



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Réf : D012124014D

# Thèse

En vue de l'obtention du diplôme de

## Doctorat

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Polymères

Thème :

*Développement d'un matériau composite à base d'un polymère thermoplastique et d'une charge naturelle*

Présentée par : **Mr. LOUAHEM M'SABAH Ahmed Nabil**

Soutenue le : 24/06/2024

Devant un Jury composé de :

Mme. ZOUAOUI Emna	Pr	Présidente	Université 20 Août 1955 - SKIKDA
Mme. BELLILI Nadira	MCA	Rapporteuse	Université 20 Août 1955 - SKIKDA
Mme. DAIRI Badrina	MCA	Co-Encadrante	Université 20 Août 1955 - SKIKDA
Mr. ADDALA Abdelhamid	MCA	Examineur	Université 20 Août 1955 - SKIKDA
Mr. MADANI Salim	MCA	Examineur	Université Ferhat ABBAS SETIF 1
Mme. AMMOUCHI Nesrine	MCA	Invitée	Université 20 Août 1955 - SKIKDA

Année Universitaire 2023-2024

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'Université 20 Août 1955 sous la direction de Mme BELLILI Nadira et Mme DAIRI Badrina.*

*Je souhaiterais exprimé ma vive gratitude à Dieu pour m'avoir permis d'atteindre ce niveau scientifique avancé, et je le remercierais aussi de m'avoir guidé pour terminer cette thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Mme BELLILI Nadira et Mme DAIRI Badrina pour avoir dirigé ce travail, ainsi que pour leur compréhension, sans oublier de remercier Mme KRID Férial, qui m'a donné une belle opportunité de poursuivre ces recherches et qui s'est montrée très collaborative avec moi.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Mme ZOUAOUI Emna pour avoir présidé le jury, ainsi qu'à Mr ADDALA Abdelhamid et Mr MADANI Salim, membres du jury, pour leur évaluation de ce travail. Je suis également reconnaissant envers Mme AMMOUCHI Nesrine pour l'honneur de sa présence en tant qu'invitée.*

*J'exprime ma gratitude profonde à Mr TAHTAT Djamel pour nous avoir donné la possibilité de procéder au traitement physique des particules de marc de café par rayonnement gamma au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).*

*Ainsi, ma gratitude à Mr BENDRAT du Complexe CP2K pour son aide et sa contribution aux premières démarches de cette recherche scientifique.*

*Aussi, ma profonde gratitude à toutes les entreprises et les individus qui ont participé à cette recherche pour leur contribution à l'avancement de ce travail, notamment MAPROGAZ et CHIALI, sans oublier de mentionner l'Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URME) et la Plateforme Technologique "Élaboration des Matériaux et Fabrication" (PTEMF).*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme ZOUAOUI Emna pour son rôle de responsable du comité de formation doctorale. Votre dévouement et votre soutien précieux ont été d'une aide inestimable tout au long de mon parcours doctoral.*

*Ma gratitude à Mr DJAZI Fayçal directeur du laboratoire LRPCSI, ainsi que les membres du laboratoire pour leur collaboration.*

*Enfin, ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux grâce à qui j'ai pu mener à bien cette thèse.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à ma chère mère, qui m'a toujours soutenu dans chaque pas que j'ai fait et m'a donné beaucoup de son temps et de sa santé, que Dieu la protège.*

*A mon cher père, qui m'a toujours encouragé et soutenu dans mon chemin vers le succès, que Dieu le protège.*

*A ma sœur Imen et à mon frère Seif-eddine.*

*A mes nièces Alaa et Tasnim et à mes neveux Anas et Anis.*

*A ma tante Zoubida et à mon oncle Noureddine.*

*A tous ceux qui m'ont aidé et m'ont donné confiance en mes capacités.*

*LOUAHEM M'SABAH Ahmed Nabil*



---

<b>Sommaire</b>	<b>Pages</b>
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	I
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	XI
Introduction générale	1

### **Partie théorique**

#### **Chapitre I : Recherches bibliographiques pertinentes sur les fibres lignocellulosiques et les composites polymères**

I-1-	Introduction	8
I-2-	Composition chimique des fibres lignocellulosiques	8
I-2-1-	Cellulose	9
I-2-2-	Les hémicelluloses	10
I-2-3-	Les lignines	12
I-3-	Structure des fibres lignocellulosiques	13
I-4-	Fibres de déchets agricoles	15
I-4-1-	Composition de marc de café	17
I-4-2-	Utilisations actuelles de marc de café	18
I-5-	Les matrices polymères	19
I-5-1-	Les matrices thermodurcissables	19
I-5-2-	Les matrices thermoplastiques	20
I-5-3-	Polyéthylène haute densité (PEHD)	21
I-5-4-	Structure et physico-chimie du PEHD	22
I-5-5-	Utilisations du PEHD	23
I-6-	Les matériaux composites renforcés par des fibres lignocellulosiques	23

I-6-1-	Techniques de transformation	24
I-6-2-	Techniques de transformation des composites thermoplastiques	26
I-6-2-a-	Moulage par compression	26
I-6-2-b-	Moulage par extrusion	27
I-6-2-c-	Moulage par injection	29
I-7-	Les fibres naturelles dans les composites polymères	30
I-7-1-	Le défi de l'hydrophilie	31
I-7-2-	Variables environnementales	31
I-7-3-	La dégradation des fibres lignocellulosiques	31
I-7-4-	Absorption d'eau par les fibres lignocellulosiques : implications sur la robustesse mécanique	32
I-7-5-	L'instabilité thermique et les défis d'inflammabilité des fibres naturelles	33
I-7-6-	La notion de l'adhésion fibre-matrice et l'importance du traitement de surface des fibres naturelles	34
I-8-	Méthodes de traitement de surface des fibres lignocellulosiques	37
I-8-1-	Méthodes chimiques	37
I-8-1-a-	Traitement alcalin	37
I-8-1-b-	Traitement au silane	40
I-8-1-c-	Traitement de l'acétylation	42
I-8-1-d-	Traitements de benzylation et de benzoylation	44
I-8-1-e-	Addition d'un agent de couplage (MAPP ou MAPE)	45
I-8-2-	Méthodes physiques	47
I-8-2-a-	Traitement par plasma	47
I-8-2-b-	Traitement aux ultraviolets	50
I-8-2-c-	Le traitement Corona	51
I-8-2-d-	Le traitement par l'irradiation gamma	53
I-9-	Conclusion	58

Références	59
------------	----

## **Partie pratique**

### **Chapitre II : Matériels, techniques et procédures d'analyse**

II-1-	Introduction	72
II-2-	Matériaux utilisés	72
II-3-	Le traitement par irradiation gamma	73
II-3-1-	Source de rayonnement (irradiateur pilote)	73
II-3-2-	Irradiation gamma du marc de café	74
II-4-	Préparation des composites	75
II-5-	Les tests de caractérisation	78
II-5-1-	Test de traction	78
II-5-2-	La dureté Shore D	80
II-5-3-	Résistance au choc IZOD	80
II-5-4-	La masse volumique (la densité)	82
II-5-5-	L'indice de fluidité	84
II-5-6-	Mesures de l'angle de contact	85
II-5-7-	Microscopie électronique à balayage (MEB)	86
II-5-8-	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	88
II-5-9-	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	88
II-5-10-	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	89
II-5-11-	Test de la température de ramollissement Vicat	90
Références		92

### **Chapitre III : Etude de l'impact du taux de marc de café sur les caractéristiques mécaniques, physiques, rhéologiques et thermiques des composites PEHD/marc de café**

III-1-	Introduction	94
III-2-	Etude du comportement mécanique	94

III-2-1-	Analyse par le test de traction	94
III-2-2-	Analyse par le test de résistance au choc IZOD	100
III-2-3-	Analyse par le test de dureté Shore D	101
III-3-	Etude du comportement physique	103
III-3-1-	Analyse par le test de densité	103
III-4-	Etude du comportement rhéologique	105
III-4-1-	Analyse par le test de l'indice de fluidité	105
III-5-	Etude du comportement thermique	107
III-5-1-	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	107
III-6-	Conclusion	112
	Références	114

**Chapitre IV : Etude de l'effet du traitement par l'irradiation gamma sur les propriétés de marc de café**

IV-1-	Introduction	117
IV-2-	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	117
IV-3-	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	121
IV-4-	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	122
IV-5-	Conclusion	128
	Références	129

**Chapitre V : Etude de l'impact du traitement par rayonnement gamma sur les propriétés des composites PEHD/marc de café**

V-1-	Introduction	132
V-2-	Etude du comportement mécanique	132
V-2-1-	Analyse par le test de traction	133
V-2-2-	Analyse par le test de dureté Shore D	136
V-3-	Etude du comportement morphologique	138
V-3-1-	Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)	138

## Sommaire

---

V-4-	Etude du comportement thermique	139
V-4-1-	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	139
V-4-2-	Analyse par le test de température de ramollissement Vicat	142
V-5-	Etude du comportement physique	145
V-5-1-	Analyse par le test de densité	145
V-6-	Etude du comportement rhéologique	146
V-6-1-	Analyse par le test de l'indice de fluidité (IF)	146
V-7-	Etude du comportement de mouillabilité	149
V-7-1-	Analyse par le test des mesures de l'angle de contact	149
V-7-1-a-	Avant le traitement	150
V-7-1-b-	Après le traitement	151
V-8-	Conclusion	153
	Références	155
	Conclusion générale et perspectives	160

<b>Liste des figures</b>		<b>Pages</b>
Figure I-1.	(a) Structure de la cellobiose, unité répétitive de la cellulose (b) Poudre de cellulose	9
Figure I-2.	Structure de (a) la cellulose I $\alpha$ et (b) de la cellulose I $\beta$	10
Figure I-3.	Structure de l'hémicellulose	11
Figure I-4.	La structure chimique des principaux composants de la lignine	12
Figure I-5.	Représentation schématique de la structure générale de la paroi cellulaire d'une fibre végétale montrant la répartition des microfibrilles de cellulose avec l'hémicellulose et la lignine. La liaison hydrogène relie l'hémicellulose aux microfibrilles de cellulose, formant un réseau de cellulose et d'hémicellulose recouvert par les matrices de lignine	13
Figure I-6.	Classification des fibres lignocellulosiques provenant de plantes secondaires	15
Figure I-7.	Anatomie et pourcentage de déchets de la cerise de café	16
Figure I-8.	(1) Composition de marc de café ; (2) Composition de l'huile de marc de café	18
Figure I-9.	Schéma des arrangements linéaires et ramifiés dans la structure du PEHD	22
Figure I-10.	Les composantes d'un matériau composite	24
Figure I-11.	Schéma de la technique de moulage par compression utilisée dans la fabrication de composites thermoplastiques	26
Figure I-12.	Schéma de la procédure de fabrication par la méthode de moulage par extrusion	28
Figure I-13.	Schéma de la technique de moulage par injection utilisée dans la fabrication de composites thermoplastiques	30
Figure I-14.	Mécanisme de gonflement et de désintégration des liaisons internes dans les fibres lignocellulosiques induit par l'absorption d'eau	32
Figure I-15.	Schéma illustrant l'importance de l'interface-interphase dans un matériau composite	35
Figure I-16.	La réaction chimique qui se produit par un traitement alcalin des fibres naturelles	38
Figure I-17.	Structure typique d'une fibre cellulosique (1) non traitée et (2) alcalinisée	39

## Liste des figures

---

Figure I-18.	Structure générale typique d'un agent de couplage silane	40
Figure I-19.	Schéma réactionnel proposé pour le silane et la fibre lignocellulosique	41
Figure I-20.	Schéma réactionnel de l'acétylation des fibres naturelles avec (a) et sans (b) catalyseur	43
Figure I-21.	Schéma de réaction des fibres naturelles avec le MAPP	46
Figure I-22.	Représentation schématique des modalités d'interaction plasma-surface	49
Figure II-1.	PEHD grade 6030 en forme de poudre	73
Figure II-2.	Le schéma de l'irradiateur pilote du CRNA	74
Figure II-3.	Le protocole expérimental utilisé pour exposer le marc de café au rayonnement gamma	74
Figure II-4.	Les étapes de travail effectuées avec un mélangeur à deux cylindres	75
Figure II-5.	(1) découpeuse manuelle (2) le produit résultant après avoir découpé les échantillons	77
Figure II-6.	La presse hydraulique (moulage par thermocompression)	78
Figure II-7.	La poinçonneuse pneumatique de découpage	79
Figure II-8.	Duromètre	80
Figure II-9.	Testeur d'impact IZOD	82
Figure II-10.	Entailleuse NOTCHVIS	82
Figure II-11.	Densimètre	83
Figure II-12.	Fluidimètre de laboratoire	85
Figure II-13.	L'instrument utilisé dans cette étude pour calculer l'angle de contact	86
Figure II-14.	Dispositif de microscopie électronique à balayage	87
Figure II-15.	Appareil du mini pulvérisateur	87
Figure II-16.	Appareil du spectromètre infrarouge IRTF-RTA	88
Figure II-17.	Dispositif d'analyse thermogravimétrique	89
Figure II-18.	Appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	90
Figure III-1.	Variations du module d'élasticité des composites PEHD/marc de café	95

## Liste des figures

---

	avec différents taux de la charge non traitée	
Figure III-2.	Variations de la résistance maximale à la traction des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	97
Figure III-3.	Variations de l'allongement à la rupture des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	99
Figure III-4.	Variations de la résistance au choc IZOD des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	100
Figure III-5.	Variations de la dureté Shore D des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	102
Figure III-6.	Variations de la densité des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	104
Figure III-7.	Variations de l'indice de fluidité (IF) des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée	106
Figure III-8.	Thermogrammes ATG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement	107
Figure III-9.	Thermogrammes DTG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement	110
Figure IV-1.	Analyse des spectres IR-TF des particules de marc de café non irradiées et irradiées avec différentes doses de rayonnement gamma : (A) FNT (particules non irradiées), (B) FT/10 kGy et (C) FT/20 kGy	118
Figure IV-2.	Oxydation des doubles liaisons à la surface des particules de la charge en présence d'humidité	119
Figure IV-3.	Thermogrammes DSC des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses	121
Figure IV-4.	Thermogrammes ATG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses	123
Figure IV-5.	Thermogrammes DTG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses	125
Figure V-1.	Variations du module d'élasticité pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	133
Figure V-2.	Variations de la résistance à la traction maximale pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	134
Figure V-3.	Variations de l'allongement à la rupture pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	135
Figure V-4.	Variations de la dureté pour la matrice PEHD et ses composites	137

PEHD/marc de café		
Figure V-5.	Images MEB des surfaces fracturées des composites PEHD/marc de café : (A) F20, (B) F20/10 kGy, et (C) F20/20 kGy	138
Figure V-6.	Thermogrammes ATG des composites PEHD remplis de particules de marc de café non irradiées et irradiées aux rayons gamma à des doses de 10 et 20 kGy : (A) F20, (B) F20/10 kGy et (C) F20/20 kGy	140
Figure V-7.	Courbes DTG des composites PEHD/marc de café avant et après irradiation	140
Figure V-8.	Variations de la température de ramollissement Vicat pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	143
Figure V-9.	Variations de la densité (la masse volumique) pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	145
Figure V-10.	Variations de l'indice de fluidité pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	147
Figure V-11.	Variations des angles de contact et des énergies de surface pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	149
Figure V-12.	Variations du travail d'adhésion pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café	151

<b>Liste des tableaux</b>		<b>Pages</b>
Tableau I-1.	Les compositions chimiques des fibres lignocellulosiques courantes	9
Tableau I-2.	Les avantages et les inconvénients des principales méthodes de transformation	25
Tableau II-1.	Les principales caractéristiques du PEHD grade 6030	72
Tableau II-2.	Les conditions du traitement par irradiation gamma	75
Tableau II-3.	La composition massique des différentes formulations de composites PEHD/marc de café	76
Tableau II-4.	Les paramètres utilisés afin de réaliser le test de traction	79
Tableau II-5.	Conditions standards de l'essai	84
Tableau III-1.	Données extraites de l'analyse ATG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement	108
Tableau III-2.	Données extraites de l'analyse DTG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement	110
Tableau IV-1.	Données extraites de l'analyse ATG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses	123
Tableau IV-2.	Données extraites de l'analyse DTG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses	125
Tableau V-1.	Données ATG et DTG des composites PEHD/marc de café avec et sans traitement	141
Tableau V-2.	Pourcentage de perte de poids à différentes températures de décomposition pour les composites PEHD contenant des particules de marc de café irradiées aux rayons gamma et non irradiées	141

## Liste des abréviations

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

UV : Ultraviolet

PF : Phénol-Formaldéhyde

AMF : Angle Microfibrillaire

PHA : Polyhydroxyalcanoates

UICPA : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

PE : Polyéthylène

PVC : Polychlorure de Vinyle

PP : Polypropylène

PA-6 : Polyamide-6

ATG : Analyse Thermogravimétrique

PLA : Acide Polylactique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

IR-TF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MAPP : Polypropylène (PP) greffé avec l'Anhydride Maléique

MAPE : Polyéthylène (PE) greffé avec l'Anhydride Maléique

PET-r : Polytéréphtalate d'Éthylène Recyclé

Ar : Argon

DRX : Diffraction des Rayons X

$\gamma$  : Gamma

PEBD : Polyéthylène Basse Densité

CP2K : Complexe Pétrochimique

ASTM : American Society for Testing and Materials

$^{60}\text{Co}$  : Cobalt 60

CRNA : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

Bq : Becquerel

Ci : Curie

Gy : Gray

FNT : Farine Non Traitée

FT : Farine Traitée

IF : Indice de Fluidité

HLMI : High Loading Melt Index

IRTF-RTA : Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée

DTG : Thermogravimétrie Dérivée

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

$T_g$  : Température de transition vitreuse

$C_p$  : Capacité calorifique

$T_c$  : Température de Cristallisation

$T_f$  : Température de Fusion

ISO : International Standards Organization

AGEau : Fibres d'agave extraites par immersion dans l'eau

AGTerre : Fibres d'agave extraites par enfouissement en terre

LCI : Indice de Cristallinité Latérale

PEBDL : Polyéthylène Basse Densité Linéaire



**Introduction générale**

## Introduction générale

Le monde contemporain est témoin d'une vague de changements et d'évolutions rapides affectant divers aspects, où l'industrie du plastique fait partie de celles qui ont connu un développement et des progrès remarquables. Nous pouvons dire que le plastique fait partie de la plupart des objets que nous rencontrons quotidiennement, ce qui le rend le plus important parmi d'autres matières. Par conséquent, l'utilisation à grande échelle des polymères dans une variété d'activités, comme l'industrie, est une illustration évidente de ce développement remarquable, car ils ont pris la place des métaux dans divers domaines.

Les polymères thermoplastiques sont un type de matière plastique qui devient souple ou malléable à une certaine température élevée et se solidifie en refroidissant. Ces matériaux sont connus pour leur polyvalence et sont largement utilisés dans le secteur manufacturier en raison de leur capacité à être remodelés et recyclés. Les exemples les plus fréquents sont le polypropylène, le polyéthylène et le polystyrène. Leurs applications vont des articles de tous les jours comme les emballages et les conteneurs aux utilisations avancées dans les pièces automobiles, les appareils médicaux et l'isolation électrique. La recyclabilité et la capacité de remodelage des thermoplastiques les rendent particulièrement utiles dans un monde axé sur le développement durable et l'utilisation efficace des matériaux [1-4].

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère thermoplastique robuste et polyvalent largement reconnu pour son rapport résistance/densité élevé. Faisant partie de la famille des polyéthylènes, le PEHD est connu pour sa résistance à la traction, sa résistance aux chocs et son opacité. Il se caractérise par une structure moléculaire dense qui lui confère une grande résistance aux attaques chimiques, à l'humidité et aux rayons UV, ce qui le rend adapté à un large éventail d'applications. Le PEHD est couramment employé dans des articles tels que la tuyauterie, les bouteilles en plastique, les conteneurs et les meubles d'extérieur. Sa durabilité, sa recyclabilité et sa résistance aux contraintes environnementales en font un choix populaire dans les applications grand public et industrielles [5-11].

L'industrie du café génère une quantité importante de déchets, dont le marc de café constitue la majeure partie (environ 6 millions de tonnes produites chaque année) [12-14]. Les particules de marc de café sont l'un des déchets agricoles disponibles en abondance qui sont produits lorsque la poudre de café et l'eau bouillante sont combinées pour créer une boisson à base de café. Généralement, ces déchets agricoles potentiels sont brûlés et le processus de leur décomposition tend à produire des contaminants tels que des résidus de caféine, de tanin

et de polyphénols [15]. Pour cette raison, au cours des années passées, plusieurs chercheurs ont utilisé ces déchets comme biocharges dans des matrices polymères telles que le polypropylène, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène, le polylactide et le poly(butylène adipate-co-téréphtalate). Les particules de marc de café sont également utiles, car elles contiennent des polysaccharides, des composés phénoliques et protéiques, et elles pourraient être utilisés pour fabriquer des composés importants tels que l'éthanol, le biodiesel, les aliments pour animaux, les sources de sucre, le mannitol et les granulés de combustible. En outre, ces déchets ont une composition complexe et sont riches en composés organiques tels que les acides gras, la lignine, la cellulose, l'hémicellulose, etc. Cependant, la forte hydrophilie des particules de marc de café peut entraîner une compatibilité limitée avec la majorité des polymères, ce qui constitue un défi qu'il convient de relever [16-25].

Le traitement par irradiation gamma des fibres naturelles est une technique sophistiquée utilisée pour améliorer les propriétés et les performances des matériaux dérivés de sources naturelles telles que la laine, le coton et le lin. Ce processus consiste à exposer les fibres à des rayons gamma, un type de rayonnement à haute énergie, provenant généralement de sources telles que le cobalt 60. L'objectif premier est de modifier la structure moléculaire des fibres afin d'obtenir les améliorations souhaitées, telles qu'une plus grande résistance à la traction, une meilleure résistance chimique et une moindre sensibilité à la croissance microbienne. En brisant les liaisons moléculaires et en encourageant la formation de nouvelles liaisons, l'irradiation gamma peut modifier efficacement les caractéristiques de surface et les propriétés internes des fibres naturelles, ce qui les rend plus adaptées à une variété d'applications avancées. Ce traitement est particulièrement utile dans l'industrie textile, le domaine médical et la production de matériaux composites, où des fibres aux caractéristiques spécifiques sont souvent requises. Malgré son efficacité, le processus doit être soigneusement contrôlé pour garantir les résultats souhaités tout en préservant l'intégrité et la fonctionnalité des fibres [5, 26-29].

Les composites polymères ont attiré beaucoup d'attention ces quelques dernières années grâce à leur capacité à combiner les propriétés souhaitables de différents matériaux en un seul produit personnalisable. En particulier, les composites de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par des charges naturelles comme la farine de marc de café sont apparus comme une classe prometteuse de matériaux, offrant un équilibre entre la résistance, la durabilité et la viabilité environnementale. Cette thèse présente une étude complète des composites PEHD avec de la farine de marc de café, en se concentrant sur trois aspects

critiques : les effets du taux de charge sur les propriétés des composites PEHD/marc de café et les effets des rayons gamma sur les propriétés des particules de marc de café et des composites.

Afin d'aborder le sujet d'étude, nous avons réparti notre thèse en cinq chapitres, un seul chapitre théorique et quatre chapitres pratiques.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique approfondie sur les composites à base de fibres lignocellulosiques, avec une description détaillée sur les fibres végétales (composition, structure, etc.) et les matrices polymères, les différentes techniques de transformation des composites thermoplastiques, la notion de l'adhésion fibre-matrice ainsi que l'importance et les méthodes du traitement de surface des fibres naturelles pour améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères, en donnant une compréhension approfondie des processus et des matériaux utilisés pour produire des matériaux composites performants. Cette description est inspirée à travers les différents travaux d'actualité qui se rapproche de ce travail et qui sont effectués dans cet axe.

L'aspect partie pratique de l'étude est abordé dans les quatre chapitres suivants, en effet, le deuxième chapitre détaille les matériaux et les méthodes utilisés dans l'étude, en commençant par un examen approfondi des origines et des propriétés des matériaux, suivi par la description des procédures expérimentales et les techniques d'analyse, fournissant un guide clair et complet des aspects pratiques de la recherche afin de garantir la rigueur et la reproductibilité.

Le troisième chapitre montre l'effet du taux de la charge en particules de marc de café sur les propriétés des composites PEHD/marc de café. L'incorporation de charges naturelles comme la farine de marc de café étant une approche courante pour améliorer les propriétés des composites polymères. Cette section examine spécifiquement comment l'augmentation du pourcentage en poids de la farine de déchet utilisé à savoir 10, 20, 30, 40 et 50 %, affecte la résistance mécanique, la densité, la stabilité thermique et l'aptitude à la transformation du composite.

Le quatrième chapitre examine comment les propriétés structurelles et thermiques des particules de marc de café sont affectées par l'irradiation gamma. Pour approfondir cette question et à la lumière des dernières avancées de la technologie des rayonnements et de ses

avantages, les particules de marc de café ont été soumises à des doses de rayonnements gamma de 10 et 20 kGy.

Le cinquième chapitre explore l'impact des rayons gamma sur les propriétés mécaniques, morphologiques, thermiques, physiques, rhéologiques et la mouillabilité des composites PEHD/marc de café. L'irradiation gamma, une forme de rayonnement à haute énergie, est connue pour induire une réticulation et d'autres modifications chimiques dans les différents matériaux, ce qui peut améliorer leurs propriétés. Cette recherche vise à comprendre comment le traitement des particules de marc de café par irradiation gamma à des doses de 10 et 20 kGy influence les performances des composites PEHD/marc de café.

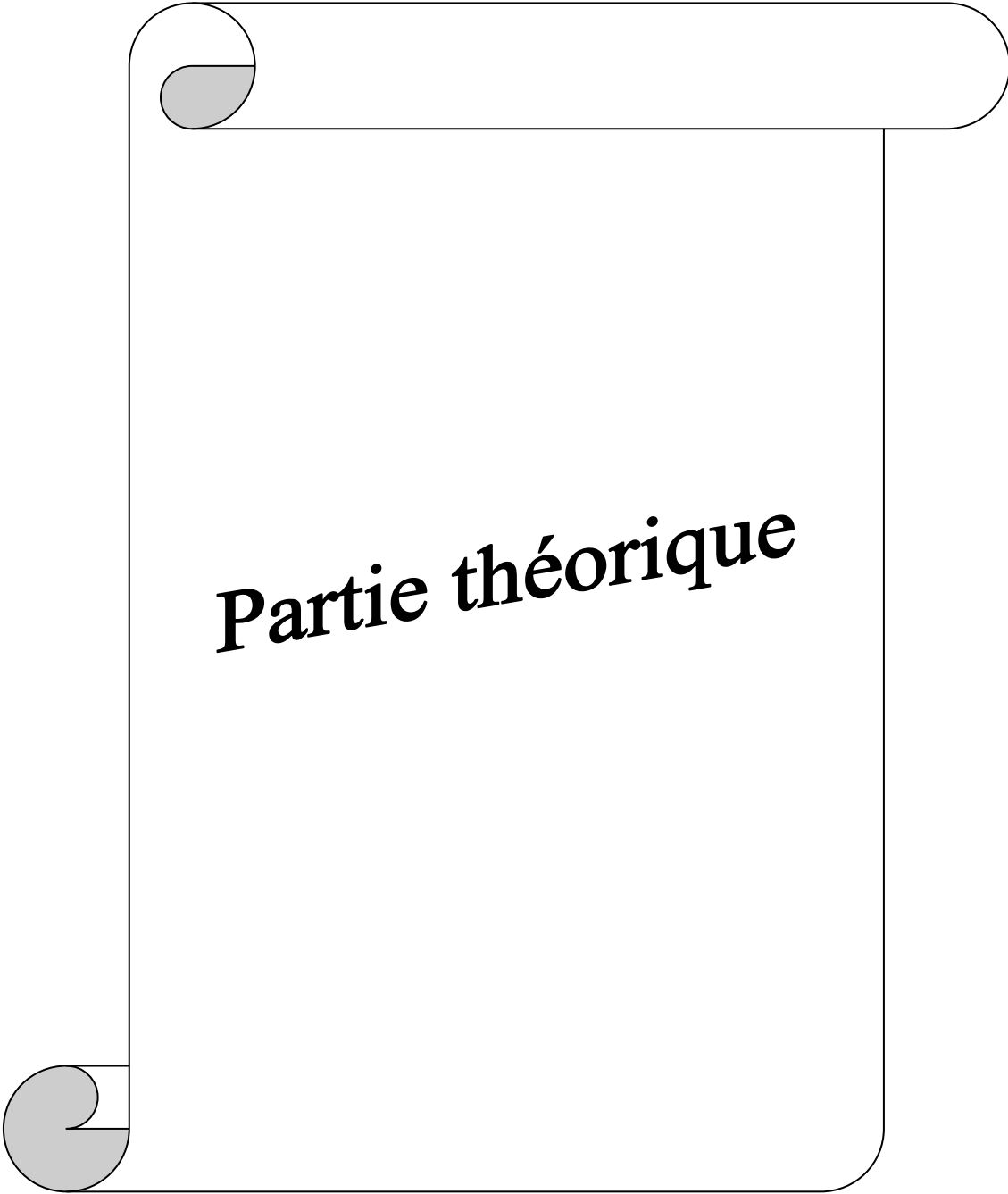
Enfin, la thèse est conclue avec une conclusion générale et des perspectives sur la possibilité de poursuivre ce travail.

## Références

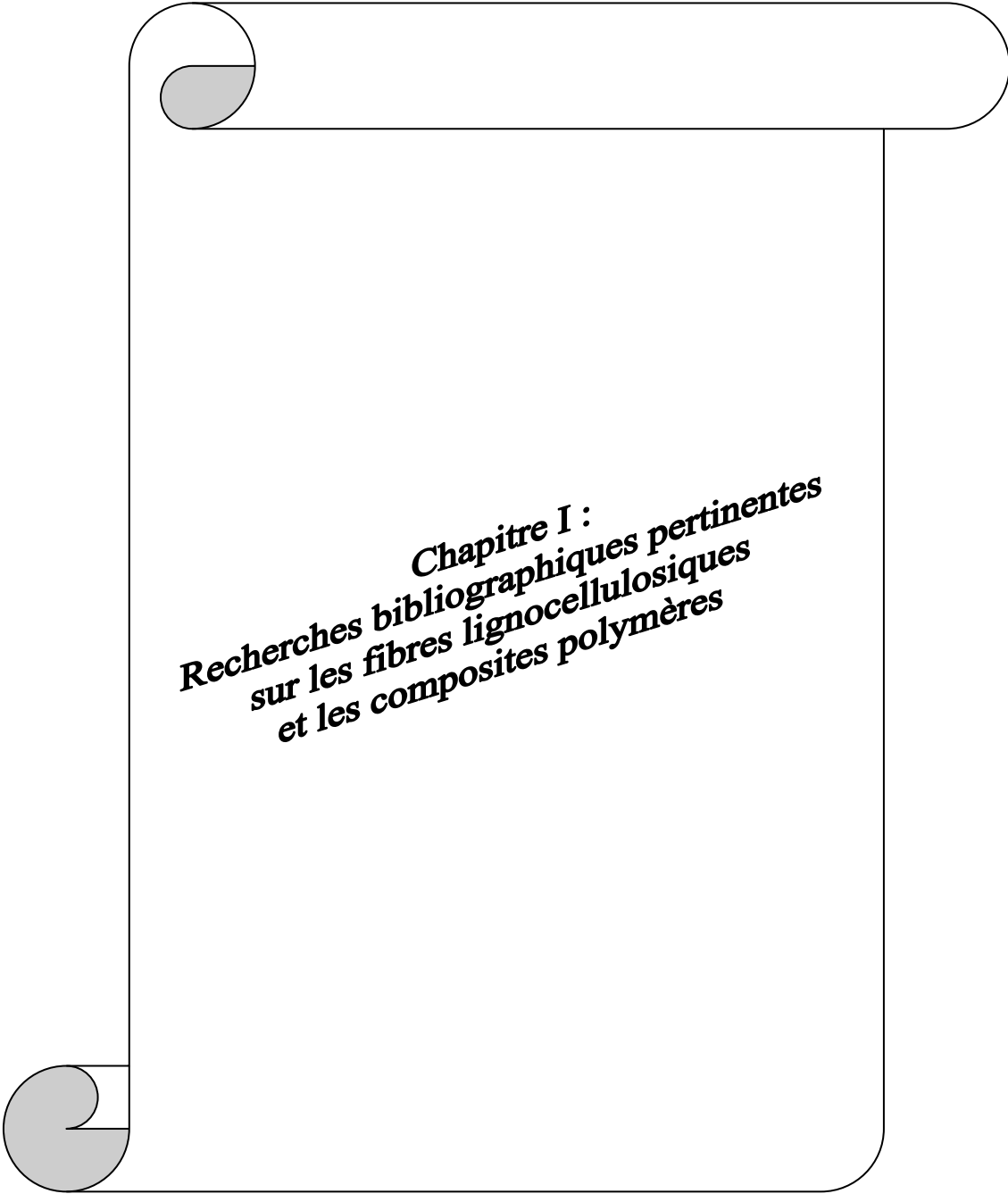
1. Fakirov, S. (1<sup>ère</sup> éd.) (2002) *Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites*, Wiley-VCH, Weinheim.
2. Olabisi, O., et Adewale, K. (2<sup>ème</sup> éd.) (2015) *Handbook of thermoplastics*, CRC Press, United States of America.
3. Reis, J.P., De Moura, M., et Samborski, S. (2020) Thermoplastic composites and their promising applications in joining and repair composites structures: a review. *Materials*, **13** (24), 5832.
4. Bîrcă, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., et Grumezescu, A.M. (2019) Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers, in *Materials for Biomedical Engineering*, Elsevier, p. 1-28.
5. Noura, H., Amar, B., Hocine, D., Rabah, Y., Stephane, C., Roland, E.H., et Anne, B. (2018) Effect of gamma irradiation aging on mechanical and thermal properties of alfa fiber–reinforced polypropylene composites: role of alfa fiber surface treatments. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **31** (5), 598-615.
6. Behling, R., Valange, S., et Chatel, G. (2016) Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? what limitations? what trends?. *Green Chemistry*, **18** (7), 1839-1854.
7. Ferreira, M.S., Sartori, M.N., Oliveira, R.R., Guven, O., et Moura, E.A.B. (2014) Short vegetal-fiber reinforced HDPE—a study of electron-beam radiation treatment effects on mechanical and morphological properties. *Applied Surface Science*, **310**, 325-330.
8. Pastrnak, A., Henriquez, A., et La Saponara, V. (2020) Parametric study for tensile properties of molded high-density polyethylene for applications in additive manufacturing and sustainable designs. *Journal of Applied Polymer Science*, **137** (42), 49283.
9. Kumar, S., Panda, A.K., et Singh, R.K. (2011) A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, **55** (11), 893-910.
10. Tesfaw, S., Bogale, T.M., et Fatoba, O. (2022) Evaluation of tensile and flexural strength properties of virgin and recycled high-density polyethylene (HDPE) for pipe fitting application. *Materials Today: Proceedings*, **62**, 3103-3113.
11. Ren, Y., Sun, X., Chen, L., Li, Y., Sun, M., Duan, X., et Liang, W. (2021) Structures and impact strength variation of chemically crosslinked high-density polyethylene: effect of crosslinking density. *RSC Advances*, **11** (12), 6791-6797.

12. García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., et Balart, R. (2015) Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites Part B: Engineering*, **78**, 256-265.
13. Tan, M.Y., Nicholas Kuan, H.T., et Lee, M.C. (2017) Characterization of alkaline treatment and fiber content on the physical, thermal, and mechanical properties of ground coffee waste/oxobiodegradable HDPE biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, 1-12.
14. Lee, H.K., Park, Y.G., Jeong, T., et Song, Y.S. (2015) Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science*, **132** (23), 42043.
15. Garcia, C.V., et Kim, Y.-T. (2021) Spent coffee grounds and coffee silverskin as potential materials for packaging: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (8), 2372-2384.
16. Kondamudi, N., Mohapatra, S.K., et Misra, M. (2008) Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56** (24), 11757-11760.
17. Mussatto, S.I., Carneiro, L.M., Silva, J.P.A., Roberto, I.C., et Teixeira, J.A. (2011) A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, **83** (2), 368-374.
18. Givens, D.I., et Barber, W.P. (1986) In vivo evaluation of spent coffee grounds as a ruminant feed. *Agricultural Wastes*, **18** (1), 69-72.
19. Caetano, N.S., Silva, V.F.M., Melo, A.C., Martins, A.A., et Mata, T.M. (2014) Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16** (7), 1423-1430.
20. Kwon, E.E., Yi, H., et Jeon, Y.J. (2013) Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, **136**, 475-480.
21. Essabir, H., Raji, M., Laaziz, S.A., Rodrique, D., Bouhfid, R., et Qaiss, A.E.K. (2018) Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B: Engineering*, **149**, 1-11.
22. Moustafa, H., Guizani, C., et Dufresne, A. (2017) Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **134** (8), 44498.

23. Wu, C.-S. (2015) Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: characterisation and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, **121**, 51-59.
24. Mendes, J.F., Martins, J.T., Manrich, A., Luchesi, B.R., Dantas, A.P.S., Vanderlei, R.M., Claro, P.C., Neto, A.R.D.S., Mattoso, L.H.C., et Martins, M.A. (2021) Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (9), 2888-2900.
25. Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., et Liao, X. (2016) Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites. *Journal of Materials Science*, **51** (22), 10205-10214.
26. Niang, B., Ndiaye, D., Kholli, M., Babacar, L., Diallo, A., et Badji, A. (2017) Gamma-radiation-induced HDPE/wood composite: studies of morphological, mechanical and thermal properties of the composites. *Chemical Science International Journal*, **20** (4), 1-12.
27. Monteiro, W.A. (1<sup>ère</sup> éd.) (2016) *Radiation effects in materials*, InTech, United Kingdom.
28. Drobny, J.G. (3<sup>ème</sup> éd.) (2020) *Radiation technology for polymers*, CRC Press, Boca Raton, London, New York.
29. Kumar, V., Chaudhary, B., Sharma, V., et Verma, K. (1<sup>ère</sup> éd.) (2019) *Radiation effects in polymeric materials*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland.



**Partie théorique**



**Chapitre I :**  
**Recherches bibliographiques pertinentes**  
**sur les fibres lignocellulosiques**  
**et les composites polymères**

## **I-1- Introduction**

Ce chapitre explore en profondeur les fibres lignocellulosiques, les matrices polymères, les techniques de transformation des composites thermoplastiques et les méthodes de traitement de surface des fibres lignocellulosiques. Cette étude est cruciale pour plusieurs raisons. Elle fournit une compréhension globale des composites polymères renforcés par des fibres lignocellulosiques, qui gagnent en importance en tant qu'alternatives durables et respectueuses de l'environnement aux matériaux composites traditionnels. La compréhension de ces composites et de leurs matériaux constitutifs est essentielle pour les chercheurs qui visent à développer des matériaux respectueux de l'environnement et performants. De plus, cette partie approfondit la relation complexe entre les fibres lignocellulosiques et les matrices polymères, offrant un aperçu des inconvénients des fibres naturelles et des défis liés à leur intégration dans des matrices polymères hydrophobes. Ainsi, l'étude des méthodes de transformation des composites thermoplastiques dans ce chapitre fournit une base pour sélectionner les méthodes les plus appropriées pour la fabrication de ces composites, garantissant une production efficace et rentable. Il est également essentiel de comprendre les techniques de traitement de surface des fibres lignocellulosiques et leur importance pour maximiser leur potentiel en tant que renfort dans les composites polymères.

## **I-2- Composition chimique des fibres lignocellulosiques**

La classification des fibres naturelles est basée sur leur origine, qui peut être classée en trois sources principales : végétale, animale ou minérale. Les lignines, les hémicelluloses et la cellulose sont les principaux composants des fibres végétales, également appelées fibres lignocellulosiques [1]. La composition chimique des différentes fibres lignocellulosiques est présentée dans le *Tableau I-1*, où la fraction relative de ces composants varie en raison de plusieurs facteurs, tels que la méthode d'extraction, l'environnement et le lieu de croissance de la plante, la partie ou la section de la plante à partir de laquelle elle est extraite et le niveau de maturité au moment de la récolte [2].

Tableau I-1. Les compositions chimiques des fibres lignocellulosiques courantes [3].

Fibre	Cellulose (poids %)	Hémicellulose (poids %)	Lignine (poids %)
Abaca	56-63	20-25	7-9
Coton	85-90	5,7	-
Lin	71	18,6-20,6	2,2
Jute	61-71	14-20	12-13
Kapok	64	23	-
Kenaf	72	20,3	9
Bambou	26-43	30	21-31
Chanvre	68	15	10
Sisal	65	12	9,9
Bagasse	55,2	16,8	25,3
Paille de riz	41-57	33	8-19

### I-2-1- Cellulose

La cellulose, qui représente environ 50 à 70 % de la majorité des fibres lignocellulosiques, est le composé organique le plus fréquemment présent dans la nature. Elle est un polysaccharide linéaire à structure semi-cristalline constitué d'une longue chaîne de liaisons  $\beta$ -(1,4)-glycosidiques liées aux unités de D-glucopyranose. Les deux molécules de glucose sont liées de telle sorte que les molécules de glucose consécutives subissent une rotation de  $180^\circ$ . L'unité répétitive de la cellulose, appelée aussi l'unité de cellobiose (*Figure I-1. (a)*), dont la formule générique est  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , est formée par les deux molécules de glucose tournées de  $180^\circ$  [2]. La cellulose naturelle sous forme de poudre est illustrée dans la *Figure I-1. (b)*.

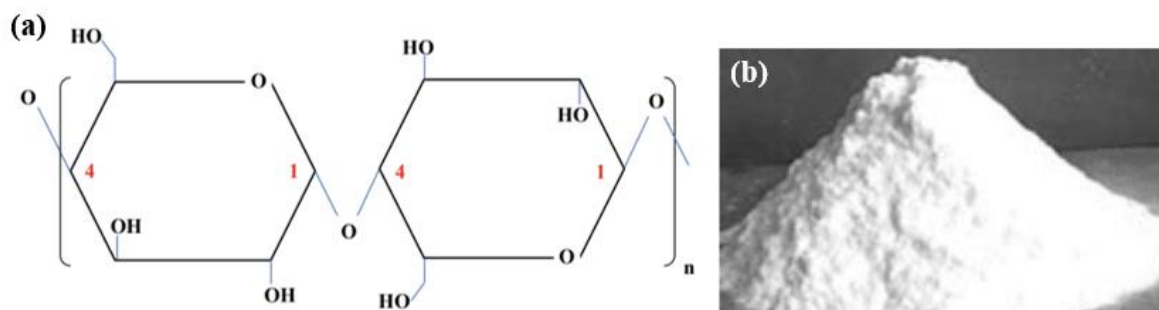
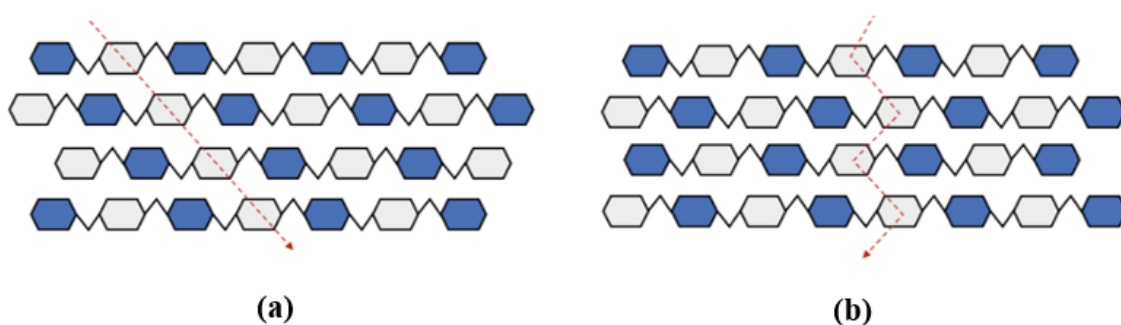


Figure I-1. (a) Structure de la cellobiose, unité répétitive de la cellulose (b) Poudre de cellulose [2, 4].

