de PLA et du marc de café usagé (SCG) reste un moyen efficace pour réduire le coût du PLA.

Dans ce contexte, quelques études, plus ou moins récentes, sur le mélange de PLA (acide polylactique) et de marc de café usagé (SCG) en tant que charge ont montré une bonne compatibilité entre les deux matériaux.

**Bong-San Baek et al., 2013** ont mélangé l'acide polylactique, le marc de café et la farine de bambou pour obtenir des composites verts. En outre, le 4,4-méthylène diphényl diisocyanate (MDI) a été utilisé comme agent de couplage. Pour fabriquer les composites verts, ils ont séché le marc de café et la farine de bambou à 105 °C pendant 24 heures pour ajuster le taux d'humidité à 1-3 %.

Le PLA, les charges naturelles et l'agent de couplage ont été mélangés à l'aide d'une extrudeuse à double vis. La température de la zone de mélange dans l'extrudeuse a été

maintenue entre 165 et 185 °C et la vitesse de la vis était de 200 tr/min. Les échantillons extrudés sont passés dans un bain d'eau pour abaisser la température. L'échantillon refroidi est placé dans le granulater et coupé en boulettes d'environ 5 mm.

Les granulés ont été séchés à 50 °C pendant 4 heures pour éliminer l'humidité et puis, ils ont été transformés en éprouvettes à l'aide d'une machine de moulage par injection.

Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance à la traction et à la flexion a diminué avec l'augmentation des charges naturelles. Ceci est dû à la différence de caractère, le polymère étant hydrophobe alors que les charges naturelles sont hydrophiles.

Cependant, la résistance mécanique a été augmentée par l'ajout de MDI en raison d'une réaction entre le MDI et les charges naturelles. Les groupes hydroxyles des charges naturelles ont réagi avec le groupe isocyanate du MDI, et une liaison uréthane a été créée entre le polymère et les charges naturelles.

Les composites marc de café/PLA ont montré une élongation plus élevée que les composites farine de bambou/PLA en raison des composés d'éther dans le marc de café [23].

**Suaduang. N et al., 2019** se sont intéressés à étudier l'effet de marc de café usagé sur les propriétés physiques et mécaniques des films bio-composites en acide polylactique. Le film bio-composite a été fabriqué à l'aide d'une extrudeuse à double vis et d'une extrudeuse à soufflage. Le déchet de marc du café a été préparé par un moulin à billes et tamisé à la taille de 90 microns. Le film bio-composite PLA/SCG a été préparé en utilisant différentes concentrations de SCG (0 %, 5 %, 7,5 % et 10 % de SCG).

Les propriétés du film PLA/SCG ont été caractérisées par microscopie électrique à balayage (MEB). Il a été prouvé que les composants (PLA/SCG) sont tout à fait miscibles lorsqu'on utilise la charge SCG qui a montré une bonne distribution dans la matrice polymère et la charge SCG dans la matrice PLA.

Les résultats des propriétés de traction ont montré que le film bio-composite PLA/SCG a présenté un allongement à la rupture plus important lorsque la quantité de SCG était augmentée.

Cependant, la dureté et la fragilité du PLA diminuent. L'indice de fluidité à chaud (MFI) du film biocomposite a augmenté lorsque la concentration de SCG était plus élevée. Dans le future, ces films biocomposites PLA/SCG devraient être des films d'emballage, des sacs de

pépinière et des sacs de serre en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur capacité à s'autodégrader dans les conditions environnementales [24].

**Yu-Chung Chang et al., 2019** ont préparé un filament composite d'acide polylactique (PLA) fortement chargé en marc de café usagé extrait de l'huile de café (Ox-SCG), jusqu'à 20 % en poids, qui peut être imprimé en trois dimensions (3D) avec une imprimante 3D.

Ils ont pré-combinée la poudre de PLA pulvérisée avec de l'Ox-SCG séché à des concentrations de 0, 5, 10, 15 et 20 % en poids avec un poids total de 100 grammes par mélange, puis ils ont mélangé les poudres à l'aide d'un mélangeur de granulés de poudre générique de type V pendant 4 heures.

Les mélanges composites ont ensuite été placés dans une étuve à vide à 40 °C pendant la nuit afin de minimiser la teneur en humidité. Le mélange PLA/Ox-SCG ainsi obtenu a été chargé dans l'arceau d'une extrudeuse filamentaire mono-vis (Filabot, Barrem VT) à 162 °C. Le mélange composite a ensuite été extrudé à travers une filière de 1,75 mm de diamètre et enroulé à l'aide d'une bobine de filament pour obtenir une matière première prête à l'emploi pour l'impression 3D.

Les résultats ont montré que le PLA chargé en Ox-SCG s'est avéré capable d'augmenter l'absorption de l'énergie d'impact. Le composite PLA/Ox-SCG a présenté une augmentation de 418,7 % de la ténacité avec une mesure de 25,24 MJ/m<sup>3</sup> à une charge de 20 % en poids d'Ox-SCG et seulement une réduction de 26 % du module de stockage par rapport aux PLA pure à température ambiante.

Ces résultats expérimentaux indiquent qu'en tant que déchet issu de la consommation humaine et de l'extraction de biodiesel, l'Ox-SCG s'avère être un additif prometteur pour la modification des propriétés des composites. Le déchet de marc de café peut non seulement augmenter la résistance aux chocs, mais aussi réduire le coût de l'ensemble des matériaux d'impression 3D [25].

**Z.-H. Xiao et al., 2022** ont combiné du PLA avec du marc de café qu'ils ont comparé l'efficacité de l'extraction d'huile à partir de SCG en utilisant différentes méthodes et différents solvants. Les échantillons de biocomposites obtenus à différentes teneurs en SCG (0, 5, 10 et 15 % en poids) ont été préparés par extrusion et moulage par injection.

Les effets de la taille et de la teneur en particules de marc de café usagé sur les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiés. Ensuite, l'effet de l'agent de couplage (4,4-

méthylène diphényl diisocyanate [MDI]) sur les propriétés des biocomposites à 10 % en poids de SCG a été examiné par microscope électronique à balayage (MEB) à émission de champ et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats montrent que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des composites PLA avec les teneurs optimales sont augmentés d'environ 50 % et 120 %, respectivement, par rapport au SCG non traité [26].