La cellulose est essentielle à la construction des parois cellulaires des plantes. Sa surface contient de nombreux groupes hydroxyles, qui peuvent créer de nombreuses liaisons hydrogènes à l'intérieur des molécules et entre elles. Ces liaisons sont cruciales pour déterminer la structure cristalline de la cellulose et pour agréger les chaînes de cellulose. Ces chaînes cristallines sont organisées en deux types de microfibrilles : la cellulose I $\alpha$  et la cellulose I $\beta$ . La cellulose I $\beta$  est thermodynamiquement plus stable et domine dans les plantes terrestres. La structure des deux celluloses I $\alpha$  et I $\beta$  est présentée dans la *Figure I-2*. Les fibrilles élémentaires d'un diamètre de 1,5 à 3,5 nm sont formées par des chaînes de polymères qui s'agrègent. Ensuite, ces fibrilles se regroupent pour créer des microfibrilles, qui sont des nanofibres dont le diamètre varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Ces microfibrilles s'assemblent ensuite en réseaux hiérarchiques de microfibrilles interconnectées de manière aléatoire, avec des diamètres d'environ micromètres ou plus. Finalement, ce processus aboutit à la formation de matériaux cellulosiques bien connus, comme le bois et le coton, et peut également produire des produits à base de papier par traitement artificiel. Le vaste réseau de liaisons hydrogène crée un arrangement hiérarchique bien structuré et des domaines de fibres partiellement cristallines. Ces caractéristiques sont à l'origine des propriétés distinctives des substances cellulosiques, notamment leur hydrophilie, leurs propriétés mécaniques robustes, leur grande flexibilité et leurs comportements notables en matière d'adsorption et de gonflement. Les composés cellulosiques naturels à structure hiérarchique, peu coûteux, facilement accessibles et aisément manipulables constituent d'excellentes bases pour le développement et la production de produits sophistiqués [5, 6].



*Figure I-2. Structure de (a) la cellulose I $\alpha$  et (b) de la cellulose I $\beta$  [2].*

### **I-2-2- Les hémicelluloses**

Les hémicelluloses, qui sont également des polysaccharides, accompagnent la cellulose dans sa forme naturelle. Toutefois, les hémicelluloses sont ramifiées et se composent d'unités saccharidiques aux différentes structures moléculaires. Elles sont des polysaccharides

intrinsèquement solubles dans l'eau et peuvent être obtenues à partir de la paroi cellulaire des plantes au moyen de solutions alcalines. Ces substances sont des polysaccharides amorphes, caractérisés par une masse moléculaire inférieure à celle de la cellulose. Leur composition est constituée de sucres neutres, à savoir le mannose, l'arabinose, xylose, les acides uroniques, le glucose et le galactose. Leur degré de polymérisation varie entre 200 et 300 dans leur état naturel [7].

La structure chimique de ces hémicelluloses varie considérablement selon une variété de facteurs, notamment la source végétale, le type de cellule, la localisation dans les parois et l'âge des tissus. Ils ont souvent un squelette composé d'une seule unité de sucre répétitive reliée par des points de ramification (1-2), (1-3), et/ou (1-6). On peut également trouver dans l'hémicellulose des groupes substitués par des acétyles et des méthyles. La *Figure I-3* montre la structure de l'hémicellulose. Elle remplit le rôle de ciment dans la paroi cellulaire de la plante, constituant une matrice adjacente aux microfibrilles celluloses. Contrairement à la cellulose, la composition de l'hémicellulose varie selon les plantes [2, 7].

L'hémicellulose est moins stable thermiquement que la cellulose et la lignine, à cause de sa nature amorphe et de la plus grande disponibilité de groupes hydroxyles dans la paroi cellulaire. Elle agit comme un agent de couplage interfacial entre la surface très polaire des microfibrilles et la lignine moins polaire. Une liaison hydrogène se forme entre l'hémicellulose et les microfibrilles, tandis qu'une liaison covalente se forme entre l'hémicellulose et la lignine. L'hétérogénéité des hémicelluloses s'étend aux polymères ramifiés, ce qui donne de nouvelles dimensions et complexités à la paroi cellulaire [8, 9].

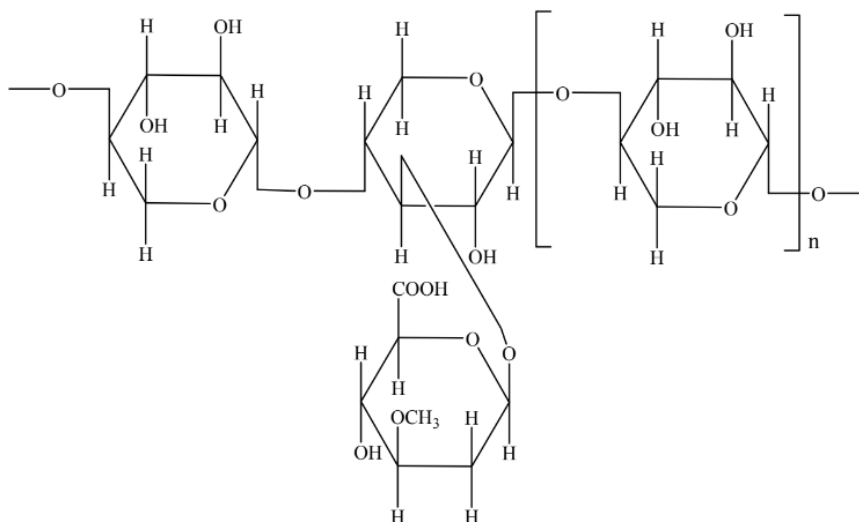
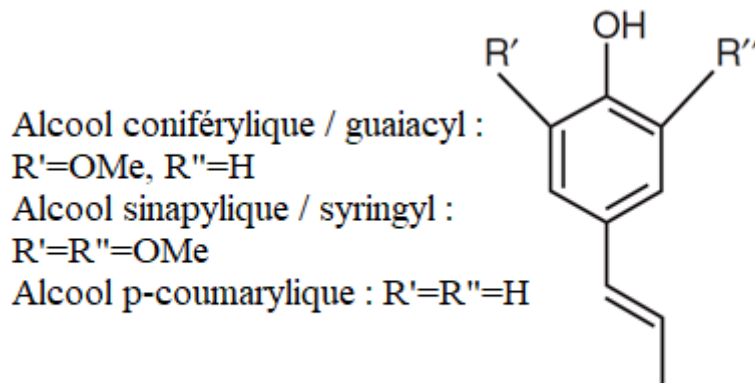


Figure I-3. Structure de l'hémicellulose [2].

### I-2-3- Les lignines

La lignine, après la cellulose, est le polymère naturel le plus abondant et constitue l'un des principaux constituants des parois cellulaires des plantes. Toutefois, elle est également prise en compte comme un sous-produit du secteur de la pâte et du papier, qui est la principale source de lignines disponibles dans le commerce. Les lignosulfates, qui sont obtenus par le procédé au sulfite, sont le type de lignine le plus couramment disponible. La lignine possède une variété de liaisons inter-unités et un polymère amorphe en réseau tridimensionnel ; ils ont une structure aromatique et réticulée, ainsi qu'une grande variété de groupes fonctionnels tels que les groupes éther et hydroxyle, en fonction de l'origine de la lignine et de la technologie d'extraction appliquée [10]. En général, cependant, il est largement admis que la biosynthèse de cette macromolécule complexe résulte de la polymérisation de trois types d'unités de phénylpropane, également appelées monolignols. Ces unités sont l'alcool sinapylique, l'alcool coniférylique et l'alcool p-coumarylique (voir *Figure I-4*) [11]. Une fois synthétisée, la lignine est reliée aux différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi de la plante. Il est également essentiel de noter que la lignine et le polysaccharide dans la plante sont liés par des liaisons covalentes qui favorisent l'adhésivité entre la matrice et les fibres celluloses. En raison de sa nature phénolique, la lignine est généralement considérée comme le substitut le plus naturel du phénol dans les résines à base de PF [9, 12].



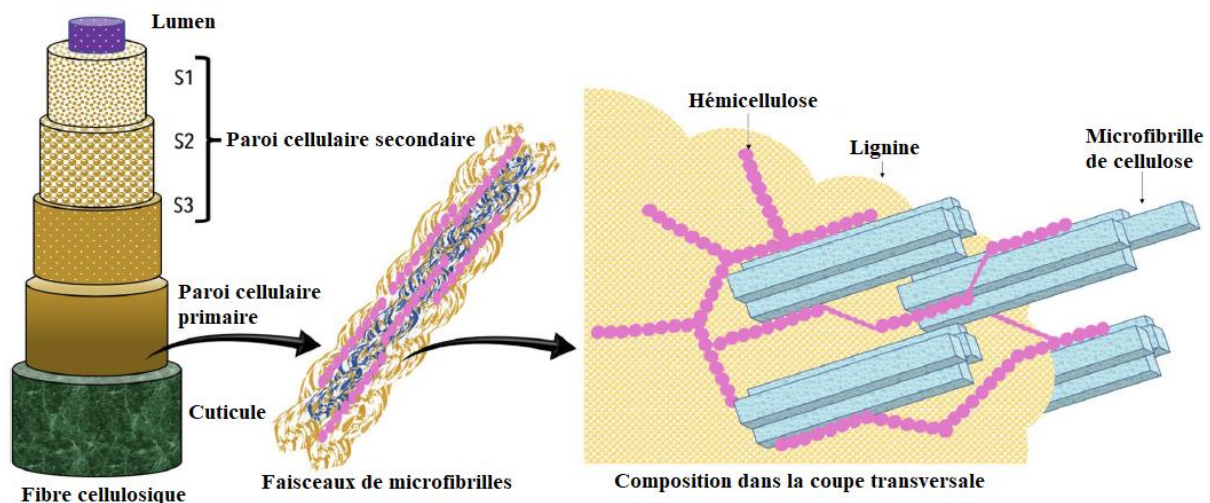
*Figure I-4. La structure chimique des principaux composants de la lignine [11].*

La lignine représente 25 à 30 % du poids la plante. Il s'agit d'un polymère tridimensionnel complexe, dont le degré de polymérisation est d'environ 60 et qui est de nature amorphe. Elle donne à la paroi cellulaire des plantes une résistance à la compression et une rigidité, les aidant à résister aux forces de compression gravitaires et aux attaques microbiennes. En raison de ses

propriétés hydrophobes, la lignine entraîne une résistance à l'eau et stimule le transport des minéraux à travers le faisceau vasculaire. Bien qu'elle ne soit pas hydrolysée par les acides, elle peut se dissoudre dans une solution d'hydroxyde de sodium chaude. Enfin, la lignine et son métabolisme associé jouent un rôle vital dans la croissance des plantes [2, 7, 9].

### I-3- Structure des fibres lignocellulosiques

La nature a utilisé les fibres lignocellulosiques comme unité répétitive de base du squelette des plantes. Les faisceaux de fibres sont liés par des gommages naturels et traversent les tiges, les racines et les feuilles des plantes. Ces fibres sont basées sur la cellulose et les brins de fibre de cellulose sont associés à d'autres substances telles que la lignine, l'hémicellulose, les gommages et la pectine. Les liaisons hydrogène permettent de relier les chaînes de cellulose entre elles, ce qui contribue à former un arrangement en forme de filet appelé microfibrille. Une fibre végétale est généralement une cellule unique dont la longueur et le diamètre peuvent atteindre 50  $\mu\text{m}$ . Elle peut être considérée comme un tube microscopique, c'est-à-dire une cavité centrale (lumen) entourée d'une paroi cellulaire. La lumière est l'agent qui facilite l'absorption de l'eau, tandis que la paroi cellulaire confère sa rigidité à la fibre. Les fibres végétales tirent leur rigidité des microfibrilles de cellulose qui sont disposées en lamelles dans la paroi cellulaire de la plante autour d'un lumen. Le schéma de la structure des fibres végétales est présenté à la *Figure I-5* [2].



*Figure I-5. Représentation schématique de la structure générale de la paroi cellulaire d'une fibre végétale montrant la répartition des microfibrilles de cellulose avec l'hémicellulose et la lignine. La liaison hydrogène relie l'hémicellulose aux microfibrilles de cellulose, formant un réseau de cellulose et d'hémicellulose recouvert par les matrices de lignine [13].*

On peut observer que la paroi cellulaire est composée de plusieurs anneaux, séparés en parois cellulaires primaires et secondaires. La paroi cellulaire primaire est la couche la plus externe. Elle est relativement fine ( $<1 \mu\text{m}$ ) et moins rigide pour permettre l'expansion pendant la croissance. Elle est composée d'un réseau de couches de microfibrilles de cellulose disposées orthogonalement. Ces microfibrilles sont liées au réseau de glycanes réticulés par liaison hydrogène, ce qui leur confère une résistance à la traction. Le réseau de pectine coexiste également dans cette région et est responsable de la résistance à la compression de la structure. Les glycanes et la pectine sont des groupes hétérogènes de polysaccharides ramifiés. Les microfibrilles ont généralement un diamètre de 10 à 30 nm et 30 à 100 chaînes de cellulose forment ensemble une microfibrille [2, 4].

La paroi secondaire assure la rigidité et la résistance de la plante et se forme de trois couches distinctes, à savoir S1, S2 et S3.

- La couche S1 est la plus externe et la plus fine de ces couches, composée de microfibrilles qui s'entrecroisent à un angle de  $60^\circ$  à  $80^\circ$  par rapport à l'axe cellulaire. La structure peut être qualifiée de lamellaire, constituée de 3 à 6 lamelles. L'épaisseur est comprise entre 0,1 et  $0,35 \mu\text{m}$  et ne constitue qu'environ 5 à 10 % de l'ensemble de l'épaisseur de la paroi cellulaire.

- La couche S2, qui constitue plus de 80 % de la paroi secondaire, est la plus épaisse de toutes les couches et joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques globales. La couche S2 présente une épaisseur de 1 à  $10 \mu\text{m}$ , représentant 75 à 85 % de l'ensemble de l'épaisseur de la paroi cellulaire. La structure est constituée de microfibrilles hélicoïdales orientées selon un angle de  $5^\circ$  à  $30^\circ$  par rapport à l'axe cellulaire, ou peut être encore plus élevée. Elle est formée de microfibrilles qui contiennent de grandes quantités de molécules de cellulose. Les microfibrilles sont relativement parallèles les unes aux autres. En outre, les microfibrilles sont composées d'une alternance de régions cristallines et amorphes. La taille d'une cristallite est d'environ 5-30 nm dans la direction latérale et jusqu'à 20-60 nm le long de l'axe.

- La couche S3, située dans la partie la plus interne de la paroi secondaire, a une épaisseur relativement faible (de 0,5 à  $1,1 \mu\text{m}$ ). La structure est constituée de microfibrilles qui présentent des orientations allant de  $60^\circ$  à  $90^\circ$  par rapport à l'axe cellulaire.

Toutes ces couches sont composées de microfibrilles de cellulose alignées de manière ordonnée ; la lignine et les hémicelluloses sont également présentes dans chacune de ces trois couches [2, 4, 14].

Ces parois cellulaires diffèrent en termes de composition et d'orientation/angle de spirale des microfibrilles de cellulose. Lorsque l'angle microfibrillaire (AMF) augmente, les fibres deviennent moins rigides et le module longitudinal diminue. Les performances mécaniques des fibres dépendent de la teneur en cellulose, du degré de polymérisation et de l'angle de spirale des microfibrilles [15]. En général, les fibres ayant une teneur élevée en cellulose, un degré de polymérisation plus élevé et un angle de spirale des microfibrilles plus faible présentent de meilleures propriétés mécaniques. Les parois primaires présentent une gamme de longueurs de chaînes de cellulose (variant de 2000 à 6000) tandis que les parois secondaires ont une longueur de chaîne de cellulose plus uniforme d'environ 10 000. Les fibres lignocellulosiques présentent à la fois des régions amorphes et cristallines, et le degré de cristallinité dépend de la source de la fibre. Par exemple, le coton, le lin, le sisal et la ramie ont un degré de cristallinité élevé (généralement de 65 à 70 %). L'élimination séquentielle des composants les moins organisés entraîne une amélioration de la cristallinité. La cristallinité est partiellement due à la liaison hydrogène entre les chaînes celluloses, car il existe plusieurs groupes hydroxyles disponibles pour l'interaction. Ces groupes hydroxyles interagissent également avec l'eau par liaison hydrogène et sont responsables de la nature hydrophile de la fibre. Tous les groupes hydroxyles présents dans la région amorphe de la fibre sont accessibles à l'eau, tandis que dans la région cristalline, l'eau ne peut interagir qu'avec les groupes hydroxyles de surface [2].

#### I-4- Fibres de déchets agricoles

Les fibres lignocellulosiques provenant de sources végétales secondaires sont classées selon leur origine en fibres ligneuses et non ligneuses, comme le montre la *Figure I-6*. Ces fibres sont ensuite classées en graines, de fruits, d'herbes, de feuilles et de déchets agricoles.

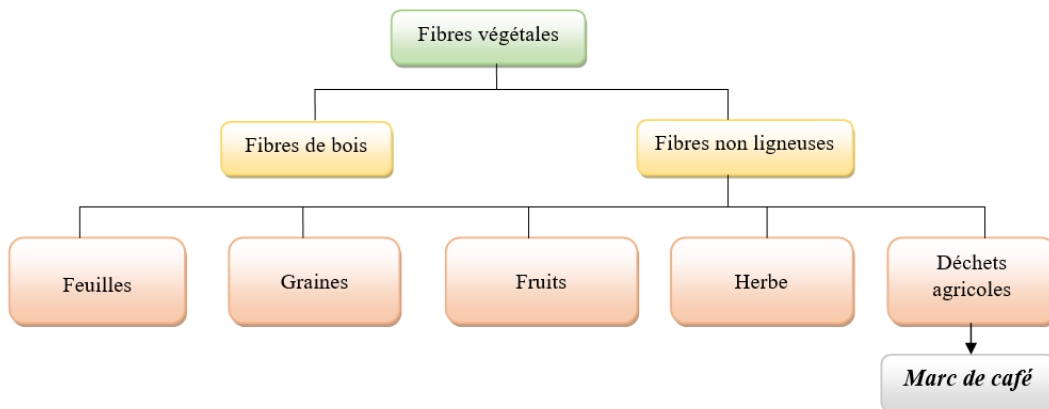
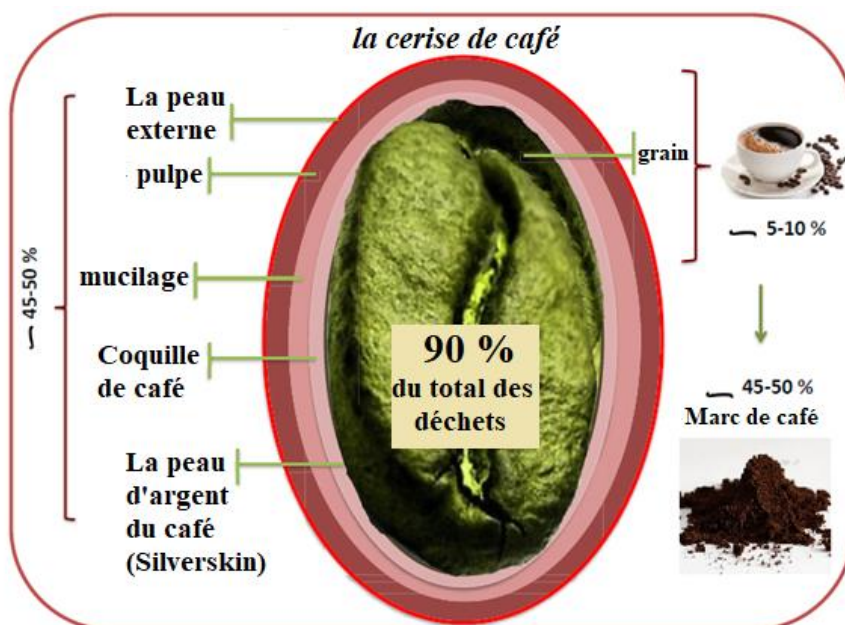


Figure I-6. Classification des fibres lignocellulosiques provenant de plantes secondaires [2].

Les fibres de déchets agricoles sont extraites à partir des résidus de jardinage, de la balle, de la paille, de la bagasse ou de l'écorce de la plante. Traditionnellement, la majorité des déchets agricoles sont brûlés ou mis en décharge [16]. Le marc de café est une forme courante des fibres de déchets agricoles résultant de la consommation quotidienne de café. La *Figure I-7* démontre que la cerise de café, également appelée fruit du café, est un précieux réservoir de grains de café, qui subissent une torréfaction et sont transformés en une boisson largement consommée. Néanmoins, comme le montre cette illustration, une partie importante de la cerise de café est considérée comme un déchet.



*Figure I-7. Anatomie et pourcentage de déchets de la cerise de café [17].*

Selon les statistiques les plus récentes de l'organisation internationale du café, la production de café à l'échelle mondiale en 2020/2021 est d'environ 10,17 millions de tonnes métriques, ce qui signifie qu'environ 6,5 millions de tonnes du marc de café sont issues de l'extraction, ce qui en fait un des produits les plus vendus au monde [18]. Avec la publication de nouvelles recherches établissant une corrélation entre la consommation de café et la réduction des risques de maladies cardiaques et de certains cancers, on s'attend à ce que la popularité de cette boisson continue de croître [19]. Bien que souvent négligée, cette question est préoccupante, car le secteur du café produit déjà des quantités considérables de déchets qui sont essentiellement inutiles. Le processus de préparation du café implique l'extraction d'un nombre limité de composés spécifiques du grain de café. Par conséquent, l'industrie produit des quantités importantes de marc de café. Contrairement à de nombreux autres déchets organiques, le marc de café contient

une quantité importante de substances nocives pour l'environnement. Par conséquent, le marc de café est principalement jeté dans les décharges plutôt que d'être utilisé comme compost. Les conséquences économiques et environnementales défavorables d'une telle élimination nécessitent l'exploration d'autres méthodes de gestion des déchets de café [20].

#### **I-4-1- Composition de marc de café**

Le marc de café obtenu après la préparation du café contient une quantité importante d'humidité (50-85 %) et une grande quantité de matière organique [21]. La *Figure I-8. (1)* présente la composition chimique de marc de café déshydraté. La cellulose et l'hémicellulose représentent collectivement environ 50 % du poids du marc de café, la lignine 24 % en poids, les protéines 17 % en poids et les lipides 2 % en poids [22]. En conséquence, la fibre est le composant principal du marc de café, suivie de l'huile. Les valeurs fournies sont des approximations, et la composition du marc de café peut varier selon divers facteurs, comme le type de caféier, l'environnement dans lequel il est cultivé et les méthodes utilisées pour l'infusion. Les deux polysaccharides, l'hémicellulose et la cellulose, représentent ensemble plus de 50 % du poids de marc de café [20].

Le marc de café contient une quantité importante de lipides, de l'ordre de 2 à 20 % en poids. Les principaux composants des lipides du café sont les triglycérides (75 %), les esters dérivés des alcools diterpéniques (19 %) et les stérols et leurs esters (5 %). La majorité (90 %) des lipides reste dans le marc de café après la préparation du café. Les acides gras principaux de l'huile du marc de café sont les acides linoléique, palmitique, oléique et stéarique (*Figure I-8. (2)*). La forte concentration d'acides linoléique, palmitique et oléique dans le marc de café en fait un matériau prometteur pour la production de polyhydroxyalcanoates (PHA). Le marc de café contient également des protéines, composées de 49 % d'acides aminés essentiels. Il contient également des substances azotées non protéiques, de la caféine, des mélanoidines, des minéraux et des polyphénols [17, 22-24].

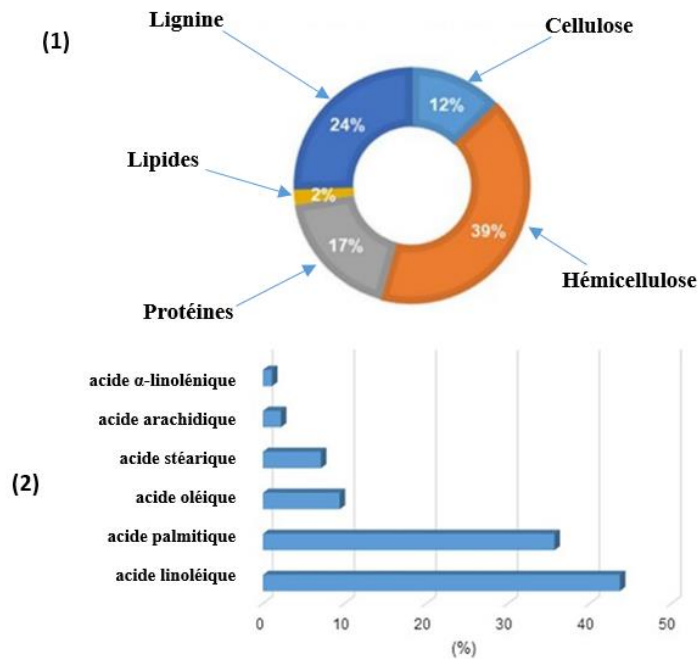


Figure I-8. (1) Composition de marc de café ; (2) Composition de l'huile de marc de café [25].

#### I-4-2- Utilisations actuelles de marc de café

De nos jours, le marc de café a été ajouté à l'alimentation animale en petites quantités ; néanmoins, sa capacité limitée à être décomposée pendant la digestion et la présence de caféine et d'autres alcaloïdes qui peuvent être transmis au lait et à la viande sont préoccupantes. Le marc de café peut également servir d'engrais, pour le compostage et comme amendement du sol. Néanmoins, en raison de sa composition contenant des substances telles que la caféine, les tanins et les polyphénols, il est généralement déconseillé d'ajouter directement plus de 10 % de marc de café au sol, car il pourrait potentiellement être nocif pour certaines plantes. Toutefois, si le marc de café a été composté, ce seuil peut être dépassé. En particulier, l'application de marc de café pour la culture de champignons comestibles tels que les pleurotes (*Pleurotus ostreatus*), les enokitakes (*Flammulina velutipes*) et les shiitakes (*Lentinula edodes*) a notamment été rapportée [17, 20, 26, 27].

En outre, le marc de café a le potentiel de servir de biocarburant. Bio-Bean, une entreprise basée au Royaume-Uni, a créé des briquettes et des granulés à partir de marc de café spécialement conçus pour le chauffage et l'utilisation dans les chaudières. La valeur calorifique du marc de café a été calculée à 5960 kcal/kg à l'état sec, surpassant celle de la paille de blé, du bois, de la fibre de coco et de la balle de riz. Cette entreprise a utilisé l'huile de marc de café pour fabriquer

du biodiesel, mais en quantités limitées. Diverses approches de fabrication du biodiesel à partir du marc de café ont été rapportées dans la littérature, y compris la transestérification en une étape, en deux étapes et in situ. Le marc de café présente également un potentiel pour la production d'éthanol, de biogaz, des matériaux de remplissage pour la construction, d'adsorbants, de biopolymères et de composites [20, 26-28].

## **I-5- Les matrices polymères**

### **I-5-1- Les matrices thermodurcissables**

L'UICPA définit les polymères thermodurcissables, ou les matrices thermodurcissables, comme des "prépolymères à l'état solide mou ou visqueux qui se transforment irréversiblement en un réseau de polymères infusibles et insolubles par durcissement". Contrairement aux molécules linéaires des polymères thermoplastiques, les chaînes moléculaires adjacentes d'un thermodurcissable subissent une réaction chimique pendant la polymérisation et deviennent réticulées pendant le processus de durcissement, qui est le plus souvent activé thermiquement, ce qui entraîne la production de réseaux complexes qui limitent le mouvement des chaînes polymériques les unes par rapport aux autres à n'importe quelle température donnée. Toutefois, en raison de cette forte densité de réticulation, les résines thermodurcissables présentent une faible résistance aux chocs et ne peuvent pas être remodelées après le durcissement. C'est pourquoi, afin de répondre aux exigences des applications industrielles à hautes performances, telles que les infrastructures civiles et les transports, diverses charges sont souvent ajoutées à la matrice pour former des matériaux composites. La plupart des thermodurcissables sont incorporés avec des charges particulières ou des renforts en fibres pour (i) modifier leurs propriétés physiques afin de développer d'autres fonctions utiles, (ii) réduire le retrait pendant le durcissement, (iii) améliorer l'ignifugation et, dans une certaine mesure, (iv) réduire le coût. En outre, comme les polymères thermodurcissables ne peuvent être fondus et remodelés en raison du réseau de réticulation formé lors du durcissement, ils ne peuvent pas non plus être directement transformés en matières plastiques, si ce n'est en les broyant et en les convertissant en charges [4].

Les progrès de la recherche en science des polymères ont conduit à la synthèse de nouveaux thermodurcissables et de composites à base de thermodurcissables qui possèdent des fonctionnalités et des avantages supplémentaires, tels que les résines époxydes thermiquement retravaillables en tant qu'adhésifs amovibles dans l'électronique, les nanocomposites de

polyimide à terminaison phényléthyne pour les composants de moteurs d'avion et les applications aérospatiales, les mélanges de résine phthalonitrile/novolaque à haute stabilité thermique et à faible point de fusion, ainsi qu'une variété de thermodurcissables fonctionnels dérivés d'huiles végétales comme l'huile de soja et de maïs [29-31].

### **I-5-2- Les matrices thermoplastiques**

Les polymères, qui peuvent facilement être modelés à l'état visqueux et solidifiés par refroidissement, sont la base des résines thermoplastiques. Les résines thermodurcissables non durcies ont une viscosité inférieure à 500 à 1000 fois celle des résines thermoplastiques à l'état fondu. À température ambiante, ces substances conservent un état solide et peuvent être remodelées et reformées par chauffage, sans subir de réactions chimiques. Les résines thermoplastiques ont une plus grande résistance aux chocs (environ 10 fois), une plus grande capacité de reformage, une plus grande tolérance aux dommages et des températures et des pressions de traitement plus élevées que les résines thermodurcissables [3].

La plupart des matrices thermoplastiques n'absorbent pas de quantités significatives d'eau, mais la résistance aux solvants organiques est un sujet de préoccupation pour les thermoplastiques non cristallins. Comme les matrices thermoplastiques ont une durée de conservation illimitée avant moulage (contrairement aux matrices thermodurcissables) et qu'elles peuvent potentiellement être remodelées par application de chaleur et de pression, les composites à matrice thermoplastique offrent également la possibilité d'une fabrication à moindre coût. Cependant, la réticulation ou la dégradation thermique en cas de cycles de température répétés est un problème pour la plupart des systèmes. Les procédures de fabrication nécessaires à la production à faible coût de composites à matrice thermoplastique ont fait l'objet des recherches approfondies, particulièrement pour déterminer et comprendre les caractéristiques mécaniques obtenues à partir des différentes techniques actuellement disponibles pour la production de tels matériaux. Les composites thermoplastiques sont considérés comme une technologie mature et seront en concurrence avec d'autres composites en termes de propriétés et de coûts [32].

L'enthousiasme pour les composites thermoplastiques s'explique essentiellement par trois raisons différentes. Premièrement, la mise en œuvre peut être plus rapide que pour les composites thermodurcissables, puisqu'il n'y a pas de réaction de durcissement. Les composites thermoplastiques ne nécessitent qu'un chauffage, une mise en forme et un refroidissement. Deuxièmement, ces propriétés sont attrayantes, en particulier la résistance élevée à la délamination et la tolérance aux dommages, la faible absorption de l'humidité et l'excellente

résistance chimique des polymères semi-cristallins. Troisièmement, compte tenu des préoccupations environnementales, les composites thermoplastiques présentent des avantages. Ils sont très peu toxiques, parce qu'ils ne contiennent pas de substances chimiques réactives (la durée de stockage est donc infinie). Comme il est possible de refondre et de dissoudre ces thermoplastiques, leurs composites sont également facilement recyclés ou combinés à d'autres matériaux recyclés sur le marché des composites de moulage. Dans le secteur de l'automobile, les composites thermoplastiques sont largement utilisés. La technique de moulage par compression est souvent utilisée pour les composites mat de verre thermoplastique, principalement composé de fibres de verre et de polypropylène, car elle permet une production rapide de pièces de grande taille. Dans le moulage par injection, les matériaux sont utilisés avec de longues fibres (5-10 mm) dans les pastilles de moulage. En comparaison avec les matériaux basés sur des fibres plus courtes, cela permet des propriétés mécaniques améliorées [32, 33].

### **I-5-3- Polyéthylène haute densité (PEHD)**

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère thermoplastique linéaire largement utilisé, qui présente des propriétés mécaniques équilibrées, une résistance chimique, une imperméabilité à l'eau, un faible coût et des avantages en termes de facilité de traitement. La demande de PEHD connaît une augmentation annuelle globale d'environ 3,3 %, passant de 11,9 millions de tonnes en 1990 à 43,9 millions de tonnes en 2017. Le PEHD est un polymère couramment utilisé dans de nombreuses industries, qui sert à fabriquer une variété de produits en plastique nécessaires à différentes applications. Il a été utilisé avec des fibres naturelles pour préparer des composites présentant de bonnes performances [34, 35].

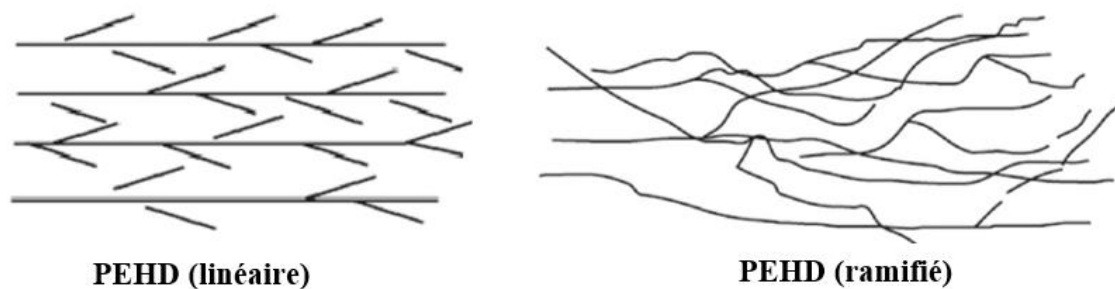
Plusieurs propriétés (déformation, rupture, diffusivité thermique, conductivité thermique et chaleur spécifique) des biocomposites PEHD/fibres de lin ont été évaluées par plusieurs chercheurs. L'amélioration de la rigidité et de la résistance combinée à une ténacité élevée peut être obtenue en faisant varier la fraction de volume des fibres et en contrôlant la liaison entre les couches du composite. La chaleur spécifique des composites PEHD/fibres de lin diminue avec l'augmentation de la quantité en fibres et augmente progressivement avec la température, mais la diffusivité thermique et la conductivité thermique n'ont pas changé de manière significative dans la gamme de températures étudiée (170-200 °C) [36, 37].

Des composites PE et PEHD renforcés par des fibres de sisal ont été examinés en ce qui concerne leurs propriétés interfaciales, leur comportement de cristallisation isotherme et leurs propriétés mécaniques. Un taux de cristallisation élevé et dans un court temps a été observé

pour les composites PEHD/sisal par rapport au PEHD pur. Cela démontre la forte capacité de nucléation des fibres de sisal. L'énergie d'activation de la cristallisation des composites polymères se réduit avec l'augmentation de la quantité en fibres [38-40]. Des études similaires (PEHD comme matrice) ont été réalisées avec des fibres de curauá, de la paille de colza, du chanvre, de la bagasse, des fibres de coque de riz [41-45].

#### I-5-4- Structure et physico-chimie du PEHD

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un matériau thermoplastique composé d'atomes d'hydrogène et de carbone réunis pour former des produits de poids moléculaire élevé. Le méthane est transformé en éthylène, puis, sous l'effet de la chaleur et de la pression, en polyéthylène. La chaîne de polymères peut avoir une longueur de 500 000 à 1 000 000 unités de carbone. Le PEHD a une structure linéaire, avec peu ou sans ramifications. Des molécules à chaîne latérale courte et/ou longue existent avec les molécules à longue chaîne principale du polymère. Plus la chaîne principale est longue, plus le nombre d'atomes est élevé et, par conséquent, plus la masse moléculaire est importante. La distribution du poids moléculaire, le poids moléculaire et la quantité de ramifications déterminent de nombreuses propriétés mécaniques et chimiques du produit final. La matrice de polyéthylène haute densité présente une plus grande proportion de régions cristallines que le polyéthylène basse densité. La taille et la distribution des régions cristallines sont des facteurs déterminants de la résistance à la fissuration et à la traction sous contrainte environnementale du produit final. La *Figure I-9* est un schéma de la structure du polyéthylène haute densité [46].



*Figure I-9. Schéma des arrangements linéaires et ramifiés dans la structure du PEHD [46].*

Le PEHD présente peu de ramifications, ce qui lui confère des forces intermoléculaires et une résistance à la traction plus importantes que celles du polyéthylène basse densité. Il est également plus dur et plus opaque et peut résister à des températures un peu plus élevées. Le polyéthylène haute densité, contrairement au polypropylène, ne peut pas supporter les

conditions d'autoclavage normalement requises. L'absence de ramification est assurée par un choix approprié du catalyseur [46].

#### **I-5-5- Utilisations du PEHD**

Le PEHD est résistant à de nombreux solvants différents et a une grande variété d'applications, notamment : conduits de télécommunications, conteneurs, bouteilles de détergent à lessive, bidons de lait, réservoirs de carburant pour véhicules, bois de construction en plastique, tables pliantes, chaises pliantes, hangars de stockage, bases de systèmes de basket-ball portables, sacs en plastique, confinement de certains produits chimiques, systèmes de tuyauterie résistant aux produits chimiques, mortiers pour feux d'artifice résistants à la chaleur, systèmes de tuyauterie pour le transfert de chaleur géothermique, systèmes de tuyauterie pour la distribution de gaz naturel, conduites d'eau pour l'approvisionnement en eau domestique, isolateurs intérieurs pour câbles coaxiaux (entretoise isolante diélectrique), barrière anti-racines, protection contre la corrosion pour les conduites en acier, bouteilles utilisables comme bouteilles rechargeables, plaques balistiques, etc. Le PEHD est également utilisé pour les revêtements de cellules dans les décharges sanitaires, où de grandes feuilles de PEHD sont extrudées ou soudées en coin pour former une barrière homogène résistante aux produits chimiques, pour éviter que les constituants liquides des déchets solides ne polluent le sol et les eaux souterraines. Les composites bois-plastique et le bois composite constituent l'une des utilisations les plus importantes du PEHD, les polymères recyclés étant en tête de liste. Le PEHD est également largement utilisé dans le secteur polytechnique. Les mortiers en PEHD sont préférés aux tubes en acier ou en PVC parce qu'ils sont plus durables et surtout plus sûrs que ces derniers [46].

#### **I-6- Les matériaux composites renforcés par des fibres lignocellulosiques**

Les matériaux composites sont constitués de deux ou plusieurs constituants distincts dont la forme, la taille ou la composition varient au niveau macroscopique. En raison de la combinaison de ces deux types de matériaux (renforts et matrices) aux caractéristiques complémentaires, le matériau composite possède une combinaison distincte de caractéristiques à l'échelle macroscopique [47]. La *Figure I-10* montre les éléments constitutifs d'un matériau composite.

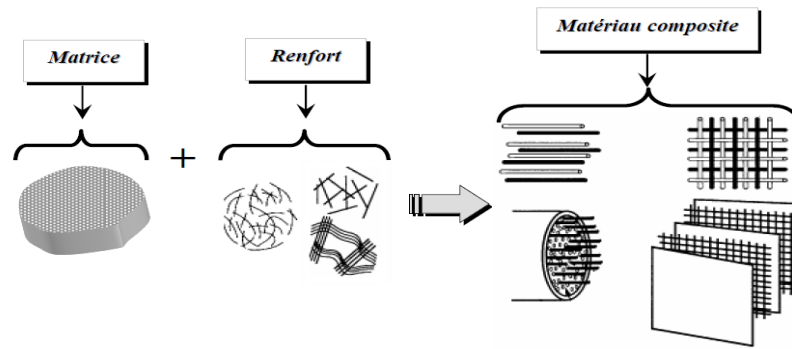


Figure I-10. Les composantes d'un matériau composite [48].

Pour leur capacité à renforcer les matériaux composites, de nombreuses recherches ont été menées sur les fibres naturelles au cours des dernières décennies. Les fibres naturelles sont utilisées dans divers domaines, y compris le secteur de l'automobile, comme les dossiers de sièges, les panneaux de porte, les tableaux de bord et les composants intérieurs. Les fibres naturelles sont avantageuses que les fibres artificielles. En raison des particules qu'elles produisent lors de l'usinage, les fibres de verre, qui sont dures et rigides, sont abrasives et peuvent être dangereuses pour la santé. Les fibres naturelles, en revanche, sont des renforts qui réduisent le coût du composite, produisent des composites avec des caractéristiques mécaniques élevées et évitent les problèmes que les fibres minérales pourraient causer. La forme, l'aspect de surface, la tolérance environnementale et la durabilité globale des composites sont dominés par la matrice, tandis que le renfort fibreux supporte la plupart des charges structurelles, assurant ainsi la rigidité et la résistance macroscopiques [47, 49].

### I-6-1- Techniques de transformation

Les principaux paramètres influençant la transformation des composites à base de fibres naturelles et de leurs matrices polymères sont l'humidité, le type et la fraction volumique des fibres et la température de transformation. L'humidité présente dans les fibres et dans la matrice doit être contrôlée ou éliminée en effectuant les modifications nécessaires. La longueur, le rapport d'aspect et la composition chimique des fibres ont également des effets importants sur le processus de transformation, la durabilité et les performances des composites. Une augmentation du pourcentage volumique des fibres dans le composite accroît la rigidité, la résistance et l'absorption d'eau du composite et diminue sa déformabilité. La température de transformation est un autre facteur important. La température maximale qui peut être utilisée pendant la période de transformation pour éviter la dégradation de la plupart des fibres naturelles est de 200 °C en 20 minutes. Toute température supérieure à cette limite peut

provoquer une dépolymérisation, une oxydation, une hydrolyse, une décarboxylation, une déshydratation ou une recristallisation des fibres naturelles en modifiant leurs caractéristiques chimiques, mécaniques et physiques et ceci, peut entraîner une dégradation, un rétrécissement et de faibles performances du composite à base de fibres naturelles. Le moulage par extrusion, le moulage par compression et le moulage par injection sont les principales techniques de fabrication des composites composés de fibres naturelles et de polymères [3]. D'autres techniques telles que les méthodes de moulage par transfert de résine ou la technique de stratification manuelle peuvent également être utilisées en tenant compte des limitations et des exigences des matériaux. Le *Tableau I-2* montre les avantages et les inconvénients des principales méthodes de transformation pour la production des matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques.

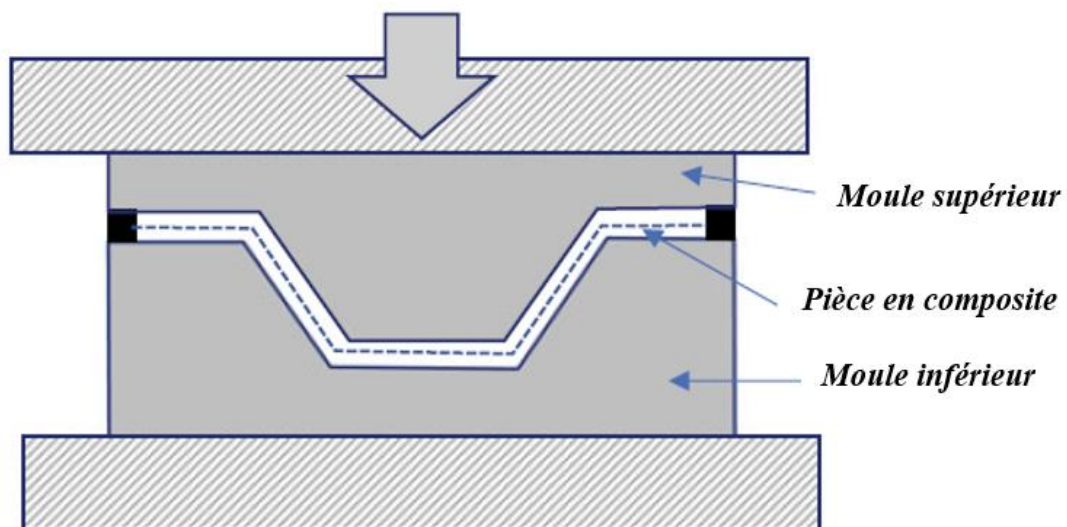
*Tableau I-2. Les avantages et les inconvénients des principales méthodes de transformation [3].*

Technique	Avantages	Inconvénients
Moulage par compression	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de configuration rapide</li> <li>- Faible gaspillage de matériaux</li> <li>- Coût réduit pour les composites grands et complexes</li> <li>- Distribution uniforme de la pression sur les composites</li> <li>- Bonne finition de surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible vitesse de production</li> <li>- Convient uniquement aux formes composites plates ou modérément incurvées</li> </ul>
Moulage par extrusion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de configuration rapide</li> <li>- Faibles coûts de production</li> <li>- Faibles coûts initiaux de configuration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Convient uniquement à la préparation de composites à section transversale uniforme</li> <li>- Vitesse de production modérée</li> <li>- Précision médiocre</li> </ul>
Moulage par injection	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût opérationnel faible</li> <li>- Faible coût en production de masse</li> <li>- Débit élevé</li> <li>- Flexibilité pour fabriquer des pièces de formes complexes</li> <li>- Haute précision</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts initiaux de configuration élevés</li> </ul>

## I-6-2- Techniques de transformation des composites thermoplastiques

### I-6-2-a- Moulage par compression

Depuis les années 1990, le moulage par compression est utilisé pour les composites thermoplastiques en raison de la demande croissante de matériaux légers et performants. Un moule métallique en deux parties est utilisé pour cette technique, à savoir le moule supérieur et le moule inférieur (*Figure I-11*). Ces deux parties sont appariées et de nature métallique. Pour la fabrication des pièces composites, la combinaison de matériaux de renforcement et de matrice est préparée et placée entre le moule supérieur et le moule inférieur à une température et une pression élevées. Avant d'ouvrir le moule et de retirer le composite, la haute pression est maintenue jusqu'à ce que le composite se solidifie. La pression permet d'éliminer les vides de la pièce, ce qui facilite son compactage. Une fois la fabrication terminée, on laisse les moules refroidir, puis la pièce est retirée. Le moulage fermé permet d'obtenir une finition des deux côtés de la pièce composite. Les paramètres importants à prendre en compte dans cette technique sont la quantité de matériau, le temps de chauffage, la pression appliquée au moule et le temps de refroidissement [2, 3].



*Figure I-11. Schéma de la technique de moulage par compression utilisée dans la fabrication de composites thermoplastiques [2].*

Dans le processus de moulage par compression, on utilise généralement des produits semi-finis plats ou des toisons hybrides qui sont soit plus grands que la forme, soit coupés exactement à la taille de la pièce souhaitée [49]. Une étude a été examinée sur l'utilisation de pailles de blé

entières et fendues d'une longueur allant jusqu'à 10 cm, associées à des toiles de polypropylène (PP), pour fabriquer des composites légers par le biais du processus de moulage par compression. Les composites de paille de blé fendus ont présentés de meilleures propriétés mécaniques que les composites de paille de blé entière, avec une résistance à la flexion supérieure de 69 %, une élasticité de 39 % plus élevée, une meilleure résistance aux chocs de 18 %, une résistance à la rupture plus élevée de 69 % et un module de traction supérieur de 26 %. En comparaison avec les composites PP/jute, ces composites de paille de blé fendus mécaniquement affichent une résistance à la flexion de 114 % plus élevée, une élasticité supérieure de 38 %, une résistance à la rupture accrue de 10 %, un module de traction supérieur de 140 %, une résistance à l'impact inférieure de 50 % et de meilleures propriétés d'absorption acoustique. Ces résultats favorables ouvrent des opportunités pour les composites de pailles de blé fabriqués par la technique de moulage par compression dans l'industrie automobile et réduisent la pollution environnementale, offrant des avantages économiques aux agriculteurs [50].

#### **I-6-2-b- Moulage par extrusion**

Le moulage par extrusion est l'une des méthodes les plus courantes pour fabriquer des composites constitués de fibres naturelles. En raison de la résistance et de la rigidité élevées des composites, ainsi que de la facilité de formation des composites avec cette méthode, cette dernière est favorisée. Cette technique commence par le stockage du matériau thermoplastique sous forme de pastilles ou de granulés dans une trémie. Elles sont ensuite acheminées vers un tonneau chauffé pour y être fondues. Les plastiques fondus sont ensuite utilisés pour donner la forme voulue au composite. La dernière étape consiste à refroidir le produit [3]. La technique de moulage par extrusion utilisée pour fabriquer des matériaux composites à base de marc de café et d'une matrice thermoplastique est illustrée dans la *Figure I-12*.

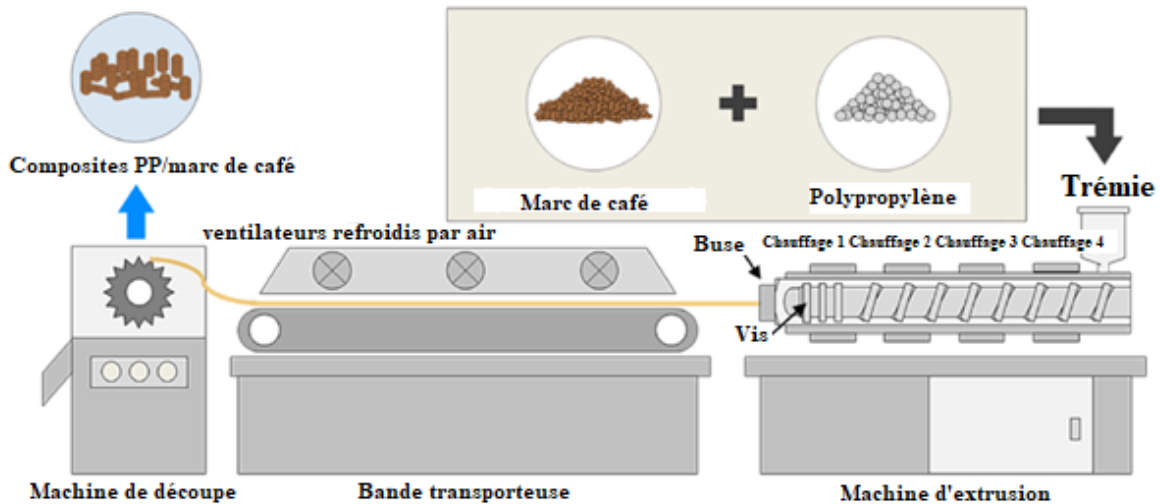


Figure I-12. Schéma de la procédure de fabrication par la méthode de moulage par extrusion [51].

Il existe plusieurs types de machines de moulage par extrusion. Toutefois, la machine de moulage par extrusion la plus appropriée varie selon la forme de l'objet moulé, de la teneur en farine de fibre naturelle, du type de plastique, de l'état du composite, etc. D'autre part, il existe également des utilisations pour lesquelles une bonne dispersion de la charge est nécessaire pour la qualité du composite plutôt que pour la productivité. Dans de tels cas, la machine d'extrusion à double vis, qui assure un mull élevé, est utilisée [4].

Pour les composites bois-plastique contenant une quantité importante de farine de bois, l'augmentation du processus de mélange fait augmenter les forces de cisaillement entre les farines de bois. Cela provoque un échauffement anormal dans la machine d'extrusion, ce qui conduit finalement à la dégradation de la farine de bois. Par conséquent, il est crucial de contrôler soigneusement la température. Un point important commun à toutes les machines d'extrusion est la présence d'un évent (sortie d'émission de gaz). L'évent sert à évacuer le gaz qui se dégage de la farine de bois elle-même, comme l'humidité et d'autres composants volatils. Si ces composants restent dans la machine d'extrusion, la vitesse de moulage devient instable ou il devient difficile de maintenir la forme moulée en raison du gonflement [4]. Les fibres de curauá ont été utilisées pour renforcer la matrice du polyamide-6 (PA-6) à l'aide d'une extrudeuse co-rotative à double vis. Des teneurs en fibres de 20 %, 30 % ou 40 % en poids et des longueurs de fibres de 0,1 ou 10 mm ont été étudiées. Les fibres ont été traitées au plasma  $N_2$  ou lavées avec une solution de NaOH, afin d'améliorer leur adhésion au PA-6. Les propriétés de flexion et de traction de ce composite sont meilleures que celles du PA-6 non renforcé, mais

restent inférieures à celles d'un PA-6 renforcé par des fibres de verre. Bien que les fibres de curauá renforcent efficacement le polyamide-6, le composite obtenu avec 20 % en poids de fibres de curauá et fabriqué par la technique de moulage par extrusion n'atteint pas les mêmes performances que le polyamide-6 renforcé par 20 % en poids de fibres de verre. Cependant, il présente des avantages en termes de résistance aux chocs, de retrait du moule, de température de déflexion à la chaleur et de densité, ce qui le rend adapté à des applications non critiques en fonction des conditions environnementales [52].

### **I-6-2-c- Moulage par injection**

C'est également une méthode de moulage en circuit fermé qui permet de traiter un large éventail de résines polymères et de fibres coupées. Dans le cas du moulage par injection directe, les fibres coupées et le polymère sont introduits dans le cylindre de la machine par l'intermédiaire d'une trémie. Le polymère est fondu dans le cylindre sous l'effet de la chaleur. Le cylindre possède une vis rotative qui permet une dispersion uniforme des fibres et du polymère. La vis fait sortir le mélange de polymère fondu et de fibres du tonneau sous haute pression, dans la cavité du moule, à travers une buse. La température du moule est contrôlée par un dispositif de refroidissement/chauffage. Après refroidissement à température ambiante, la pièce est démoulée ; la *Figure I-13* illustre cette technique. Parfois, une trémie supplémentaire est également prévue pour l'ajout de fibres à proximité de l'extrémité de la vis. Cela permet d'éviter que les fibres naturelles ne soient endommagées par la température et l'action de cisaillement de la vis. Une autre variante du moulage par injection est le moulage par extrusion-injection, un processus en deux étapes. En premier lieu, le polymère et les fibres coupées sont extrudés en un fil continu, qui est découpé en granulés par un granulateur. Ces granulés de matériaux composites servent de matière première pour la production de matériaux composites par moulage par injection. La deuxième étape consiste à introduire ces granulés dans la trémie d'une machine de moulage par injection. Les granulés sont transformés sous l'effet de la chaleur en une forme fondue dans le tonneau et sont poussés vers la section convergente du tonneau, dans la cavité du moule. La pression d'injection, la vitesse de la vis et la vitesse de refroidissement du moule sont les principaux paramètres du processus qui doivent être optimisés pour obtenir les propriétés souhaitées [2].

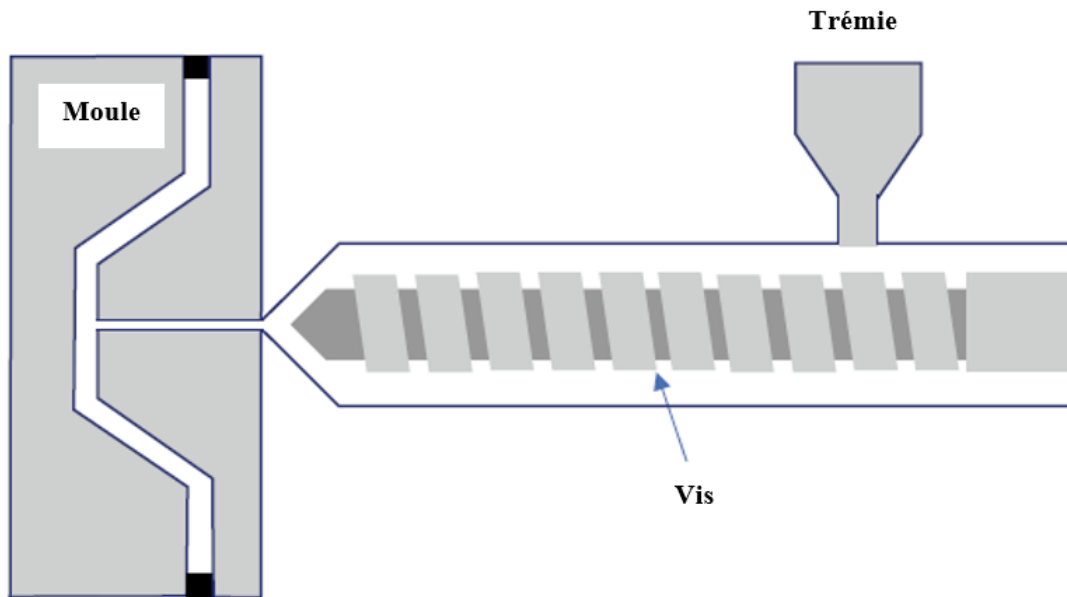


Figure I-13. Schéma de la technique de moulage par injection utilisée dans la fabrication de composites thermoplastiques [2].

Une recherche a été menée pour déterminer l'effet de la modification de surface sur les différentes propriétés des matériaux composites polycarbonate/fibres de feuilles d'ananas. La technique du moulage par injection est utilisée pour fabriquer ces composites. Le composite à base de fibres de feuilles d'ananas modifiées présente des propriétés mécaniques améliorées. Les résultats du test d'analyse thermogravimétrique ont révélé que la stabilité thermique des matériaux composites est inférieure à celle de la résine de polycarbonate pure et que la stabilité thermique se réduit avec l'augmentation de la quantité en fibres de feuilles d'ananas [53].

### **I-7- Les fibres naturelles dans les composites polymères**

Dans le cadre des efforts pour trouver des matériaux plus respectueux de l'environnement, la perspective de changer les fibres artificielles par des fibres naturelles dans les matériaux polymères renforcés par des fibres a fait l'objet d'une exploration scientifique intensive. Ces fibres naturelles offrent une myriade d'avantages, notamment la biodégradabilité, la rentabilité et une densité réduite, ce qui en fait un choix intéressant pour les innovations vertes. D'une autre part, elles présentent également certains inconvénients lorsqu'elles sont utilisées dans des composites polymères, par exemple une faible compatibilité avec différentes matrices, une forte absorption d'humidité et des propriétés de gonflement qui entraînent la formation de fissures dans les matrices fragiles. C'est pourquoi de nombreuses techniques ont été essayées jusqu'à

présent pour modifier la surface des fibres naturelles, principalement pour réduire leur absorption d'eau et améliorer leur adhésion avec les matrices polymères [54].

### **I-7-1- Le défi de l'hydrophilie**

Les inconvénients associés aux fibres naturelles doivent être surmontés avant de les utiliser dans les composites polymères. Le problème le plus grave que posent les fibres naturelles est leur nature hydrophile inhérente, dérivée des composants lignocellulosiques. Ces structures, riches en groupes hydroxyles polarisés, rendent les fibres naturelles vulnérables à l'absorption d'humidité [3, 55]. Ce phénomène est problématique pour deux raisons principales :

- Le gonflement et le pourrissement : lorsque les fibres naturelles absorbent l'humidité, elles gonflent, ce qui peut entraîner des fissures dans les matrices fragiles. Ce gonflement peut également prédisposer les fibres à une attaque fongique, entraînant leur dégradation [55].
- Compatibilité médiocre : le caractère polaire des fibres naturelles et la nature non polaire de nombreuses matrices thermoplastiques créent un problème de l'incompatibilité intrinsèque. Cela conduit à un mauvais mouillage de la fibre par la matrice, ce qui se traduit par une interface fibre-matrice faible [4].

### **I-7-2- Variables environnementales**

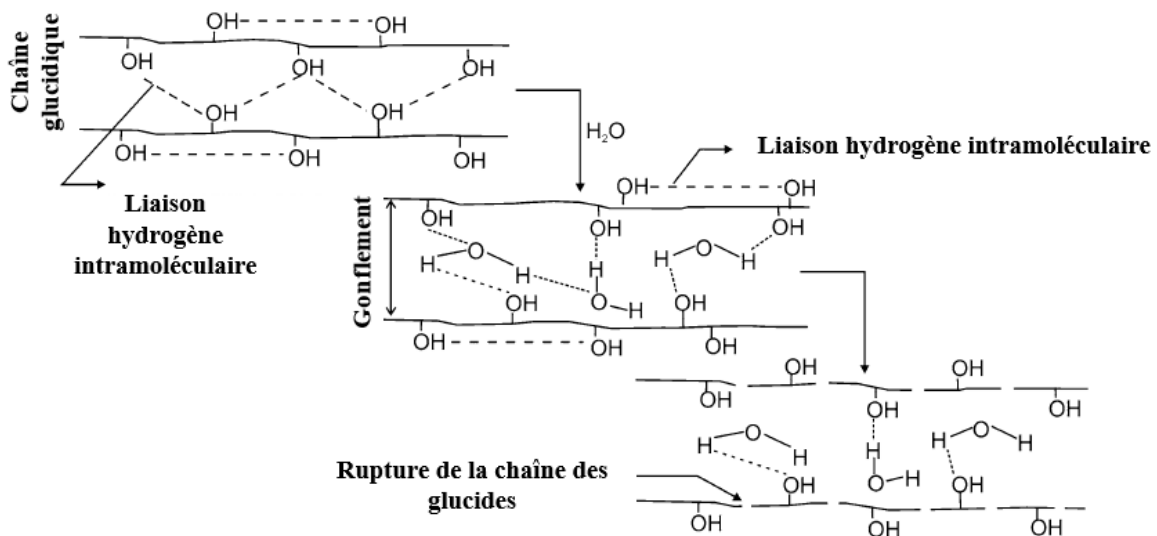
La sensibilité des fibres naturelles aux facteurs environnementaux ne fait qu'aggraver les inconvénients associés aux fibres naturelles. Des facteurs tels que l'ensoleillement, les conditions du sol, les précipitations et la disponibilité de l'eau pendant la phase de maturation de la plante peuvent tous influencer les caractéristiques des fibres récoltées [3]. Cela signifie que les propriétés de ces fibres peuvent différer selon la saison, voire même dans la même culture.

### **I-7-3- La dégradation des fibres lignocellulosiques**

Lorsque les fibres lignocellulosiques sont exposées à des facteurs tels que les actions biologiques et chimiques et l'irradiation UV, elles sont sujettes à l'hydrolyse et à l'oxydation, principalement en raison des groupes hydroxyles vulnérables qu'ils contiennent. Si les hémicelluloses sont les principales responsables de l'hydrophilie des fibres lignocellulosiques, l'absorption d'eau peut également être attribuée à la cellulose et à la lignine. Cette absorption entraîne un gonflement, permettant aux molécules d'eau ainsi qu'aux agents hydrolytiques et oxydants d'accéder aux groupes hydroxyles et aux liaisons ester initialement non exposées

présents à l'intérieur des fibres lignocellulosiques. Cela entraîne à son tour un gonflement supplémentaire et la désintégration des macromolécules de cellulose et d'hémicelluloses, comme le montre la *Figure I-14*. Cette dégradation entraîne une diminution importante de la résistance à la rupture des fibres et de leur stabilité dimensionnelle [56].

La dégradation enzymatique, qui touche plus particulièrement les hémicelluloses ainsi que la cellulose amorphe et cristalline, est due à l'action de bactéries cellulolytiques, de champignons et d'insectes. Dans des conditions acides ou alcalines, les fibres lignocellulosiques subissent une oxydation, une déshydratation et une hydrolyse. Les conditions salines entraînent une détérioration mécanique des fibres lignocellulosiques, principalement en raison du gonflement de la surface, du rétrécissement et de l'hydrolyse intensifiée par la présence de sel. L'exposition aux rayons UV entraîne l'oxydation de la lignine ; Même si la cellulose présente une résistance relative aux effets de l'oxydation déclenchée par les UV, après élimination de la lignine, les polymères glucidiques faiblement liés à la surface de la fibre se dégradent également, ce qui compromet encore davantage la résistance à la traction [56].



*Figure I-14. Mécanisme de gonflement et de désintégration des liaisons internes dans les fibres lignocellulosiques induit par l'absorption d'eau [56].*

#### **I-7-4- Absorption d'eau par les fibres lignocellulosiques : implications sur la robustesse mécanique**

Le problème de l'absorption d'humidité est particulièrement pressant. Les dimensions et les propriétés mécaniques des matériaux composites peuvent être déformées en raison d'une forte

absorption d'eau [4]. Les groupes hydroxyles fortement polarisés rendent les fibres naturelles plus hydrophiles. Elles absorbent la majeure partie de l'humidité du milieu environnant [55]. La paroi cellulaire des fibres comporte de nombreuses liaisons hydrogène. Lorsque l'eau entre en contact avec la fibre, les anciennes liaisons hydrogène se rompent et de nouvelles liaisons hydrogène se forment entre les groupes hydroxyles et les molécules d'eau, ce qui contribue à l'absorption de l'eau. Les hémicelluloses sont principalement responsables de l'absorption de l'humidité dans les fibres lignocellulosiques. Les fibres naturelles hydrophiles absorbent l'humidité, affectent les propriétés mécaniques, provoquent une instabilité dimensionnelle et développent des contraintes internes. L'action capillaire et l'absorption d'eau remplissent les vides dans le composite, ce qui lui confère une instabilité dimensionnelle. La nature hydrophile des fibres empêche l'utilisation des composites dans diverses applications potentielles. L'absorption d'humidité provoque un gonflement et des microfissures et fait du composite un terrain propice aux champignons, aux bactéries et aux insectes nuisibles. Outre l'absorption d'eau, les micro-trous et les fissures peuvent résulter de mauvaises conditions de traitement, d'une incompatibilité entre la matrice du polymère et la fibre et de mauvaises conditions environnementales et de service [57-63].

L'absorption d'eau dans les matériaux composites est, d'une certaine manière, un processus complexe dû à l'implication d'une matrice hydrophobe et de fibres hydrophiles. La diffusion et la percolation sont les deux principaux mécanismes d'absorption de l'eau/de l'humidité. Dans la diffusion, les molécules d'eau sont transportées des zones avec une forte concentration d'eau vers les zones avec une faible concentration d'eau en raison de leur mouvement aléatoire, tandis que dans la percolation, l'eau passe à travers les pores du composite. Le gonflement et l'absorption d'humidité des composites sont directement proportionnels à l'épaisseur et à la taille des fibres. L'absorption d'eau dans les composites diminue le module de traction, la contrainte à la charge maximale et diverses autres propriétés mécaniques [64-68]. Malgré le fait que les fibres lignocellulosiques ont un faible impact environnemental, le compromis entre durabilité écologique et durabilité mécanique doit être soigneusement évalué avant d'adopter les fibres lignocellulosiques dans des applications critiques.

#### **I-7-5- L'instabilité thermique et les défis d'inflammabilité des fibres naturelles**

Une autre limitation importante associée aux fibres naturelles est leur faible stabilité thermique. Dans les applications où les composites peuvent être exposés à des températures fluctuantes, cela peut être un facteur préoccupant.

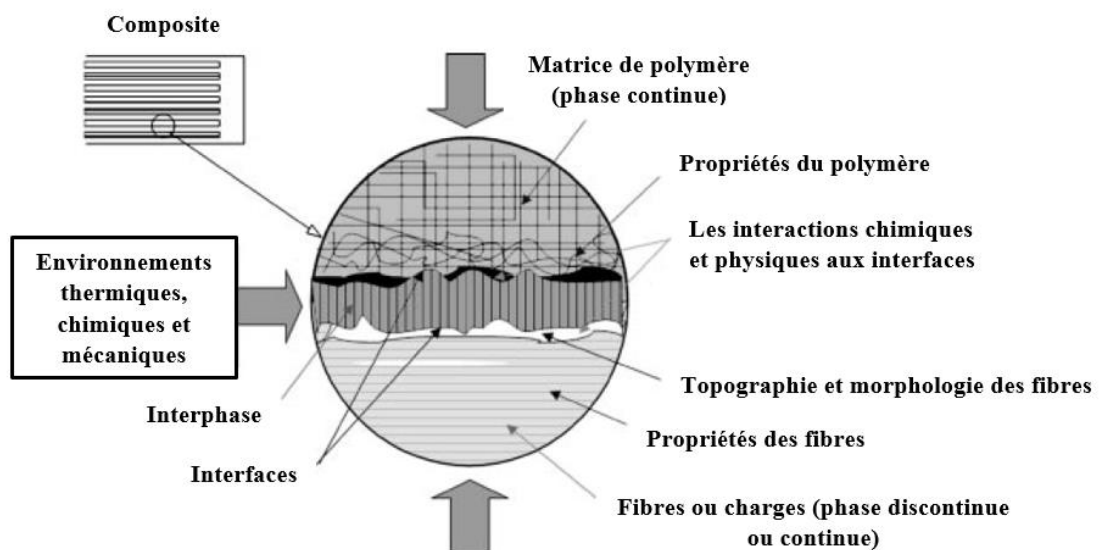
Les composants des fibres naturelles tels que la cellulose, la lignine, l'hémicellulose, la pectine et les cires sont responsables de la dégradation et des mauvaises propriétés thermiques. De mauvaises propriétés thermiques entraînent la dégradation des fibres et la libération de divers produits volatils. La cellulose se dégrade entre 260 et 350 °C, l'hémicellulose entre 200 et 260 °C, tandis que la lignine commence à se décomposer à 160 °C et continue de se dégrader jusqu'à 400 °C. Les composites polymères à base de fibres lignocellulosiques se décomposent en dégageant des sous-produits toxiques et de la chaleur. La combustion des composites libère des sous-produits toxiques, de la fumée, du charbon, des gaz combustibles et non combustibles. Les propriétés telles que la stabilité thermique, la résistance à l'eau et au feu dépendent des constituants des fibres naturelles. Une teneur élevée en cellulose rend les fibres naturelles facilement inflammables. L'orientation et les propriétés structurales des fibres jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés thermiques et d'inflammabilité. L'inflammabilité et les propriétés thermiques sont améliorées par l'ajout de silice et de cendres [60, 69-73].

La faible teneur en lignine de la fibre de lin lui confère une excellente résistance au feu. Différentes techniques, comme l'analyse thermogravimétrique (ATG), les tests de flamme verticale ou la calorimétrie à cône, sont utilisées pour examiner la stabilité thermique et l'inflammabilité des fibres naturelles. La réduction de l'inflammabilité peut être obtenue grâce à diverses méthodes, telles que l'utilisation de nanoparticules, de revêtements ignifuges, l'imprégnation préalable des fibres avec des agents ignifuges ou l'utilisation de matrices polymères ininflammables. Parmi les retardateurs de flamme couramment utilisés, on trouve l'ammonium, les halogènes, le phosphore et d'autres éléments. Cependant, certains de ces retardateurs peuvent présenter des risques environnementaux ou sanitaires. Bien que l'ajout de retardateurs de flamme puisse améliorer la résistance à l'inflammation, il peut également engendrer des problèmes tels qu'une mauvaise adhésion entre la matrice du polymère et les fibres, ainsi qu'une mauvaise dispersion des fibres au sein de la matrice [73-80].

#### **I-7-6- La notion de l'adhésion fibre-matrice et l'importance du traitement de surface des fibres naturelles**

Les caractéristiques thermiques, mécaniques et d'impact, l'absorption d'eau, etc. des composites polymères dépendent généralement de divers facteurs tels que l'adhésion fibre-matrice, le traitement des fibres, le taux de fibres, l'orientation des fibres, le rapport d'aspect des fibres et la méthode de fabrication des composites, ainsi que les types de fibres et de matrices [81, 82]. Parmi eux, l'adhésion interfaciale entre la matrice du polymère et la fibre naturelle est un facteur

clé dans un matériau composite utilisant des fibres naturelles comme renfort [83-85]. L'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le polymère hydrophobe et les fibres naturelles hydrophiles par le traitement de la surface des fibres naturelles avant la fabrication du matériau composite contribue plus ou moins à l'augmentation des propriétés du composite. Un mauvais mouillage et une mauvaise liaison de la fibre avec le polymère ont un impact négatif sur les caractéristiques thermiques et mécaniques ainsi que sur la résistance à l'absorption d'eau des composites polymères, ce qui limite leur potentiel et leurs utilisations étendues. Un traitement de surface approprié des fibres lignocellulosiques peut avoir un impact positif sur l'amélioration des propriétés des composites obtenus. Par conséquent, il convient de surmonter ces problématiques pour fabriquer des composites aux propriétés et aux performances améliorées. La *Figure I-15* illustre le concept fondamental d'interface et d'interphase dans un système de matériau composite à base d'une matrice polymère renforcée par des fibres, tel que proposé par *Drzal* en 1983 [86]. Une fois qu'un matériau d'encollage ou de revêtement est appliqué à la région située entre la fibre et la matrice, il existe une interphase, qui peut être considérée comme une troisième phase. Deux interfaces peuvent exister entre la fibre de renforcement et la matrice polymère. L'une est une interface de taille de fibre et l'autre est une interface de taille de polymère [4].



*Figure I-15. Schéma illustrant l'importance de l'interface-interphase dans un matériau composite [4].*

Lorsqu'un composite est soumis à une charge mécanique externe, le transfert de contrainte ou de charge aux interfaces joue un rôle important non seulement dans le maintien des propriétés

du matériau, mais aussi dans l'amélioration de sa durée de vie. L'adhésion interfaciale ou la liaison entre la matrice et la fibre peut déterminer l'efficacité avec laquelle la contrainte externe peut être transférée aux fibres voisines et à la matrice. Une forte adhésion fibre-matrice aux interfaces est nécessaire pour un transfert efficace des contraintes et une répartition des charges de la matrice aux fibres voisines et vice versa. Elle est également essentielle pour obtenir des propriétés mécaniques acceptables pour les composites obtenus. Il existe un niveau optimal d'adhésion fibre-matrice, qui peut se traduire par les meilleures propriétés mécaniques des composites [87]. De ce point de vue, des recherches et des développements sont nécessaires dans le domaine de la science et de la technologie du traitement de surface des fibres naturelles. Par conséquent, les études sur l'amélioration des propriétés sur la base de l'adhésion fibre-matrice des matériaux composites sont importantes [4].

Un matériau composite peut souvent être exposé à des environnements thermiques, chimiques, mécaniques et hygrothermiques. La matrice polymère, qui peut être une phase continue, peut interagir chimiquement et/ou physiquement avec et sans l'interphase d'encollage aux interfaces. La liaison chimique, l'interdiffusion moléculaire, l'interpénétration, etc. peuvent intervenir au cours de la fabrication des composites. En outre, la fibre ou la charge, qui peut être une phase discontinue ou occasionnellement continue, peut interagir chimiquement ou physiquement avec et sans l'interphase d'encollage aux interfaces. Les caractéristiques des fibres telles que la rigidité, le diamètre, la forme, la topographie, la morphologie et la mouillabilité peuvent également être prises en compte. Si l'interface et l'interphase peuvent être conçues correctement d'un point de vue technique, les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau composite seront bien gérées par rapport aux environnements extérieurs [4].

La matrice polymère ne peut pas remplir ses fonctions fondamentales dans le composite si les fibres n'ont pas été bien mouillées dans la matrice [88]. Les fibres sèches ne transfèrent pas efficacement les charges externes. Par conséquent, l'une des fonctions essentielles de la matrice polymère est simplement de mouiller et de lier les fibres et de former une phase continue qui relie tous les composants du composite. Le caractère polaire hydrophile des fibres naturelles entraîne une faible compatibilité avec le caractère non polaire hydrophobe des matrices polymères. Il peut en résulter un mouillage insuffisant de la résine polymère à la surface des fibres, ce qui conduit à une mauvaise adhésion interfaciale, de faibles propriétés mécaniques et une forte absorption d'eau. La présence de cires, d'impuretés de surface et de couches superficielles faibles entraîne également un mauvais mouillage de la surface. Par conséquent,

un traitement approprié des fibres naturelles est certainement bénéfique pour augmenter la résistance à l'absorption d'eau ainsi que la mouillabilité et pour promouvoir les propriétés interfaciales [89, 90].

De nombreux efforts de recherche visant à améliorer les propriétés interfaciales des composites ainsi que leurs propriétés mécaniques et thermiques ont davantage porté sur le traitement ou la modification des fibres naturelles avant leur incorporation dans le composite que sur la modification des matrices polymères. Les fibres celluloses peuvent être traitées par des méthodes chimiques et/ou physiques [4].

## **I-8- Méthodes de traitement de surface des fibres lignocellulosiques**

En réponse à ces défis, des recherches approfondies ont été menées pour modifier la surface de ces fibres en utilisant une variété de méthodes de modification chimique ou physique, comme le traitement alcalin, l'acétylation, le traitement au silane, l'irradiation gamma, le traitement par plasma... etc. Les recherches ont également été menées pour renforcer l'adhésion entre les fibres lignocellulosiques et leurs matrices. Ces traitements modifient la tension superficielle, la polarité et la rugosité de la fibre, ce qui la rend plus apte à s'adapter à la matrice et améliore les performances globales du composite.

### **I-8-1- Méthodes chimiques**

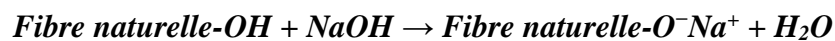
Les fibres naturelles peuvent être traitées par diverses méthodes chimiques, incluant les traitements alcalins, les traitements au silane, l'acétylation, la benzylation et l'utilisation des agents de couplage. Ces traitements modifient la topographie de la surface, la composition chimique et la morphologie des fibres. Ils sont essentiels pour : (i) éliminer les composés non celluloses, (ii) augmenter la compatibilité des fibres naturelles avec la matrice, (iii) renforcer la rugosité de leur surface, et (iv) accroître leur stabilité thermique. L'un des objectifs principaux de ces traitements est de favoriser l'adhésion entre les fibres naturelles et la matrice par le biais de réactions chimiques. En outre, ces méthodes présentent l'avantage d'avoir un coût relativement faible et d'être facilement réalisables [3, 91].

#### **I-8-1-a- Traitement alcalin**

La mercerisation, également connue sous le nom de traitement alcalin, est une technique simple, économique et efficace pour la modification des fibres lignocellulosiques qui utilise principalement des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH)

pendant une durée déterminée afin d'éliminer les composés non celluloses, tels que la lignine, les hémicelluloses et d'autres substances organiques. L'efficacité de ce traitement varie selon le type de solution alcaline, de sa concentration, de la température, de l'outil utilisé et de la durée du traitement [4, 9].

Le traitement alcalin des fibres lignocellulosiques augmente la vitesse de fragmentation et de désagrégation de ces fibres. L'orientation de l'ordre de la cellulose cristalline hautement compactée est modifiée par la création de régions amorphes dans lesquelles les micromolécules de cellulose sont séparées et les espaces sont remplis par des molécules d'eau. Les groupes OH sensibles aux alcalins sont décomposés et éliminés de la structure de la fibre, et les molécules réactives restantes créent un groupe O-Na entre les chaînes de cellulose moléculaires. Par conséquent, le nombre de groupes OH hydrophiles diminue, la résistance de la fibre à l'humidité augmente et une quantité spécifique d'hémicelluloses, de lignine, de pectine, de cire et d'huile est éliminée. Les surfaces des fibres deviennent propres et uniformes, ce qui améliore la capacité de transfert des contraintes entre les cellules. Ce changement peut renforcer l'adhésion fibre-matrice et améliorer les caractéristiques mécaniques des matériaux composites. Une concentration alcaline optimale doit être obtenue pour éviter une délignification supplémentaire des fibres ; cependant, un traitement excessif avec une forte concentration d'alcaline, une durée prolongée ou une température élevée peut endommager les fibres et diminuer leur résistance [3, 4].



*Figure I-16. La réaction chimique qui se produit par un traitement alcalin des fibres naturelles [4].*

L'élimination des composés non celluloses provoquée par le traitement des fibres lignocellulosiques par une solution alcaline pourrait créer des vides dans la structure typique de la fibre cellulosique, et le traitement alcalin pourrait dépolymériser la structure de la cellulose native et exposer les cristallites de cellulose. La structure typique de la fibre de cellulose avant et après un traitement alcalin est illustrée schématiquement dans la *Figure I-17*. Après le traitement, les fibres sont généralement lavées et séchées pour éliminer les résidus chimiques et les impuretés, assurant ainsi la pureté et la qualité des fibres [4, 9].

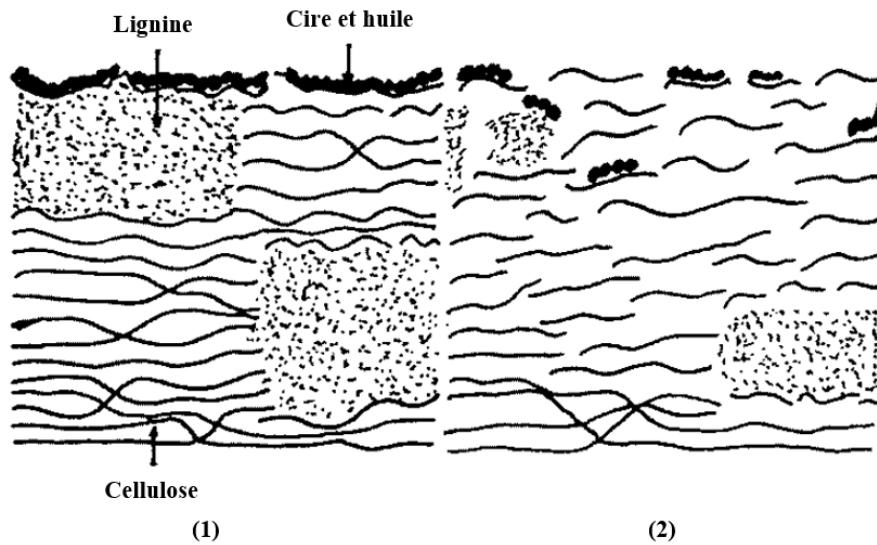


Figure I-17. Structure typique d'une fibre cellulosique (1) non traitée et (2) alcalinisée [92].

Dans des travaux antérieurs, les fibres de sisal ont été préparées pendant une nuit avec une solution de NaOH à 2 % en poids à 20 °C, puis pendant 90 minutes avec une solution de NaOH à 7,5 % en poids sous reflux à 100 °C. Les valeurs de densité des fibres de sisal traitées à l'alcali étaient plus élevées que celles des fibres qui n'ont pas été traitées, ce qui indique que le traitement à l'alcali a éliminé les composés non cellulosiques, augmentant ainsi la fraction de cellulose dans les fibres de sisal. Bien que la cellulose soit le composé qui donne la force aux fibres lignocellulosiques, cette étude a révélé que les valeurs de résistance à la rupture et de module des fibres traitées aux alcalins étaient inférieures à celles des fibres qui n'ont pas été traitées. Une explication possible pourrait être que l'élimination des composés non cellulosiques pourrait créer des vides dans la structure de la fibre de sisal, ce qui entraînerait des valeurs de module et de résistance à la traction plus faibles. En outre, les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) indiquent que l'élimination des composés non cellulosiques entraîne une meilleure stabilité thermique des fibres traitées aux alcalins. Ils ont aussi été observés que les fibres de sisal non traitées présentaient une surface lisse, alors qu'après le traitement alcalin, la rugosité de la surface des fibres de sisal a considérablement augmenté et a créé des fibres de diamètre plus petit, probablement en raison de l'élimination des composés non cellulosiques. De plus, après avoir traité les fibres de sisal avec une solution de NaOH, ils ont obtenu des valeurs de l'angle de contact légèrement plus élevés avec une goutte d'eau. Les fibres de sisal non traitées présentaient un angle de contact de 68,2°, tandis que les fibres de sisal traitées à l'alcali présentaient un angle de contact de 75,4°, ce qui suggère que les fibres

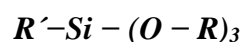
traitées à l'alcali sont plus hydrophobes que les fibres non traitées, améliorant ainsi la mouillabilité avec des matrices polymères hydrophobes [93-95].

Dans une étude précédente, des composites PLA/fibres de sisal ont été fabriqués en utilisant différents taux de charges de fibres de sisal (20 à 40 % en poids). Les résultats ont démontré que les matériaux composites contenant des fibres de sisal traitées à l'alcali présentaient une résistance à la rupture supérieure à celle du polymère PLA pure. Cela suggère que le traitement alcalin a amélioré l'adhésion entre le polymère PLA et les fibres de sisal. Les micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface fracturée des composites à base de fibres de sisal non traitées montrent des fibres arrachées et des trous suggérant une mauvaise adhésion interfaciale entre le polymère hydrophobe et les fibres hydrophiles. Cependant, dans les micrographies MEB des composites à base de fibres traitées à l'alcali, sont exposés moins de fibres arrachées et il est difficile de distinguer les fibres de la matrice, ce qui suggère que les fibres de sisal ont été recouvertes du polymère PLA et que l'adhésion fibre-matrice a donc été améliorée [94].

*Lee et al.* ont déclaré que le traitement alcalin de la fibre de chanvre avec une concentration de 8 % en poids de NaOH a donné la plus grande augmentation de la résistance à la rupture des composites de polyuréthane renforcés de fibres de chanvre, alors que la résistance à la traction a diminué après le traitement en raison de l'extraction de composés non cellulose en quantité excessive, ce qui a conduit à la dégradation de la résistance des fibres de chanvre [91]. Certaines études ont exploré la possibilité de combiner les traitements alcalins et silaniques pour améliorer encore les propriétés mécaniques [53, 96, 97].

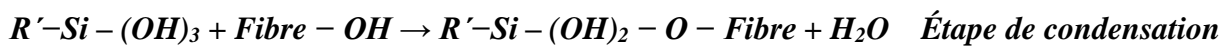
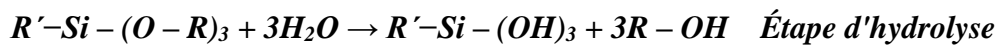
#### **I-8-1-b- Traitement au silane**

Les silanes sont des substances chimiques utilisées comme l'une des principales techniques du traitement chimique des fibres lignocellulosiques [4]. Ils sont considérés comme des agents de couplage polyvalents qui pourraient améliorer l'interface entre la matrice et les fibres lignocellulosiques. Le silane est une molécule multifonctionnelle qui peut former un lien chimique avec la surface de la fibre par l'intermédiaire d'un pont siloxane [9]. Une structure générale typique de l'agent de couplage silane est présentée à la *Figure I-18*.



*Figure I-18. Structure générale typique d'un agent de couplage silane [9].*

Au cours du traitement de la fibre, le silane forme des silanols en présence d'eau et, par un processus de condensation, une extrémité du silanol peut réagir avec les groupes hydroxyles de la cellulose. Enfin, lorsque les fibres modifiées par le silane sont mélangées à la matrice polymère, les autres groupes fonctionnels du silane réagissent avec le groupe fonctionnel de la matrice. Il en résulte une continuité moléculaire à travers l'interface du composite et l'obtention d'une chaîne hydrocarbonée qui empêche le gonflement de la fibre dans la matrice [3, 57, 98]. Il est donc important de choisir un agent silane qui puisse réagir avec les groupes fonctionnels de la matrice polymère et de la fibre. Dans le cas contraire, la contrainte ne serait pas transférée efficacement de la matrice polymère aux fibres lignocellulosiques et, par conséquent, les propriétés mécaniques des composites ne s'en trouveraient pas améliorées. Le schéma de réaction possible entre l'agent silane et la fibre lignocellulosique est illustré à la *Figure I-19*.



*Figure I-19. Schéma réactionnel proposé pour le silane et la fibre lignocellulosique [9].*

La concentration de l'agent chimique silane, le milieu utilisé (eau, solvant organique ou mélanges), le temps de trempage, le temps et la température de séchage sont tous des facteurs importants pour effectuer le traitement au silane [99]. Le traitement des fibres naturelles avec un silane après un traitement alcalin peut améliorer les propriétés des matériaux composites résultants comparativement aux composites à base des fibres non traitées ou uniquement traitées avec un alcali, probablement grâce à la création d'un nombre plus important de sites réactifs [53, 96, 97]. Les interactions entre les agents de couplage silane et les fibres naturelles peuvent inclure l'hydrolyse, l'autocondensation, l'adsorption et le greffage [90, 100-102]. Les traitements au silane peuvent transformer des fibres naturellement hydrophiles en fibres hydrophobes, adaptées aux matrices polymères non polaires, tout en améliorant potentiellement leur stabilité thermique. Il est crucial de souligner que le traitement n'endommage pas les fibres, car il évite les éléments nocifs tels que les catalyseurs acides ou les températures élevées. La résistance des fibres reste largement inchangée par le silane. Les interactions chimiques ou physiques entre la matrice polymère et les fibres traitées au silane améliorent considérablement les propriétés mécaniques des composites polymères [4].

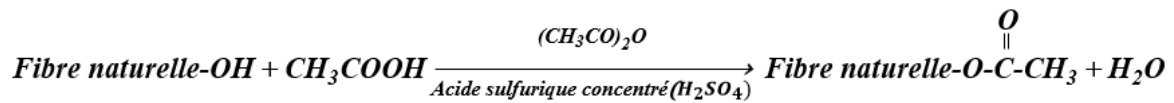
*Herrera-Franco et Valadez-Gonzalez* ont étudié les effets de l'agent de couplage silane sur les propriétés de traction des matériaux composites renforcés par des fibres de sisal et ont constaté

que la résistance à la rupture longitudinale des composites polymères renforcés par des fibres d'henequen non traités et traités au silane était respectivement de 71,8 MPa et 79,3 MPa, tandis que la résistance à la rupture transversale des composites polymères à base de fibres non traitées et traitées au silane était de 2,7 MPa et 3,95 MPa respectivement, soit une augmentation de 10 % et 46 % de la résistance à la rupture longitudinale et transversale, respectivement. *Hull et Clyne* ont rapporté que les composites polymères renforcés par des fibres de Luffa non traitées présentaient des liaisons d'interdiffusion à l'interface, tandis que les fibres de Luffa traitées au silane présentaient un groupe hydroxyle de cellulose à la surface des fibres qui formait des liaisons covalentes avec la matrice à l'interface [91]. Dans une autre étude, les spectres IR-TF des fibres de sisal non traitées et traitées au silane sont confirmés que les fibres traitées au silane présentent une nouvelle bande d'absorption autour de  $1560\text{ cm}^{-1}$  liée à la vibration de flexion  $\text{NH}_2$  de l'agent organosilane. De plus, l'analyse thermogravimétrique a révélé que les fibres traitées avec l'agent chimique silane avaient un pourcentage de charbon plus élevé, cela pourrait être le résultat de la présence de silane greffé [103].