Plus récemment, **Shayene Campos de Bomfim et al., 2023** ont étudié l'effet du marc de café usagé sur la cristallinité et le comportement viscoélastique des composites à base d'acide polylactique.

Le PLA et le SCG (0, 10, 20 et 30 % en poids) ont été mélangés par extrusion à double vis et moulés par compression afin de déterminer l'effet de la composition sur plusieurs propriétés, notamment mécaniques (résistance aux chocs), physiques (densité et porosité), thermiques (cristallinité et température de transition) et rhéologiques (état fondu et état solide).

Les résultats ont montré que l'ajout du marc de café usagé (SCG) a considérablement augmenté la cristallinité du PLA (augmentation de 34 à 70 % observée au cours du premier chauffage). Il en résulte des composites plus rigides (augmentation de ~15 %) mais dont la température de transition vitreuse est plus basse (diminution de 1 à 3 °C).

La présence de ces particules rigides de SCG et de matériaux résiduels a également entraîné une diminution de la densité (jusqu'à 1,16 g/cm<sup>3</sup> à la teneur en charge la plus élevée) et de la ténacité (jusqu'à 19,2 J/m), ce qui est associé à la présence de particules rigides et de matières extractibles résiduelles du SCG.

À l'état fondu, la mobilité des chaînes polymères a été améliorée et les composites à forte teneur en charges sont devenus moins visqueux. Dans l'ensemble, le composite contenant 20 % en poids de SCG a fourni les propriétés les plus équilibrées, similaires ou supérieures à celles du PLA pur, mais à un coût inférieur.

Ce composite pourrait être utilisé non seulement pour remplacer les produits PLA conventionnels, tels que les emballages et l'impression 3D, mais aussi à d'autres applications nécessitant une densité plus faible et une rigidité plus élevée [27].

Plus tard en 2024, **M. Paramatti et al.**, ont préparé un composite de PLA chargé de marc de café usagé pour de nouvelles applications de produits, avec la fabrication additive par extrusion de matériaux de grand format.

Ils ont étudié les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des composites PLA/SCG pour des formulations avec une imprimante 3D à extrusion de granulés.

Les résultats ont montré que les formulations présentent une dégradation minimale aux températures typiques de l'impression 3D du PLA, c'est-à-dire environ 190 °C, et des effets limités sur la cristallinité en augmentant le pourcentage de poids de SCG.

Les propriétés d'écoulement du bio-composite s'améliorent avec une concentration plus élevée de marc de café usagé, cette diminution de la viscosité due au marc de café usagé améliore l'imprimabilité et l'adhérence de la couche.

Les essais de traction sont cohérents avec ces résultats, montrant des valeurs plus élevées de résistance à la traction et d'allongement à la rupture. Bien qu'une certaine variabilité de la dispersion et de la granulométrie du marc de café usagé a été détectées par les micrographies, l'utilisation des matières premières sous forme des granulés a limité la dégradation thermomécanique due à l'extrusion de filaments.

Différents lots d'échantillons présentant des géométries complexes ou des techniques de tranchage non planes ont été imprimés en 3D avec succès, y compris un produit à grande échelle dans le secteur de l'ameublement [28].

## **CHAPITRE 2**

Matériel et méthodes utilisées

## 2.1. Matériel

### 2.1.1. Matrice

L'acide polylactique a été fourni par la marque SLYPRO sous forme d'un filament destiné à l'impression 3D (filament non coloré 100 % PLA).

Le filament a été coupé en petits boudins pour faciliter le travail (diamètre =  $1,75 \pm 0,02$  mm).

Le PLA utilisé a une densité de  $1,25 \pm 0,05$  et une résistance à la traction  $\geq 55$  MPa.



**Figure 2.1.** Photographies montrant l'acide polylactique (PLA) : a) Filament du PLA, b) PLA coupé en petits boudins.

### 2.1.2. Charges

#### 2.1.2.1. Déchet de marc de café

Le déchet de marc de café a été collecté en tant que résidu de post-consommation de chez un café local (Swedish House coffee shop), leur café est un mélange de 75% robusta et 25% arabica.

Le marc de café collecté a été déshydraté dans un four à  $70$  °C pendant 4 heures pour s'assurer que l'humidité a été complètement éliminée, puis tamisé à l'aide d'un tamis dont le diamètre des pores est  $0,63$  mm (pour obtenir des particules  $\leq 0,63$  mm).



**Figure 2.2.** Photographie montrant le déchet de marc de café déshydraté et tamisé.

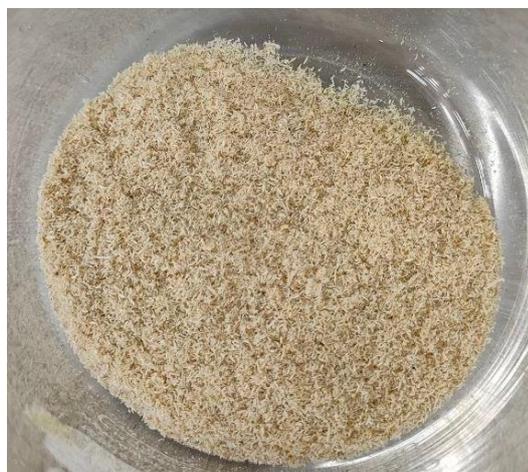
### **2.1.2.2. Farine de bois**

La farine de bois (WF : Wood flour), ou poudre de bois, est une sciure dont la granulométrie varie entre la taille d'une poudre fine et celle de grains de riz, sachant que la sciure de bois désigne l'ensemble des petites particules et des fins copeaux issus du sciage de bois.

Comme la farine de bois est aussi un matériau cellulosique, elle permet d'associer un matériau résistant, léger, non abrasif et à faible coût dans la conception des matériaux composites [29].

Dans cette étude, nous nous sommes proposées de préparer plusieurs mélanges à base de déchet de marc de café et PLA pour améliorer les propriétés des produits finis.