#### **I-8-1-c- Traitement de l'acétylation**

Le traitement par acétylation des fibres lignocellulosiques est une réaction d'estérification et il a été signalé que ce traitement améliorait l'adhésion fibre lignocellulosique-matrice [9]. Le traitement par acétylation des fibres naturelles est à l'origine appliqué à la cellulose pour stabiliser les parois cellulaires contre l'humidité, améliorer la dégradation de l'environnement et la stabilité dimensionnelle. Par conséquent, l'acétylation peut contribuer à réduire l'absorption d'humidité des fibres naturelles. La plastification des fibres celluloses peut être introduite par ce traitement, qui est lié à une méthode d'estérification [4]. Parmi les autres réactifs, l'anhydride acétique et l'acide acétique peuvent être utilisés [9]. Les fibres naturelles peuvent être traitées avec de l'anhydride acétique pour remplacer les groupes hydroxyles de la paroi cellulaire par des groupes acétyles, ce qui modifie les surfaces pour les rendre plus hydrophobes. L'acétylation est basée sur la réaction à température élevée des groupes hydroxyles des parois cellulaires des fibres naturelles avec l'anhydride acétique ou propionique. L'acétylation peut être réalisée en l'absence ou en présence de catalyseurs acides tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , comme le montre la *Figure I-20* [4].

- (a) Acétylation avec catalyseur



- (b) Acétylation sans catalyseur

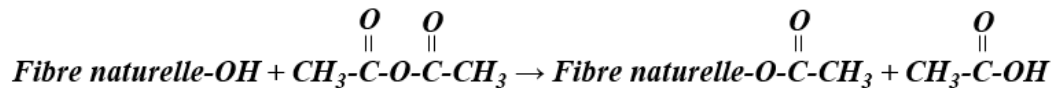


Figure I-20. Schéma réactionnel de l'acétylation des fibres naturelles avec (a) et sans (b) catalyseur [89].

L'anhydride acétique est préférable pour l'acétylation de la cellulose, car il possède des groupes hydroxyles plus réactifs que l'acide acétique. Expérimentalement, les fibres naturelles d'intérêt sont généralement trempées dans l'acide acétique avant d'être traitées avec de l'anhydride acétique. Cela permet de favoriser la réaction, car l'anhydride acétique ne gonfle pas suffisamment la cellulose pour permettre la réaction. Afin d'obtenir un effet combiné du traitement, un traitement alcalin peut être effectué avant de traiter les fibres naturelles avec de l'acide acétique glacial suivi d'anhydride acétique [104-106]. L'utilisation d'un catalyseur augmente le taux d'acétylation. Les catalyseurs les plus courants qui peuvent être utilisés sont la pyridine, l'acide sulfurique, l'acétate de sodium et l'acétate de potassium. Néanmoins, des conditions catalytiques fortement acides pourraient endommager la structure des fibres. Par conséquent, la sélection des conditions du catalyseur est un facteur important pour le traitement d'acétylation [107].

Une étude sur le traitement d'acétylation à 18 % de la surface des fibres naturelles (fibres de lin) a montré que l'acétylation élimine la cire et la cuticule de la surface des fibres par l'interaction avec l'acétyle, ce qui rend la surface plus lisse. D'après le rapport de *Tserki et al.*, le traitement par acétylation des fibres de chanvre et de lin a permis d'éliminer l'absorption d'humidité, d'éliminer les constituants monocristallins des fibres, de produire une surface des fibres lisse et d'améliorer l'efficacité du transfert de contrainte [3]. *Zou et al.* ont examiné l'impact du traitement d'estérification sur les caractéristiques des biocomposites PLA/fibre de sisal courte. Pendant deux heures, les fibres de sisal hachées ont été trempées à température ambiante dans une solution d'anhydride acétique. Les fibres ont ensuite été filtrées et nettoyées

à l'eau distillée jusqu'à ce qu'elles soient exemptes d'acide, puis séchées sous vide à 70 °C. Ensuite, des composites contenant 10 % en poids de fibres de sisal traitées et une matrice polymère PLA ont été fabriqués par la technique de moulage par compression. Ils ont observé que le traitement d'acétylation améliorait les propriétés mécaniques des composites, ce qui suggère que les groupes anhydrides liés de manière covalente aux fibres de sisal améliorent l'adhésion interfaciale [108].

#### **I-8-1-d- Traitements de benzylation et de benzoylation**

Le traitement par benzylation est également une méthode utile pour diminuer le caractère hydrophile de la fibre lignocellulosique et améliorer l'adhésion interfaciale fibre-matrice [4, 9]. Le chlorure de benzoyle ( $C_6H_5COCl$ ) a été utilisé le plus souvent dans ce processus. Les groupes benzoyles ( $C_6H_5C=O$ ) incorporés dans les fibres naturelles contribuent à réduire l'hydrophilie des fibres naturelles traitées, rendant la fibre plus compatible avec la matrice polymère hydrophobe [109]. Avant de faire réagir la fibre lignocellulosique avec des groupes benzoyles, la fibre lignocellulosique doit être initialement prétraitée avec une solution aqueuse de NaOH à des concentrations appropriées afin d'activer et d'exposer les groupes hydroxyles sur la surface de la fibre. Ensuite, la fibre lignocellulosique a été traitée avec du chlorure de benzoyle, de la même manière que pour le traitement par acétylation [9]. Comme pour les autres traitements chimiques, les fibres naturelles doivent être lavées avec de l'eau et suffisamment séchées. Le chlorure de benzyle ( $C_6H_5CH_2Cl$ ) peut être utilisé pour la benzylation des fibres naturelles. Les groupes hydroxyle présents dans les fibres naturelles peuvent être remplacés par des groupes benzyle ( $C_6H_5CH_2$ ) au cours du traitement, ce qui produit des fibres naturelles benzylées [110, 111].

*Paul et al.* ont fait tremper pendant 90 minutes les fibres de banane hachées dans une solution de NaOH à 2 % en poids et les ont agitées pendant 30 minutes avec du chlorure de benzoyle. Les fibres de banane ont été lavées avec de l'eau et séchées à 70 °C dans un four. Ils ont ensuite utilisé des fibres traitées et non traitées pour produire des composites (PP/fibres de banane) avec un taux de charge de 50 % en poids de fibre. Ils ont également étudié les caractéristiques mécaniques des composites. Ils ont observé que les caractéristiques de flexion et de traction des composites à base de fibres benzoylées étaient supérieures à celles des composites à base de fibres non traitées. La résistance à la rupture des composites à base de fibres benzoylées s'est améliorée d'environ 13 %, tandis que la résistance à la flexion s'est augmentée de 6 %. D'autre part, ils ont remarqué que le module d'Young s'est amélioré de 1521 à 1595 MPa, tandis que le

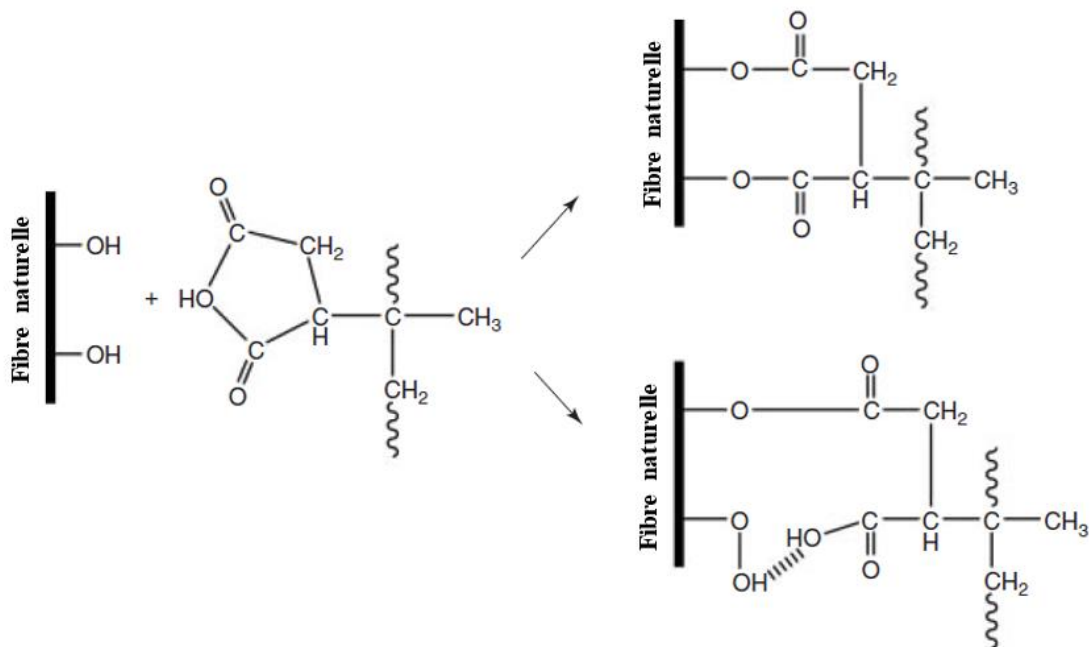
module de flexion s'est amélioré de 1400 à 1520 MPa [112]. L'augmentation des caractéristiques mécaniques des composites polymères à base de fibres traitées par benzylation a été attribuée à la réduction de l'hydrophilie des fibres [113, 114]. Dans un autre travail, *Paul et al.* ont examiné la surface fracturée des matériaux composites PP/fibres de banane par analyse MEB et ils ont observé que la surface fracturée par traction des composites basés sur les fibres traitées par benzylation montrait une rupture des fibres plutôt qu'un décollement des fibres grâce à une meilleure adhésion entre le PP et les fibres de banane. Dans la micrographie MEB des composites polymères à base de fibres de banane non traités, il a été observé que la rupture par traction s'accompagne d'un décollement des fibres de banane laissant des trous, ce qui indique une mauvaise adhésion entre les fibres de banane non traitées et le PP [115].

#### **I-8-1-e- Addition d'un agent de couplage (MAPP ou MAPE)**

Les agents de couplage qui intègrent de l'anhydride maléique dans leur composition pourraient fournir un lien efficace entre la surface de la matrice et la fibre. Lors du greffage, les groupes fonctionnels de l'anhydride maléique réagissent avec les groupes hydroxyles des fibres lignocellulosiques. L'anhydride maléique n'est pas seulement utilisé pour traiter la surface des fibres, mais aussi la matrice polymère, comme le PP et le PE, afin d'obtenir une meilleure liaison interfaciale et de meilleures propriétés mécaniques dans les composites. Par exemple, les chaînes de PP et de PE permettent à l'anhydride maléique d'être cohésif et de produire des copolymères de polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) et de polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (MAPE), respectivement. Ensuite, le traitement des fibres naturelles avec les copolymères MAPP et MAPE crée des liaisons covalentes à travers l'interface. Le mécanisme de réaction entre le copolymère et la fibre lignocellulosique consiste en l'activation du copolymère par chauffage et l'estérification subséquente de la fibre de cellulose. L'énergie de surface de la fibre lignocellulosique augmente après le traitement à un niveau beaucoup plus près de l'énergie de surface de la matrice, ce qui améliore la mouillabilité de la fibre et l'estérification fournit une plus grande adhésion interfaciale entre la matrice polymère et la fibre [9]. D'une autre manière, on peut dire que les surfaces des fibres sont recouvertes de polymères à longue chaîne en raison de la réaction des groupes OH dans la région amorphe de la structure de la cellulose des fibres avec l'anhydride maléique. Le revêtement exclut les groupes OH des cellules de la fibre, réduisant la tendance hydrophile des fibres, ce qui conduit à la formation d'une interface de pont et à une adhésion efficace entre la fibre et la matrice grâce à la liaison

covalente entre les groupes OH des fibres et les groupes anhydrides de l'anhydride maléique [3].

Le poids moléculaire élevé et la teneur en anhydride ont un impact significatif non seulement sur l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le polymère et les fibres naturelles, mais aussi sur l'augmentation des propriétés, car ils influencent la diffusion moléculaire avec la matrice polymère et la composition chimique de l'interphase créée par MAPP ou MAPE. Un poids moléculaire trop élevé du MAPP ou du MAPE peut entraîner un enchevêtrement avec les molécules de PP ou de PE, de sorte que les groupes polaires du MAPP ou du MAPE ont des difficultés à trouver les groupes hydroxyles situés à la surface des fibres naturelles [89]. La *Figure I-21* représente le schéma de réaction possible des fibres naturelles avec le MAPP.



*Figure I-21. Schéma de réaction des fibres naturelles avec le MAPP [4].*

*Chuai et al.* ont découvert que l'ajout de MAPP avant la fabrication des composites améliore la compatibilité de la matrice non polaire avec les fibres de lin polaires et la dispersion des fibres dans la matrice, ce qui contribue à l'amélioration de la résistance à la traction des composites résultants [91]. *Dairi et al.* ont démontré que l'addition de MAPP dans les composites PP/PET-r/bois améliore l'adhésion interfaciale ainsi que la résistance à la flexion et à la traction. En addition, le MAPP réduit également l'absorption d'eau, ce qui rend les composites plus résistants à l'humidité [116]. *Cisneros-Lopez et al.* ont examiné l'impact du traitement de surface des fibres avec un copolymère de polyéthylène greffé à l'anhydride maléique (MAPE) sur la

performance des composites PE/fibres d'agave. Ils ont observé que le spectre IR-TF des fibres traitées au MAPE montrait deux bandes fortes à 2918 et 2852  $\text{cm}^{-1}$  qui sont les bandes caractéristiques de la vibration des groupes C-H de l'alcane associés aux chaînes de polyéthylène du MAPE qui ont été greffées sur la surface de la fibre. Les micrographies MEB des fibres traitées au MAPE ont montré une surface plus lisse que les fibres non traitées avec une texture plus uniforme, confirmant que le MAPE a été efficacement greffé sur la surface du sisal d'agave. En outre, ils ont remarqué une augmentation importante de la résistance à la traction jusqu'à 38 % par rapport aux échantillons composites à base de fibres non traitées et 13 % par rapport à la matrice polymère pure. Le même comportement a été observé pour les propriétés de flexion et d'impact. Ils ont suggéré que les améliorations étaient liées à une meilleure interaction, compatibilité et adhésion entre le PE et les fibres d'agave [117].

### **I-8-2- Méthodes physiques**

Les traitements physiques couramment utilisés comprennent le traitement par plasma, le traitement UV, le traitement Corona et le traitement par l'irradiation gamma. Ces traitements modifient les caractéristiques de surface des fibres naturelles sans altérer leur composition chimique. Par rapport aux traitements chimiques, ils offrent des améliorations des caractéristiques mécaniques, physiques et thermiques des fibres traitées. Cependant, bien que les traitements physiques soient souvent plus onéreux que les traitements chimiques, ils peuvent être préférables d'un point de vue environnemental, car ils produisent moins de déchets chimiques et d'effluents [91].

#### **I-8-2-a- Traitement par plasma**

Le traitement par plasma des fibres lignocellulosiques est une technologie innovante et respectueuse de l'environnement qui a été soumise à une attention particulière dans le domaine de l'ingénierie et de la science des matériaux. Le traitement par plasma est un processus simple et selon la température utilisée, les plasmas sont classés en plasmas chauds et froids. Dans les plasmas chauds ( $10^5$  à  $10^6$  °C), les électrons et les particules massives sont en équilibre thermique. En revanche, dans les plasmas froids, les particules massives sont à une température modérée ( $10^1$  à  $10^2$  °C) tandis que les électrons restent à une température élevée ( $\sim 10^4$  °C). Parallèlement, les plasmas froids sont classés en plasmas atmosphériques et plasmas à basse pression et, selon leur fréquence d'induction, en plasmas à basse fréquence ou audiofréquence (moins de 13,56 MHz), à radiofréquence (13,56 à moins de 27 MHz) et à micro-ondes (plus de 27 MHz) [118]. Le traitement par plasma froid est une technique propre, sèche et respectueuse

de l'environnement. Le processus de plasma froid (à basse température), qui peut être généré à la pression atmosphérique en présence d'hélium, est réalisé en utilisant des particules telles que des électrons, des ions, des radicaux et des molécules excitées produites par une décharge électrique. Ils peuvent modifier les surfaces des fibres sans influencer les propriétés globales, en fonction de la durée et de la puissance du traitement. Dans des conditions appropriées, le traitement par plasma froid des fibres naturelles avant la fabrication du composite peut augmenter l'adhésion interfaciale entre la matrice polymère et les fibres naturelles, en fonction du type de fibres naturelles et de matrices polymères utilisées. Selon la nature et le type du gaz plasma appliqué, l'énergie de la surface peut être améliorée ou diminuée, des radicaux libres réactifs peuvent être formés et le polymère peut être réticulé [4].

Les traitements par plasma froid se caractérisent par de faibles niveaux d'ionisation et conviennent donc à la modification des substrats organiques. En outre, les traitements par plasma froid conviennent à la modification des surfaces solides, car ils ont une faible profondeur de pénétration et n'ont donc pas d'effets sur la performance et les propriétés globales de ces matériaux. Des modifications spécifiques de la surface des fibres peuvent être obtenues grâce à divers modes d'interaction plasma-surface tels que ceux représentés à la *Figure I-22* : élimination des particules non liées chimiquement (nettoyage) ; élimination de petits groupes chimiques ainsi que de grandes sections de la surface (gravure), entraînant une augmentation de la rugosité ; introduction de fonctionnalités chimiques (fonctionnalisation) ; création de radicaux sur la surface traitée (radicalisation) ; et formation de minces revêtements polymères (polymérisation). D'autre part, l'air et l'argon (Ar) sont les gaz précurseurs du plasma les plus couramment signalés ; ils ont été utilisés pour éroder et activer la surface des fibres lignocellulosiques [4, 118].

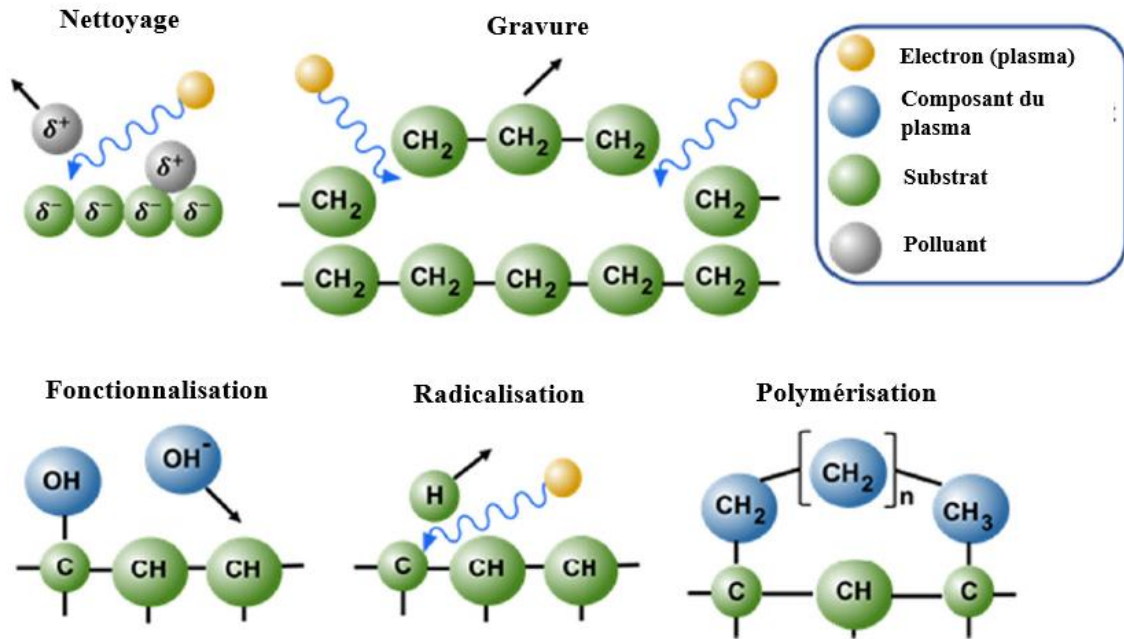


Figure I-22. Représentation schématique des modalités d'interaction plasma-surface [118].

Dans une étude récente, les chercheurs ont appliqué avec succès un traitement au plasma pour activer la surface des fibres de kapok. Ils ont découvert après le traitement une texture irrégulière de la surface sur les images MEB avec des déplacements des pics sur le spectre infrarouge. Ce traitement a permis d'éliminer efficacement les cires et les huiles de la surface des fibres, améliorant ainsi la mouillabilité. En outre, l'érosion provoquée par le traitement au plasma a exposé des groupes hydrophobes à la surface des fibres, facilitant ainsi l'absorption de l'huile. L'approche a également fourni des données précieuses sur l'énergie d'activation et la détermination de la teneur en cellulose par analyse thermogravimétrique, montrant que les fibres traitées ont une énergie d'activation plus élevée que les fibres non traitées. En fin de compte, cette méthode s'est avérée prometteuse pour améliorer l'adhésion entre la matrice et la fibre, faisant du traitement par plasma une approche réalisable pour l'activation de surface des fibres de kapok dans la production de matériaux composites biodégradables [119].

*Seki et al.* ont montré que le traitement par plasma d'oxygène à basse température utilisant différents systèmes de plasma améliorerait considérablement les propriétés mécaniques et l'adhésion interfaciale des composites polyester/fibre de jute. L'augmentation de la puissance du plasma a permis d'améliorer encore la résistance mécanique pour les systèmes radiofréquence et basse fréquence. Malgré une légère diminution de la résistance des fibres, les caractéristiques globales de flexion et de traction du composite ont augmenté à la suite de

l'augmentation de l'adhésion fibre-matrice. Cette étude souligne l'efficacité du traitement par plasma à radiofréquence pour augmenter de manière significative l'adhésion interfaciale entre le polyester et les fibres de jute, ce qui en fait une méthode prometteuse pour améliorer les performances des matériaux composites [120].

Dans un autre travail, il a été rapporté que des fibres de jute alcalinisées traitées avec un plasma d'air à pression atmosphérique présentaient, lors d'essai d'arrachement, une valeur de résistance au cisaillement interfacial ( $\tau_s$ ) deux fois supérieure à celle atteinte avec des fibres alcalinisées non traitées intégrées dans une matrice de polyester. Il a été constaté que le traitement par plasma rendait la surface de la fibre plus rugueuse et augmentait la concentration de groupes fonctionnels [121]. Bien que le traitement par plasma offre de nombreux avantages pour améliorer les propriétés des fibres lignocellulosiques, il est crucial de considérer que la dégradation des fibres naturelles traitées par plasma dépend principalement de l'énergie d'ionisation, du temps de traitement et du gaz précurseur [118].

#### **I-8-2-b- Traitement aux ultraviolets**

L'énergie et la fréquence du rayonnement UV sont inférieures à celles des rayons X, mais supérieures à celles de la lumière visible. L'énergie des UV, qui s'étend approximativement de 200 à 400 nm, peut également être utilisée pour modifier les surfaces des fibres naturelles. Le traitement aux UV peut entraîner une amélioration de la polarité de la surface des fibres. Par conséquent, la mouillabilité des fibres peut être augmentée et les caractéristiques mécaniques et interfaciales des composites peuvent être améliorées. Les propriétés des fibres et des composites et la polarité des fibres dépendent essentiellement de la durée du traitement UV et de la distance entre la lampe UV et le substrat de la fibre [4]. *Gassan et Gutowski* ont insisté sur le fait qu'un équilibre entre l'augmentation de la polarité de la surface des fibres et la diminution de la résistance des fibres est nécessaire pour améliorer les caractéristiques mécaniques des composites époxy/jute par l'oxydation UV des fibres de jute [122]. *Rahman et Khan* ont rapporté que le prétraitement UV du coco montrait une augmentation des propriétés de traction avec la croissance de la dose d'irradiation et le résultat peut être dû à la réticulation entre les molécules de cellulose voisines qui se produit sous l'effet du rayonnement UV [123].

Selon d'autres études, l'irradiation UV peut améliorer la réactivité des fibres lignocellulosiques. Cette approche innovante consiste à exposer ces fibres à des doses contrôlées de rayons ultraviolets (UV), qui modifient leurs propriétés de surface et améliorent leur interaction avec divers agents chimiques. En soumettant des fibres lignocellulosiques comme le chanvre,

le coton ou le lin à l'irradiation UV, les chercheurs ont observé des changements significatifs dans leur structure chimique et leur réactivité. Ces fibres modifiées présentent davantage de groupes fonctionnels à leur surface, ce qui les rend plus propices à des processus tels que la teinture, l'enduction ou la liaison chimique. Cette méthode pourrait révolutionner l'utilisation des fibres naturelles dans des secteurs tels que les textiles, les composites et la science des matériaux, en ouvrant de nouvelles possibilités d'applications durables et respectueuses de l'environnement. En outre, la nature écologique de l'irradiation UV en fait un moyen prometteur d'améliorer la réactivité des fibres naturelles sans recourir à des traitements chimiques agressifs ou polluants [47].

Une autre étude examine l'impact du rayonnement UV sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des fibres de banane. Des traitements de surface impliquant une irradiation UV pendant 7 (UV7) et 15 (UV15) jours ont été effectués, et les résultats indiquent que ce traitement a conduit à des modifications importantes dans la structure de surface et la composition chimique des fibres. Notamment, les fibres UV7 ont présenté une augmentation substantielle du module de Young et de la résistance à la traction par rapport aux fibres non traitées, ce qui les rend plus appropriées pour les composites. Cependant, les fibres UV15 n'ont pas montré la même amélioration et leur résistance à la traction était plus faible. L'analyse thermique suggère que les fibres traitées aux UV ont subi une réorganisation de leur structure chimique. Ceci a été confirmé par l'analyse IR-TF, qui a révélé des changements dans la structure des fibres dus à des réactions photochimiques provoquées par le rayonnement UV. Ces changements sont associés à la formation de structures aromatiques, ce qui pourrait améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères. L'étude montre que le rayonnement UV est une méthode propre et rentable pour augmenter les caractéristiques mécaniques des fibres de banane, offrant des avantages potentiels pour la production de composites aux caractéristiques mécaniques et thermiques améliorées. En outre, elle contribue à la compréhension des processus photochimiques dans les fibres lignocellulosiques [124].

### **I-8-2-c- Le traitement Corona**

Parmi les décharges électriques, les décharges Corona sont des décharges électriques de puissance relativement faible qui se produisent à la pression atmosphérique ou à une pression proche de celle-ci. Son principe est basé sur l'application d'une haute tension entre deux électrodes séparées à une faible distance pour produire une décharge lumineuse et sonore. L'émission d'une lumière violette visible dans des conditions de faible luminosité le distingue.

Le bruit crépitant faible qui s'intensifie proportionnellement à la différence de tension entre les électrodes est la composante sonore de l'effet Corona. Dans la zone de décharge, il y a production d'ozone, d'électrons libres et de radicaux libres, en fonction de la nature du gaz. Toutes ces substances ont la capacité d'interagir physiquement ou chimiquement. Les espèces de la cellule de traitement activent les particules à la surface du substrat à traiter, qui est placé entre les électrodes. L'une des méthodes les plus intrigantes pour l'oxydation des surfaces est le traitement Corona. On sait que les méthodes de décharge électrique telles que les traitements plasma et corona sont efficaces pour modifier les surfaces de polymères non actifs tels que le polyéthylène, le PP et le polystyrène. En outre, elles peuvent modifier l'énergie de la surface des fibres naturelles, réduisant ainsi la viscosité à l'état fondu du mélange de polymères et de fibres naturelles [4, 47].

Le traitement Corona peut modifier les propriétés et la composition de la surface des composites. Il a été rapporté que la polarité des fibres naturelles comme le jute était augmentée par le traitement corona et l'augmentation de la polarité peut être attribuée à une augmentation du nombre de groupes carboxyle (-COOH) et hydroxyle (-OH) sur les surfaces des fibres. L'augmentation des groupes carboxyle et hydroxyle entraîne une augmentation de l'adhésion interfaciale fibre naturelle-polymère. Cependant, le surtraitement peut entraîner une réduction des propriétés du composite à la suite de la détérioration des caractéristiques mécaniques et de l'énergie de rupture des fibres naturelles individuelles surtraitées [4].

Une étude récente visait à explorer les effets du traitement par décharge corona sur les fibres d'Aloe Vera, en se concentrant sur leur surface et leurs propriétés mécaniques. Les chercheurs ont constaté que les composites verts constitués de fibres naturelles offrent une alternative rentable et écologique aux fibres de verre traditionnelles. Afin d'améliorer l'interaction entre ces fibres et les matrices polymères, l'étude a examiné l'influence du traitement par décharge corona sur les fibres d'Aloe Vera pendant différentes durées, à savoir 5, 10 et 15 minutes. Les résultats ont révélé plusieurs points importants. Tout d'abord, la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que le traitement par décharge Corona a conduit à une morphologie de surface rugueuse. En outre, les essais mécaniques ont révélé une diminution du module de traction et de la résistance à la traction des fibres traitées. Ces réductions ont été principalement attribuées à des modifications de la composition des fibres et des caractéristiques de surface. Les chercheurs ont également effectué des analyses structurales en utilisant des techniques de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge à transformée

de Fourier (IR-TF). La IR-TF a confirmé une réduction de la lignine, de l'hémicellulose et de l'humidité dans les fibres d'Aloe Vera traitées. L'analyse DRX a en outre révélé une diminution significative de la cristallinité des fibres en raison de l'élimination des constituants celluloses amorphes et cristallins. Malgré la diminution observée des propriétés mécaniques, l'étude a démontré que le traitement par décharge Corona peut être bénéfique pour améliorer l'adhésion entre les matrices polymères et les fibres d'Aloe Vera. La rugosité de la surface augmentée et les modifications chimiques de la surface de la fibre contribuent à cette amélioration. En conclusion, cette étude donne un aperçu du potentiel du traitement par décharge Corona pour modifier les fibres d'Aloe Vera, améliorant ainsi leur aptitude à être utilisées dans les composites à base d'une matrice polymère renforcée par des fibres lignocellulosiques [125].

#### **I-8-2-d- Le traitement par l'irradiation gamma**

L'irradiation gamma est une onde électromagnétique qui se produit dans la nature. La fusion, la désintégration radioactive, les interactions de particules atomiques et la fission produisent fréquemment ces rayons. Ils constituent le rayonnement électromagnétique le plus énergétique et ont typiquement des énergies de plus de 100 keV, des fréquences supérieures à  $10^{19}$  Hz susceptibles d'initier la polymérisation. Lorsque le rayonnement  $\gamma$  traverse un matériau tel que le bois ou un monomère de vinyle, il laisse derrière lui une série d'ions et d'états excités à mesure que l'énergie du rayon  $\gamma$  est absorbée par des collisions photoélectriques, de Compton et de production de paires électron-positron. Le rayonnement gamma, en tant que rayonnement électromagnétique ionisant de haute énergie, pénètre facilement à travers les différents objets. Les rayons gamma à forte énergie modifient les structures moléculaires et entraînent un fonctionnement inattendu des cellules vivantes ou leur mort [126].

De nos jours, le traitement par l'irradiation gamma est de plus en plus utilisé pour la modification de la surface et l'amélioration des propriétés de divers matériaux tels que les polymères, les fibres, les films et les composites, car il s'agit d'un processus sec, rapide et propre [127]. Dans le domaine des composants polymériques, l'irradiation des matériaux polymères par des rayons gamma entraîne la formation d'intermédiaires très réactifs. Ces intermédiaires peuvent suivre plusieurs voies de réaction qui aboutissent à des réarrangements et/ou à la formation de nouvelles liaisons. Les effets ultimes de ces réactions peuvent être la formation de produits oxydés, de greffons, la scission de la chaîne principale (dégradation) ou des chaînes latérales ou la réticulation dans les régions amorphes des polymères. Le degré de ces transformations et la prédominance de l'effet de dégradation ou de réticulation dépendent de la

structure du polymère (présence ou absence de groupes résistants à l'irradiation tels que les groupes aromatiques, double substitution sur un atome de carbone de la chaîne principale) et des conditions de traitement, telles que l'atmosphère d'irradiation, l'absence ou la présence de certains additifs et le débit de dose. La quantité d'énergie absorbée par unité de masse est appelée dose. L'absorption d'un joule d'énergie par kilogramme de matière est égale à la dose d'un kGy. La réticulation induite par une certaine dose d'irradiation gamma est également largement utilisée pour le durcissement à grande vitesse des revêtements, pour la production de matériaux composites avec des propriétés améliorées et pour favoriser l'adhésion de l'interface entre la matrice et la charge [34]. Cependant, lorsque les matériaux polymères sont exposés à de fortes doses de rayonnement gamma, le polymère devient électriquement excité ou ionisé après absorption de l'énergie et les molécules excitées sont capables d'initier des réactions chimiques produisant des produits réactifs conduisant à des réactions de réticulation et de dégradation [128].

Dans le domaine des fibres naturelles, la cellulose peut subir une dégradation ou une réticulation sous l'effet de l'irradiation. L'irradiation modifie de manière considérable la réactivité, la structure, les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de la cellulose, car elles sont influencées par l'imposition d'énergie dans la cellulose solide par le biais de la diffusion Compton et de la localisation rapide de l'énergie parmi les molécules, ce qui affecte les macro-radicaux cellulosiques. À des doses plus faibles, une réticulation a été observée, tandis qu'à des doses plus élevées, la dégradation par scission de la chaîne prédomine, ce qui est probablement dû à la rupture de la liaison glucosidique [127, 129]. L'exposition des fibres de bois, par exemple, aux rayons gamma peut également amener les rayons gamma à rompre les liaisons carbone-carbone et à produire des radicaux libres. La scission de la chaîne peut également s'opérer en générant d'autres radicaux. L'irradiation gamma peut affecter la structure polymérique de la matrice polymère et de la fibre de bois, ce qui peut produire des sites actifs susceptibles de contribuer à une meilleure liaison entre le bois et le polymère [126].

L'utilisation de l'irradiation gamma à divers matériaux présente de nombreux avantages, notamment un fonctionnement continu, une application rapide, une conception variée par la modification des procédures, l'absence de matériaux toxiques, la consommation d'énergie réduite et l'absence de risque de dégradation thermique en raison d'une exposition à des températures élevées, alors que le traitement par l'irradiation gamma se produit généralement à température ambiante. En général, les matériaux composites irradiés aux rayons gamma

présentent des performances physico-mécaniques supérieures à celles des composites non irradiés, dans les limites d'une certaine dose [130, 131]. L'irradiation gamma peut également éliminer l'humidité du composite, ce qui contribue à une meilleure adhésion des fibres à la matrice. C'est peut-être la raison pour laquelle les propriétés mécaniques des composites se sont améliorées. Dans la littérature, un nombre remarquable de tentatives ont été menées par différents chercheurs pour évaluer l'effet de l'irradiation gamma sur la performance des différents composites polymères renforcés par des fibres naturelles [126, 130].

*Reyes et al.* ont découvert que l'irradiation gamma influence d'une façon importante les caractéristiques mécaniques des composites qui comprennent le polypropylène (PP), le PP+le PEHD, le PP+le PEHD+la farine de bois. L'exposition à différentes doses d'irradiation gamma modifie leurs qualités de plusieurs manières. Par exemple, de faibles doses d'irradiation du PP vierge entraînent une plus grande résistance à la rupture. Cependant, à des doses d'irradiation plus élevées, une légère diminution de la résistance est observée. Cela signifie que ces propriétés peuvent être améliorées ou modifiées en fonction des doses appliquées. En ce qui concerne le mélange PP+PEHD, son comportement sous irradiation gamma est similaire à celui de ses polymères constitutifs. Comparativement, l'utilisation de PEHD recyclé au lieu de PEHD vierge ne modifie pas de manière significative les réponses à l'irradiation gamma. Cette constatation suggère que l'utilisation de PEHD recyclé peut avoir un impact positif sur l'environnement sans endommager les propriétés mécaniques. Pour les composites incorporant de la farine de bois (PP+PEHD+farine de bois), un effet intéressant a été observé : une croissance de 20 % de l'allongement à la rupture à des doses d'irradiation de 1 MRad pour les composites utilisant du PEHD recyclé. Globalement, la dose d'irradiation peut être choisie en fonction de la propriété mécanique spécifique à modifier. Un autre point mis en évidence est que l'irradiation gamma est une technique viable pour introduire de l'énergie dans le matériau afin d'induire des changements favorables, à condition qu'elle soit utilisée aux doses appropriées [132].

*Pereira et al.* ont examiné l'impact de l'irradiation gamma sur les caractéristiques des composites PEHD/fibres de bagasse. Ils ont été observé que l'irradiation gamma améliorait les propriétés mécaniques des composites. Plus précisément, une augmentation d'environ 85 % de la résistance à la traction a été observée pour les échantillons irradiés aux rayons gamma par rapport aux composites non traités par irradiation gamma. Cependant, l'allongement à la rupture du composite a diminué de manière significative d'environ 60 % après l'irradiation gamma. Il

est intéressant de remarquer qu'en termes de résistance à la flexion, les composites irradiés aux rayons gamma ont connu une augmentation d'environ 25 % par rapport aux échantillons non irradiés. Une tendance similaire a été observée pour le module de flexion, qui a montré une augmentation significative d'environ 30 % après le traitement. En revanche, l'irradiation gamma n'a pas eu d'impact important sur la résistance au choc du composite [133].

*Rimduhit et al.* ont montré que l'irradiation gamma a des effets variés sur les caractéristiques mécaniques des composites polypropylène/farine de bois selon la dose d'irradiation. Il a été observé que les caractéristiques mécaniques, en particulier les caractéristiques de flexion et de traction, des composites s'amélioraient à des doses d'irradiation plus faibles de 5 et 10 kGy. La résistance à la flexion et le module de flexion, par exemple, ont augmenté à ces doses. Ils ont été également observé une amélioration du comportement au fluage, ce qui signifie une meilleure résistance à la déformation dans le temps sous une charge statique. Cependant, avec des doses de rayonnement plus élevées, au-delà de 10 kGy, les caractéristiques mécaniques des composites ont diminué. Cette diminution est probablement due aux effets néfastes des doses élevées sur la farine de bois, qui se dégrade. Une observation cruciale a été faite : les composites irradiés dans une atmosphère d'azote avaient tendance à avoir des propriétés mécaniques nettement plus élevées que ceux irradiés dans une atmosphère d'air, en particulier à la dose d'irradiation de 10 kGy. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'oxygène présent dans l'atmosphère peut interférer avec les réactions provoquées par l'irradiation. En outre, l'utilisation d'un compatibilisant comme le polypropylène greffé à l'anhydride maléique en conjonction avec l'irradiation gamma a permis d'améliorer le comportement de fluage et les caractéristiques mécaniques des composites. Il a été constaté qu'à une dose de rayonnement de 10 kGy, la résistance au fluage des composites s'est améliorée en réduisant la déformation à la traction d'environ 19 % [134].

*Niang et al.* ont trouvé que le traitement par l'irradiation gamma a un impact multiple sur les propriétés des composites. Par exemple, il peut favoriser l'adhésion interfaciale entre la matrice du polymère hydrophobe et les fibres de bois, ce qui rend le contact entre ces composants plus dense et donne des surfaces plus lisses des échantillons irradiés. Cela pourrait être dû à une réorganisation des chaînes de la matrice causée par la réticulation par rayonnement. Les propriétés mécaniques du composite sont également affectées, avec une résistance à la traction accrue à des doses d'irradiation gamma plus faibles, due à une amélioration de l'adhésion fibre-matrice, ce qui permet un transfert efficace des contraintes. Cependant, en raison d'une

adhésion fibre-matrice plus faible et d'un transfert de contrainte non uniforme, la résistance à la traction diminue à des doses d'irradiation gamma plus élevées. En outre, la stabilité thermique des composites traités diminue, ceci a été constaté par la diminution des températures de décomposition des composites avec l'augmentation des doses d'irradiation gamma, probablement en raison des scissions de chaînes dans le matériau qui ont un impact sur la stabilité thermique. La résistance au choc des composites se réduit après le traitement, probablement en raison de la mauvaise dispersion des fibres, en raison d'une mauvaise adhésion interfaciale. Bien qu'à faible dose, l'irradiation gamma améliore l'adhésion et les propriétés mécaniques, les doses élevées entraînent souvent une diminution de quelques caractéristiques comme la résistance à la traction et la stabilité thermique [126].

*EL-Zayat et al.* ont découvert que l'irradiation gamma améliore de manière significative les propriétés physico-mécaniques des composites jusqu'à 30 kGy, probablement en raison de la création d'un taux élevé de réticulations induites par le rayonnement gamma. Cela se traduit par une augmentation de la résistance à la traction et de la dureté des composites. La densité de réticulation, qui mesure le degré de réticulation d'un polymère, augmente également progressivement avec la dose d'irradiation, ce qui contribue à améliorer l'adhésion entre les phases du mélange des composites. En outre, les composites irradiés ont une stabilité thermique plus élevée que les composites non irradiés en raison de leur réseau de réticulation, qui a besoin de plus d'énergie pour se décomposer. Cependant, si la dose d'irradiation est augmentée au-delà de 30 kGy, les caractéristiques mécaniques du composite diminuent, probablement à la suite de la dégradation causée par le rayonnement à haute énergie. En ce qui concerne l'absorption d'eau, l'irradiation gamma semble entraîner une réduction de la taille de volume libre dans les composites, diminuant ainsi le stockage de l'eau. En conclusion, l'irradiation gamma s'est avérée être un moyen efficace de modifier la surface des composites, ce qui améliore leurs propriétés mécaniques et thermiques, mais seulement jusqu'à une certaine limite de dose. Elle diminue également leur absorption d'eau et améliore l'adhésion fibre-matrice [128].

*Rahman et al.* ont montré que l'irradiation gamma a des effets significatifs sur les composites PEBD renforcés de fibres de feuilles d'ananas. L'étude a révélé que les composites présentaient des propriétés physico-mécaniques optimales à un niveau d'irradiation de 7,50 kGy. Ce niveau d'irradiation a permis d'obtenir le module de traction, la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, le module de flexion, la résistance à la flexion et la résistance à l'impact les plus élevés des composites. Cela s'explique par le fait que l'irradiation gamma améliore l'adhésion

entre le polymère PEBD et les fibres de feuilles d'ananas en produisant suffisamment de sites actifs, ce qui entraîne une liaison interfaciale plus forte. L'irradiation gamma a également influencé la morphologie de la surface des composites. L'analyse MEB a révélé moins d'arrachements de fibres de feuilles d'ananas et une meilleure liaison interfaciale fibres de feuilles d'ananas-PEBD avec l'augmentation de l'irradiation gamma jusqu'à 7,50 kGy. Cependant, au-delà de cette dose optimale, les propriétés diminuent. L'étude a révélé qu'une dose d'irradiation de 10,00 kGy entraînait la propagation des fissures et des vides plus petits dans les composites en raison de la scission des chaînes celluloses et du polymère PEBD. Cette irradiation gamma surdosée a détérioré les propriétés physico-mécaniques du composite. En outre, l'irradiation gamma de 7,50 kGy a diminué l'absorption d'eau dans les composites, les rendant moins hydrophiles. Par la suite, des doses d'irradiation plus élevées augmenteraient l'hydrophilie, ce qui suggère une réduction de la réticulation introduite par la dose optimale de 7,50 kGy [130].

### **I-9- Conclusion**

En conclusion, bien que les fibres lignocellulosiques constituent un substitut écologique par rapport aux fibres artificielles, l'exploitation de leur plein potentiel exige que l'on s'attaque à leurs problèmes intrinsèques. Grâce à des modifications et à des traitements de surface innovants, le rêve de créer des composites écologiques à haute performance devient progressivement une réalité.

## Références

1. Saba, N., Tahir, P., et Jawaid, M. (2014) A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. *Polymers*, **6** (8), 2247-2273.
2. Shaker, K., et Nawab, Y. (1<sup>ère</sup> éd.) (2022) *Lignocellulosic fibers: sustainable biomaterials for green composites*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
3. Gholampour, A., et Ozbakkaloglu, T. (2020) A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *Journal of Materials Science*, **55** (3), 829-892.
4. Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S.K., Goda, K., et Sreekala, M.S. (1<sup>ère</sup> éd.) (2013) *Polymer composites*, Wiley, Weinheim.
5. Sorieul, M., Dickson, A., Hill, S., et Pearson, H. (2016) Plant fibre: molecular structure and biomechanical properties, of a complex living material, influencing its deconstruction towards a biobased composite. *Materials*, **9** (8), 618.
6. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., et Bohn, A. (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, **44** (22), 3358-3393.
7. David, S. (2007) Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, *Thèse de doctorat*, Université de limoges, p. 1-129.
8. Popescu, C.-M., Mazela, B., Wilson, P., Curling, S., Kers, J., Ormondroyd, G.A., Jones, D., Pereira, H., et Knapic, S. (2017) Wood as bio-based building material, in *Performance of Bio-based Building Materials*, Elsevier, p. 21-96.
9. Kalia, S. (1<sup>ère</sup> éd.) (2018) *Lignocellulosic composite materials*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
10. Raquez, J.-M., Deléglise, M., Lacrampe, M.-F., et Krawczak, P. (2010) Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review. *Progress in Polymer Science*, **35** (4), 487-509.
11. Lisperguer, J., Perez, P., et Urizar, S. (2009) Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **54** (4), 460-463.
12. Kaplan, D.L. (1<sup>ère</sup> éd.) (1998) *Biopolymers from renewable resources*, Springer, Berlin, Heidelberg.