La sciure de bois a été tamisée dans le même tamis qui a été utilisé pour le marc de café (diamètre des pores = 0,63 mm).



**Figure 2.3.** Photographie montrant la farine de bois.

### 2.1.2.3. Moules

Le bioplastique a été façonné dans des moules en silicone. Deux types de moules ont été utilisés, des moules à cupcakes et des moules en forme de petites tasses à café.



**Figure 2.4.** Moules en silicone utilisés pour la mise en forme.

## 2.2. Méthodes

### 2.2.1. Déshydratation du déchet de marc de café

Le déchet de marc de café contient environ 70 % d'eau. Nous avons fait un essai pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer l'humidité. L'essai a été effectué en mettant une petite quantité ( $m_i = 36\text{ g}$ ) du déchet de marc de café humide dans un four chauffé à 70 °C et nous avons pesé le marc de café chaque une heure.

**Tableau 2.1.** Résultats de l'essai de déshydratation du marc de café humide.

Temps (heure)	Masse (gramme)
0	36
1	27
2	19
3	13
4	11
5	11
6	11

La masse après 4 h, 5 h et 6 h était constante, donc le temps nécessaire pour l'élimination d'humidité est 4 heures, car la diminution de la masse représente la perte d'une masse d'eau dans le marc de café et quand la masse devient constante, le marc de café sera complètement déshydraté.

### 2.2.2. Tamisage

Le tamisage est une technique d'analyse granulométrique éprouvée depuis des siècles qui conserve sa popularité en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa fiabilité. Son principe fondamental repose sur la séparation des particules d'un matériau pulvérulent en fonction de leur taille, à l'aide d'un ou plusieurs tamis aux ouvertures calibrées. Les tamis sont constitués de toiles tissées à mailles de forme carrée ou de tôles perforées à trous ronds [30].

Nous avons utilisé un tamis dont le diamètre des pores est 0,63 mm pour le tamisage du marc de café déshydraté.

### 2.2.3. Détermination de la fraction

Pour déterminer la fraction (en masse) du café déshydraté que nous pouvons avoir après le traitement de déshydratation et de tamisage du marc de café humide, on a pris  $m_{SCG\ humide} = 137\ g$  du déchet de marc de café humide. Nous avons pesé le marc de café sec après le traitement de déshydratation ( $m_{SCG\ sec} = 66,6\ g$ ) et après le tamisage du café sec ( $m_{SCG\ tamisé} = 63,8\ g$ ), ainsi que les particules les plus grosses qui sont retenues ( $m_{refus} = 2,8\ g$ ).

- Le calcul de la fraction :

$$m_{SCG\ humide} = 137\ g \rightarrow 100\ \%$$

$$m_{SCG\ tamisé} = 63,8\ g \rightarrow W$$

$$\rightarrow W = \frac{m_{SCG\ tamisé}}{m_{SCG\ humide}} \times 100 = \frac{63,8}{137} \times 100 = 46,57\ \%$$

La fraction massique du café déshydraté et tamisé est  $W = 46,57\ \%$ .

## 2.2.4. Préparation du bioplastique

Après avoir pesé les quantités de l'acide polylactique et du marc de café usagé traité (selon la composition), le PLA a été placé dans un bécher sur la plaque chauffante pour le faire fondre. Une fois le PLA fondu ( $T \geq 180$ ), le marc de café a été ajouté petit à petit avec l'agitation continue en utilisant un agitateur mécanique (IKA RW16 basic).

Le mélange est ensuite versé dans des moules en silicone et laissé refroidir à l'air libre. Après 10 à 15 minutes, le matériau peut être démoulé.

La réaction a été effectuée sous la hotte pour évacuer les vapeurs et les fumées.



**Figure 2.5.** Étapes de la préparation du bioplastique.

Nous avons également préparé plusieurs échantillons en ajoutant de la farine de bois comme charge pour améliorer les propriétés.

La farine de bois a été tamisée et mélangée avec le déchet de marc de café avant de l'incorporer dans la matrice.



**Figure 2.6.** Étapes de la préparation et l'ajoute de la farine du bois.

Suivant les mêmes étapes, nous avons préparé trois échantillons avec différents pourcentages de déchet de marc de café (30 %, 35 % et 40 %) et 3 échantillons avec différents pourcentages de farine de bois (3 %, 5 % et 10 %) et du marc de café usagé, ainsi qu'un échantillon de 100 % PLA pour pouvoir comparer.

**Tableau 2.2.** Formulations des différents échantillons préparés.

Formulation	Acide polylactique (%)	Déchet de marc de café (%)	Farine de bois (%)
1	100	0	0
2	70	30	0
3	65	35	0
4	60	40	0
5	60	37	3
6	60	35	5
7	60	30	10

### 2.2.5. Mise en forme

Le bioplastique a été mis en forme par la méthode du coulage. Le coulage est une méthode qui consiste à façonner différents matériaux en les versant sous forme de pâte ou de liquide dans un moule pour former un objet.

Le mélange pâteux que nous avons préparé a été versé dans des moules en silicone, puis il a été laissé à refroidir et à se solidifier à l'air libre pendant quelques minutes.

### 2.2.6. Analyse de la densité

La densité d'un corps est égale à sa masse volumique divisée par la masse volumique du corps de référence (à la même température). L'eau est utilisée comme référence pour les liquides et les solides, et pour les gaz, la mesure s'effectue par rapport à l'air. Elle est notée  $d$  et n'a pas d'unité (grandeur physique sans dimension).

$$d = \frac{\rho_{\text{substance}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

La masse volumique d'un corps est égale au rapport de la masse de ce corps par le volume occupé par cette substance. l'unité de la masse volumique est  $Kg/m^3$  ou  $g/cm^3$ .

$$\rho = \frac{m}{v}$$

La masse volumique d'un solide ou d'un liquide peut être déterminée avec une balance et une éprouvette graduée.

Pour déterminer le volume du solide, on a versé un volume d'eau ( $V_0 = 300$  mL) dans une éprouvette, puis nous avons plongé le corps solide dont on veut connaître le volume dans l'éprouvette remplie avec l'eau.