13. Shuvo, I.I. (2020) Fibre attributes and mapping the cultivar influence of different industrial cellulosic crops (cotton, hemp, flax, and canola) on textile properties. *Bioresources and Bioprocessing*, **7** (1), 51.
14. Bellili, N. (2015) Elaboration et caractérisation des composites à base d'une matrice thermoplastique chargée avec des fibres lignocellulosiques traitées par irradiation gamma, *Thèse de doctorat*, Université de Bejaia, p. 1-133.
15. Kalia, S., Kaith, B.S., et Kaur, I. (1<sup>ère</sup> éd.) (2011) *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites: green chemistry and technology*, Springer, Berlin, Heidelberg.
16. Shaker, K., Nawab, Y., et Jabbar, M. (2020) Bio-composites: eco-friendly substitute of glass fiber composites, in *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, Springer International Publishing, Cham, p. 1-25.
17. Campos-Vega, R., Loarca-Piña, G., Vergara-Castañeda, H.A., et Oomah, B.D. (2015) Spent coffee grounds: a review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, **45** (1), 24-36.
18. Badr, A.N., El-Attar, M.M., Ali, H.S., Elkhadragey, M.F., Yehia, H.M., et Farouk, A. (2022) Spent coffee grounds valorization as bioactive phenolic source acquired antifungal, anti-mycotoxigenic, and anti-cytotoxic activities. *Toxins*, **14** (2), 109.
19. George, S.E., Ramalakshmi, K., et Mohan Rao, L.J. (2008) A perception on health benefits of coffee. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **48** (5), 464-486.
20. McNutt, J., et He, Q. (Sophia) (2019) Spent coffee grounds: a review on current utilization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **71**, 78-88.
21. Obruca, S., Benesova, P., Kucera, D., Petrik, S., et Marova, I. (2015) Biotechnological conversion of spent coffee grounds into polyhydroxyalkanoates and carotenoids. *New Biotechnology*, **32** (6), 569-574.
22. Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A., et Mussatto, S.I. (2014) Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, **7** (12), 3493-3503.
23. Speer, K., et Kölling-Speer, I. (2006) The lipid fraction of the coffee bean. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, **18** (1), 201-216.
24. Obruca, S., Petrik, S., Benesova, P., Svoboda, Z., Eremka, L., et Marova, I. (2014) Utilization of oil extracted from spent coffee grounds for sustainable production of polyhydroxyalkanoates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **98** (13), 5883-5890.

25. Garcia, C.V., et Kim, Y.-T. (2021) Spent coffee grounds and coffee silverskin as potential materials for packaging: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (8), 2372-2384.
26. Mata, T.M., Martins, A.A., et Caetano, N.S. (2018) Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, **247**, 1077-1084.
27. Kourmentza, C., Economou, Ch.N., Tsafraikidou, P., et Kornaros, M. (2018) Spent coffee grounds make much more than waste: exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. *Journal of Cleaner Production*, **172**, 980-992.
28. Karmee, S.K. (2018) A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*, **72**, 240-254.
29. Khosravi, E., et Musa, O.M. (2011) Thermally degradable thermosetting materials. *European Polymer Journal*, **47** (4), 465-473.
30. Liu, H., Wang, T., et Wang, Q. (2012) In situ synthesis and properties of PMR PI/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (1), 488-493.
31. Guo, H., Lei, Y., Zhao, X., Yang, X., Zhao, R., et Liu, X. (2012) Curing behaviors and properties of novolac/bisphthalonitrile blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (1), 649-656.
32. Peters, S.T. (2<sup>ème</sup> éd.) (1998) *Handbook of composites*, Springer US, Boston, MA.
33. Truckenmüller, F., et Fritz, H. -G. (1991) Injection molding of long fiber-reinforced thermoplastics: a comparison of extruded and pultruded materials with direct addition of roving strands. *Polymer Engineering & Science*, **31** (18), 1316-1329.
34. Ferreira, M.S., Sartori, M.N., Oliveira, R.R., Guven, O., et Moura, E.A.B. (2014) Short vegetal-fiber reinforced HDPE—a study of electron-beam radiation treatment effects on mechanical and morphological properties. *Applied Surface Science*, **310**, 325-330.
35. Chauhan, G., et Sevda, S. (1<sup>ère</sup> éd.) (2023) *Solid waste management chemical approaches*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
36. Singleton, A.C.N., Baillie, C.A., Beaumont, P.W.R., et Peijs, T. (2003) On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, **34** (6), 519-526.
37. Li, X., Tabil, L.G., Oguocha, I.N., et Panigrahi, S. (2008) Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures. *Composites Science and Technology*, **68** (7-8), 1753-1758.

38. Li, Y., Hu, C., et Yu, Y. (2008) Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39** (4), 570-578.
39. Torres, F.G., et Cubillas, M.L. (2005) Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polymer Testing*, **24** (6), 694-698.
40. Choudhury, A. (2008) Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. *Materials Science and Engineering: A*, **491** (1-2), 492-500.
41. Araujo, J.R., Mano, B., Teixeira, G.M., Spinacé, M.A.S., et De Paoli, M.-A. (2010) Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: mechanical, interfacial and morphological properties. *Composites Science and Technology*, **70** (11), 1637-1644.
42. Zou, P., Xiong, H., et Tang, S. (2008) Natural weathering of rape straw flour (RSF)/HDPE and nano-SiO<sub>2</sub>/RSF/HDPE composites. *Carbohydrate Polymers*, **73** (3), 378-383.
43. Facca, A.G., Kortschot, M.T., et Yan, N. (2006) Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37** (10), 1660-1671.
44. Mulinari, D.R., Voorwald, H.J.C., Cioffi, M.O.H., Da Silva, M.L.C.P., et Luz, S.M. (2009) Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. *Carbohydrate Polymers*, **75** (2), 317-321.
45. Fávares, S.L., Lopes, M.S., Vieira De Carvalho Neto, A.G., Rogério De Santana, R., et Radovanovic, E. (2010) Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41** (1), 154-160.
46. Kumar, S., Panda, A.K., et Singh, R.K. (2011) A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, **55** (11), 893-910.
47. Ragoubi, M. (2010) Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré Nancy 1, p. 1-186.
48. Kumar, Y.K., et Lohchab, D.D.S. (2016) Influence of aviation fuel on mechanical properties of glass fiber-reinforced plastic composite. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, **3** (4), 58-66.

49. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P., et Sain, M. (2012) Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, **37** (11), 1552-1596.
50. Zou, Y., Huda, S., et Yang, Y. (2010) Lightweight composites from long wheat straw and polypropylene web. *Bioresource Technology*, **101** (6), 2026-2033.
51. Sohn, J., Ryu, Y., Yun, C.-S., Zhu, K., et Cha, S. (2019) Extrusion compounding process for the development of eco-friendly SCG/PP composite pellets. *Sustainability*, **11** (6), 1720.
52. Santos, P.A., Spinacé, M.A.S., Feroselli, K.K.G., et De Paoli, M.-A. (2007) Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38** (12), 2404-2411.
53. Threepopnatkul, P., Kaerkitcha, N., et Athipongarporn, N. (2009) Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites. *Composites Part B: Engineering*, **40** (7), 628-632.
54. Cruz, J., et Fangueiro, R. (2016) Surface modification of natural fibers: a review. *Procedia Engineering*, **155**, 285-288.
55. Kalia, S., Kaith, B.S., et Kaur, I. (2009) Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-a review. *Polymer Engineering & Science*, **49** (7), 1253-1272.
56. Saha, P., Chowdhury, S., Roy, D., Adhikari, B., Kim, J.K., et Thomas, S. (2016) A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites. *Polymer Bulletin*, **73** (2), 587-620.
57. Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., et Cardona, F. (2012) Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. *Composites Part B: Engineering*, **43** (7), 2883-2892.
58. Methacanon, P., Weerawatsophon, U., Sumransin, N., Prahsarn, C., et Bergado, D.T. (2010) Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles. *Carbohydrate Polymers*, **82** (4), 1090-1096.
59. Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., et Casari, P. (2014) The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in Chemistry*, **1** (43), 1-12.
60. Jawaid, M., et Abdul Khalil, H.P.S. (2011) Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. *Carbohydrate Polymers*, **86** (1), 1-18.

61. Sgriccia, N., Hawley, M.C., et Misra, M. (2008) Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39** (10), 1632-1637.
62. Hosseinaei, O., Wang, S., Enayati, A.A., et Rials, T.G. (2012) Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43** (4), 686-694.
63. Espert, A., Vilaplana, F., et Karlsson, S. (2004) Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35** (11), 1267-1276.
64. Wang, Y., Wei, Q., Wang, S., Chai, W., et Zhang, Y. (2017) Structural and water diffusion of poly(acryl amide)/poly(vinyl alcohol) blend films: experiment and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **71**, 40-49.
65. Wang, W., Sain, M., et Cooper, P. (2006) Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology*, **66** (3-4), 379-386.
66. Benard, P., Kroener, E., Vontobel, P., Kaestner, A., et Carminati, A. (2016) Water percolation through the root-soil interface. *Advances in Water Resources*, **95**, 190-198.
67. Gupta, A. (2016) Synthesis, chemical resistance, and water absorption of bamboo fiber reinforced epoxy composites. *Polymer Composites*, **37** (1), 141-145.
68. Dhakal, H., Zhang, Z., et Richardson, M. (2007) Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, **67** (7-8), 1674-1683.
69. Ahmad, F., Choi, H.S., et Park, M.K. (2015) A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, **300** (1), 10-24.
70. Hollaway, L.C. (2010) A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties. *Construction and Building Materials*, **24** (12), 2419-2445.
71. Stark, N.M., White, R.H., Mueller, S.A., et Osswald, T.A. (2010) Evaluation of various fire retardants for use in wood flour–polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, **95** (9), 1903-1910.

72. Manfredi, L.B., Rodríguez, E., Wladyka-Przybylak, M., et Vázquez, A. (2010) Thermal properties and fire resistance of jute-reinforced composites. *Composite Interfaces*, **17** (5-7), 663-675.
73. Ngo, T-D., Ton-That, M-T., et Hu, W. (2013) Innovative and sustainable approaches to enhance fire resistance of cellulosic fibers for green polymer composites. *SAMPE Journal*, **49** (3), 31-37.
74. Manfredi, L.B., Rodríguez, E.S., Wladyka-Przybylak, M., et Vázquez, A. (2006) Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, **91** (2), 255-261.
75. Kozłowski, R., et Wladyka-Przybylak, M. (2008) Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, **19** (6), 446-453.
76. Suardana, N.P.G., Ku, M.S., et Lim, J.K. (2011) Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites. *Materials & Design*, **32** (4), 1990-1999.
77. Molaba, T.P., Chapple, S., et John, M.J. (2016) Aging studies on flame retardant treated lignocellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **133** (44), 44175.
78. Azwa, Z.N., Yousif, B.F., Manalo, A.C., et Karunasena, W. (2013) A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, **47**, 424-442.
79. García, M., Hidalgo, J., Garmendia, I., et García-Jaca, J. (2009) Wood-plastics composites with better fire retardancy and durability performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40** (11), 1772-1776.
80. Hamid, M.R.Y., Ab Ghani, M.H., et Ahmad, S. (2012) Effect of antioxidants and fire retardants as mineral fillers on the physical and mechanical properties of high loading hybrid biocomposites reinforced with rice husks and sawdust. *Industrial Crops and Products*, **40**, 96-102.
81. Lee, S.M., Cho, D., Park, W., Lee, S.G., Han, S., et Drzal, L. (2005) Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, **65** (3-4), 647-657.

82. Lee, S.M., Han, S.O., Cho, D., Park, W.H., et Lee, S.G. (2005) Influence of chopped fibre length on the mechanical and thermal properties of silk fibre-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, **13** (5), 479-488.
83. Mohanty, A.K., Misra, M., et Drzal, L.T. (1<sup>ère</sup> éd.) (2005) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
84. Mukhopadhyay, S., et Figueiro, R. (2009) Physical modification of natural fibers and thermoplastic films for composites — a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **22** (2), 135-162.
85. Bledzki, A.K., Reihmane, S., et Gassan, J. (1996) Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **59** (8), 1329-1336.
86. Drzal, L.T., Rich, M.J., et Lloyd, P.F. (1983) Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. The role of fiber surface treatment. *The Journal of Adhesion*, **16** (1), 1-30.
87. Drzal, L.T., et Madhukar, M. (1993) Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties. *Journal of Materials Science*, **28** (3), 569-610.
88. Strong, A.B. (2<sup>ème</sup> éd.) (2008) *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Mich.
89. Mohanty, A.K., Misra, M., et Drzal, L.T. (2001) Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces*, **8** (5), 313-343.
90. Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Militz, H., et Mai, C. (2010) Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41** (7), 806-819.
91. Latif, R., Wakeel, S., Zaman Khan, N., Noor Siddiquee, A., Lal Verma, S., et Akhtar Khan, Z. (2019) Surface treatments of plant fibers and their effects on mechanical properties of fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **38** (1), 15-30.
92. Mwaikambo, L.Y., et Ansell, M.P. (2002) Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, **84** (12), 2222-2234.
93. Orue, A., Jauregi, A., Peña-Rodriguez, C., Labidi, J., Eceiza, A., et Arbelaiz, A. (2015) The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Composites Part B: Engineering*, **73**, 132-138.

94. Orue, A., Jauregi, A., Unsuain, U., Labidi, J., Eceiza, A., et Arbelaiz, A. (2016) The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **84**, 186-195.
95. Orue, A., Eceiza, A., Peña-Rodriguez, C., et Arbelaiz, A. (2016) Water uptake behavior and young modulus prediction of composites based on treated sisal fibers and poly(lactic acid). *Materials*, **9** (5), 400.
96. Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., et Misra, M. (2008) Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, **68** (2), 424-432.
97. Seki, Y. (2009) Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites. *Materials Science and Engineering: A*, **508** (1-2), 247-252.
98. Zhang, S.M., Liu, J., Zhou, W., Cheng, L., et Guo, X.D. (2005) Interfacial fabrication and property of hydroxyapatite/polylactide resorbable bone fixation composites. *Current Applied Physics*, **5** (5), 516-518.
99. Arbelaiz, A., Trifol, J., Peña-Rodriguez, C., Labidi, J., et Eceiza, A. (2016) Modification of poly(lactic acid) matrix by chemically modified flax fiber bundles and poly(ethylene glycol) plasticizer, in *Polyethylene-Based Biocomposites and Bionanocomposites*, Wiley, p. 429-445.
100. Salon, M.B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S., et Belgacem, M.N. (2007) Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **45** (6), 473-483.
101. Arkles, B., Steinmetz, J.R., Zazyczny, J., et Mehta, P. (1992) Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **6** (1), 193-206.
102. Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Joseph, S., Jacob, M., et Thomas, S. (2000) Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, **7**, 295-329.
103. Rachini, A., Le Troedec, M., Peyratout, C., et Smith, A. (2012) Chemical modification of hemp fibers by silane coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, **123** (1), 601-610.

104. Manikandan Nair, K.C., Thomas, S., et Groeninckx, G. (2001) Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. *Composites Science and Technology*, **61** (16), 2519-2529.
105. Mishra, S., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Misra, M., Parija, S., Nayak, S.K., et Tripathy, S.S. (2003) Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. *Composites Science and Technology*, **63** (10), 1377-1385.
106. Pothan, L.A., Thomas, S., et Groeninckx, G. (2006) The role of fibre/matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre/polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37** (9), 1260-1269.
107. Kabir, M.M. (2012) Effects of chemical treatments on hemp fibre reinforced polyester composites, *Thèse de doctorat*, University of Southern Queensland, p. 1-215.
108. Zou, H., Wang, L., Gan, H., et Yi, C. (2012) Effect of fiber surface treatments on the properties of short sisal fiber/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Composites*, **33** (10), 1659-1666.
109. Annie Paul, S., Boudenne, A., Ibos, L., Candau, Y., Joseph, K., et Thomas, S. (2008) Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39** (9), 1582-1588.
110. Lu, X., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Shi, G., et Yang, G.C. (2002) All-plant fiber composites. I: Unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood. *Polymer Composites*, **23** (4), 624-633.
111. Lu, X., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Yue, D.L., et Yang, G.C. (2004) Environmental degradability of self-reinforced composites made from sisal. *Composites Science and Technology*, **64** (9), 1301-1310.
112. Paul, S.A., Joseph, K., Mathew, G.D.G., Pothan, L.A., et Thomas, S. (2010) Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41** (10), 1380-1387.
113. Nair, K.C.M., Diwan, S.M., et Thomas, S. (1996) Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **60** (9), 1483-1497.

114. Joseph, P.V., Joseph, K., et Thomas, S. (2002) Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties. *Composite Interfaces*, **9** (2), 171-205.
115. Paul, S.A., Sinturel, C., Joseph, K., Mathew, G.D.G., Pothan, L.A., et Thomas, S. (2010) Dynamic mechanical analysis of novel composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber. *Polymer Engineering & Science*, **50** (2), 384-395.
116. Dairi, B., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Migneault, S., et Koubaa, A. (2017) Morphological, mechanical, and physical properties of composites made with wood flour-reinforced polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer Composites*, **38** (8), 1749-1755.
117. Cisneros-López, E.O., Pérez-Fonseca, A.A., Fuentes-Talavera, F.J., Anzaldo, J., González-Núñez, R., Rodrigue, D., et Robledo-Ortíz, J.R. (2016) Rotomolded polyethylene-agave fiber composites: effect of fiber surface treatment on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, **56** (8), 856-865.
118. Alonso-Montemayor, F.J., Navarro-Rodríguez, D., Delgado-Aguilar, M., Neira-Velázquez, M.G., Aguilar, C.N., Castañeda-Facio, A.O., Reyes-Acosta, Y.K., et Narro-Céspedes, R.I. (2022) Plasma-treated lignocellulosic fibers for polymer reinforcement. A review. *Cellulose*, **29** (2), 659-683.
119. Macedo, M.J.P., Silva, G.S., Feitor, M.C., Costa, T.H.C., Ito, E.N., et Melo, J.D.D. (2020) Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, **9** (2), 2467-2476.
120. Seki, Y., Sarikanat, M., Sever, K., Erden, S., et Ali Gulec, H. (2010) Effect of the low and radio frequency oxygen plasma treatment of jute fiber on mechanical properties of jute fiber/polyester composite. *Fibers and Polymers*, **11** (8), 1159-1164.
121. Bozaci, E., Sever, K., Demir, A., Seki, Y., Sarikanat, M., et Ozdogan, E. (2009) Effect of the atmospheric plasma treatment parameters on surface and mechanical properties of jute fabric. *Fibers and Polymers*, **10** (6), 781-786.
122. Gassan, J., et Gutowski, V.S. (2000) Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. *Composites Science and Technology*, **60** (2000), 2857-2863.
123. Rahman, M.M., et Khan, M.A. (2007) Surface treatment of coir (*cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties. *Composites Science and Technology*, **67** (11-12), 2369-2376.

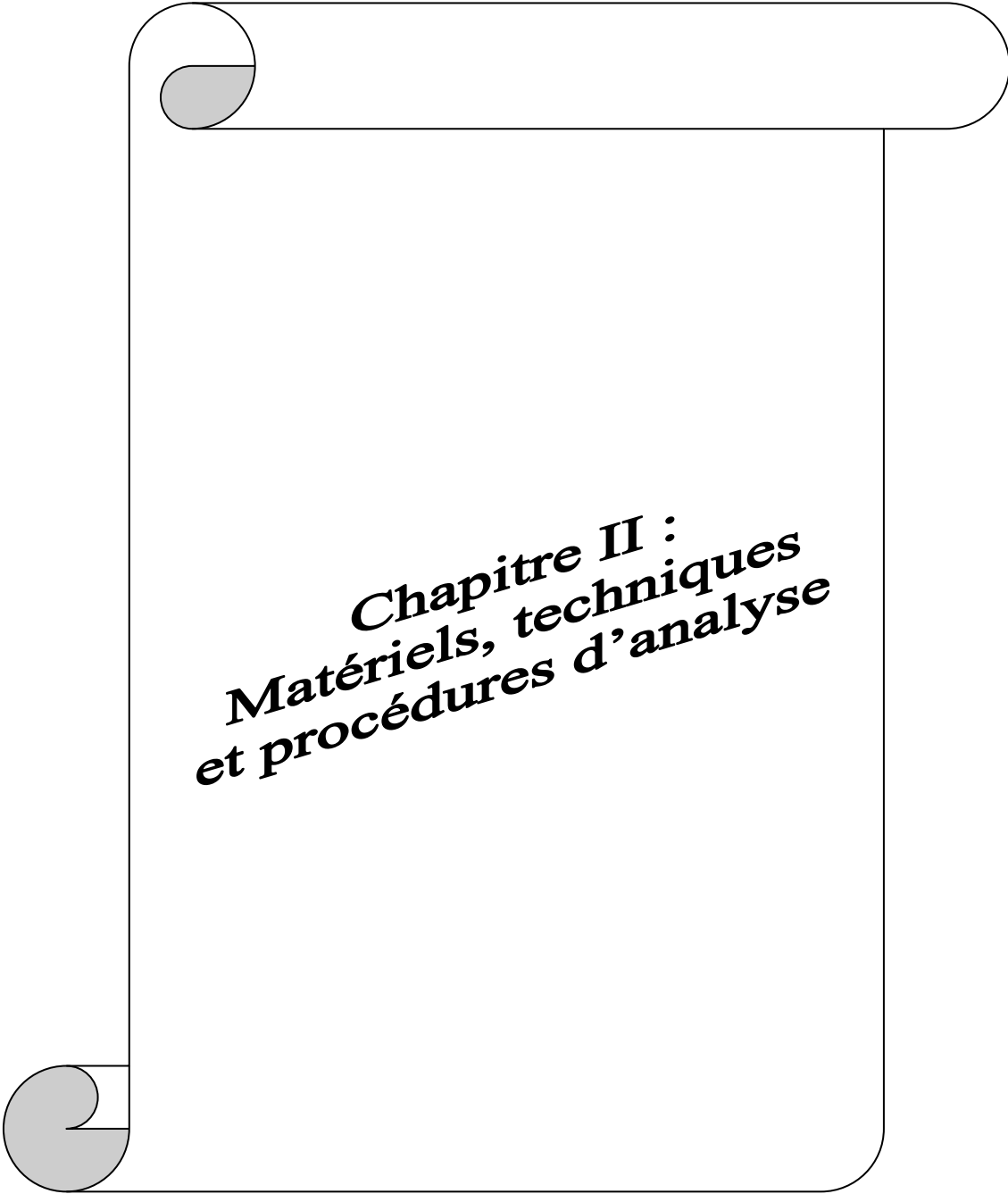
124. Benedetto, R.M.D., Gelfuso, M.V., et Thomazini, D. (2015) Influence of UV radiation on the physical-chemical and mechanical properties of banana fiber. *Materials Research*, **18** (suppl 2), 265-272.
125. Oudrhiri Hassani, F., Merbahi, N., Oushabi, A., Elfadili, M.H., Kammouni, A., et Oueldna, N. (2020) Effects of corona discharge treatment on surface and mechanical properties of aloe vera fibers. *Materials Today: Proceedings*, **24**, 46-51.
126. Niang, B., Ndiaye, D., Khol, M., Babacar, L., Diallo, A., et Badji, A. (2017) Gamma-radiation-induced HDPE/wood composite: studies of morphological, mechanical and thermal properties of the composites. *Chemical Science International Journal*, **20** (4), 1-12.
127. Han, Y.H., Han, S.O., Cho, D., et Kim, H.-I. (2007) Kenaf/polypropylene biocomposites: effects of electron beam irradiation and alkali treatment on kenaf natural fibers. *Composite Interfaces*, **14** (5-6), 559-578.
128. EL-Zayat, M.M., M. Mohamed, R., et Raslan, H.A. (2020) Evaluation of surface treatment and gamma irradiation on the performance of palm fiber/natural rubber biocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **57** (5), 344-354.
129. Rahman, H., Alimuzzaman, S., Sayeed, M.M.A., et Khan, R.A. (2019) Effect of gamma radiation on mechanical properties of pineapple leaf fiber (PALF)-reinforced low-density polyethylene (LDPE) composites. *International Journal of Plastics Technology*, **23** (2), 229-238.
130. Rahman, H., Yeasmin, F., Khan, S.A., Hasan, M.Z., Roy, M., Uddin, M.B., et Khan, R.A. (2021) Fabrication and analysis of physico-mechanical characteristics of NaOH treated PALF reinforced LDPE composites: effect of gamma irradiation. *Journal of Materials Research and Technology*, **11**, 914-928.
131. EL-Zayat, M.M., Abdel-Hakim, A., et Mohamed, M.A. (2019) Effect of gamma radiation on the physico mechanical properties of recycled HDPE/modified sugarcane bagasse composite. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **56** (2), 127-135.
132. Reyes, J., Albano, C., Davidson, E., Poleo, R., González, J., Ichazo, M., et Chipara, M. (2001) Effects of gamma irradiation on polypropylene, polypropylene + high density polyethylene and polypropylene + high density polyethylene + wood flour. *Materials Research Innovations*, **4** (5-6), 294-300.
133. Pereira, A.C.S., Nogueira, B.R., Chinellato, A.C., Abreu, A.V., Teran, A.S., et Moura, E.A.B. (2011) Comparative study on the mechanical behavior of electron-beam and

gamma irradiated bagasse fiber/HDPE composite, *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Belo Horizonte, MG, Brazil, p. 1-8.

134. Rimdusit, S., Wongsongyot, S., Jittarom, S., Suwanmala, P., et Tiptipakorn, S. (2011) Effects of gamma irradiation with and without compatibilizer on the mechanical properties of polypropylene/wood flour composites. *Journal of Polymer Research*, **18** (4), 801-809.



**Partie pratique**



**Chapitre II :  
Matériels, techniques  
et procédures d'analyse**

## II-1- Introduction

Ce chapitre a été élaboré dans le but de présenter les matériaux ainsi que les méthodes employées pour fabriquer les composites PEHD/marc de café. En outre, diverses expériences ont été menées pour démontrer les effets du taux de charge et du traitement par l'irradiation gamma sur la performance des composites.

## II-2- Matériaux utilisés

Dans cette étude, la poudre de polyéthylène haute densité (PEHD) de grade 6030, d'un indice de fluidité à chaud (à une température de 190 °C et un poids de 2,16 kg) de 2,49 g/10 min et d'une densité de 0,9638 g/cm<sup>3</sup> a été utilisée comme matrice. Ce matériau a été produit par le complexe CP2K à Skikda, en Algérie. Les propriétés mécaniques exceptionnelles de ce type de polymère lui permettent d'être utilisé dans une vaste gamme d'applications, telles que l'injection de palettes, de bidons, de caisses et de divers bouchons. Les caractéristiques principales de ce PEHD sont représentées dans le *Tableau II-1*. Le PEHD de grade 6030 existe sous deux natures différentes : poudre et granulés. La *Figure II-1* illustre la poudre du PEHD utilisée.

*Tableau II-1. Les principales caractéristiques du PEHD grade 6030 (La source : fiche technique).*

Propriétés	Méthode ASTM	Unité	Valeur
Indice de fluidité (2,16 Kg / 190 °C)	D 1238	g/10 min	2,0 – 3,0
Densité (23 °C)	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	Minimum 0,9600
Dureté	D 2240	Shore D	76
Résistance à la traction à la rupture (50 mm/min)	D 638 Type IV	MPa	29
Allongement à la rupture (50 mm/min)	D 638 Type IV	%	>500
Module de flexion	D 790	MPa	1300



*Figure II-1. PEHD grade 6030 en forme de poudre.*

Le marc de café a été collecté dans un café local de Skikda, en Algérie, et utilisé comme charge naturelle dans la préparation des composites à matrice PEHD. Le marc de café a d'abord été lavé à l'eau chaude pour éliminer la pulpe, puis séché à l'air pendant une semaine, suivi d'une phase de séchage supplémentaire dans un four réglé à 60 °C pendant une durée de 24 h. Le marc de café séché a ensuite été broyé en poudre très fine avec un mortier et un pilon en porcelaine, puis tamisé pour obtenir une poudre ressemblant à de la farine avec des particules de taille inférieure à 125 µm. Enfin, la poudre a été placée dans un sac en polyéthylène pour une utilisation ultérieure.

### **II-3- Le traitement par irradiation gamma**

#### **II-3-1- Source de rayonnement (irradiateur pilote)**

Dans cette étude, nous avons utilisé une source de rayonnement gamma  $^{60}\text{Co}$  pour traiter les particules de marc de café. L'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) est constitué de trois sources cylindriques de  $^{60}\text{Co}$  de type COP<sub>4</sub>, qui ont été conçues par ORIS (France). Les objets sont disposés verticalement dans un support en acier inoxydable. Lorsque des sources d'une hauteur de 384 mm et d'une largeur de 26,6 mm sont empilées de cette manière, elles atteignent une hauteur totale de 1152 mm. Pour des raisons pratiques, une cale de 85 mm a été placée sous la partie inférieure de la source. La partie inférieure de cette source est positionnée à 350 mm au-dessus de la plaque en position d'irradiation. La source a été installée le 08/10/2002 et l'activité initiale mesurée à ce moment-là était de  $13,32 \cdot 10^{14}$  Bq, ce qui équivaut à 35990 Ci. Au mois de septembre 2016, l'activité de la source était de 5500 Ci. La *Figure II-2* montre un schéma de l'irradiateur pilote du CRNA.

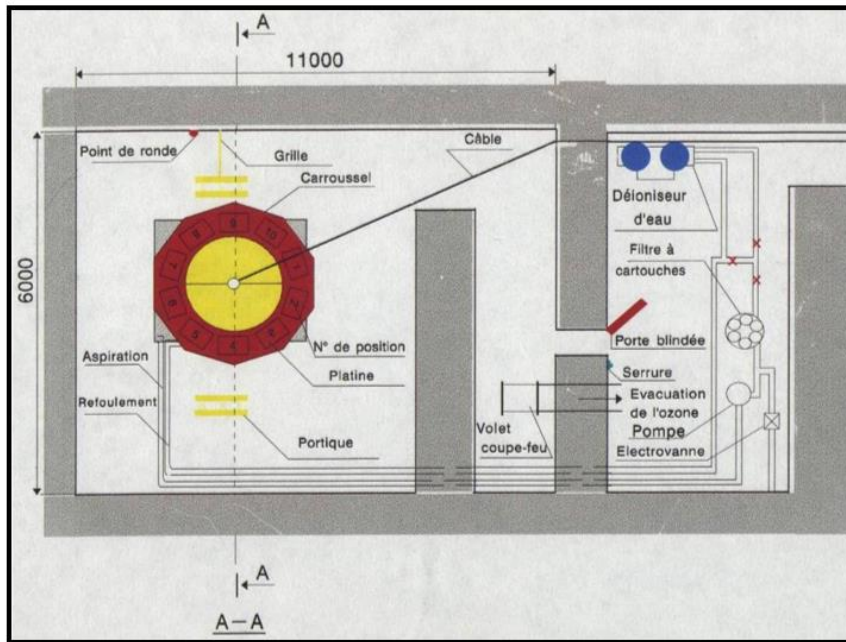


Figure II-2. Le schéma de l'irradiateur pilote du CRNA.

### II-3-2- Irradiation gamma du marc de café

Les particules de marc de café ont été exposées à une source de rayons gamma de  $^{60}\text{Co}$  (type COP<sub>4</sub>, ORIS, France) à un débit de dose de 10,18 Gy/min pour des doses de 10 et 20 kGy. Le processus s'est déroulé à température ambiante dans l'atmosphère (air) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), en Algérie, comme montrée la *Figure II-3*. Des particules de marc de café non irradiées (0 kGy) ont également été utilisées à des fins de comparaison. Le *Tableau II-2* indique les conditions de traitement du marc de café par irradiation gamma.



Figure II-3. Le protocole expérimental utilisé pour exposer le marc de café au rayonnement gamma.

Tableau II-2. Les conditions du traitement par irradiation gamma.

Désignation	Composition	Débit de dose (Gy/min)	Doses (kGy)	Temps (h)
FNT	Farine du marc de café non traitée	/	0	/
FT/10 kGy	Farine du marc de café traitée par 10 kGy	10,18	10	16
FT/20 kGy	Farine du marc de café traitée par 20 kGy		20	33

#### II-4- Préparation des composites

Le PEHD vierge et ses composites avec de la poudre de marc de café irradiée ou non irradiée ont été mélangés avec un mélangeur à deux cylindres (IQAP LAP, RLS-110) à une vitesse de rotation de 32 tr/min à une température de 170 °C et une durée de mélange de 12 min pour assurer un bon malaxage. La *Figure II-4* représente les étapes de travail effectuées avec un mélangeur à deux cylindres, tandis que la composition massique de chaque formulation est indiquée dans le *Tableau II-3*. En générale, l'objectif de l'utilisation de mélangeur à deux cylindres est de malaxer les matériaux entre deux cylindres chauffants pour les mélanger et les lisser, ou pour produire des matériaux de plus faible épaisseur (feuilles, plaques, films).

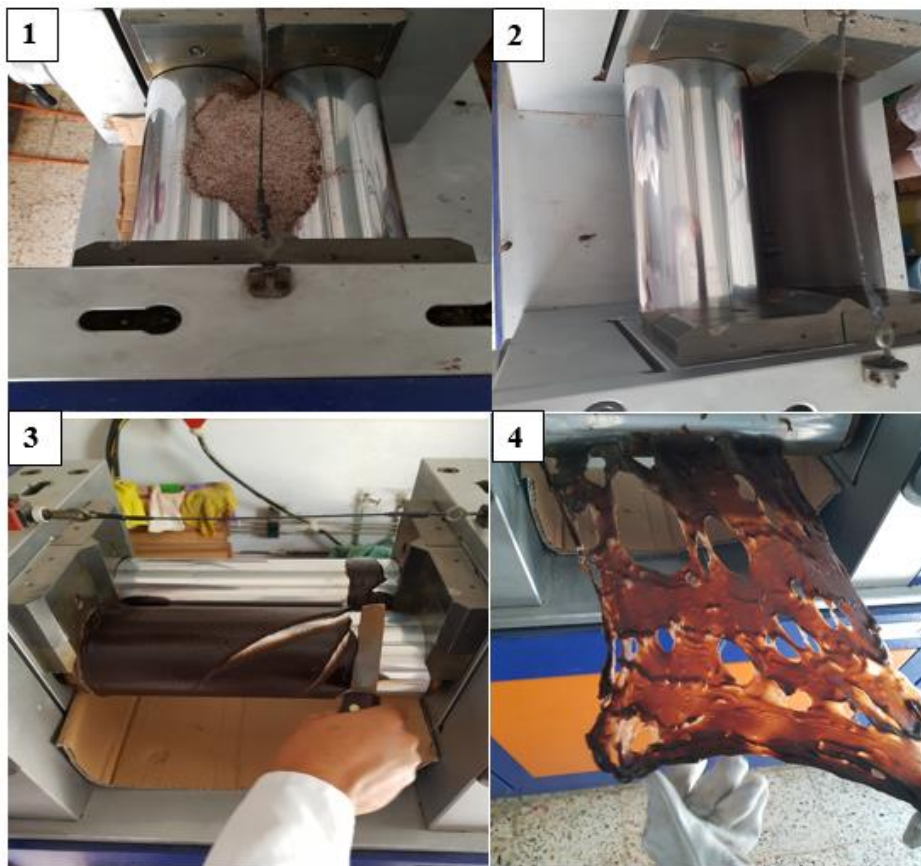


Figure II-4. Les étapes de travail effectuées avec un mélangeur à deux cylindres.

Tableau II-3. La composition massique des différentes formulations de composites PEHD/marc de café.

Désignation	Composition
F0	100 % en poids du PEHD vierge
F10	90 % en poids du PEHD + 10 % en poids de la poudre de marc de café non irradiée (non traitée)
F20	80 % en poids du PEHD + 20 % en poids de la poudre de marc de café non irradiée (non traitée)
F30	70 % en poids du PEHD + 30 % en poids de la poudre de marc de café non irradiée (non traitée)
F40	60 % en poids du PEHD + 40 % en poids de la poudre de marc de café non irradiée (non traitée)
F50	50 % en poids du PEHD + 50 % en poids de la poudre de marc de café non irradiée (non traitée)
F20/10 kGy	80 % en poids du PEHD + 20 % en poids de la poudre de marc de café irradiée par 10 kGy
F20/20 kGy	80 % en poids du PEHD + 20 % en poids de la poudre de marc de café irradiée par 20 kGy

Avant le mélangeage à l'état fondu, les particules de marc de café irradiées et non irradiées ont été séchées dans un four à 60 °C pendant 24 heures pour éliminer toute l'humidité absorbée. Ensuite, elles ont été mélangées manuellement avec le PEHD à un rapport de 20/80 % en poids de fibre par rapport au polymère avant d'être transférées dans la calandre. Le produit qui sortait du mélangeur était transformé en petits morceaux par une découpeuse de papier, de films, etc., afin de le préparer à la thermocompression, comme montré dans la *Figure II-5*.



*Figure II-5. (1) découpeuse manuelle (2) le produit résultant après avoir découpé les échantillons.*

Après la préparation des composites PEHD/marc de café, la technique de thermocompression est ensuite utilisée pour fabriquer des plaques d'épaisseur appropriée en fonction des exigences de chaque technique analytique. Pour ce faire, on utilise une presse hydraulique à thermocompression (IQAP LAP, PLA-30) (*Figure II-6*) en plaçant les petits morceaux de l'une des formulations (*Figure II-5 (2)*) dans le moule entre deux feuilles de polystyrène isolantes, elles-mêmes prises en sandwich entre deux plaques de métal. Le processus a été réalisé en appliquant une pression de  $100 \text{ kg/cm}^2$  et une température de  $177 \text{ }^\circ\text{C}$  ; la durée de préchauffage a été de 10 minutes, suivie d'une minute de dégazage et de 7 minutes de compression. Pour les autres formulations, il faut effectuer la même procédure tout en nettoyant les plaques et le moule pour chaque utilisation. Pour préparer une plaque de 1 mm, il faut mettre 22 g dans le moule et pour une plaque de 2 mm, il faut mettre 40 g. Les plaques de différentes formulations obtenues ont été refroidies à température ambiante et ensuite utilisées pour préparer les échantillons d'essai (les éprouvettes).



Figure II-6. La presse hydraulique (moulage par thermocompression).

## II-5- Les tests de caractérisation

### II-5-1- Test de traction

Les tests de traction sont utilisés pour évaluer la résistance et les propriétés mécaniques des matériaux. Cette expérience consiste à appliquer une force de traction progressivement croissante à un échantillon jusqu'à ce qu'il atteigne le seuil de rupture, ce qui permet de mieux comprendre la réaction du matériau à la contrainte. Les essais de traction sont essentiels dans les deux secteurs de l'ingénierie et de l'industrie de la fabrication, car ils influencent considérablement le processus de conception et de sélection des matériaux pour une variété d'applications. Les essais de traction sont couramment effectués sur les métaux, les polymères et les composites afin d'évaluer leur adéquation à diverses applications structurelles. Les résultats de ces essais, qui comprennent le module de traction, l'allongement à la rupture et la résistance ultime à la traction, permettent aux utilisateurs d'évaluer en connaissance de cause le choix des matériaux et la création de structures capables de résister aux charges et aux contraintes attendues. En outre, les essais de traction sont essentiels dans les protocoles de contrôle de la qualité, car ils garantissent que les matériaux respectent les normes et les spécifications exigées pour leur utilisation prévue [1-3].

L'étude des propriétés du PEHD vierge et des composites PEHD/marc de café obtenues par le test de traction a été réalisée à température ambiante avec un appareil d'essai universel (Zwick-

Roell). Le test a été effectué conformément aux directives indiquées dans la norme NA 7710. Les paramètres nécessaires à la réalisation de ce test sont indiqués dans le *Tableau II-4*.

*Tableau II-4. Les paramètres utilisés afin de réaliser le test de traction.*

Les paramètres utilisés pour effectuer le test de traction	
Précharge	0,5 MPa
Vitesse du module de traction	10 mm/min
Vitesse d'essai	50 mm/min
Ecartement entre outillages pour position initiale	84,00 mm
L0	25 mm

Après avoir fabriqué des plaques de composites d'épaisseur de 2 mm à l'aide de la technique de moulage par thermocompression, nous avons découpé ces plaques à l'aide d'une poinçonneuse pneumatique (CEAST) pour obtenir des éprouvettes de type 2 pour chaque formulation (*Figure II-7*), conformément à la norme ASTM D638-72. Trois éprouvettes de traction pour chaque formulation ont été évaluées et la valeur moyenne a été rapportée.



*Figure II-7. La poinçonneuse pneumatique de découpage.*

### II-5-2- La dureté Shore D

La dureté Shore D est un système de mesure largement utilisé pour évaluer la dureté de divers matériaux. Cette méthode de mesure particulière est couramment employée dans des domaines comme l'ingénierie, la fabrication et le contrôle de la qualité pour déterminer la résistance des matériaux à l'indentation. Comprendre l'importance et les utilisations pratiques de la dureté Shore D permet d'acquérir des connaissances essentielles sur la dureté et la performance de divers produits et matériaux [1, 3]. Pour réaliser le test de dureté, des échantillons d'essais de dimensions de 150 mm × 150 mm × 6 mm ont été produits par la méthode de moulage par thermocompression. Après avoir placé les échantillons dans un duromètre (CEAST) sous l'aiguille chargée par la charge appliquée (*Figure II-8*), on appuie doucement sur le bras de levier jusqu'à ce que l'aiguille pénètre, et la valeur de la dureté n'est obtenue qu'après que l'aiguille se stabilise conformément aux directives énoncées dans la norme ASTM D2240. Afin de calculer la valeur moyenne, l'expérience a été réalisée trois fois pour chaque échantillon à des endroits distincts. L'unité de dureté est représentée par Shore D.



*Figure II-8. Duromètre.*

### II-5-3- Résistance au choc IZOD

Le test de résistance au choc IZOD est une technique couramment employée afin d'évaluer la ténacité et la résistance des matériaux aux impacts ou chocs soudains. Cet essai mesure l'énergie

nécessaire pour fracturer un objet lorsqu'il est soumis à la force d'un impact pendulaire normalisé, ce qui donne des indications précieuses sur la capacité du matériau à résister à des forces accidentelles ou inattendues. Il est essentiel de comprendre l'importance et les applications de ce test pour les industries allant de la fabrication automobile à la construction [3, 4]. Pour réaliser le test de résistance au choc IZOD à l'aide d'une machine d'essai de résistance au choc CEAST RESIL (*Figure II-9*), des plaques d'une épaisseur de 3 mm ont été fabriquées à l'aide d'une méthode de moulage par thermocompression, puis ont été coupées à l'aide d'une poinçonneuse conformément à la norme ASTM D256, puis ont été entaillées à 2,5 mm de profondeur avec une entailleuse NOTCHVIS, comme indiqué à la *Figure II-10*. Pour chaque formulation, un total de trois éprouvettes de résistance au choc ont été évaluées et la valeur moyenne est indiquée. Pour calculer la résilience (résistance) au choc IZOD, notée « a » :

$$a = An/e \text{ (J/m)}$$

a : la résilience au choc (J/m)

An : énergie moyenne absorbée (J)

e : épaisseur de l'éprouvette (m)

- Le type de défaillance de chaque échantillon doit être inscrit sous l'une des catégories :

C : rupture complète.

H : rupture incomplète ; une rupture incomplète où la fracture s'étend à moins de 90 % de la distance entre le sommet de l'encoche et le côté opposé, signifié non-rupture.

P : rupture partielle.



Figure II-9. Testeur d'impact IZOD.



Figure II-10. Entailleuse NOTCHVIS.

#### II-5-4- La masse volumique (la densité)

Un test de masse volumique est une méthode cruciale utilisée dans divers domaines scientifiques pour déterminer la masse d'un objet par rapport à son volume. Il est essentiel dans des branches telles que la chimie, la science des matériaux et la physique, en fournissant des informations précieuses sur la densité de différentes substances. Grâce à ce test, les scientifiques peuvent analyser les propriétés et le comportement des matériaux. Ce test consiste à calculer la masse d'un objet et à la diviser par son volume, ce qui donne une valeur numérique appelée

masse volumique ou densité. En connaissant la masse volumique d'une substance, les scientifiques peuvent faire des prévisions sur sa flottabilité et d'autres propriétés physiques. Ces informations sont essentielles pour concevoir des structures efficaces, développer de nouveaux matériaux et même diagnostiquer des conditions médicales basées sur la densité des tissus, contribuant ainsi à des avancées dans des secteurs allant de l'ingénierie à la médecine. Pour effectuer le test de masse volumique (test de densité), il est nécessaire de préparer le kit de densité conformément aux conditions d'essai spécifiées ; la température est de  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . Ensuite, on prend un échantillon d'un poids de 3 à 5 g, on le pèse et on note son poids ( $W(a)$ ). Enfin, l'échantillon est immergé dans le liquide d'immersion (*Figure II-11*). La formule ci-après est utilisée pour calculer la masse volumique de l'échantillon :

$$\rho = \frac{W(a) \times \rho (fl)}{0,99983 \times G} + 0,0012 \text{ g/cm}^3$$

$W(a)$  : la masse de l'échantillon pesée dans l'air, exprimée en grammes (g).