Il suffit ensuite de lire le nouveau volume ( $V_1$ ) sur l'éprouvette graduée. Le volume de l'échantillon  $V_E$  est déterminé selon l'équation suivante : ( $V_E = V_1 - V_0$ ).



**Figure 2.7.** Étapes de détermination du volume des échantillons.

Après avoir déterminé la masse et le volume des échantillons, on calcule la masse volumique de chaque échantillon ( $\rho = m/V$ ). La densité du matériau est égale à sa masse volumique car la masse volumique de l'eau liquide est égale à  $1 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.2.7. Analyse de la stabilité chimique

Sachant que le PLA est chimiquement inerte et stable, nous avons effectué cette analyse pour déterminer la stabilité chimique des composites de différentes compositions.

### 2.2.7.1. Milieu acide

La mesure consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Pesage de la masse initiale de chaque échantillon.
- Préparation d'une solution basique en mesurant  $V = 8 \text{ mL}$  de HCl (Concentration massique :  $C = 37\%$ ). Le volume mesuré est versé dans une fiole jaugée ( $V = 1 \text{ L}$ ) qui est remplie avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La concentration de la solution obtenue est  $C = 0,1 \text{ mol/L}$ .
- Mesure du potentiel d'hydrogène (pH) à l'aide d'un pH mètre (HANNA instruments HI 2211), le pH de la solution est égal à 1,08.
- Un volume de la solution préparé a été versé dans des éprouvettes.
- Les échantillons ont été immergés dans la solution pendant 24 heures.

- Séchage des échantillons dans une étuve à 45°C pendant 24 heures.
- Les échantillons ont été pesé après le séchage pour déterminer la perte de masse.

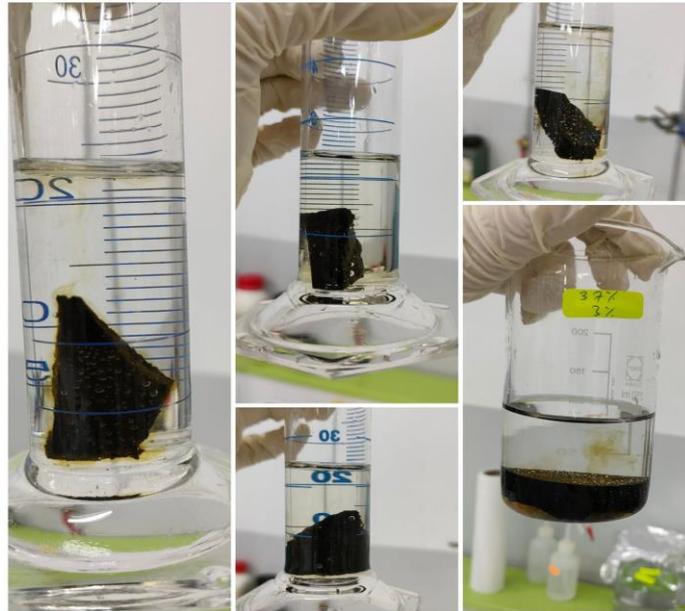


**Figure 2.8.** Échantillons immergés dans la solution acide.

### 2.2.7.2. Milieu basique

La mesure consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Pesage de la masse initiale de chaque échantillon.
- Préparation d'une solution basique de NaOH en mesurant  $m = 4g$  de NaOH (Pureté:  $P = 98\%$ ). Le NaOH est versé dans une fiole jaugée ( $V = 1 L$ ) qui est ensuite rempli avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge, pour obtenir une solution de concentration  $C = 0,1 mol/L$ .
- Mesure du potentiel d'hydrogène (pH) à l'aide d'un pH mètre (CRISON MM 40), le pH de la solution été égale à 12,42.
- Un volume de la solution préparé a été versé dans des éprouvettes.
- Les échantillons ont été immergé dans la solution pendant 24 heures.
- Séchage des échantillons dans une étuve à 45°C pendant 24 heures.
- Les échantillons ont été pesé après le séchage pour déterminer la perte de masse.



**Figure 2.9.** Échantillons immergés dans la solution basique.

### 2.2.8. Analyse de la micro-dureté

La microdureté est un examen de dureté dans lequel le diamètre de l’empreinte reste au-dessous de l’ordre de grandeur du grain du corps à examiner.

Un petit diamant Vickers monté sur un ressort dans la gaine vide d’un objectif microscopique, ce petit diamant laisse une empreinte sur le corps solide.

Nous avons observé la structure microscopique à l’aide d’un objectif normal, on repère le lieu de l’empreinte et on remplace enfin l’objectif par le microduromètre pour effectuer l’empreinte. Le microduromètre mesure la dureté du matériau en mesurant le diamètre d’empreinte en mm suivant cette loi :

$$H = \frac{1,854 \times P}{d^2}$$

Où H est la dureté, P est la charge appliquée en kg, d est le diamètre d’empreinte en mm et **H = 1,854** est la macrodureté Vickers qui est constante. L’unité de la microdureté est  $kg/mm^2$  [31].

La dureté du composite a été mesuré à l’aide d’un microduromètre (INNOVATEST FALCON 400).



**Figure 2.10.** Photographie montrant le microduromètre utilisé pour mesurer la dureté du composite.

### **2.2.9. Microscopie Optique**

Le microscope optique est un instrument qui donne une image grandie d'un objet. L'objet à étudier est éclairé par transmission ou réflexion de la lumière diffractée qui est captée par une lentille objective, et servant à en faire une image [32].

Des images au microscope optique inversé (Accu-Scope) ont été prises sur les échantillons afin d'évaluer leur morphologie.