$\rho$  : représente la masse volumique de l'échantillon, mesurée en grammes par centimètre cube ( $\text{g/cm}^3$ ).

$G$  : représente la valeur de poussée hydrostatique absolue, mesurée en unités de grammes (g).

$\rho(fl)$  : représente la masse volumique du liquide d'immersion, mesurée en  $\text{g/cm}^3$ .

$0,0012 \text{ g/cm}^3$  : masse volumique de l'air dans les conditions normales.



*Figure II-11. Densimètre.*

### II-5-5- L'indice de fluidité

L'indice de fluidité est la quantité du polymère extrudé en gramme par 10 minutes à une température de 190 °C et à travers une filière capillaire de 2,09 mm de diamètre poussée par une charge spécifique de 2,16 kg. Pour effectuer le test de l'indice de fluidité et, si l'échantillon est en poudre, selon la norme ASTM D1238, il doit être prétraité avec 0,2 % d'antioxydant primaire, soit 30 grammes de poudre pour 0,06 grammes d'antioxydant. Comme dans notre cas, l'échantillon en granulés n'a pas besoin d'une préparation particulière. Après avoir préchauffé la filière à 190 °C ± 2 °C pendant au moins 15 minutes avant de commencer le test, l'échantillon est ensuite versé dans le cylindre et préchauffé sans poids pendant 2 minutes pour la poudre et 3 minutes pour les granulés, puis avec le poids pendant 3 minutes pour les deux. Finalement, pour déterminer la valeur de l'indice de fluidité (IF) de chaque échantillon, l'équation suivante doit être utilisée en tenant compte des conditions mentionnées ci-dessous. La *Figure II-12* montre un schéma de fluidimètre utilisé.

$$IF = \text{poids} \times \text{coefficient}$$

Tableau II-5. Conditions standards de l'essai (La source : fiche technique).

IF (g/10 min)	Poids de l'échantillon (g)	Temps de coupe (min)	Coefficient de calcul	Charge (g)	Temps de préchauffage (min)
0,15~1,0	2,5~3,0	6,0	1,66	IF 2160 g	6
1,0~3,5	3,5~5,0	3,0	3,33	ou	
3,5~10	4,0~8,0	1,0	10	HLMI 21600	
10~25		0,50	20	g	
> 25		0,25	40		



Figure II-12. Fluidimètre de laboratoire.

#### II-5-6- Mesures de l'angle de contact

Les valeurs de l'angle de contact sont une mesure de l'hydrophilie/hydrophobie des composites. Elles fournissent des données sur les caractéristiques de la surface du polymère, telles que ses propriétés de surface et sa mouillabilité. En quantifiant l'angle de contact entre un liquide (une gouttelette) et une surface solide, ces mesures fournissent des informations précieuses sur la tension superficielle, l'adhésion (entre le liquide et la surface du matériau) et le comportement général des liquides sur différents matériaux. On parle d'hydrophilie quand l'angle de contact est de moins de  $90^\circ$ , ce qui indique que la gouttelette de liquide s'étale et mouille facilement la surface. En revanche, un angle de contact de plus de  $90^\circ$  est synonyme d'hydrophobie, indiquant que la gouttelette de liquide ne s'étale pas et perle sur la surface. Ces mesures sont cruciales dans des branches comme la technologie des revêtements, la science des matériaux et l'ingénierie biomédicale, en aidant les chercheurs à comprendre et à optimiser les propriétés des surfaces pour des applications spécifiques. La surface superhydrophobe (angle de contact de plus de  $150^\circ$ ) repousse l'eau et réduit l'absorption d'eau. De même, si l'angle de contact est de moins de  $10^\circ$ , le composite sera superhydrophile avec une mouillabilité plus élevée et une bonne capacité d'autonettoyage [5, 6].

Dans notre étude, l'angle de contact de la matrice polymère ainsi que les angles de contact des différents matériaux composites ont été mesurés à température ambiante en utilisant du Ramé-Hart Instrument Co. (modèle 21AC), New Jersey, États-Unis (Figure II-13). La technique de la

goutte sessile a été employée pour calculer l'angle de contact de la goutte d'eau sur la surface. Une gouttelette d'eau de 5  $\mu$ l a été appliquée sur les surfaces des échantillons en utilisant une microsiringue. Les mesures de l'angle de contact ont été prises à partir de 10 emplacements aléatoires sur la surface de chaque échantillon afin de calculer l'angle de contact moyen. La mesure a montré un pourcentage d'erreur de  $\pm 0,01$ .

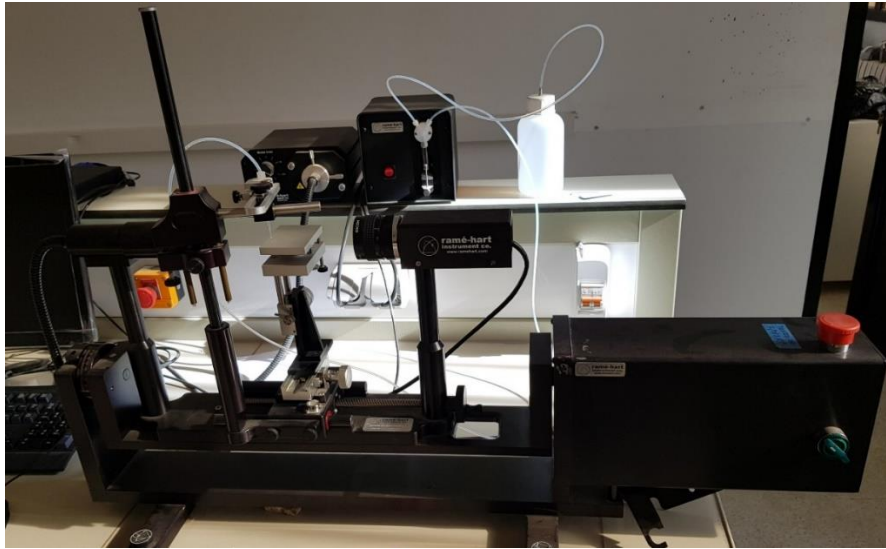


Figure II-13. L'instrument utilisé dans cette étude pour calculer l'angle de contact.

#### II-5-7- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment employée afin d'évaluer les propriétés de surface infimes et les détails complexes d'un large éventail de matériaux et d'organismes à un niveau microscopique. En utilisant un faisceau d'électrons focalisé, cette puissante technique d'imagerie fournit aux scientifiques des images à haute résolution, offrant de précieuses indications sur la morphologie de surfaces. La microscopie électronique à balayage est essentielle afin de développer l'étude dans divers domaines scientifiques [7, 8].

Un analyseur MEB (Quattro S) fonctionnant à 5,00 kV a été utilisé pour étudier la morphologie des surfaces fracturées produites par le test de traction des composites PEHD/marc de café. Le dispositif MEB utilisé dans notre recherche est illustré dans la *Figure II-14*. Ce dispositif peut produire et recueillir toutes les données disponibles de tous les types d'échantillons. L'appareil permet de basculer sans effort entre trois modes de vide différents, ce qui facilite l'examen de plusieurs types d'échantillons tels que les matériaux non conducteurs.



Figure II-14. Dispositif de microscopie électronique à balayage.

Afin de rendre les échantillons conducteurs avant le test, une mince couche d'or a été appliquée sur ceux-ci en utilisant la technique de pulvérisation cathodique. Ce processus permet une meilleure interaction du faisceau d'électrons avec le spécimen, ce qui a pour effet d'améliorer la qualité de l'image et de permettre une analyse plus précise. Cette technique est réalisée à l'aide de Denton Vacuum (Figure II-15), l'un des principaux fabricants d'équipements de revêtement par pulvérisation cathodique. Cet équipement permet un contrôle précis du processus de dépôt, garantissant une couverture uniforme et minimisant tout dommage potentiel à l'échantillon. En outre, sa technologie avancée permet de déposer une large gamme de métaux, dont l'or, le platine et l'aluminium, ce qui offre aux chercheurs une grande souplesse dans leurs expériences [9, 10].

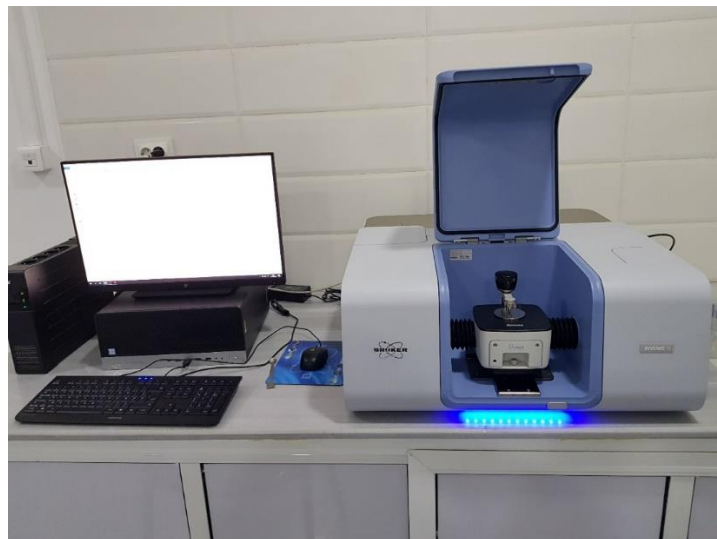


Figure II-15. Appareil du mini pulvérisateur.

### II-5-8- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La technique de spectroscopie infrarouge basée sur la transformée de Fourier est utilisée pour analyser la composition chimique de diverses substances en mesurant la lumière infrarouge qu'elles absorbent. Cette technique puissante permet aux scientifiques d'identifier la présence de différentes liaisons moléculaires, fournissant ainsi des informations précieuses sur la structure et la composition chimique d'un large éventail de matériaux [11, 12].

La spectroscopie IR-TF a été utilisée pour détecter toute modification chimique dans les particules du marc de café sous irradiation gamma. Le spectromètre IRTF-RTA (Bruker), type d'instrument INVENIO-R (329) (*Figure II-16*) a été utilisé pour obtenir des spectres infrarouges des particules de marc de café irradiées et non irradiées. Au total, 30 scans ont été effectués en mode transmission pour l'étude, avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . La gamme de fréquences utilisée pour le test était de  $6000\text{ à }80\text{ cm}^{-1}$ .



*Figure II-16. Appareil du spectromètre infrarouge IRTF-RTA.*

### II-5-9- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode analytique largement utilisée qui permet de mieux comprendre la stabilité thermique de divers matériaux. En soumettant un échantillon à des variations de température contrôlées, l'ATG mesure les changements du poids en fonction de la température, fournissant ainsi des données précieuses sur la décomposition, l'évaporation et d'autres processus thermiques. Cependant, l'analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) est souvent utilisée en conjonction avec l'ATG pour améliorer encore la caractérisation des matériaux. L'analyse DTG mesure la vitesse de changement du poids en

fonction de la température, ce qui facilite l'identification des différents événements thermiques qui se produisent dans un échantillon. Cette approche combinée permet de mieux comprendre le comportement et les propriétés thermique des matériaux [13-16].

Les échantillons, d'un poids compris entre 7 et 10 mg, ont été évalués par analyse thermogravimétrique (ATG) dans un environnement d'azote où le débit était de 100 ml/min. L'analyseur thermogravimétrique (SDT Q600, TA Instruments) a été utilisé pour effectuer l'analyse (*Figure II-17*). La vitesse de chauffage a été réglée à 10 °C/min, commençant à 25 °C et atteignant une température finale de 700 °C.



*Figure II-17. Dispositif d'analyse thermogravimétrique.*

### **II-5-10- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'étude des caractéristiques thermiques des échantillons est une application courante de la méthode analytique puissante connue sous le nom de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Des informations essentielles concernant les transitions de phase, les réactions chimiques et la pureté sont obtenues en quantifiant le transfert de chaleur dans un échantillon lorsqu'il est chauffé ou refroidi. L'étude des paramètres thermiques et thermodynamiques comme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la capacité calorifique ( $C_p$ ), la température de cristallisation ( $T_c$ ), le changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) à l'aide de la DSC fournit des informations utiles qui peuvent être employées pour développer de nouveaux produits et renforcer ceux qui existent déjà. Cela démontre l'importance de la DSC dans la compréhension du comportement thermique et des propriétés des matériaux, ce qui en fait un outil indispensable pour les chercheurs dans divers domaines tels que les produits pharmaceutiques, les polymères et la science des matériaux [13, 17].

Les échantillons, d'un poids compris entre 10 et 18 mg, ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans un environnement d'azote où le débit était de 40 ml/min. L'analyseur thermique simultané ATG/DSC 3<sup>+</sup> (METTLER TOLEDO) a été utilisé pour effectuer l'analyse (*Figure II-18*). La vitesse de chauffage a été réglée à 10 °C/min, l'échantillon est chauffé à partir d'une température de 20 °C jusqu'à une température de 200 °C. Les différents paramètres ont été calculés en utilisant cette analyse ( $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $X_C$ ) ; la méthode ou la relation utilisée pour calculer ces paramètres est indiquée ci-dessous :

- Température de fusion ( $T_f$ ) : il s'agit d'un pic endothermique (pic ascendant). La température à laquelle se produit le sommet de fusion est appelée température de fusion.

- Enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) : par l'intégration de la surface située sous le pic de fusion. Cette surface représente la chaleur absorbée par l'échantillon pendant la fusion.

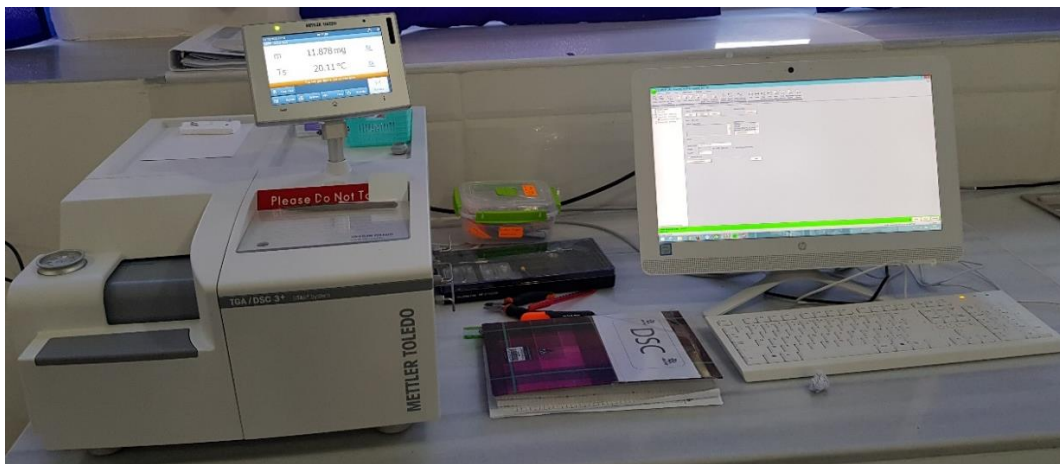
- L'équation suivante est utilisée pour calculer le degré de cristallinité ( $X_C$ ) [18, 19] :

$$X_C (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times \Phi_m} \times 100$$

$\Delta H_f^0$  : enthalpie de fusion du polyéthylène haute densité cristallin à 100 % (293 J/g) ;

$\Delta H_f$  : enthalpie de fusion du composite ;

$\Phi_m$  : la fraction massique de la matrice PEHD dans le composite.



*Figure II-18. Appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).*

### **II-5-11- Test de la température de ramollissement Vicat**

Le test de la température de ramollissement Vicat est utilisé pour mesurer la résistance à la chaleur d'un matériau. Il consiste à chauffer un échantillon du matériau à une vitesse constante

et à déterminer la température à laquelle il se ramollit et se déforme sous une charge spécifiée. Ce test est particulièrement utile pour déterminer si les matériaux conviennent pour des applications où ils seront exposés à des températures élevées, comme dans la fabrication de plastiques résistants à la chaleur ou dans la construction de matériaux résistants au feu [20-22]. La température de ramollissement Vicat est la température à laquelle une aiguille plate d'une section de 1 mm<sup>2</sup> pénètre de 1 mm dans une éprouvette d'une épaisseur supérieure à 3 mm. Cette pénétration est obtenue en appliquant une charge de 50 N et en chauffant l'échantillon à une vitesse de 120 °C par heure. La mesure est effectuée selon la méthode B120 et est conforme à la norme ISO 306.

## Références

1. Younis, S., Oleiwi, J., et Mohammed, R. (2018) Some mechanical properties of polymer matrix composites reinforced by nano silica particles and glass fibers. *Engineering and Technology Journal*, **36** (12A), 1283-1289.
2. Saba, N., Jawaid, M., et Sultan, M.T.H. (2019) An overview of mechanical and physical testing of composite materials, in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Elsevier, p. 1-12.
3. Murugan, S.S. (2020) Mechanical properties of materials: definition, testing and application. *International Journal of Modern Studies in Mechanical Engineering*, **6** (2), 28-38.
4. Perkins, W.G. (1999) Polymer toughness and impact resistance. *Polymer Engineering & Science*, **39** (12), 2445-2460.
5. Yorseng, K., Mavinkere Rangappa, S., Parameswaranpillai, J., et Siengchin, S. (2020) Influence of accelerated weathering on the mechanical, fracture morphology, thermal stability, contact angle, and water absorption properties of natural fiber fabric-based epoxy hybrid composites. *Polymers*, **12** (10), 2254.
6. Abbas, Y. (2018) Surface wettability investigation of the CVT components, *Thèse de doctorat*, University of twente, p. 1-44.
7. Zhou, W., Apkarian, R.P., Wang, Z.L., et Joy, D. (2006) Fundamentals of scanning electron microscopy, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, p. 1-40.
8. Mohammed, A., et Abdullah, A. (2018) Scanning electron microscopy (SEM): a review, *International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, Băile Govora, Romania, p. 77-85.
9. Xia, C., Ren, H., Shi, S.Q., Zhang, H., Cheng, J., Cai, L., Chen, K., et Tan, H.-S. (2016) Natural fiber composites with EMI shielding function fabricated using VARTM and Cu film magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, **362**, 335-340.
10. Wang, B., Ji, Z., Zimone, F.T., Janowski, G.M., et Rigsbee, J.M. (1997) A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles. *Surface and Coatings Technology*, **91** (1-2), 64-68.
11. Dutta, A. (2017) Fourier transform infrared spectroscopy, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, p. 73-93.

12. Lanekoff, I., Geydebekht, O., Pinchuk, G.E., Konopka, A.E., et Laskin, J. (2013) Spatially resolved analysis of glycolipids and metabolites in living synechococcus sp. PCC 7002 using nanospray desorption electrospray ionization. *The Analyst*, **138** (7), 1971.
13. Menczel, J.D., et Prime, R.B. (1<sup>ère</sup> éd.) (2009) *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, John Wiley, Hoboken, N.J.
14. Gabbott, P. (1<sup>ère</sup> éd.) (2008) *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Pub, Oxford, Ames, Iowa.
15. Ng, H.M., Saidi, N.M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S., et Bashir, S. (2018) Thermogravimetric analysis of polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, p. 1-29.
16. Guo, Y., Zhang, H., et Liu, Y. (2018) Desorption characteristics and kinetic parameters determination of molecular sieve by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis technique. *Adsorption Science & Technology*, **36** (7-8), 1389-1404.
17. Chiu, M., et Prenner, E. (2011) Differential scanning calorimetry: an invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. *Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences*, **3** (1), 39.
18. Sutar, H., Sahoo, P.C., Sahu, P.S., Sahoo, S., Murmu, R., Swain, S., et Mishra, S.C. (2018) Mechanical, thermal and crystallization properties of polypropylene (PP) reinforced composites with high density polyethylene (HDPE) as matrix. *Materials Sciences and Applications*, **09** (05), 502-515.
19. Scapini, P., Figueroa, C.A., Amorim, C.L., Machado, G., Mauler, R.S., Crespo, J.S., et Oliveira, R.V. (2010) Thermal and morphological properties of high-density polyethylene/ethylene–vinyl acetate copolymer composites with polyhedral oligomeric silsesquioxane nanostructure. *Polymer International*, **59** (2), 175-180.
20. Gul, R., Islam, A., Yasin, T., et Mir, S. (2011) Flame-retardant synergism of sepiolite and magnesium hydroxide in a linear low-density polyethylene composite. *Journal of Applied Polymer Science*, **121** (5), 2772-2777.
21. Camilleri, J. (2010) Evaluation of the physical properties of an endodontic portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material. *International Endodontic Journal*, **43** (3), 231-240.
22. Yu, T., Jiang, N., et Li, Y. (2014) Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **64**, 139-146.

**Chapitre III :**  
**Etude de l'impact du taux de marc de café**  
**sur les caractéristiques mécaniques, physiques,**  
**rhéologiques et thermiques des composites**  
**PEHD/marc de café**

### **III-1- Introduction**

Dans ce troisième chapitre, nous étudierons comment différents pourcentages en poids de marc de café influencent les caractéristiques mécaniques, physiques, rhéologiques et thermiques des composites PEHD/marc de café. L'intérêt de cette étude réside dans la valorisation de marc de café par son contribution au développement de nouveaux matériaux composites plus performants et plus respectueux de l'environnement au lieu de brûler ces déchets et de les jeter. Grâce à une expérimentation et une analyse méticuleuses, nous évaluons l'impact de différents taux de charges de marc de café allant de pourcentages en poids faibles à élevés.

Les domaines d'intérêt principaux sont :

- **Analyse des propriétés mécaniques (traction, résistance au choc IZOD et dureté Shore D)**

Comprendre comment le marc de café affecte la résistance à la traction, la rigidité, la résistance au choc et la résistance à l'indentation du composite.

- **Comportement physique (densité)**

Déterminer comment l'ajout de particules de marc de café affecte la densité du composite.

- **Comportement rhéologique (l'indice de fluidité)**

Étudier l'impact de l'ajout de particules de marc de café sur l'indice de fluidité du composite, qui est une mesure de la facilité d'écoulement du composite fondu.

- **Comportement thermique (ATG/DTG)**

Étudier la stabilité thermique du composite avec l'introduction de marc de café.

En raison de l'incompatibilité entre les fibres naturelles et les polymères thermoplastiques, il est nécessaire d'améliorer les propriétés des composites PEHD/marc de café en utilisant des techniques de traitement chimique ou physique ou par l'ajout des agents de couplage.

### **III-2- Etude du comportement mécanique**

#### **III-2-1- Analyse par le test de traction**

- **Module d'élasticité**

La *Figure III-1* montre l'évolution du module d'élasticité des composites en polyéthylène haute

densité (PEHD) qui ont été renforcés avec différents pourcentages en poids de marc de café. Le module d'élasticité détermine la rigidité d'un matériau, indiquant comment il se déforme sous l'effet d'une contrainte. Elle montre clairement une tendance à la diminution de la rigidité lorsque le pourcentage en poids de marc de café dans le composite augmente.

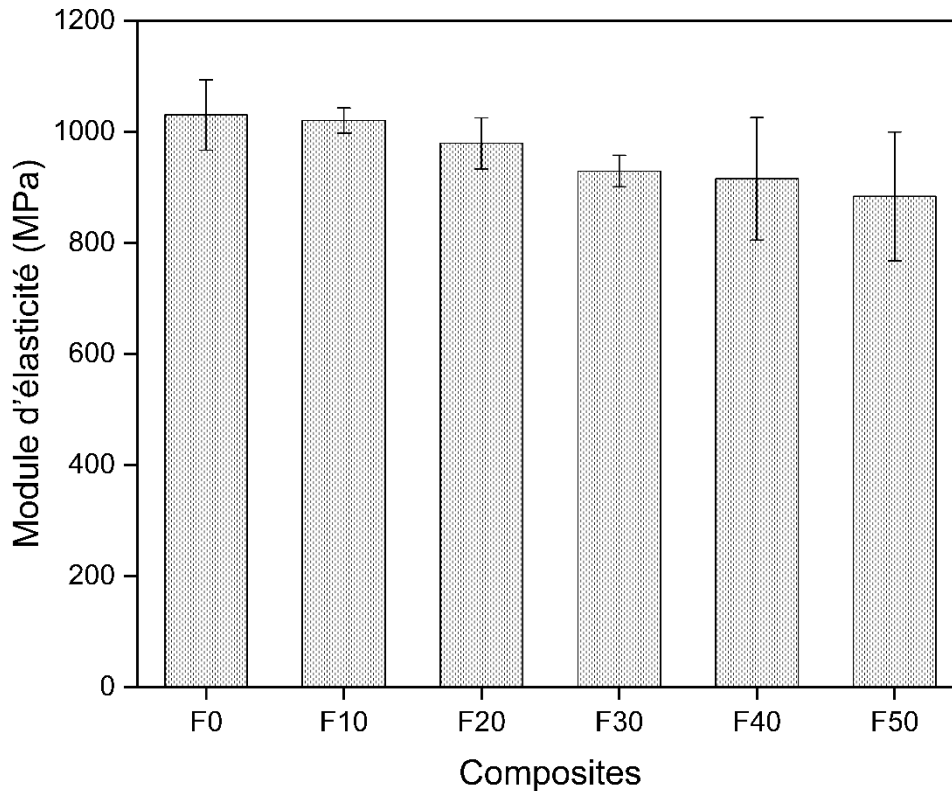


Figure III-1. Variations du module d'élasticité des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

D'après la Figure III-1, le module d'élasticité du PEHD vierge (F0) est le plus élevé, à 1030 MPa. Cette valeur est utilisée comme référence pour la comparaison avec les valeurs de modules des différents composites. Avec l'ajout de 10 % en poids de marc de café (F10), le module d'élasticité diminue légèrement pour atteindre 1020 MPa. Cela suggère qu'une petite quantité de marc de café ne réduit pas de manière significative la rigidité du composite. On observe une diminution plus importante à 979 MPa avec 20 % en poids de marc de café (F20). La tendance suggère que la rigidité du composite diminue à mesure que la teneur en marc de café augmente. En poursuivant la tendance, le module passe à 929 MPa pour la formulation F30. Cela pourrait indiquer que les particules de marc de café sont moins rigides que la matrice PEHD, ou que l'interface entre le PEHD et le marc de café ne transfère pas les contraintes de manière efficace. À 40 % en poids de marc de café (F40), le module est encore réduit à 915 MPa, ce qui confirme la tendance à la diminution de la rigidité lorsque la teneur en marc

de café augmente. La diminution la plus importante est observée après l'ajout de 50 % en poids de marc de café (F50), avec un module de 883,33 MPa, ce qui est considérablement inférieur à celui du PEHD vierge. Cela suggère qu'à poids égal (50 % en poids de marc de café avec 50 % en poids de PEHD), les particules de marc de café ne contribuent pas autant à la rigidité que le PEHD. Donc la réduction la plus significative de la rigidité semble se produire entre les composites contenant 40 % et 50 % en poids de marc de café, ce qui indique un seuil possible autour duquel l'effet de renforcement des particules de marc de café diminue de manière significative, et la mauvaise dispersion des particules de marc de café au sein de la matrice peut jouer un rôle plus dominant dans la détermination des propriétés du composite. La différence de caractère entre les deux composants est la cause principale de cette dispersion inappropriée [1].

Nous pouvons en déduire que l'ajout des particules de marc de café au PEHD réduit la rigidité du composite. Cela peut être dû à plusieurs facteurs tels que les propriétés inhérentes du marc de café, la qualité de l'interface fibre-matrice (mauvaise interaction interfaciale) ou la faible dispersion des particules de marc de café au sein de la matrice PEHD [2]. Cela indique également que les particules de marc de café ne sont pas être aussi rigides que le PEHD pour supporter les charges, ce qui conduit à un matériau composite plus souple à mesure que la teneur en marc de café augmente.

➤ **La résistance maximale à la traction**

La *Figure III-2* montre la résistance à la traction maximale du polyéthylène haute densité (PEHD) lorsqu'il est renforcé par différents pourcentages en poids de marc de café.

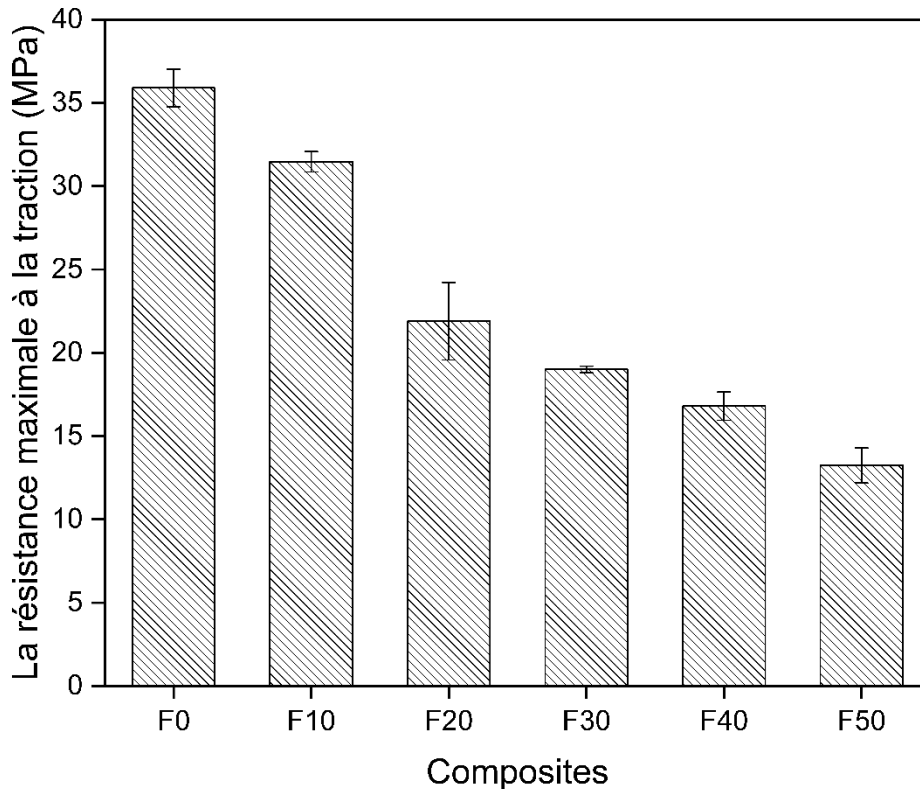


Figure III-2. Variations de la résistance maximale à la traction des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

Le PEHD vierge (F0) présente la résistance à la traction maximale la plus élevée, à savoir 35,9 MPa. Il sert de référence pour comparer la résistance à la traction des matériaux composites. L'ajout de 10 % en poids de marc de café (F10) réduit la résistance à la traction maximale à 31,47 MPa. Cette réduction suggère qu'une petite quantité de marc de café n'améliore pas la résistance du PEHD et peut même la diminuer. L'augmentation de la teneur en marc de café à 20 % en poids (F20) entraîne une diminution plus importante de la résistance maximale à la traction, qui passe à 21,9 MPa. Cela indique qu'à mesure que la teneur en marc de café augmente, le matériau composite devient plus faible sous contrainte. À 30 % en poids de marc de café (F30), la résistance maximale à la traction diminue encore pour atteindre 19 MPa. La tendance à la diminution de la résistance maximale à la traction lorsque la teneur en marc de café augmente se poursuit. Avec 40 % en poids de marc de café (F40), la résistance à la traction maximale n'est que de 16,8 MPa, ce qui est assez faible par rapport au PEHD vierge. Le composite composé à parts égales de PEHD et de marc de café (F50) présente la résistance à la traction maximale la plus faible, à savoir 13,23 MPa.

La tendance générale montre qu'à mesure que la teneur en particules de marc de café augmente, la résistance maximale à la traction du matériau composite diminue de manière significative. Cela pourrait être dû à plusieurs facteurs [1, 3, 4] :

- Mauvaise adhésion interfaciale : le marc de café ne peut pas bien adhérer à la matrice PEHD, causant des points faibles qui réduisent la résistance maximale à la traction.
- Agrégation des particules : une teneur plus élevée en marc de café peut entraîner l'agrégation des particules, ce qui ne permet pas de répartir uniformément les contraintes sur l'ensemble du matériau.

Pour améliorer la résistance maximale à la traction, il peut être nécessaire d'explorer différents traitements de marc de café afin d'améliorer leur adhésion à la matrice PEHD, d'envisager des agents de couplage afin d'obtenir une meilleure dispersion et une meilleure adhésion. Les agents de couplage, par exemple, qui améliorent une propriété peuvent en affecter une autre. Il est donc essentiel de tenir compte des compromis.

➤ **L'allongement à la rupture**

L'allongement à la rupture est un indicateur de la capacité d'un matériau à résister à la déformation sous contrainte. La *Figure III-3* présente les pourcentages d'allongement à la rupture pour les composites en polyéthylène haute densité (PEHD) avec différents pourcentages en poids de marc de café.

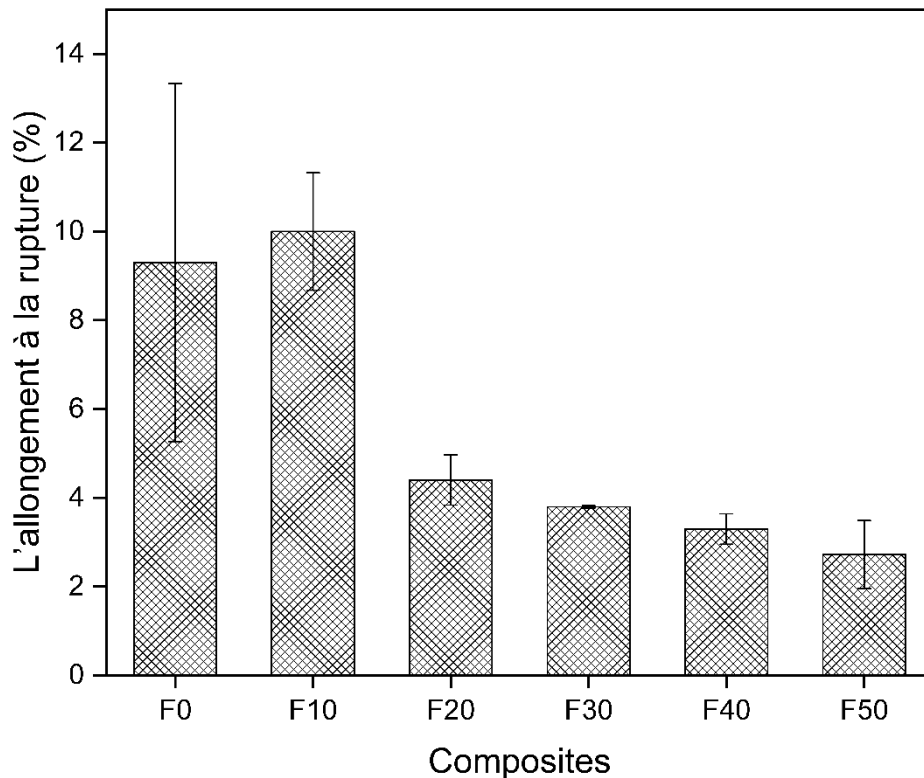


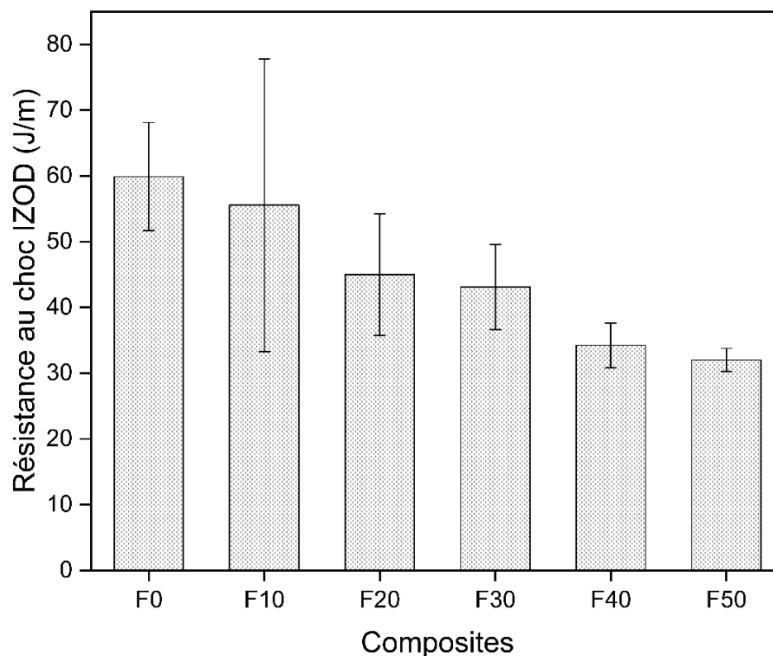
Figure III-3. Variations de l'allongement à la rupture des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

Le PEHD vierge (F0) présente un allongement à la rupture de 9,3 %, servant de référence pour la comparaison avec les composites. L'ajout de 10 % en poids de marc de café (F10) augmente légèrement l'allongement à la rupture, qui passe à 10 %. Cela suggère qu'une petite quantité de particules de marc de café ne compromet pas de manière significative la ductilité du matériau et peut même l'améliorer de manière marginale. À 20 % en poids de marc de café (F20), on remarque une réduction notable de l'allongement à la rupture, qui passe à 4,4 %. Cela indique qu'une teneur plus élevée en marc de café commence à réduire la ductilité du matériau. La tendance à la réduction de l'allongement à la rupture se poursuit avec une nouvelle réduction à 3,80 % pour la formulation F30. À ce niveau élevé de teneur en marc de café (F40), l'allongement à la rupture du composite diminue à 3,30 %, ce qui est plus proche de ce que l'on attend d'une teneur élevée en charge. À des charges aussi élevées, les particules de marc de café peuvent ne pas se disperser aussi uniformément, ce qui entraîne des agglomérations qui agissent comme des points de concentration des contraintes, réduisant ainsi la ductilité. La moitié du composite étant constituée de marc de café (F50), l'allongement à la rupture diminue à nouveau pour atteindre 2,72 %, ce qui renforce la tendance générale selon laquelle une plus grande quantité de marc de café conduit à un matériau moins ductile.

Globalement, les résultats indiquent que l'ajout de particules de marc de café au PEHD entraîne généralement une réduction de l'allongement à la rupture, ce qui indique une réduction de la ductilité. Cela pourrait être bénéfique pour les applications où l'on souhaite moins de flexibilité. Cette réduction de l'allongement à la rupture lorsque la teneur en marc de café augmente pourrait être due à l'effet que les particules de marc de café peuvent restreindre le mouvement de la matrice PEHD, ce qui entraîne une déformation plastique moindre et une rupture plus précoce sous tension. Il est également possible que l'interface entre le PEHD et le marc de café ne soit pas assez solide pour transférer efficacement les contraintes lorsque la teneur en marc de café est plus élevée, ce qui entraîne une rupture prématurée [3, 5-7]. Ces résultats suggèrent que si une petite quantité de marc de café peut améliorer légèrement la propriété d'allongement du composite, un renforcement trop important peut rendre le matériau moins flexible. Cette information est cruciale pour les applications où la flexibilité et la ductilité sont importantes.

### III-2-2- Analyse par le test de résistance au choc IZOD

La *Figure III-4* montre les valeurs de résistance au choc IZOD pour la matrice du polymère et les composites en polyéthylène haute densité (PEHD) avec différents pourcentages en poids de marc de café. La résistance au choc IZOD est un indicateur de la capacité des matériaux à résister à un impact sans se rompre, exprimée en joules par mètre (J/m).



*Figure III-4. Variations de la résistance au choc IZOD des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.*

Le PEHD vierge (F0) présente la valeur de résistance au choc IZOD la plus élevée, soit 59,89 J/m, ce qui indique qu'il possède la meilleure résistance au choc sous sa forme pure parmi les échantillons testés. Lorsque le pourcentage en poids de marc de café augmente, la résistance au choc IZOD diminue. Cette tendance se retrouve dans tous les échantillons. Le composite F10 présente une légère diminution de la résistance au choc à 55,56 J/m ; le composite F20 présente une diminution plus significative à 45 J/m ; le composite F30 présente une diminution encore à 43,11 J/m ; le composite F40 a une résistance au choc de 34,22 J/m et le composite F50 a la résistance au choc la plus faible (32 J/m).

Ces résultats suggèrent que l'ajout de marc de café au PEHD réduit la résistance au choc du matériau. Cela pourrait être dû à plusieurs facteurs [1, 5, 8-10], tels que :

- Un mauvais transfert des contraintes : les particules de marc de café peuvent ne pas bien adhérer à la matrice PEHD, ce qui entraîne un mauvais transfert des contraintes entre les deux matériaux (mauvaise interaction interfaciale).
- Augmentation de la fragilité : les particules de marc de café peuvent augmenter la fragilité du composite, le rendant moins apte à absorber l'énergie en cas d'impact.
- Inhomogénéité : une teneur élevée en particules de marc de café peut entraîner des inhomogénéités dans le composite, créant des points de concentration des contraintes qui réduisent la résistance au choc (mauvaise dispersion des particules dans la matrice).

Pour améliorer la résistance aux chocs de ces composites, on pourrait chercher à améliorer la liaison interfaciale par une meilleure compatibilisation entre les deux composants, en adoptant des méthodes de traitement pour assurer une dispersion homogène des particules.

### **III-2-3- Analyse par le test de dureté Shore D**

La *Figure III-5* présente les valeurs de dureté Shore D pour le polyéthylène haute densité (PEHD) vierge et ses composites avec différents pourcentages en poids de marc de café. La dureté Shore D est une mesure de la résistance d'un matériau à l'indentation, et des valeurs plus élevées indiquent un matériau plus dur.

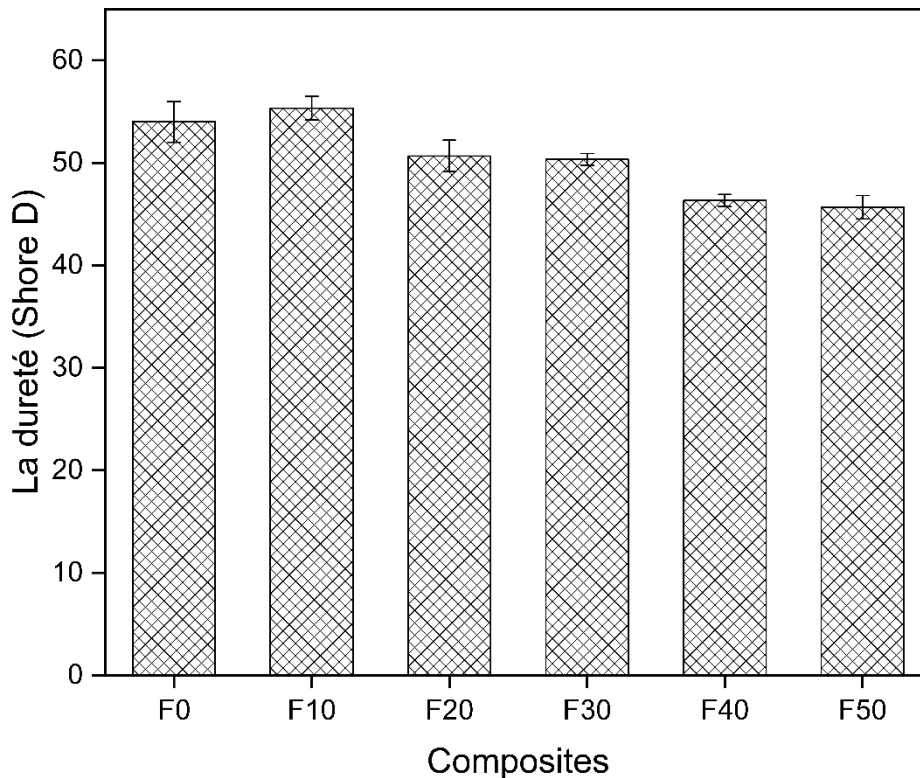


Figure III-5. Variations de la dureté Shore D des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

Le PEHD vierge (F0) a une valeur de dureté de 54 Shore D, servant de référence pour les comparaisons. Le composite contenant la plus petite quantité de marc de café (F10) présente une valeur de dureté légèrement supérieure (55,33 Shore D) à celle du PEHD vierge, ce qui suggère qu'une faible quantité de marc de café peut augmenter la dureté en raison de l'effet renforçant du marc de café. Le composite F20 présente une diminution notable de la dureté à 50,67 Shore D. Cela suggère qu'au-delà d'un certain seuil, l'ajout de marc de café peut réduire la résistance du matériau à l'indentation. Le composite F30 présente une diminution encore de la dureté pour atteindre 50,33 Shore D. La tendance suggère que plus la teneur en marc de café augmente, plus la dureté diminue, probablement en raison des propriétés mécaniques différentes du marc de café par rapport au PEHD et de la faible interaction interfaciale entre les deux constituants. La valeur de dureté du composite F40 diminue de manière significative à 46,33 Shore D. Cela pourrait indiquer que les particules de marc de café sont moins efficaces pour résister à l'indentation et que l'interface entre le PEHD et le marc de café n'est pas assez solide pour maintenir des niveaux de dureté plus élevés. La valeur de dureté du composite F50 est la plus faible parmi les composites (45,67 Shore D), ce qui confirme la tendance selon laquelle une plus grande quantité de marc de café réduit la dureté.

Ces données nous permettent de conclure que si une petite quantité de marc de café (10 % en poids de marc de café) peut améliorer légèrement la dureté, des pourcentages en poids plus élevés entraînent une diminution de la dureté. Cela pourrait être dû aux propriétés intrinsèques du marc de café, à la mauvaise interaction interfaciale entre le marc de café et la matrice PEHD et à une mauvaise dispersion des particules dans la matrice à des pourcentages en poids plus élevés, ce qui peut créer des points faibles et réduire la dureté [11, 12].

En résumé, l'amélioration initiale de la dureté avec un faible ajout de marc de café suggère un potentiel de renforcement, mais la diminution ultérieure au fur et à mesure de l'ajout de marc de café indique qu'il y a des limites à la capacité de renforcement du marc de café dans le PEHD. La compatibilité entre le PEHD et le marc de café, la distribution des particules et la nature de l'interface fibre-matrice contribuent tous de manière décisive à déterminer les propriétés mécaniques des composites. Une étude a montré que des vides se forment dans les composites PEHD/fibres de spathe de noix de coco si ceux-ci ont tendance à absorber beaucoup d'humidité et que, pour cette raison, certaines propriétés mécaniques comme la dureté diminuent dans les composites [13]. L'optimisation des propriétés des composites pour les applications souhaitées pourrait être possible grâce à l'utilisation de méthodes de traitement.

### **III-3- Etude du comportement physique**

#### **III-3-1- Analyse par le test de densité**

La *Figure III-6* montre les valeurs de densité des composites en polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par des particules de marc de café à différents pourcentages en poids.

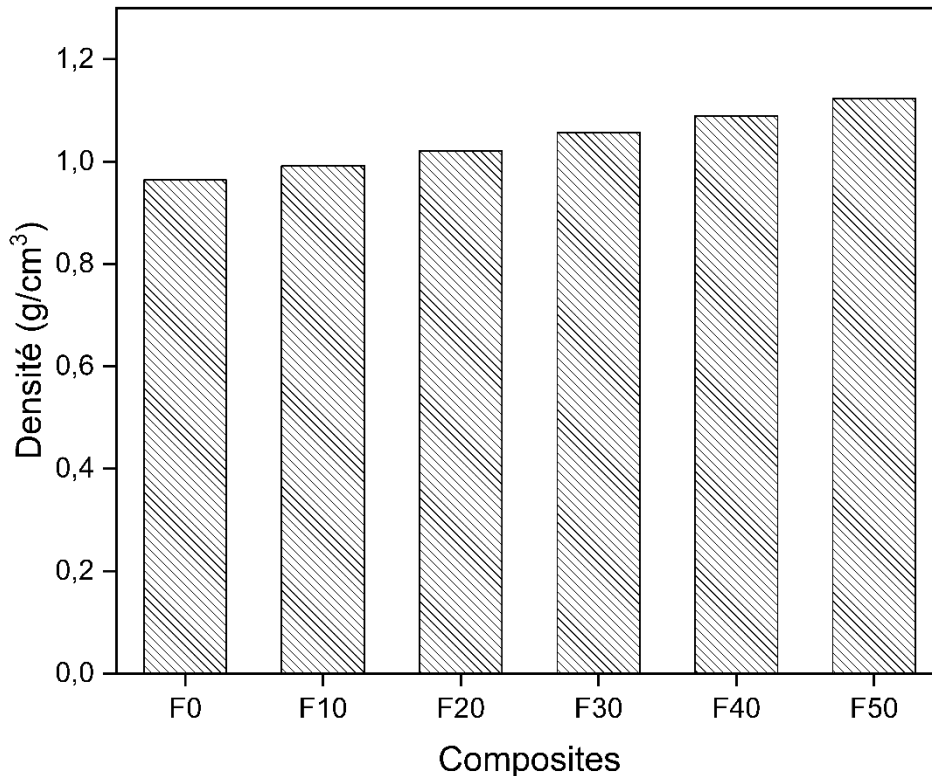


Figure III-6. Variations de la densité des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

- L'augmentation de la densité avec la teneur en marc de café : il y a une tendance claire selon laquelle plus le pourcentage en poids de marc de café augmente dans le composite, plus la densité augmente. La densité du PEHD vierge (F0) est de  $0,9638 \text{ g/cm}^3$ , servant de référence pour la comparaison avec les composites. Cette densité se situe dans la plage de densité typique du PEHD.

- La variation de la densité des composites : en commençant par le composite avec 10 % en poids de marc de café (F10), la densité est de  $0,992 \text{ g/cm}^3$ , ce qui est légèrement plus élevé que le PEHD vierge. Cette augmentation progressive se poursuit jusqu'au composite avec 50 % en poids de marc de café (F50), dont la densité est de  $1,123 \text{ g/cm}^3$ . La tendance à l'augmentation de la densité suggère que les particules de marc de café ont un impact significatif sur la densité du composite.

L'augmentation de la densité peut affecter les propriétés mécaniques des composites. En général, une densité plus élevée peut signifier que le matériau est moins flexible. L'adéquation de chaque composite dépendra de l'application envisagée. Une teneur plus élevée en marc de café peut entraîner une augmentation de la viscosité à l'état fondu, ce qui rend le matériau plus

difficile à traiter. L'introduction de fibres naturelles comme le marc de café dans les plastiques peut s'inscrire dans le cadre d'un effort visant à rendre les matériaux plus performants et à réduire la dépendance à l'égard des plastiques purs.

En résumé, l'augmentation de la densité quand la teneur en marc de café augmente indique que les particules de marc de café ont un impact sur la masse globale du composite par unité de volume. Cette relation linéaire est typique des matériaux composites dans lesquels la charge présente une différence de densité significative par rapport au matériau de la matrice. Ce qui peut s'avérer crucial pour adapter les composites à des applications spécifiques où le poids et la densité jouent un rôle critique dans les performances du matériau. L'idée que l'ajout de fibres naturelles augmente la densité des composites a été soutenue par plusieurs études. *Kouhi et al.* ont discuté des propriétés spécifiques des composites à base de fibres naturelles, soulignant leurs propriétés spécifiques élevées dues à la faible densité des fibres [14]. De même, *Bannaravuri et Birru* ont constaté que la densité du composite augmentait avec l'ajout de certains matériaux [15]. En outre, *Ning et al.* ont souligné que les faibles densités des fibres naturelles et des thermoplastiques aboutissent souvent à un composite à densité accrue [16]. En plus, *Malkapuram et al.* ont découvert que les caractéristiques spécifiques des composites à base de fibres naturelles se comparent favorablement à celles du verre, ce qui indique une augmentation de la densité [17]. *Ghozali et al.* ont également démontré que la densité des composites augmente avec l'ajout d'une charge de cellulose microcristalline [18]. Ces études soutiennent collectivement l'affirmation selon laquelle les valeurs de densité des composites augmentent après l'ajout de fibres naturelles.

### **III-4- Etude du comportement rhéologique**

#### **III-4-1- Analyse par le test de l'indice de fluidité**

La *Figure III-7* indique les valeurs de l'indice de fluidité (IF) pour les composites de polyéthylène haute densité (PEHD) avec différentes quantités de marc de café. L'indice de fluidité est une mesure de la facilité d'écoulement du polymère fondu et est exprimé en grammes par 10 minutes (g/10 min).

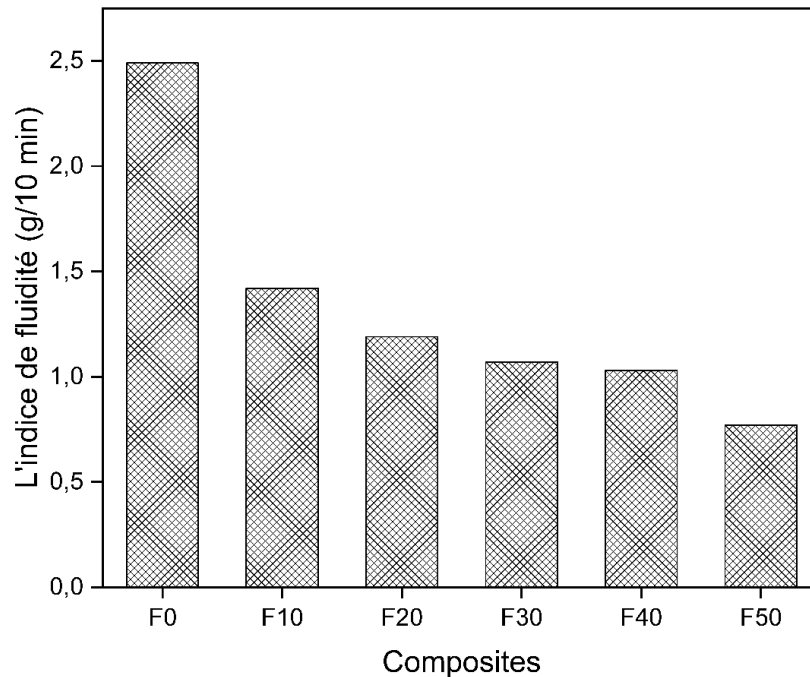


Figure III-7. Variations de l'indice de fluidité (IF) des composites PEHD/marc de café avec différents taux de la charge non traitée.

La formulation F0 présente la valeur de IF la plus élevée, soit 2,49 g/10 min, servant de référence pour la comparaison avec les composites. Cette valeur indique la fluidité du PEHD pur sans aucun renforcement. Le IF du composite F10 passe à 1,42 g/10 min, ce qui signifie une diminution significative par rapport au PEHD vierge. Cela suggère que même une addition de 10 % en poids de marc de café au PEHD réduit considérablement la fluidité du composite. Le IF du composite F20 diminue encore à 1,19 g/10 min, ce qui indique une tendance où l'augmentation de la teneur en marc de café entrave davantage l'écoulement du composite fondu. Le composite F30 : avec un IF de 1,07 g/10 min, la tendance se poursuit, montrant que des pourcentages en poids plus élevés de marc de café rendent le composite encore moins fluide. Le composite F40 : le IF est maintenant de 1,03 g/10 min. Ce composite perd progressivement de la facilité d'écoulement (le composite devient progressivement moins fluide), ce qui pourrait être dû au fait que les particules de marc de café limitent le mouvement des chaînes de PEHD. Le composite F50 : il présente le IF le plus faible, soit 0,77 g/10 min, ce qui représente moins d'un tiers de IF du PEHD vierge. Cela suggère que le composite a une plus faible fluidité et que l'écoulement du matériau fondu est considérablement restreint.

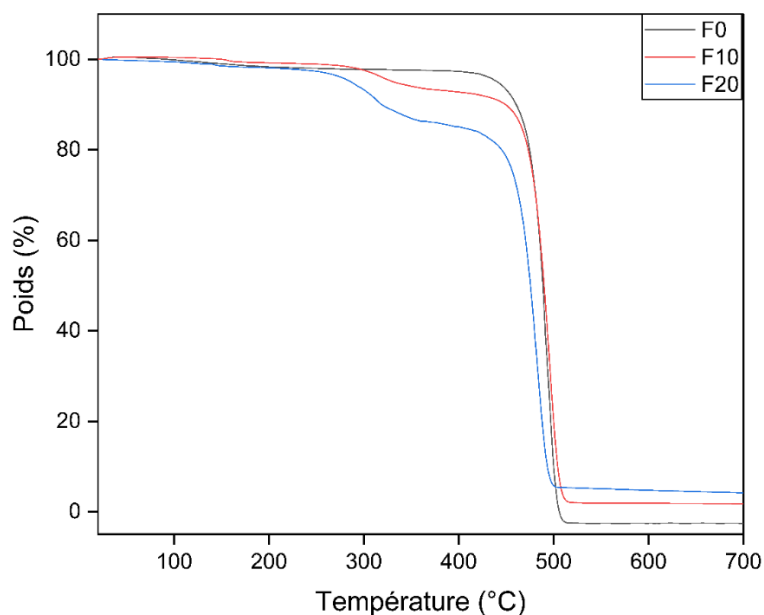
En résumé, les données indiquent qu'à mesure que le pourcentage en poids de marc de café dans le composite augmente, le IF diminue, ce qui signifie que le matériau composite devient moins

fluide lorsqu'il est fondu. Cela pourrait être dû au fait que les particules de marc de café entravent le mouvement des chaînes du polymère, ce qui entraîne une diminution de la fluidité et une augmentation de la viscosité [10]. Des observations similaires sont confirmées par *Özen et al.*, qui ont constaté que l'indice de fluidité (IF) diminuait avec l'augmentation de la charge du mélange de fibres naturelles [19]. En outre, les composites polypropylène/algues non traités présentent une plus grande résistance à l'écoulement à l'état fondu, ce qui suggère que la présence de fibres naturelles peut affecter le comportement d'écoulement des composites [20]. Cette propriété peut être bénéfique ou préjudiciable en fonction de l'application prévue du matériau composite. Pour les applications nécessitant un écoulement de la matière, telles que le moulage par injection, un IF plus élevé est généralement souhaité. Inversement, pour les applications nécessitant une faible fluidité du matériau, un IF plus faible peut être bénéfique.

### III-5- Etude du comportement thermique

#### III-5-1- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La perte de poids des composites en polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par des particules de marc de café à différents pourcentages en poids (10 et 20 % en poids de marc de café) en fonction de la température est illustrée par la courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) présentée dans la *Figure III-8*. Le *Tableau III-1* montre les données typiques extraites des courbes ATG.



*Figure III-8. Thermogrammes ATG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement.*

Tableau III-1. Données extraites de l'analyse ATG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement.

Les échantillons	Etape de dégradation	Température de début de dégradation (°C)	Masse résiduelle % à 700 °C
F0	/	/	0
	Deuxième	443,21	
F10	Première	289,54	1,751
	Deuxième	449,29	
F20	Première	265	4,183
	Deuxième	436	

Les courbes ATG représentent l'évolution du poids de chaque composite lorsque la température augmente. La perte de masse initiale des formulations F0, F10 et F20 a été observée à environ 136 °C. Cela peut être attribué à l'évaporation de l'humidité, qui s'étend généralement à plus de 100 °C en raison de l'eau liée, qui ne peut pas être facilement éliminée à la température dans laquelle l'eau est en ébullition. On peut observer que le poids des composites F10 et F20 reste constant jusqu'à 289,54 et 265 °C, respectivement, ce qui suggère que les composites sont thermiquement stables jusqu'à ces températures. Après 289,54 et 265 °C, il y a une perte de poids notable, marquant le début de la dégradation thermique pour tous les composites. Excepté pour la matrice polymère (F0), qui est restée thermiquement stable jusqu'à 443,21 °C. Le PEHD vierge (F0) commence à se dégrader et cette dégradation se poursuit à mesure que la température augmente. Le PEHD pur semble avoir une résistance à la température supérieure aux composites F10 et F20 qui se dégradent plus tôt. À la fin du test (vers 700 °C), tous les échantillons (F0, F10 et F20) ont tendance à se stabiliser, ce qui indique qu'il ne subsiste plus de perte de poids significative. Ce poids résiduel représente le résidu non volatil laissé après la dégradation thermique.

L'ajout de 10 et 20 % en poids de marc de café semble diminuer la stabilité thermique du composite, comme le montrent le début plus précoce de la dégradation par rapport au PEHD vierge. Lorsque le pourcentage en poids de marc de café augmente, la température initiale de dégradation semble diminuer, ce qui indique qu'une teneur plus élevée en marc de café peut

entraîner une diminution de la stabilité thermique. Les données suggèrent que si le PEHD a une bonne stabilité thermique, l'ajout de fibres naturelles comme le marc de café à des pourcentages en poids de 10 et 20 % affecte le comportement de dégradation thermique. Les composites contenant de 10 et 20 % en poids de marc de café commencent à se dégrader à des températures plus basses que le PEHD pur (F0) [21-24]. Les implications précises de ces résultats dépendent de l'application prévue de ces matériaux. Par exemple, si le matériau composite doit être utilisé dans des environnements où il est exposé à des températures élevées, la stabilité thermique indiquée par ces courbes ATG serait un facteur crucial pour déterminer l'adéquation de chaque composite.

Lorsque la teneur en particules de marc de café augmente, le début de la dégradation thermique se déplace vers des températures plus basses. Cela suggère que les composites avec un pourcentage plus élevé de particules de marc de café commencent à se dégrader à une température plus faible par rapport à ceux qui contiennent moins ou pas de particules de marc de café. À la fin du processus de dégradation (vers 700 °C), il reste un résidu, indiqué par l'aplatissement des courbes en bas. Les composites contenant plus de particules de marc de café semblent laisser une masse résiduelle légèrement plus élevée que le PEHD pur, qui ne présente pas de masse résiduelle, ce qui pourrait être dû à la formation de charbon à partir des fibres naturelles.

La *Figure III-9* montre les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) de composites en polyéthylène haute densité (PEHD) avec différents pourcentages en poids de marc de café. La DTG est une méthode courante pour étudier la stabilité thermique des matériaux, car elle indique la vitesse de perte de poids par rapport à la température. Le *Tableau III-2* montre les données typiques extraites des courbes DTG.

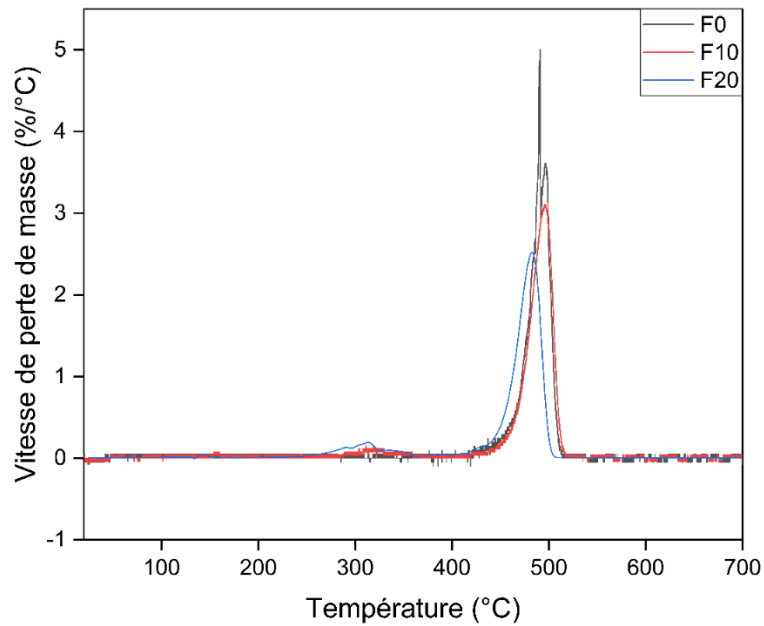


Figure III-9. Thermogrammes DTG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement.

Tableau III-2. Données extraites de l'analyse DTG de la matrice PEHD et de ses composites PEHD/marc de café sans traitement.

Les échantillons	Température où la vitesse de perte de masse est maximale (°C)	Vitesse de perte de masse maximale (%/°C)
F0	496,71	3,61
F10	496,25	3,10
F20	483	2,52

Les courbes DTG montrent généralement des tendances similaires pour chaque composition, avec un pic significatif autour de la température de 436 à 517 °C. Ce pic indique la vitesse maximale de perte de poids, ce qui est probablement dû à la dégradation du PEHD et du composant de lignine présent dans les particules. L'ajout de marc de café affecte la stabilité thermique du composite. Généralement, les fibres naturelles comme le marc de café se dégradent à des températures plus basses que le PEHD vierge. Lorsque le pourcentage en poids

de marc de café augmente, le début de la dégradation thermique semble se produire légèrement plus tôt, ce qui pourrait indiquer que le composite est moins stable thermiquement avec une teneur plus élevée en marc de café comme discuté précédemment. Le pic de la courbe DTG, qui représente la vitesse maximale de perte de masse, se déplace vers des températures plus basses avec l'augmentation de la teneur en marc de café, ce qui suggère que la présence de marc de café influence le mécanisme de dégradation du composite. La surface et la hauteur du pic peuvent indiquer la vitesse et la quantité de perte de masse pendant le processus de dégradation. Un pic plus aigu pourrait indiquer un processus de dégradation plus rapide. En résumé, l'ajout de marc de café au PEHD modifie le comportement de dégradation thermique du composite.

Les petits pics observés à des températures plus basses pourraient indiquer la perte d'humidité ou d'autres composés de faible poids moléculaire, plus fréquents dans les fibres naturelles comme le marc de café. Les composants de cellulose, d'hémicellulose et de lignine des particules de marc de café dans les composites sont décomposés. Le pic observé dans la plage de température de 265 à 374 °C est le résultat de cette décomposition. Lorsque le pourcentage en poids de marc de café augmente, la stabilité thermique semble diminuer. Ceci est évident, car les courbes commencent à se dégrader à des températures plus basses et les pics deviennent plus larges, ce qui indique une série de processus de dégradation. Le marc de café est constitué d'hémicellulose, de cellulose et de lignine, qui ont des températures de dégradation thermique différentes. L'hémicellulose se dégrade à des températures plus basses, la cellulose se dégrade à des températures modérées et la lignine présente une large gamme de températures de dégradation. La présence de marc de café avec des pourcentages plus élevés (20 % en poids de marc de café) semble rendre le processus de dégradation encore plus complexe, provoquant des pics plus larges et le passage à des températures plus basses.

En comparant la hauteur des pics, on peut déduire la vitesse de perte de masse maximale. Un pic plus élevé indique une vitesse de dégradation plus rapide à cette température particulière. Les composites contenant des particules de marc de café présentent des pics de dégradation maximale légèrement moins élevés, ce qui pourrait indiquer que la dégradation des particules de marc de café se produit dans une plage de températures plus large que celle du PEHD. La surface de chaque pic représente la perte de poids totale dans cette plage de températures.

La température à laquelle la vitesse maximale de perte de masse est atteinte peut varier légèrement selon les composites. Les courbes DTG pour une teneur plus élevée en marc de café montrent une perte de poids plus prononcée à des températures légèrement plus basses que la

courbe DTG pour le PEHD pur. En résumé, les courbes DTG indiquent que les composites F10 et F20 commencent à se dégrader à des températures plus basses et présentent des pics de dégradation plus larges, ce qui pourrait indiquer que le matériau composite est moins stable thermiquement que le PEHD vierge.

De façon générale, la stabilité thermique des composites se réduit avec l'augmentation de la charge en fibres naturelles. Cette conclusion a été observée dans plusieurs études. *Malkapuram et al.* ont montré que la stabilité thermique des composites en polypropylène renforcés de fibres d'aiguilles de pin diminue avec l'augmentation du pourcentage en poids de fibres, ce qui se reflète également dans les courbes DTG [25]. *Gil et al.* ont noté que la stabilité thermique des composites diminuait avec l'augmentation de la charge en fibres [26]. Ces études soutiennent collectivement l'affirmation selon laquelle la stabilité thermique des composites diminue effectivement avec l'augmentation de la charge en particules, tel que démontré par les résultats de l'analyse thermogravimétrique de notre étude pour des pourcentages en poids de 10 et 20 % de marc de café.

### **III-6- Conclusion**

Ce chapitre a étudié de manière approfondie l'impact du taux de la charge en particules de marc de café non traitées sur les propriétés des composites en polyéthylène haute densité renforcés par des particules de marc de café. Les résultats de l'étude présentent une tendance claire ; à mesure que le pourcentage en poids de particules de marc de café dans le composite augmente, on observe une détérioration notable de plusieurs propriétés clés, notamment la résistance maximale à la traction, l'allongement à la rupture, la dureté, la rigidité, la résistance au choc, la fluidité et la stabilité thermique. En plus de la détérioration qui s'aggrave avec l'augmentation du pourcentage de particules de marc de café dans le composite, l'inclusion de ces particules jusqu'à 10 % en poids améliore légèrement l'allongement à la rupture et la dureté du composite. En outre, la densité du composite s'est accrue progressivement avec l'ajout de davantage de particules de marc de café. La détérioration de différentes propriétés peut être principalement attribuée aux caractéristiques inhérentes des particules de marc de café (le caractère hydrophile de ces particules). En tant que fibres naturelles, le marc de café possède une compatibilité moindre avec la matrice hydrophobe PEHD. L'augmentation de la teneur en particules exacerbe ce problème, entraînant une plus faible adhésion interfaciale entre les particules et la matrice. Cette faible adhésion interfaciale est un facteur critique contribuant à la réduction des caractéristiques mécaniques comme la résistance à la traction, la dureté, la rigidité et la

résistance au choc. En outre, la nature hydrophile des particules de marc de café affecte négativement les propriétés thermiques des composites, car les particules de marc de café ont tendance à absorber l'humidité, ce qui réduit la stabilité thermique. De plus, la dispersion inadéquate des particules de marc de café dans la matrice polymère contribue fortement à réduire les performances globales des composites.

Malgré ces inconvénients, il est important de reconnaître la valeur de l'utilisation de ces déchets pour produire des composites respectueux de l'environnement. Le marc de café étant une fibre naturelle et biodégradable, il offre une alternative écologique aux fibres synthétiques, contribuant ainsi au développement de matériaux plus écologiques. Le plus important est d'intégrer ces déchets et de les rendre utilisables plutôt que de les jeter ou de les brûler, ce qui aurait des effets négatifs considérables sur l'environnement. Toutefois, pour optimiser les performances des composites PEHD/marc de café, il faut trouver un équilibre entre les propriétés mécaniques souhaitées et les avantages pour l'environnement. Les chapitres suivants se concentrent sur l'amélioration de la liaison interfaciale entre les particules de marc de café et la matrice PEHD, éventuellement par l'utilisation de traitement de surface des particules (traitement par irradiation gamma). En conclusion, si l'ajout de particules de marc de café aux composites PEHD offre une voie vers des matériaux plus respectueux de l'environnement, il est impératif de relever les défis associés à leurs propriétés mécaniques et thermiques. La poursuite de la recherche nous permettra de développer des méthodes plus efficaces pour exploiter tout le potentiel de ces composites polymères.

## Références

1. Campos De Bomfim, A.S., Cornelis Voorwald, H.J., Coelho De Carvalho Benini, K.C., Magalhães De Oliveira, D., Fernandes, M.F., et Hilário Cioffi, M.O. (2021) Sustainable application of recycled espresso coffee capsules: natural composite development for a home composter product. *Journal of Cleaner Production*, **297**, 126647.
2. Raslan, H.A., Fathy, E.S., et Mohamed, R.M. (2018) Effect of gamma irradiation and fiber surface treatment on the properties of bagasse fiber-reinforced waste polypropylene composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **23** (2), 181-192.
3. Essabir, H., Raji, M., Laaziz, S.A., Rodrique, D., Bouhfid, R., et Qaiss, A.E.K. (2018) Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B: Engineering*, **149**, 1-11.
4. Tan, M.Y., Nicholas Kuan, H.T., et Lee, M.C. (2017) Characterization of alkaline treatment and fiber content on the physical, thermal, and mechanical properties of ground coffee waste/oxobiodegradable HDPE biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, 1-12.
5. Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., et Liao, X. (2016) Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites. *Journal of Materials Science*, **51** (22), 10205-10214.
6. Lee, H.K., Park, Y.G., Jeong, T., et Song, Y.S. (2015) Green nanocomposites filled with spent coffee grounds. *Journal of Applied Polymer Science*, **132** (23), 42043.
7. Mendes, J.F., Martins, J.T., Manrich, A., Luchesi, B.R., Dantas, A.P.S., Vanderlei, R.M., Claro, P.C., Neto, A.R.D.S., Mattoso, L.H.C., et Martins, M.A. (2021) Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (9), 2888-2900.
8. García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., et Balart, R. (2015) Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites Part B: Engineering*, **78**, 256-265.
9. Niang, B., Ndiaye, D., Kholli, M., Babacar, L., Diallo, A., et Badji, A. (2017) Gamma-radiation-induced HDPE/wood composite: studies of morphological, mechanical and thermal properties of the composites. *Chemical Science International Journal*, **20** (4), 1-12.

10. Mohanty, S., et Nayak, S.K. (2010) Short bamboo fiber-reinforced HDPE composites: influence of fiber content and modification on strength of the composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **29** (14), 2199-2210.
11. Bhagat, V.K., Biswas, S., et Dehury, J. (2014) Physical, mechanical, and water absorption behavior of coir/glass fiber reinforced epoxy based hybrid composites. *Polymer Composites*, **35** (5), 925-930.
12. Venkata Reddy, G., Venkata Naidu, S., et Shobha Rani, T. (2009) A study on hardness and flexural properties of kapok/sisal composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28** (16), 2035-2044.
13. Akter, R., Neher, B., Gafur, M.A., Hossain, R., et Ahmed, F. (2021) Study of the physical and mechanical properties of coconut spathe fiber reinforced obsolete polymer composites. *Materials Sciences and Applications*, **12** (05), 223-238.
14. Kouhi, M., Butan, S., Li, Y., Shakour, E., et Banu, M. (2021) Role of chemically functionalization of bamboo fibers on polyethylene-based composite performance: a solution for recycling. *Polymers*, **13** (15), 2564.
15. Bannaravuri, P.K., et Birru, A.K. (2019) Strengthening of Al-4.5%Cu alloy with the addition of silicon carbide and bamboo leaf ash. *International Journal of Structural Integrity*, **10** (2), 149-161.
16. Ning, H., Pillay, S., Lu, N., Zainuddin, S., et Yan, Y. (2019) Natural fiber-reinforced high-density polyethylene composite hybridized with ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of Composite Materials*, **53** (15), 2119-2129.
17. Malkapuram, R., Kumar, V., et Yuvraj Singh Negi (2009) Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **28** (10), 1169-1189.
18. Ghozali, M., Ariawan, D., et Surojo, E. (2021) The effect of alkali treatment and microcrystalline cellulose addition on density value of cantala fiber reinforced unsaturated polyester composites. *Mekanika: Majalah Ilmiah Mekanika*, **20** (1), 1-8.
19. Ozen, E., Kiziltas, A., Kiziltas, E.E., et Gardner, D.J. (2013) Natural fiber blend—nylon 6 composites. *Polymer Composites*, **34** (4), 544-553.
20. Abdullah, N.S.E., Salim, N., et Roslan, R. (2022) Properties of seaweed fiber reinforced polypropylene composite: effect of alkaline treatment. *Macromolecular Symposia*, **402** (1), 2100448.

21. Ahmad, A.F., Abbas, Z., Obaiys, S.J., et Zainuddin, M.F. (2018) Effect of untreated fiber loading on the thermal, mechanical, dielectric, and microwave absorption properties of polycaprolactone reinforced with oil palm empty fruit bunch biocomposites. *Polymer Composites*, **39** (S3), 1-10.
22. Hassan, M.Z., Sapuan, S.M., and Rasid, Z.A. (2019) Thermal degradation and mechanical behavior of banana pseudo-stem reinforced composites. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, **8** (4), 5899-5902.
23. Dorez, G., Taguet, A., Ferry, L., et Lopez-Cuesta, J.M. (2013) Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, **98** (1), 87-95.
24. Wang, H., Hassan, E.A.M., Memon, H., Elagib, T.H.H., et AllaIdris, F.A. (2019) Characterization of natural composites fabricated from abutilon-fiber-reinforced poly (lactic acid). *Processes*, **7** (9), 583.
25. Malkapuram, R., Kumar, V., et Negi, Y.S. (2010) Novel treated pine needle fiber reinforced polypropylene composites and their characterization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **29** (15), 2343–2355.
26. Gil, C.S.B., Boaventura, T.P., De Paula, F.G.F., De Castro, M.C.M., et Oréface, R.L. (2019) Direct use of brazilian banknotes residue for the production of reinforced composites based on low-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **136** (47), 48232.

**Chapitre IV :**  
**Etude de l'effet du traitement par l'irradiation gamma**  
**sur les propriétés de marc de café**

## **IV-1- Introduction**

Ce chapitre aborde essentiellement les effets transformateurs du traitement par l'irradiation gamma sur les propriétés intrinsèques du marc de café, un sujet de plus en plus important pour la science des matériaux. Avant d'étudier l'impact du traitement par irradiation gamma sur les propriétés des composites PEHD/marc de café, notre exploration est cruciale, englobant les propriétés clés qui déterminent la fonctionnalité et l'application de ces déchets dans divers contextes industriels.

- **Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

L'analyse IR-TF donne un aperçu de la structure chimique et de la liaison dans les particules de marc de café après traitement. Cette technique spectroscopique est essentielle pour comprendre les changements moléculaires/structurels induits par le traitement physique.

- **Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Grâce à la DSC, nous explorons les propriétés thermiques des particules de marc de café traitées. La compréhension du comportement thermique est essentielle pour déterminer l'adéquation du marc de café à divers environnements et processus thermiques.

- **Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)**

Enfin, l'ATG/DTG sera employée afin d'étudier la stabilité thermique ainsi que les caractéristiques de décomposition des particules traitées. Cette analyse est cruciale pour les applications qui impliquent un traitement ou une utilisation à haute température.

Grâce à cette étude, nous cherchons à contribuer au développement de matériaux plus efficaces et plus soutenables.

## **IV-2- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

L'analyse par spectroscopie infrarouge des matériaux lignocellulosiques révèle des informations cruciales sur la composition chimique et les propriétés structurelles du matériau. La *Figure IV-1* montre les spectres IR-TF (infrarouge à transformée de Fourier) des particules de marc de café non irradiées et irradiées.

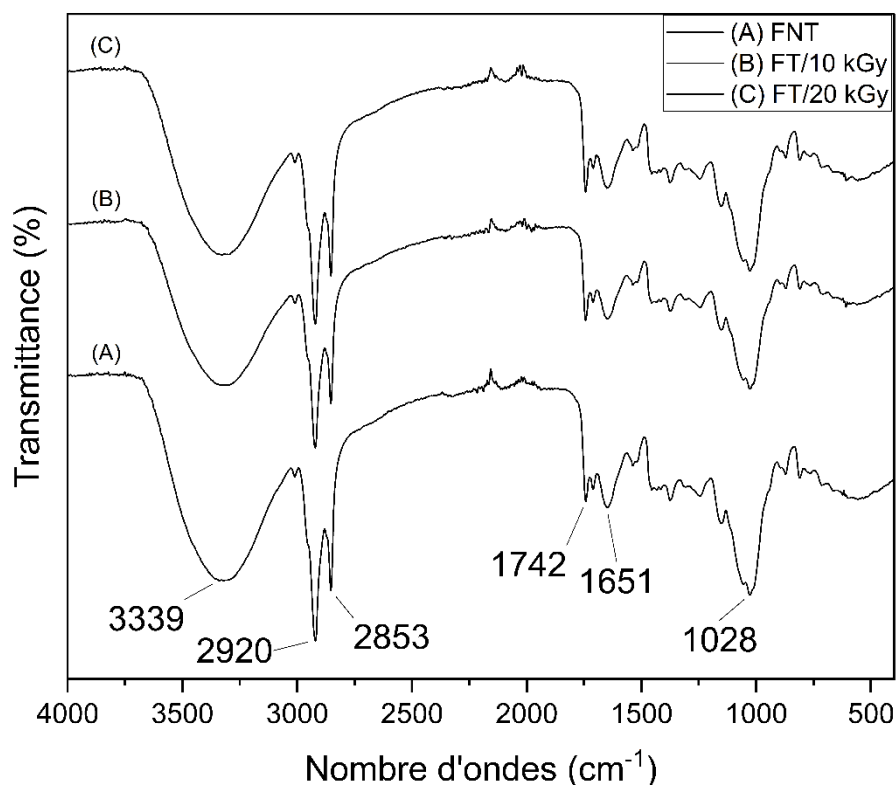
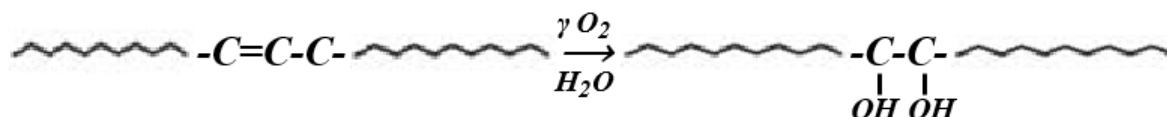


Figure IV-1. Analyse des spectres IR-TF des particules de marc de café non irradiées et irradiées avec différentes doses de rayonnement gamma : (A) FNT (particules non irradiées), (B) FT/10 kGy et (C) FT/20 kGy.

Comme le montre la Figure IV-1, le spectre (A) des particules de marc de café non irradiées présentent un large pic à environ 3339  $\text{cm}^{-1}$ , qui indique la présence de groupes fonctionnels hydroxyles dans le marc de café. En outre, deux pics apparaissent à environ 2853 et 2920  $\text{cm}^{-1}$ , il s'agit des vibrations d'étirement des liaisons aliphatiques C-H, qui sont respectivement symétriques et asymétriques. Un autre pic, attribué aux vibrations d'étirement des groupes fonctionnels carbonyles (C=O), est observé à environ 1742  $\text{cm}^{-1}$ , qui est lié à la concentration en lipides ou à l'acylester des particules de marc de café contenant de l'hémicellulose. Le spectre présente également un pic à environ 1028  $\text{cm}^{-1}$ , qui est associé à la vibration d'étirement C-O de la cellulose. Un autre pic est détecté à environ 1651  $\text{cm}^{-1}$  et correspond spécifiquement aux vibrations d'étirement C=C associées à la lignine [1-4].

Après traitement des particules de marc de café par irradiation gamma à 10 et 20 kGy, les spectres (B) et (C) montrent une diminution de l'intensité des groupes OH, ce qui indique que le processus d'irradiation a réduit le nombre de groupes hydroxyles présents dans les particules, affectant ainsi l'hydrophilie de la charge. En outre, une réduction de l'intensité du pic apparaît à environ 1651  $\text{cm}^{-1}$  a été observée après l'application d'un rayonnement gamma sur les

particules, ce qui indique que l'irradiation gamma a un impact sur la structure de la lignine. Ceci peut être attribué à l'oxydation des doubles liaisons en présence d'humidité pour former des diols, comme le montre la *Figure IV-2* [5].



*Figure IV-2. Oxydation des doubles liaisons à la surface des particules de la charge en présence d'humidité* [5].

Inversement, le pic d'étirement C=O présente une intensité accrue après le traitement. Cela pourrait indiquer une oxydation des composants lignocellulosiques, ce qui pourrait améliorer la compatibilité avec la matrice PEHD. L'observation selon laquelle le pic d'étirement C=O présente une intensité accrue après l'irradiation gamma, indiquant l'oxydation des composants lignocellulosiques, est étayée par la compréhension du fait que l'irradiation gamma peut induire des changements chimiques dans les matériaux. L'irradiation entraîne généralement la formation de radicaux, qui peuvent conduire à diverses réactions, notamment la réticulation, la scission de la chaîne et l'oxydation. *Bellili et al.* ont mentionné que le traitement par irradiation gamma provoque une oxydation de la surface des films PVC/farine de grignons d'olive, comme le révèle l'analyse par spectroscopie IR-TF. Cela renforce l'idée que l'irradiation gamma favorise les processus d'oxydation dans le matériau. Ainsi, sur la base de leur discussion sur les impacts du rayonnement gamma et des résultats de la spectroscopie IR-TF, il est raisonnable de conclure que l'observation d'une élévation de l'intensité du pic d'étirement C=O indique l'oxydation des composants lignocellulosiques dans les mélanges PVC/farine de grignons d'olive sous l'effet de l'irradiation gamma [5]. *Shabaan et Al-Naggar* ont observé une élévation de l'intensité des pics caractéristiques dans les spectres IR-TF, en particulier à 3234, 2367 et 1817  $\text{cm}^{-1}$ , qui peuvent être liés au processus d'oxydation induit par l'irradiation gamma, en particulier à la vibration d'étirement C=O [6]. En outre, *Koike et Kameda* ont signalé une élévation de l'intensité du pic C=O dans la structure de l'acide humique après irradiation UV, ce qui suggère une augmentation du potentiel d'oxydation [7]. Ces résultats soutiennent collectivement l'affirmation selon laquelle l'intensité accrue du pic d'étirement C=O après une irradiation gamma pourrait effectivement indiquer une oxydation des composants lignocellulosiques. Les différences d'intensité des pics observées après irradiation gamma peuvent être attribuées à des changements de la structure chimique et de la composition des

particules de marc de café. Cela suggère que la modification physique par rayonnement gamma peut avoir un effet sur la polarité de la charge ainsi que sur les composants lignocellulosiques, ce qui se traduit par une meilleure compatibilité avec la matrice polymère et une amélioration globale des performances du matériau composite. *V.R. Botaro et al.* ont mené des recherches sur l'utilisation d'un laser pulsé Nd-YAG pour la modification structurelle et le traitement de matériaux lignocellulosiques. Leurs conclusions indiquent que le laser pulsé Nd-YAG est très efficace à ces fins. La recherche a montré que la lignine, qui est un composant important des matériaux lignocellulosiques, subit une perte de poids substantielle et des changements structurels dus au processus d'irradiation. En revanche, les effets de dégradation sur les échantillons de cellulose se sont révélés négligeables, ce qui souligne la nature sélective du traitement au laser. En outre, la polydispersité de la lignine après le traitement au laser était inférieure à celle des échantillons non traités, ce qui implique une plus grande uniformité dans la distribution de la taille des molécules de lignine après le traitement. Ils ont conclu que cette méthodologie de traitement au laser est prometteuse car elle représente une technologie plus propre et plus simple, potentiellement préférable aux méthodes conventionnelles telles que l'extraction par solvant ou la chromatographie préparative d'exclusion de taille pour le traitement des matériaux lignocellulosiques. Cela suggère un potentiel pour les applications industrielles où l'on recherche des processus plus durables et moins intensifs en produits chimiques [8].

Dans l'étude présentée par *M. M. El-Zayat et al.*, l'analyse IR-TF a été appliquée pour explorer comment le traitement avec une solution de NaOH, l'anhydride maléique et l'irradiation gamma ont affecté la structure chimique des biocomposites caoutchouc naturel/fibre de palmier. Le pic à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  est associé aux groupes O-H. Après traitement, l'intensité de ce pic est réduite, ce qui suggère que le nombre de groupes hydroxyles à la surface des fibres a diminué. Ils ont également observé que l'irradiation gamma et la modification chimique ont une influence mutuelle positive sur la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques des biocomposites [9]. Conformément aux résultats de la recherche menée par *Habibur Rahman et al.*, l'irradiation gamma a un impact significatif sur les performances des composites. Les différentes doses d'irradiation gamma sur les composites ont conduit à plusieurs réactions chimiques, entraînant des changements structurels ainsi que la formation de groupes carbonyles et hydroxyles. Les irradiations gamma à haute énergie sur les composites ont provoqué la formation d'un grand nombre de radicaux libres, qui ont réagi pour former de nouveaux groupes fonctionnels. En outre, les doses de rayons gamma ont provoqué des changements dans les groupes fonctionnels

des composites, comme l'a montré l'analyse IR-TF. Cela démontre l'impact du rayonnement gamma sur la composition chimique et la structure des composites [10].

### IV-3- Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La Figure IV-3 représente les thermogrammes DSC des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.

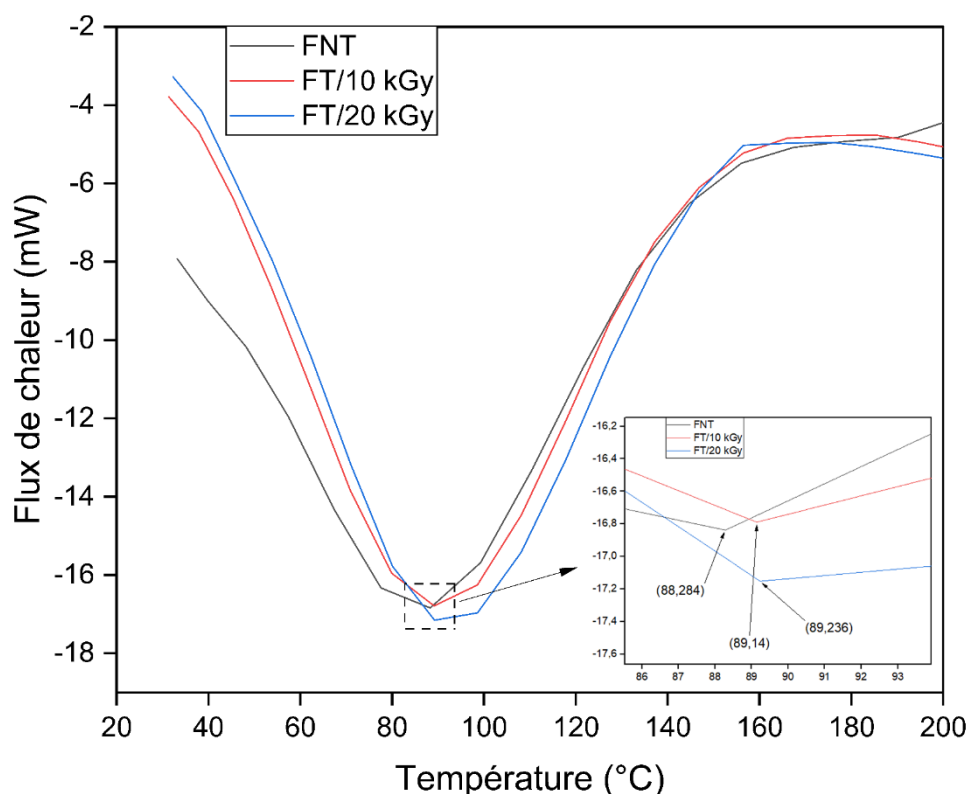


Figure IV-3. Thermogrammes DSC des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.