**Figure 2.11.** Photographie montrant le microscope optique utilisé.

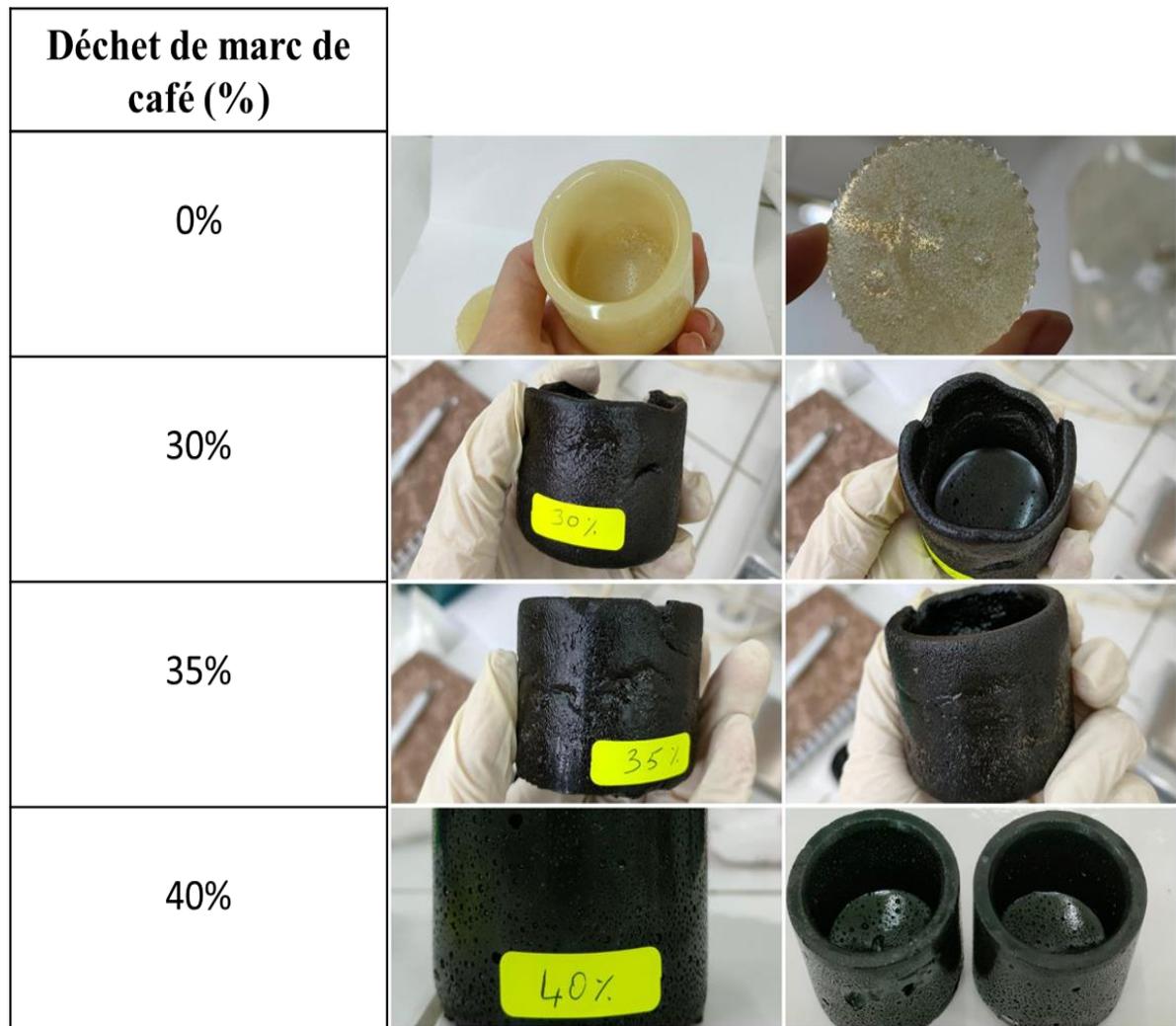
## **CHAPITRE 3**

Résultats et discussions

### 3.1. Résultats de la mise en forme

De nombreuses expériences ont été réalisées pour essayer de définir la composition optimale du composite (Figures 3.1 et 3.2).

La Figure 3.1 présente les meilleurs résultats obtenus. Le premier échantillon est composé de 100 % PLA, le deuxième échantillon de 30 % de déchet de marc de café, le troisième échantillon de 35 % et le quatrième échantillon de 40 %.

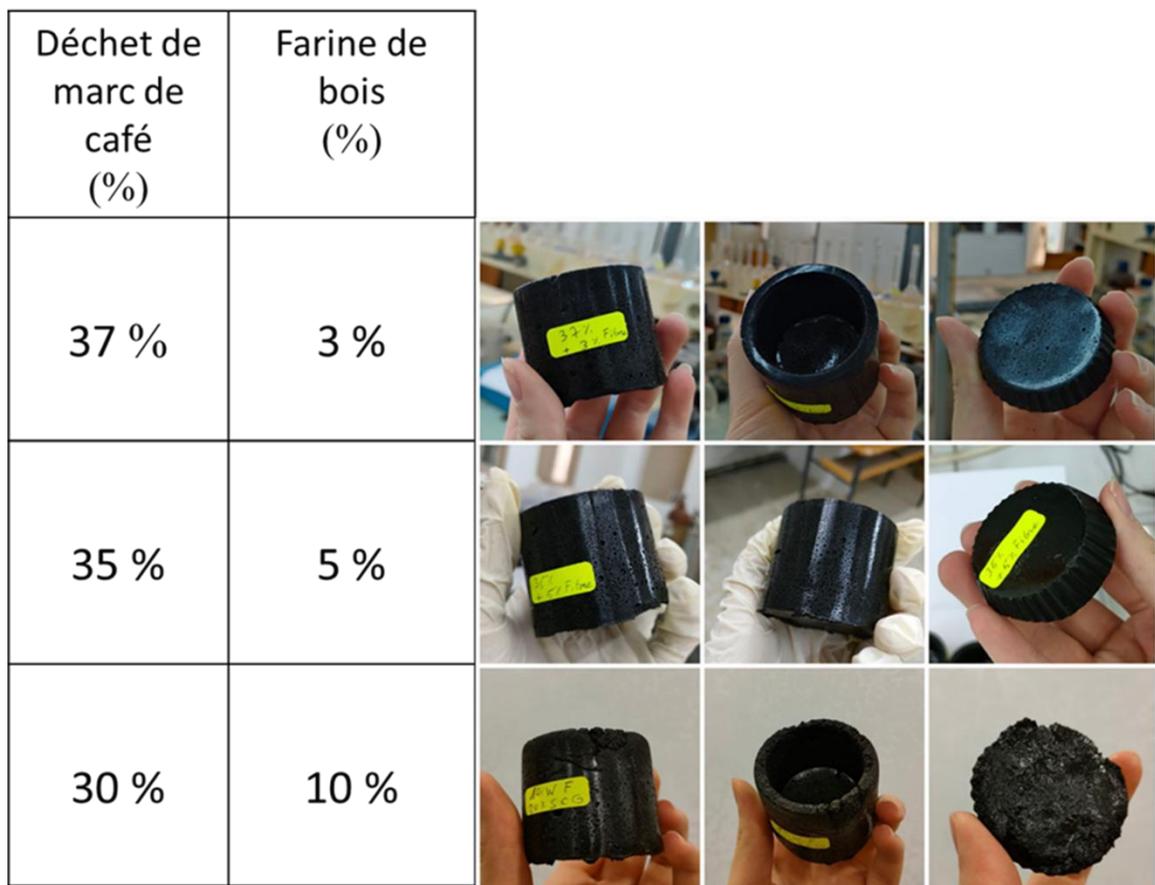


**Figure 3.1.** Échantillons de différentes compositions de PLA/Déchet de café.

Il a donc été conclu que plus la proportion de déchet de café dans le mélange est importante, plus le chauffage des deux matériaux devra être long pour qu'ils fusionnent. La formule de 40 % de déchet de café et 60 % PLA était la meilleure formule initiale pour ce mélange.

Nous pensons qu'il est possible de dépasser cette valeur, mais cela doit être fait sur un moule différent suivant une méthode différente car la texture du mélange est pâteuse, se solidifie très rapidement, et elle est très difficile à mouler.

La figure 3.2 présente les meilleurs résultats obtenus des échantillons qui contiennent la farine de bois. Le premier échantillon est composé de 37 % de déchet de marc de café et 3 % farine de bois, le deuxième échantillon de 35 % de déchet de marc de café et 5 % farine de bois et le troisième échantillon de 30 % déchet de café et 10 % farine de bois.



**Figure 3.2.** Échantillons de différentes compositions de PLA/Déchet de café/Farine de bois.

Le résultat visuel du premier et deuxième échantillon est plus ou moins le même. Cependant, le troisième échantillon chargé avec 10 % de farine de bois n'avait pas une surface lisse comme les autres échantillons et la pâte était si épaisse qu'elle ne permettait pas d'obtenir un résultat satisfaisant.

### 3.2. Résultats de l'analyse de la densité

Les densités des composites sont présentées dans le Tableau (3.1). Nous pouvons constater que les composites ont une densité inférieure à celle du PLA.

Nous remarquons que la densité diminue avec l'augmentation de la teneur en charge du déchet de café lorsque la fraction de polymère est réduite. Les fibres naturelles sont connues pour être des matériaux de faible densité, en fait la densité du déchet de café (SCG) est de 0,45. La diminution de la densité des composites a été également identifiée dans les composites qui contiennent la farine de bois.

**Tableau 3.1.** Mesures de la densité des échantillons.

Échantillons	Composition (%)	Masse (g)	Volume ( $cm^3$ )	Densité
$E_1$	100 PLA	2,5196	2	1,2598
$E_2$	70 PLA 30 SCG	5,6018	5	1,1678
$E_3$	65 PLA 35 SCG	29,104	25	1,1641
$E_4$	60 PLA 40 SCG	2,3221	2	1,1610
$E_5$	60 PLA 37 SCG 3 WF	21,1921	20	1,0596
$E_6$	60 PLA 35 SCG 5 WF	30,9748	28	1,1062
$E_7$	60 PLA 30 SCG 10 WF	3,3698	3	1,1232

### 3.3. Résultats de l'analyse de la stabilité chimique

#### 3.3.1. Stabilité chimique du composite dans un acide

Après 24 heures d'immersion les échantillons n'ont pas réagi avec l'acide fort (pH = 1,08). La couleur des solutions n'a pas changé et la perte de masse des composites a été comprise entre 0,02 et 0,1 gramme (comme le montre le Tableau 3.2).

L'aspect et la couleur des échantillons également n'a pas eu un changement remarquable.

**Tableau 3.2.** Comportement des échantillons dans la solution acide.

Composition (%)	100 PLA 0 SCG	70 PLA 30 SCG	65 PLA 35 SCG	60 PLA 40 SCG	60 PLA 37 SCG 3 WF	60 PLA 35 SCG 5 WF	60 PLA 30 SCG 10 WF
Perte de masse $\Delta m$ (g)	0	0,03	0,06	0,02	0,09	0,1	0,05
Changement de la couleur	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Dégradation	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

### 3.3.2. Stabilité chimique du composite dans une base

Les échantillons ont commencé à réagir avec la solution basique (pH = 12,42) juste après l'immersion. La couleur de la solution a changé, ainsi que la couleur des échantillons et il y a eu une perte de masse.

Les résultats montrent que le composite est sensible au milieu basique.

**Tableau 3.3.** Comportement des échantillons dans la solution basique.

Composition (%)	100 PLA 0 SCG	70 PLA 30 SCG	65 PLA 35 SCG	60 PLA 40 SCG	60 PLA 37 SCG 3 WF	60 PLA 35 SCG 5 WF	60 PLA 30 SCG 10 WF
Perte de masse $\Delta m$ (g)	0	0,27	1,38	0,3	0,6	0,7	0,08
Changement de couleur	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Dégradation	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Images montrant le changement de couleur des échantillons							

### 3.4. Résultats de la micro dureté

En appliquant une force de 5 g sur les échantillons du composite, la pyramide de diamants Vickers du microduromètre a laissé une empreinte, comme le montre la Figure 3.3. Le microduromètre a mesuré la dureté des échantillons en mesurant le diamètre d'empreinte.



**Figure 3.3.** Photographie montrant l'empreinte de la pyramide de diamants Vickers.

**Tableau 3.4.** Résultats de l'analyse de la dureté.

Échantillons	Composition (%)	Dureté ( $kg/mm^2$ )
$E_1$	100 PLA	21,38
$E_2$	70 PLA 30 SCG	56,64
$E_3$	65 PLA 35 SCG	57,72
$E_4$	60 PLA 40 SCG	58,53
$E_5$	60 PLA 37 SCG 3 WF	58,71
$E_6$	60 PLA 35 SCG 5 WF	42,63
$E_7$	60 PLA 30 SCG 10 WF	33,67

Les résultats montrent que la dureté augmente avec l'augmentation de la teneur en charge du déchet de café. Pour les échantillons qui contiennent la farine de bois, la dureté diminue en augmentant la teneur en charge de la farine de bois.

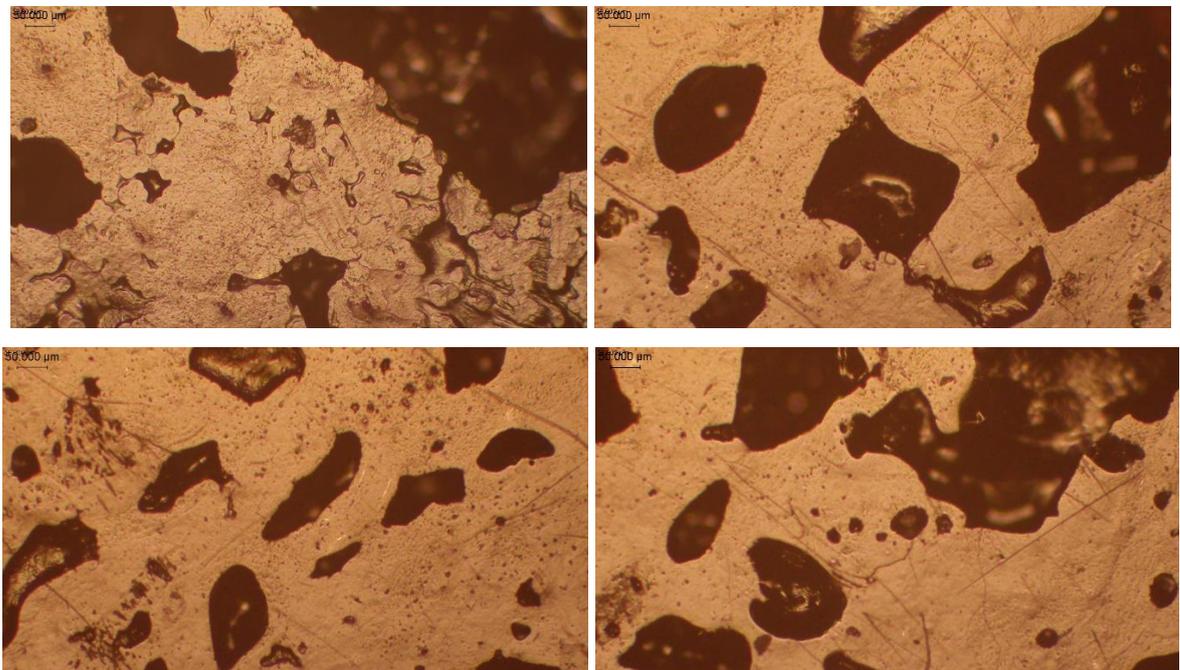
Nous pouvons constater que les composites ont une dureté supérieure à celle du PLA.

### 3.5. Images de la microscopie optique

Les images prises par le microscope (Figure 3.4) montrent qu'il y a une miscibilité entre le PLA et les charges naturelles.

La miscibilité indique que le marc de café est bien réparti dans la phase matricielle, cela indique que les propriétés de base des particules de SCG (plastifiant et lubrifiants) contribuent à améliorer le processus de mélange et les propriétés mécaniques des bio-composites PLA/SCG.

Cependant, les échantillons présentaient un volume et une taille élevés de vides, ce qui s'explique par le fait que de nombreuses bulles d'air ont été introduites dans les composites au cours du processus de fabrication.



**Figure 3.4.** Images de la microscopie optique (grandissement : 50,000 μm).

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, les composites de l'acide polylactique (PLA) à base de déchet de marc de café (SCG) ont été préparés avec succès.

Les charges (le marc de café usagé et la farine de bois) ont été mélangées au PLA fondu, le mélange a été mis en forme à l'aide de moules en silicone.

Pour la teneur en marc de café usagé de 30, 35 et 40 % et la teneur en farine de bois de 3, 5 et 10 % (en masse), les résultats expérimentaux ont montré que la densité diminue avec l'augmentation de la teneur en charge du marc de café et de la farine de bois et que les composites ne sont pas stable chimiquement, contrairement au PLA qui est inerte et stable chimiquement, les composites ont présenté une sensibilité au milieu basique.

Les résultats de l'analyse de la dureté ont montré une augmentation de la dureté des composites par rapport au PLA.

Les images de la microscopie optique ont montré une bonne miscibilité entre les charges naturelles et la matrice, obtenue par la disparition des agrégats et des particules de marc de café (SCG) ou de farine de bois (WF) visible sur les surfaces des composites PLA/SCG et PLA/SCG/WF.

Les composites ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation des charges naturelles. Il en résulte un matériau plus dur et plus léger que le PLA.

Cependant, des recherches futures sont nécessaires pour approfondir nos connaissances et déterminer la composition optimale du composite en faisant des analyses de caractérisation des propriétés mécaniques (analyses de traction), des propriétés thermiques (analyse thermogravimétrique ATG et la calorimétrie différentielle à balayage DSC) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Bhatt, N. "Spent Coffee Grounds (SCG) Valorization: Applications and Management Practices in the Stavanger Region", (Master's thesis, University of Stavanger, Norway), 2020.
- [2]. Chakraborty, S., Singh, T., Agrawal, D., Irshath, A. A., & Rajan, A., "Sustainable Coffee Waste Management Through Circular Economy", *International Journal of Research and Analytical Reviews (IJRAR)*, 2023.
- [3]. Kumari, S., Rao, A., Kaur, M., & Dhanial, G., "Petroleum-Based Plastics Versus Bio-Based Plastics: A Review", *Nature Environment and Pollution Technology (An International Quarterly Scientific Journal)*, 2023.
- [4]. Professor Lorna W. Harries., "Plastics additives and human health: a case study of bisphenol A (BPA) ", National Institute for Health Research Exeter Clinical Research Facility, 2018.
- [5]. Kuruppallil. Z Ph.D., " Green Plastics: An Emerging Alternative for Petroleum Based Plastics ? ", IAJC-ASEE International Conference Paper 036 ENT202, 2011.
- [6]. Jabeen, Nafisa, Ishrat Majid, and Gulzar Ahmad Nayik., "Bioplastics and food packaging: A review." *Cogent Food & Agriculture* 1.1, (2015): 1117749.
- [7]. Jiménez, L., Mena, M. J., Prendiz, J., Salas, L., & Vega-Baudrit, J., "Polylactic acid (PLA) as a bioplastic and its possible applications in the food industry", *J Food Sci Nutr*, 5(2), pages 2-6., 2019
- [8]. Quirino. L et Larock. C., "Bioplastics, Biocomposites, and Biocoatings from Natural Oils", ACS Symposium Series American Chemical Society: Washington DC, 2011.
- [9]. Snell, Kristi D. et Oliver P., "PHA bioplastic: A value-added coproduct for biomass biorefineries", Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) DOI: 10.1002/bbb.161 *Biofuels, Bioprod. Bioref*, pages 456–467, 2009.
- [10]. Drpic. A., "Characteristics of composite materials based on polylactic acid (PLA)", *TEHNIKA – NOVI MATERIJALI*, 2023.

- [11]. Mak, S. L., Wu, M. Y. T., Chak, W. Y., Kwong, W. K., Tang, W. F., Li, C. H., Li, C. Y., "A Review of the Feasibility of Producing Polylactic Acid (PLA) Polymers Using Spent Coffee Ground", *Sustainability*, 2023.
- [12]. Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., & Saba, N., "Natural Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites: A Review", *Researchgate*, 2018.
- [13]. Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P., "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", *Bioresource Technology*, 2010.
- [14]. Rezvani Ghomi, E., Khosravi, F., Saedi Ardahaei, A., Dai, Y., Neisiany, R. E., Foroughi, F., & Ramakrishna, S., "The Life Cycle Assessment for Polylactic Acid (PLA) to Make It a Low-Carbon Material", *Researchgate*, 2021.
- [15]. Érica Mendes dos Santos a, Lucas Malvezzi de Macedo b, Louise Lacalendola Tundisi a, Janaína Artem Ataide a, Gisele Anne Camargo c, Rita C. Alves d, Maria Beatriz P.P. Oliveira d, Priscila Gava Mazzola., "Coffee by-products in topical formulations: A review", *Trends in Food Science & Technology*, 2021.
- [16]. Oliveira, G., Passos, C. P., Ferreira, P., Coimbra, M. A., & Gonçalves, I., "Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials", *Foods*, 2021.
- [17]. Banu, J. R., Kavitha, S., Kannah, R. Y., Kumar, M. D., Atabani, A. E., & Kumar, G., "Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy", *Bioresource Technology* 302, 2020.
- [18]. Garcia, C. V., & Kim, Y. T., "Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin as Potential Materials for Packaging: A Review", *Journal of Polymers and the Environment*, 2021.
- [19]. Gornet. L., "Généralités sur les matériaux composites", *Engineering school*, 2008.
- [20]. Karthik, K., Rajamani, D., Manimaran, A., & Udayaprakash, J., "Evaluation of tensile properties on Glass/Carbon/Kevlar fiber reinforced hybrid composites", *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [21]. Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., & Saba, N., "Natural Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites: A Review", *Polymer Composites*, 2018.

- [22]. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A., "Polymer composite materials: A comprehensive review", *Composite Structures*, 2021.
- [23]. Baek, B. S., Park, J. W., Lee, B. H., & Kim, H. J., "Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour", *J Polym Environ*, 2013.
- [24]. Suaduang. N, Ross, S., Ross, G. M., Pratumshat, S., & Mahasaranon, S., "Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films", *Materials Today: Proceedings* 17, 2019.
- [25]. Yu-Chung Chang, Chen, Y., Ning, J., Hao, C., Rock, M., Amer, M., & Li, L., "No Such Thing as Trash: A 3D-Printable Polymer Composite Composed of Oil-Extracted Spent Coffee Grounds and Polylactic Acid with Enhanced Impact Toughness", *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019.
- [26]. Xiao, Z. H., Hou, X. Q., Hwang, S. S., & Li, H. M., "The biocomposites properties of compounded poly(lactic acid) with untreated and treated spent coffee grounds", *J. Appl. Polym. Sci*, 2022.
- [27]. De Bomfim, A. S. C., de Oliveira, D. M., Benini, K. C. C. D. C., Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., & Rodrigue. D., "Effect of Spent Coffee Grounds on the Crystallinity and Viscoelastic Behavior of Polylactic Acid Composites", *Polymers*, 2023.
- [28]. Paramatti, M., Romani, A., Pugliese, G., & Levi, M., "PLA Feedstock Filled with Spent Coffee Grounds for New Product Applications with Large-Format Material Extrusion Additive Manufacturing", *ACS Omega*, 2024.
- [29]. Latreche, L., & Haddaoui, N., "Etude des propriétés mécaniques d'un matériau bio-composite polyoxyde de méthylène farine de bois", *Verres, Céramiques & Composites*, Vol. 4, N°1, pages 15-19, (2015).
- [30]. Melcion.J.P., "La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention", *INRA Productions Animales*, 2000.
- [31]. Bückle. H., "La microdureté et ses applications métallurgiques", *Revue de Métallurgie* 48.12, pages 957-965, (1951).
- [32]. Jean-Frédéric Brucha, Damien Sizaretb, Antoine Braultc, Flore Tabareau-Delalandeb, Frédéric Maîtrea., "Étude historique du microscope optique, *Revue francophone des laboratoires*", 2015.