Les trois thermogrammes DSC des particules de marc de café non traitées et traitées ont la même allure ; un pic intense a été observé avec et sans traitement, ou la pointe de ce pic montre la température d'évaporation de l'eau qui est de 88.28, 89.14 et 89.24 °C pour FNT, FT/10 kGy et FT/20 kGy, respectivement. Après traitement, le comportement thermique des particules de marc de café est resté constant quel que soit le traitement, même si la différence entre les deux doses d'irradiation indique qu'il n'a pas été affecté. Une étude a été menée sur l'analyse DSC des fibres de palmier, qui a révélé des pics significatifs entre 114 et 160 °C, correspondant à l'évaporation de l'eau. L'enthalpie produite par cette évaporation varie d'une fibre à l'autre, par exemple la fibre non traitée (NT) présente une enthalpie  $\Delta H_{NT} = 66,87 \text{ J/g}$ , tandis que les fibres

de palmier dattier traitées à 0,5 % de NaOH pendant 12 heures ont une enthalpie  $\Delta H_{0,5\% \text{ NaOH-12h}} = 57,98 \text{ J/g}$  [11].

Un autre travail a été mené sur l'analyse DSC des fibres de jonc épars, l'analyse par DSC de la fibre de jonc épars a révélé un thermo-gramme illustrant à la fois des pics endothermiques et exothermiques. Un pic notable a été enregistré à 82,25 °C, correspondant à l'évaporation de l'eau, avec une enthalpie ( $\Delta H$ ) de 188,10 J/g. De plus, un pic plus petit à 162,98 °C correspondant à la décomposition des polysaccharides (lignine), présentant une enthalpie de 1,85 J/g, a également été observé [12]. Une autre étude a présenté les thermogrammes endothermiques et exothermiques des fibres de sisal et des deux types de fibres d'agave extraites par immersion dans l'eau (AGEau) et par enfouissement en terre (AGTerre). Les thermogrammes des trois fibres étudiées ont la même allure, mais présentent des différences d'enthalpie. Par exemple, la fibre de sisal a une enthalpie  $\Delta H_{\text{sisal}} = 66,87 \text{ J/g}$ , tandis que les fibres d'agave extraites par immersion dans l'eau et par enfouissement en terre ont respectivement des enthalpies  $\Delta H_{\text{AGEau}} = 57,98 \text{ J/g}$  et  $\Delta H_{\text{AGTerre}} = 49,48 \text{ J/g}$  [13].

Dans un autre travail, les fibres non traitées et traitées présentent des pics endothermiques importants entre la température ambiante et 150 °C. Ce pic correspond à l'évaporation de l'humidité absorbée par la fibre, avec une moindre quantité d'eau absorbée par les fibres traitées par rapport aux non traitées. De plus, il a été observé un déplacement du premier pic endothermique pour les fibres soumises à un traitement en comparaison avec les fibres non soumises à un traitement, résultant de la différence de teneur en humidité entre les deux. Par ailleurs, la plage de 160 - 260 °C ne montre pratiquement aucun changement thermique, indiquant la stabilité thermique des fibres dans cette plage de température [14]. Une autre étude a montré la courbe DSC des fibres de palmier dattier, qui présente un pic endothermique important de 40 à 120 °C dû à l'évaporation de l'humidité absorbée par les fibres et un autre pic endothermique important de 180 à 250 °C dû à la décomposition de l'hémicellulose [15].

#### **IV-4- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)**

La *Figure IV-4* présente les caractéristiques de dégradation thermique des particules de marc de café, à la fois non traitées et traitées avec différentes doses d'irradiation gamma.

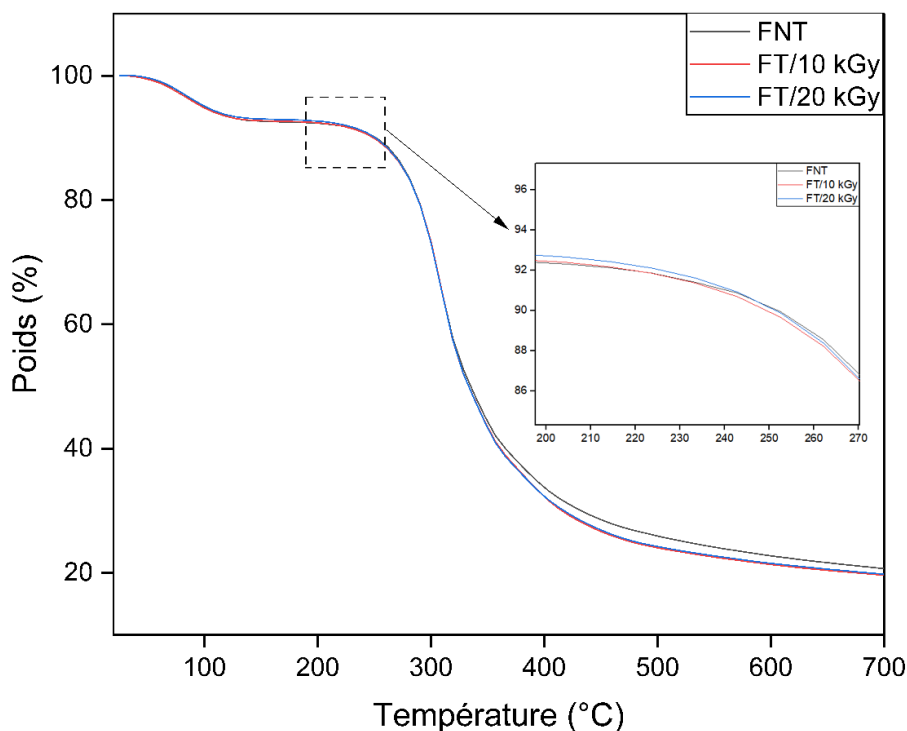


Figure IV-4. Thermogrammes ATG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.

La première étape de perte de masse correspond souvent à la perte d'humidité et de composés volatils (le phénomène d'évaporation des composés volatils et de l'eau se poursuit jusqu'à ce que la température atteigne environ 150 °C), tandis que la deuxième étape, qui se produit approximativement entre 214 et 568 °C, est généralement associée à la dégradation de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Tous les échantillons, qu'ils soient non traités ou traités avec de rayonnement gamma, présentent une perte de poids en deux étapes. Cela suggère que le processus fondamental de dégradation thermique de marc de café reste cohérent quel que soit le traitement [1, 3, 16-18].

Tableau IV-1. Données extraites de l'analyse ATG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.

Les échantillons	Température de début de dégradation (°C)	Poids résiduel (%)
FNT	214,11	20,57
FT/10 kGy	216,82	19,53
FT/20 kGy	223,85	19,69

- **Température de début de dégradation**

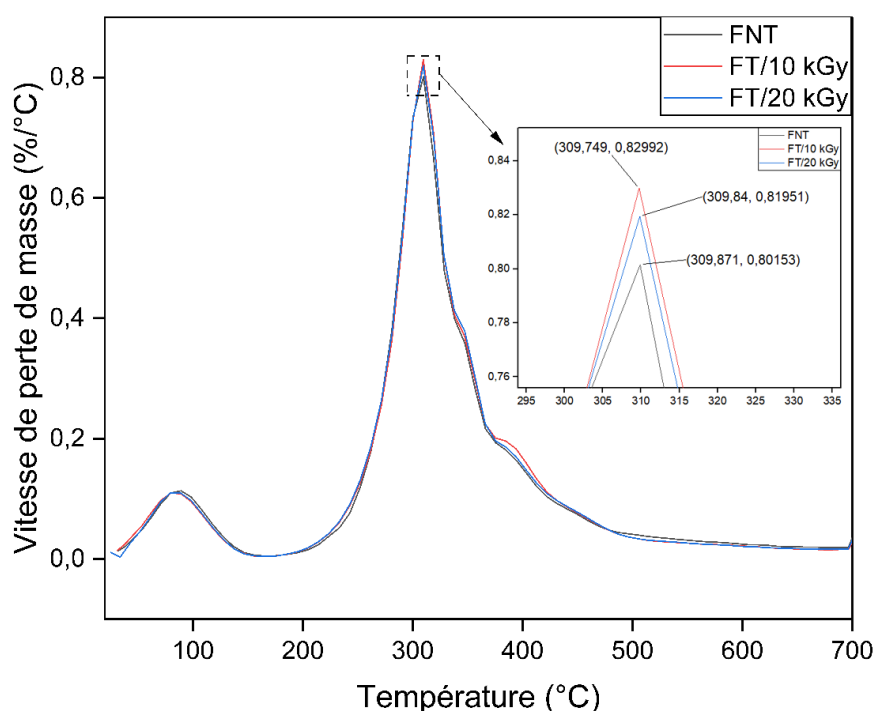
Les particules de marc de café non traitées commencent à se dégrader à une température de 214,11 °C. La température de début de dégradation augmente à 216,82 °C avec une dose d'irradiation à 10 kGy, ce qui indique une meilleure stabilité thermique. Le traitement par irradiation gamma peut induire une réticulation ; cette réticulation implique la formation de liaisons chimiques, créant ainsi une structure en réseau. Cette structure réticulée est moins sujette à la dégradation thermique, car la structure en réseau limite la mobilité des chaînes, ce qui rend plus difficile leur rupture sous l'effet de la chaleur. L'augmentation de la température de début de décomposition persiste même après avoir soumis les particules de marc de café à une dose de 20 kGy d'irradiation gamma ; en comparaison avec les particules de marc de café non traitées, cette température a augmenté de 9,74 °C pour FT/20 kGy. Ce résultat confirme que les caractéristiques thermiques de ces particules sont significativement modifiées par l'irradiation gamma via le phénomène de réticulation. *S. Baccaro et al.* ont étudié les effets des irradiations gamma dans une plage de 0 à 1000 kGy sur la structure de la cellulose et son interaction avec l'humidité. Selon l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la dégradation par oxydation est liée à la rupture des liaisons glycosidiques et à la formation de liaisons C=O, qui augmentent avec la dose absorbée. Les résultats de l'ATG montrent qu'à des doses inférieures à 10 kGy, il est nécessaire d'atteindre une température plus élevée pour décomposer la structure de la cellulose. En outre, une augmentation de l'indice de cristallinité latérale (LCI) a été corrélée à une structure cristalline plus stable dans les mêmes conditions en raison de la réticulation de la cellulose irradiée [19].

- **Poids résiduel**

Les particules non traitées présentent un poids résiduel de 20,57 %. Ce poids résiduel diminue légèrement avec le traitement par irradiation gamma, à 19,53 % pour FT/10 kGy et à 19,69 % pour FT/20 kGy. Le poids résiduel diminuant avec l'exposition aux rayons gamma peut indiquer que les propriétés thermiques des particules de marc de café sont modifiées par le traitement aux rayons gamma. La stabilité thermique des particules semble être affectée sans dégradation par des doses de rayonnement gamma de 10 et 20 kGy. La diminution du poids résiduel avec l'exposition aux rayons gamma indique que le traitement est efficace pour modifier la surface des particules en pénétrant l'énergie élevée de ces rayons dans les particules [10, 20-22]. Le rendement de carbonisation, comme indiqué dans la littérature, est proportionnel à la

dégradation de la cellulose et augmente si la structure se dégrade et devient moins cristalline [19].

Les thermogrammes DTG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses sont représentés dans la *Figure IV-5*. Cependant, le *Tableau IV-2* se concentre sur la température où la vitesse de perte de masse est maximale et sur la vitesse maximale de perte de masse elle-même pour les particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma.



*Figure IV-5. Thermogrammes DTG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.*

*Tableau IV-2. Données extraites de l'analyse DTG des particules de marc de café non traitées et traitées aux rayonnements gamma à différentes doses.*

Les échantillons	Vitesse maximale de perte de masse (%/°C)	Température à laquelle la vitesse maximale de perte de masse est atteinte (°C)
FNT	0,80	309,87
FT/10 kGy	0,83	309,75
FT/20 kGy	0,82	309,84

- **Température où la vitesse de perte de masse est maximale**

La température à laquelle la vitesse maximale de perte de masse est atteinte est un paramètre critique de l'analyse thermique, indiquant la température à laquelle le matériau subit la phase de décomposition la plus rapide.

- Particules de marc de café non traitées (FNT) : la température à laquelle la vitesse maximale de perte de masse est atteinte est de 309,87 °C. Il s'agit probablement de la température à laquelle les principaux constituants de marc de café, tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, se décomposent rapidement.

- Particules de marc de café traitées avec 10 kGy d'irradiation gamma (FT/10 kGy) : la température est presque identique à celle des particules non traitées, à savoir 309,75 °C. Cette similitude suggère que le traitement avec 10 kGy d'irradiation gamma n'affecte pas de manière significative la température à la vitesse maximale de dégradation.

- Particules de marc de café traitées avec 20 kGy d'irradiation gamma (FT/20 kGy) : la température est de 309,84 °C, pratiquement identique à celle des particules non traitées. Cela suggère que l'irradiation gamma, quelle que soit la dose, ne modifie pas substantiellement la température à laquelle les particules de marc de café subissent la dégradation thermique la plus rapide. Cette constance dans la température indique que la stabilité thermique fondamentale des particules de marc de café est maintenue après l'irradiation. La structure primaire responsable de la dégradation thermique reste relativement peu affectée par l'irradiation gamma.

- **Vitesse de perte de masse maximale**

La vitesse maximale de perte de masse est un indicateur de la vitesse ou de la rapidité avec laquelle le matériau se dégrade au maximum par unité de température.

- Particules de marc de café non traitées (FNT) : la valeur de la vitesse de décomposition maximale enregistrée est de 0,80 %/°C.

- Particules de marc de café traitées avec 10 kGy d'irradiation gamma (FT/10 kGy) : une légère augmentation de la vitesse de perte de masse maximale a été obtenue pour aboutir à 0,83 %/°C.

- Particules de marc de café traitées avec 20 kGy d'irradiation gamma (FT/20 kGy) : par rapport aux particules de marc de café non traitées, la vitesse augmente légèrement pour atteindre 0,82 %/°C. L'augmentation modeste de la vitesse maximale de perte de masse pour FT/10 kGy et FT/20 kGy peut suggérer des altérations minimales de la structure ou de la composition des

particules de marc de café en raison de l'énergie élevée des rayons gamma, qui influence la manière dont les particules se décomposent lorsqu'elles sont exposées à la chaleur.

De manière générale, les résultats obtenus indiquent que le traitement par irradiation gamma a un impact très subtil sur la température où la vitesse de perte de masse est maximale et sur la vitesse maximale de perte de masse elle-même dans les particules de marc de café. Les changements sont mineurs, ce qui indique que le comportement de dégradation primaire des particules reste largement cohérent. La légère élévation de la vitesse maximale de perte de masse lors de l'exposition des particules de marc de café aux rayons gamma pourrait être due à des changements dans la composition chimique de ces particules, mais l'impact global du traitement sur ces propriétés thermiques spécifiques semble être assez limité.

Le traitement par irradiation gamma est connu pour affecter la structure physique et chimique des fibres naturelles. Dans le cas du marc de café, ce traitement vise principalement à modifier les caractéristiques hydrophiles des particules, ce qui permet d'obtenir des particules moins hydrophiles. Le rayonnement gamma crée des radicaux libres dans la cellulose, ce qui est une autre explication possible pour ces changements causés par l'irradiation. Le mécanisme du rayonnement gamma dans les fibres naturelles ainsi que dans les matériaux composites n'a pas besoin de photo-initiateur, car le rayonnement gamma est un rayonnement de haute énergie. Les changements minimes dans la température où la vitesse de perte de masse est maximale et la vitesse maximale de perte de masse suggèrent que la structure primaire de la fibre lignocellulosique reste largement intacte. Ces résultats sont cruciaux pour les applications où la stabilité thermique est essentielle. Ils suggèrent que si le traitement par irradiation gamma peut être utilisé pour modifier la surface des particules de marc de café pour une meilleure compatibilité avec les polymères hydrophobes, l'impact du traitement sur les caractéristiques de dégradation thermique est relativement limité [10, 20-24].

En résumé, le traitement par l'irradiation gamma modifie les propriétés thermiques des particules de marc de café, les effets dépendant de la dose d'irradiation gamma. Bien qu'il améliore certains aspects de la stabilité thermique comme la température de début de décomposition et modifie la dynamique de dégradation, le comportement thermique fondamental des particules reste largement cohérent après le traitement. Cette compréhension est essentielle pour optimiser le processus de traitement pour des applications spécifiques où la performance thermique des particules de marc de café est un facteur clé.

#### **IV-5- Conclusion**

En conclusion, cette étude a fourni une analyse complète des effets du traitement physique par l'irradiation gamma sur le marc de café, mettant en évidence les altérations de leurs propriétés structurales et thermiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) a révélé une stabilité thermique accrue et, plus précisément, une augmentation significative de la température de début de dégradation après le traitement. En réalisant une analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), il a été constaté que le comportement thermique des particules de marc de café demeure inchangé. Plus intrigant encore, les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ont mis en évidence des changements distincts dans l'intensité de certaines bandes spectrales, indiquant des modifications chimiques sous l'effet du rayonnement. Dans l'ensemble, les traitements physiques à 10 et 20 kGy des rayons gamma ont manifestement modifié les caractéristiques des particules de marc de café, en modifiant leur structure et en améliorant certaines caractéristiques thermiques, et ces changements pourraient avoir des implications significatives pour leur application dans diverses industries. Ce travail ne fait pas seulement progresser notre compréhension du comportement de ces déchets sous l'effet des rayonnements gamma, il ouvre également de nouvelles voies pour le développement de matériaux à base de fibres naturelles.

## Références

1. Mendes, J.F., Martins, J.T., Manrich, A., Luchesi, B.R., Dantas, A.P.S., Vanderlei, R.M., Claro, P.C., Neto, A.R.D.S., Mattoso, L.H.C., et Martins, M.A. (2021) Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (9), 2888-2900.
2. Tan, M.Y., Nicholas Kuan, H.T., et Lee, M.C. (2017) Characterization of alkaline treatment and fiber content on the physical, thermal, and mechanical properties of ground coffee waste/oxobiodegradable HDPE biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, 1-12.
3. Zarrinbakhsh, N., Wang, T., Rodriguez-Uribe, A., Misra, M., et Mohanty, A.K. (2016) Characterization of wastes and coproducts from the coffee industry for composite material production. *BioResources*, **11** (3), 7637-7653.
4. Reis, N., Franca, A.S., et Oliveira, L.S. (2013) Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, **50** (2), 715-722.
5. Bellili, N., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Barres, C., et Fenouillot, F. (2016) Mechanical and thermal properties of polyvinylchloride/olive residue flour blends treated by gamma irradiation. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **22** (3), 273-278.
6. Hassan Shabaan, D., et Ibrahim AL-Naggar, T. (2019) Improvement in optical properties of nuclear track detector. *Nuclear Science*, **4** (2), 23.
7. Koike, Y., et Kameda, T. (2022) Effects of chemical reactions on the oxidative potential of humic acid, a model compound of atmospheric humic-like substances. *Atmosphere*, **13** (6), 976.
8. Botaro, V.R. (2001) Chemical modification of lignocellulosic materials by irradiation with Nd-YAG pulsed laser. *Applied Surface Science*, **183**, 120-125.
9. EL-Zayat, M.M., Mohamed, R.M., et Raslan, H.A. (2020) Evaluation of surface treatment and gamma irradiation on the performance of palm fiber/natural rubber biocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **57** (5), 344-354.
10. Rahman, H., Yeasmin, F., Khan, S.A., Hasan, M.Z., Roy, M., Uddin, M.B., et Khan, R.A. (2021) Fabrication and analysis of physico-mechanical characteristics of NaOH treated PALF reinforced LDPE composites: effect of gamma irradiation. *Journal of Materials Research and Technology*, **11**, 914-928.

11. Amroune, S. (2016) Caractérisations mécaniques et étude de l'endommagement des matériaux composites renforcés par des fibres de palmier, *Thèse de doctorat*, Université du 8 mai 1945 guelma, p. 1-157.
12. Maache, M. (2018) Elaboration et caractérisation des composites à renfort en fibres naturelles des plantes sauvages, *Thèse de doctorat*, Université du 8 mai 1945 guelma, p. 1-159.
13. Belaadi, A. (2015) Elaboration et caractérisation des matériaux biocomposites, *Thèse de doctorat*, Université du 8 mai 1945 guelma, p. 1-143.
14. Saaïdia, A. (2018) Etude de l'influence de la résine polyester sur le comportement mécanique du composite à renfort en fibre de jute, *Thèse de doctorat*, Université du 8 mai 1945 guelma, p. 1-152.
15. Bellel, N. (2021) Elaboration et caractérisation physico chimique des matériaux biosourcés, *Thèse de doctorat*, Université frères mentouri constantine 1, p. 1-99.
16. Mohamed, R.M., Mohamed, M.A., et Shaltout, N.A. (2019) Improving the mechanical properties of ethylene propylene diene monomer rubber/low density polyethylene/rice husk biocomposites by using various additives of filler and gamma irradiation. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **25** (3), 296-302.
17. Rahman, H., Alimuzzaman, S., Sayeed, M.M.A., et Khan, R.A. (2019) Effect of gamma radiation on mechanical properties of pineapple leaf fiber (PALF)-reinforced low-density polyethylene (LDPE) composites. *International Journal of Plastics Technology*, **23** (2), 229-238.
18. Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., et Liao, X. (2016) Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground-plastic composites. *Journal of Materials Science*, **51** (22), 10205-10214.
19. Baccaro, S., Carewska, M., Casieri, C., Cemmi, A., et Lepore, A. (2013) Structure modifications and interaction with moisture in  $\gamma$ -irradiated pure cellulose by thermal analysis and infrared spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, **98** (10), 2005-2010.
20. EL-Zayat, M.M., Abdel-Hakim, A., et Mohamed, M.A. (2019) Effect of gamma radiation on the physico mechanical properties of recycled HDPE/modified sugarcane bagasse composite. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **56** (2), 127-135.
21. Raslan, H.A., Fathy, E.S., et Mohamed, R.M. (2018) Effect of gamma irradiation and fiber surface treatment on the properties of bagasse fiber-reinforced waste polypropylene

- composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **23** (2), 181-192.
22. Niang, B., Ndiaye, D., Kholli, M., Babacar, L., Diallo, A., et Badji, A. (2017) Gamma-radiation-induced HDPE/wood composite: studies of morphological, mechanical and thermal properties of the composites. *Chemical Science International Journal*, **20** (4), 1-12.
23. Kumar, V., Gulati, K., Lal, S., et Arora, S. (2020) Effect of gamma irradiation on tensile and thermal properties of poplar wood flour-linear low density polyethylene composites. *Radiation Physics and Chemistry*, **174**, 108922.
24. Han, Y.H., Han, S.O., Cho, D., et Kim, H.-I. (2007) Kenaf/polypropylene biocomposites: effects of electron beam irradiation and alkali treatment on kenaf natural fibers. *Composite Interfaces*, **14** (5-6), 559-578.

**Chapitre V :**  
**Etude de l'impact du traitement par rayonnement gamma**  
**sur les propriétés des composites PEHD/marc de café**

## **V-1- Introduction**

Dans ce chapitre, nous examinons en détail comment le traitement physique (le traitement par l'irradiation gamma) affecte les propriétés des composites polyéthylène haute densité/marc de café. Notre exploration est double : nous examinons à la fois le composite contenant du marc de café non traité et les composites contenant du marc de café traité physiquement pour comprendre l'ensemble des effets.

- **Analyse des propriétés mécaniques**

Cette partie se concentre sur les propriétés mécaniques des composites. Nous comparons le module de traction, la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté des composites PEHD/marc de café avec et sans traitement.

- **Propriétés morphologiques et thermiques**

Cette section est consacrée à l'examen des changements thermiques et morphologiques dus au traitement par l'irradiation gamma, en utilisant des méthodes comme l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), le test de ramollissement Vicat et la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous évaluons également la stabilité thermique et les étapes de dégradation des composites, ainsi que la dispersion des particules dans la matrice.

- **Propriétés physiques, rhéologiques et de mouillabilité**

Nous analysons ici les propriétés physiques et rhéologiques, notamment la densité et l'indice de fluidité, et examinons comment le traitement par l'irradiation gamma affecte la mouillabilité des composites PEHD/marc de café.

- **Analyse comparative**

Nous établissons pour chaque test une discussion des résultats basée sur des comparaisons entre les composites PEHD/marc de café avec et sans traitement, en soulignant les changements et les améliorations des propriétés causées par le traitement par l'irradiation gamma.

Ce travail se conclut par une récapitulation de nos résultats, soulignant l'impact du traitement par l'irradiation gamma sur les performances globales des composites PEHD/marc de café.

## **V-2- Etude du comportement mécanique**

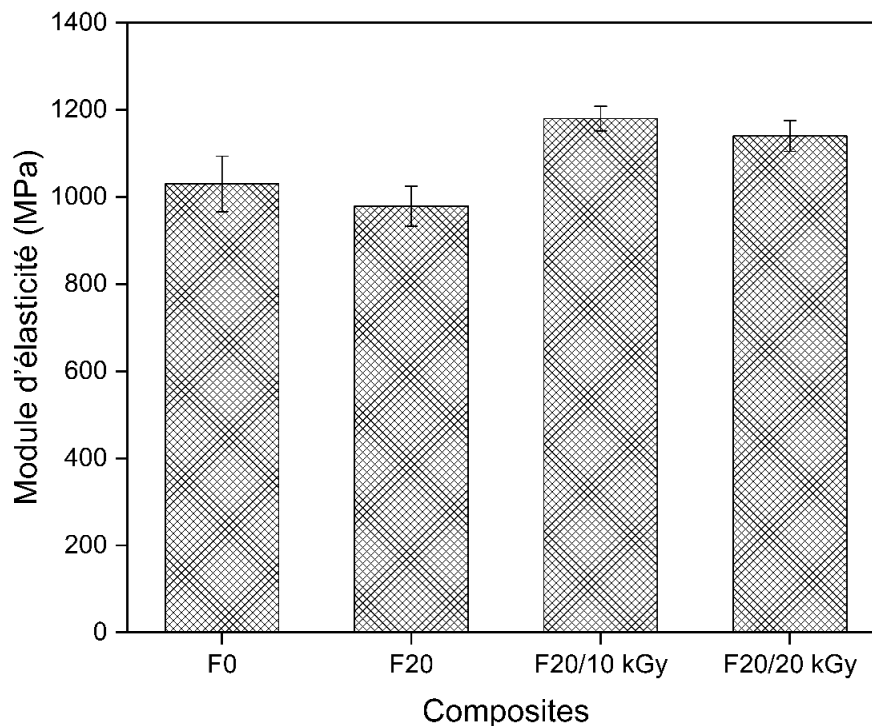
Les caractéristiques mécaniques des composites sont soumises à l'influence notable de plusieurs

facteurs, notamment l'uniformité de la dispersion des fibres lignocellulosiques dans la matrice, le type de matériau de la matrice, l'interface et la région interphase entre les charges et la matrice, ainsi que l'orientation et la distribution des charges. La compréhension et la régulation de ces aspects sont importantes pour améliorer les performances des matériaux composites dans diverses applications [1].

### V-2-1- Analyse par le test de traction

#### ➤ Module d'élasticité

La *Figure V-1* illustre les diverses valeurs de module d'élasticité obtenues lors de l'essai de traction de la matrice PEHD et de ses composites avec 20 % en poids de particules de marc de café, à la fois non irradiées et irradiées avec des rayons gamma à différentes doses.



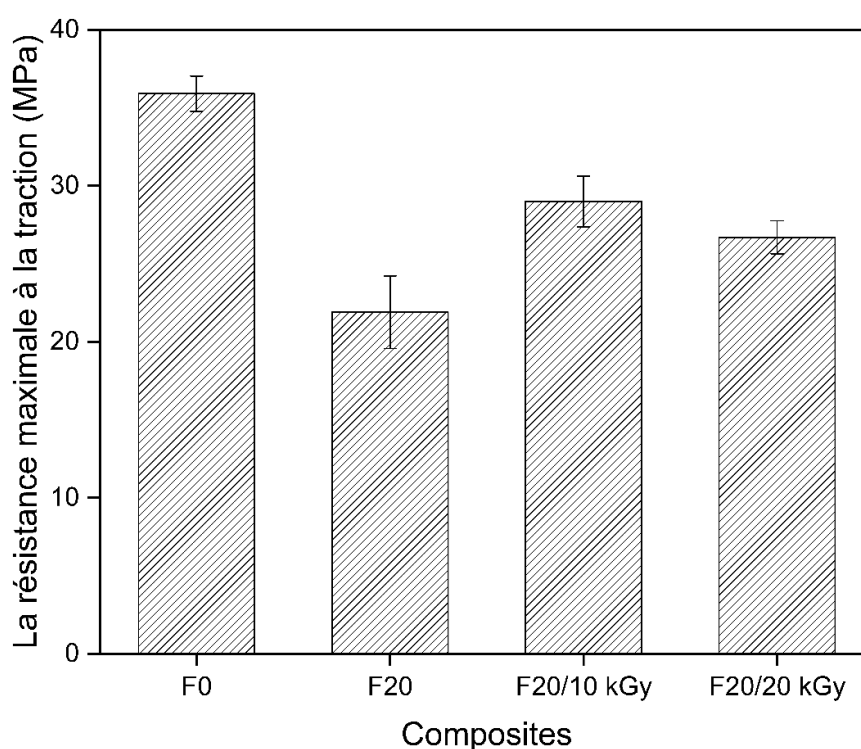
*Figure V-1. Variations du module d'élasticité pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.*

Le composite F20 a présenté le module d'élasticité le plus faible ( $979 \pm 45,96$  MPa) par rapport au polymère vierge ( $1030 \pm 63,64$  MPa), comme le montre la *Figure V-1*, en raison d'une interface faible entre les particules de marc de café et la matrice PEHD. *Haijie Wu et al.* ont découvert une réduction similaire de la valeur de module d'élasticité suite à l'ajout de marc de café au polypropylène, qu'ils ont attribuée à l'effet de plastification résultant de la présence

d'huile de café à l'interface entre le marc de café et la matrice [2, 3]. La *Figure V-1* montre aussi que les valeurs du module d'élasticité des composites contenant des particules du marc de café irradiées sont supérieures à la valeur du module d'élasticité du composite contenant des particules du marc de café non irradiées. La valeur la plus élevée du module d'élasticité a été enregistrée pour le composite F20/10 kGy, qui a augmenté de 20,53 % par rapport au composite F20. Par rapport au PEHD vierge, le module d'élasticité s'est amélioré de 14,56 %. Par conséquent, l'irradiation gamma peut produire des composites réticulés et rigides par la formation de radicaux libres, qui améliorent les résultats de module [4].

➤ **La résistance maximale à la traction**

La *Figure V-2* illustre les diverses valeurs de la résistance à la traction maximale de la matrice PEHD et de ses composites avec 20 % en poids de particules de marc de café, à la fois non irradiées et irradiées avec des rayons gamma à différentes doses.



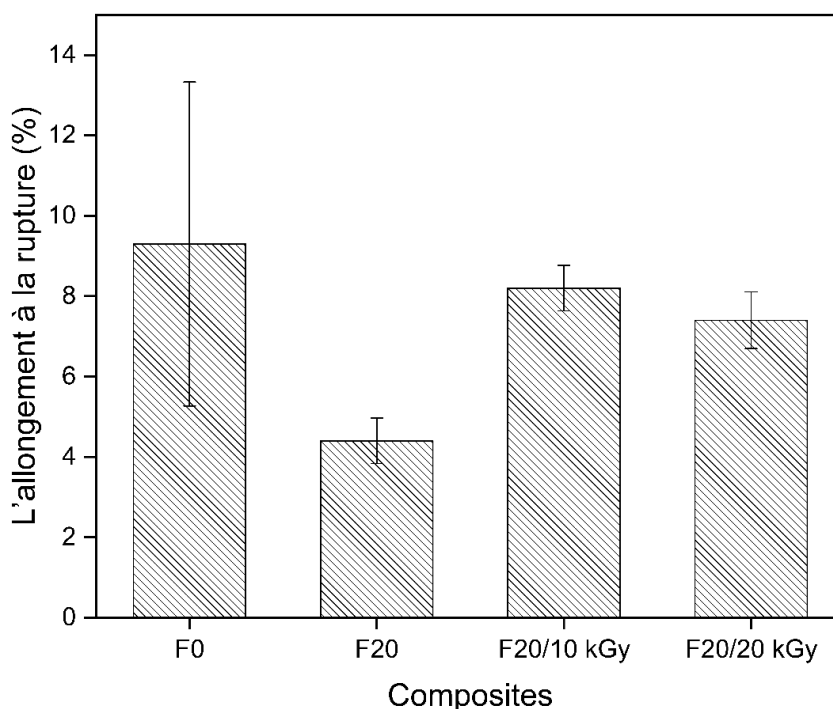
*Figure V-2. Variations de la résistance à la traction maximale pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.*

Les résultats montrent une baisse de la résistance maximale à la traction de  $35 \pm 1,13$  MPa pour le PEHD pur à  $21,9 \pm 2,33$  MPa pour le composite F20 (*Figure V-2*). La réduction observée peut être attribuée à l'incorporation de particules de marc de café dans la matrice PEHD, qui est causée par une faible interaction interfaciale entre la matrice polymère hydrophobe et la charge

lignocellulosique hydrophile, ce qui entraîne une incompatibilité entre les deux composants, tel qu'illustré dans les micrographies MEB présentées à la *Figure V-5. (A)*. Les résultats révèlent que la résistance à la traction maximale des composites composés de PEHD et de marc de café augmente après avoir subi une irradiation gamma, et l'incorporation de particules de marc de café irradiées à 10 kGy dans la matrice PEHD a augmenté la valeur de la résistance maximale à la traction de 32,42 % comparativement au composite contenant des particules de marc de café non irradiées, alors que le traitement par irradiation gamma à 20 kGy a augmenté la valeur de la résistance maximale à la traction de 21,91 %, comme le montre clairement la *Figure V-2*, ce qui pourrait être attribué à la formation d'une réticulation entre la charge et le PEHD grâce à la formation de radicaux libres dans les particules de marc de café par irradiation gamma. *Kumar et al.* ont obtenu des observations comparables pour des composites composés de polyéthylène linéaire à basse densité et de farine de bois de peuplier [5-7].

#### ➤ L'allongement à la rupture

La *Figure V-3* illustre les diverses valeurs de l'allongement à la rupture obtenues lors de l'essai de traction de la matrice PEHD et de ses composites avec 20 % en poids de particules de marc de café, à la fois non irradiées et irradiées avec des rayons gamma à différentes doses.



*Figure V-3. Variations de l'allongement à la rupture pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.*

L'ajout de marc de café en tant que charge affecte également l'allongement à la rupture, tel qu'illustré à la *Figure V-3*. L'inclusion de particules de marc de café dans la matrice PEHD entraîne une réduction des résultats de l'allongement à la rupture. En fait, la présence de particules de marc de café dans les composites PEHD/marc de café a provoqué des points de concentration de contraintes pendant l'essai de traction. Cela a conduit à une réduction des résultats de l'allongement à la rupture en comparaison avec le PEHD pur, ce qui peut s'expliquer par le comportement fragile (ductilité plus faible) dû à l'incorporation de la charge. D'autres études portant sur des composites contenant d'autres fibres lignocellulosiques ont abouti à des résultats similaires [3, 7-9].

En outre, le composite F20 présentait des résultats d'allongement à la rupture inférieurs à ceux des composites F20/10 kGy et F20/20 kGy. Plus précisément, le composite F20/10 kGy présente la valeur de l'allongement à la rupture la plus élevée (8,2 %), comme l'illustre la *Figure V-3*, ce qui correspond à l'idée que le processus d'irradiation augmente l'adhésion entre les particules du marc de café et le polymère PEHD en diminuant l'hydrophilie des particules de marc de café ; ceci est cohérent avec les résultats dérivés des mesures de l'angle de contact. Des résultats comparables ont été obtenus par plusieurs chercheurs concernant l'effet de l'irradiation gamma sur l'élimination de l'humidité des composites et l'amélioration de leurs propriétés mécaniques [6, 8, 10].

#### **V-2-2- Analyse par le test de dureté Shore D**

La dureté est un indicateur de la résistance d'un matériau à l'indentation. La *Figure V-4* montre l'effet du traitement par irradiation gamma sur cette propriété.

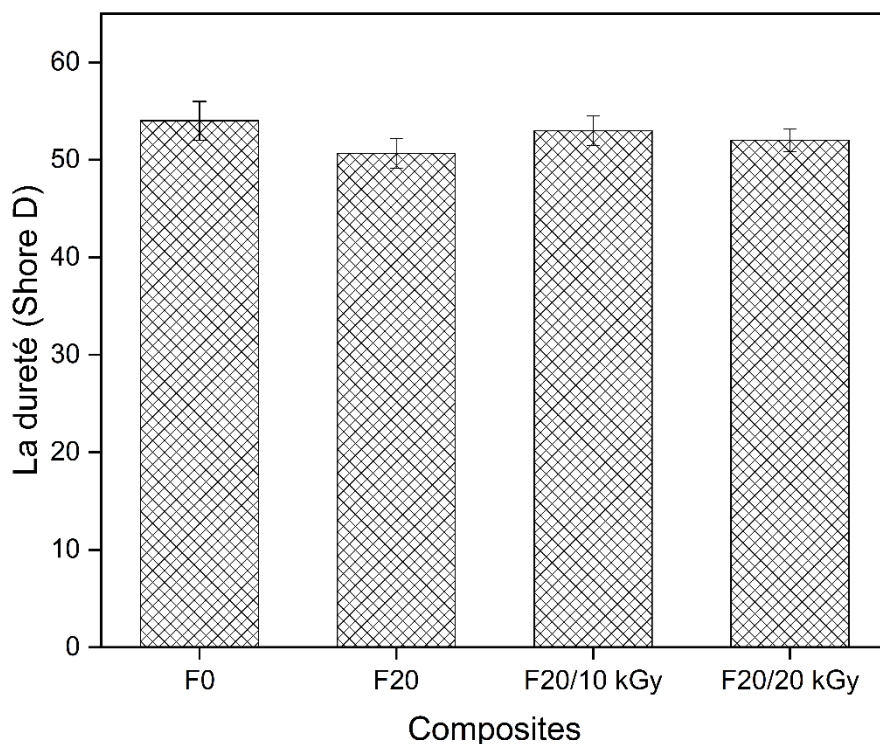


Figure V-4. Variations de la dureté pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

On constate que l'ajout de particules de marc de café non irradiées à la matrice PEHD a entraîné une légère diminution de la dureté, comme cela est généralement observé lorsque des charges sont ajoutées à une matrice, ce qui affecte les propriétés mécaniques et la dureté du composite. Cela est dû à une faible adhésion interfaciale entre les particules de marc de café et la matrice PEHD, comme le montrent les résultats du MEB. On peut constater aussi que cette diminution est liée à la présence de l'humidité qui freine la bonne dispersion de la charge dans la matrice. On peut expliquer cette diminution d'une part par la nature hydrophile de la charge qui absorbe l'humidité, ce qui provoque un gonflement dans la matrice du PEHD. Dans ce constat, notre charge forme des agglomérats en générant des hétérogénéités, ce qui induit à la fragilisation du matériau et d'autre part, en raison du volume de plus en plus important qu'occupent les particules de la charge, créant des défauts dans le système et réduisant les interactions inter-chaines, associées à une variation ductile-fragile du comportement du matériau. Cependant, les valeurs de dureté des composites avec des particules de marc de café irradiées ont augmenté de façon marginale par rapport au composite contenant des particules de marc de café non irradiées, le composite F20/10 kGy présentant une valeur de dureté plus élevée ( $53 \pm 1,53$  Shore D) que les autres composites. Les résultats de cette étude indiquent de manière évidente que les

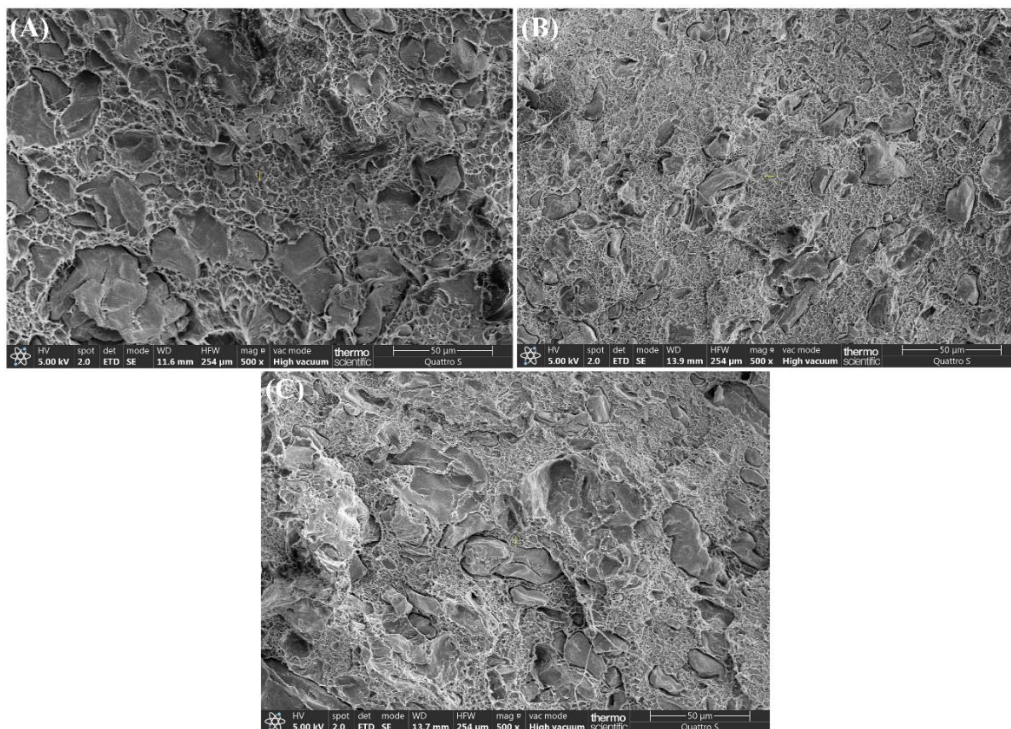
valeurs de dureté des composites sont influencées par le processus de réticulation généré par le traitement d'irradiation gamma, ce qui se traduit par une surface plus dure.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats mécaniques discutés précédemment dans cette étude. *Hassan et al.* ont étudié l'impact du rayonnement gamma sur les propriétés d'un mélange de poudres de caoutchouc recyclé/caoutchouc acrylonitrile-butadiène/méthacrylate de glycidyle et son gonflement dans les huiles moteur et de frein. Lorsque la dose d'irradiation est passée de 50 à 250 kGy, une augmentation significative de la dureté a été observée pour la même composition, ce qui a été principalement attribué à la réticulation induite par l'irradiation [8, 10-12].

### V-3- Etude du comportement morphologique

#### V-3-1- Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats obtenus à partir de l'analyse par MEB ont fourni des informations précieuses sur la morphologie de la surface, l'adhésion entre la charge et la matrice dans les composites et la dispersion des particules à l'intérieur d'une matrice polymère. La *Figure V-5* présente des images MEB illustrant les surfaces fracturées des composites contenant à la fois des particules de marc de café non irradiées et irradiées.



*Figure V-5. Images MEB des surfaces fracturées des composites PEHD/marc de café :*

*(A) F20, (B) F20/10 kGy, et (C) F20/20 kGy.*

La *Figure V-5. (A)* montre que le composite F20 présente de nombreuses fissures et vides entre la matrice PEHD et les particules de marc de café, ainsi que des particules de marc de café qui ont été arrachées de la matrice polymère, ce qui indique une mauvaise adhésion interfaciale. En outre, la faible dispersion des particules de marc de café dans la matrice polymère est très évidente. Cette incompatibilité est due aux caractéristiques hydrophiles des particules de marc de café, qui sont la cause principale de la diminution des propriétés de traction observée dans le composite F20 [6, 13].

Les *Figures V-5. (B) et (C)* représentent des micrographies de composites contenant du PEHD et renforcés par du marc de café irradié à 10 et 20 kGy de rayonnement, respectivement. Les surfaces des composites F20/10 kGy et F20/20 kGy semblent plus lisses et homogènes, ce qui indique une meilleure adhésion interfaciale entre les deux composants. Par rapport à la surface du composite F20, les micrographies des composites F20/10 kGy et F20/20 kGy montrent une réduction significative des vides, des fissures et de l'arrachement des particules. Cela suggère que le traitement par irradiation gamma peut améliorer la liaison interfaciale entre le PEHD et les particules de marc de café dans les composites, entraînant une augmentation des propriétés mécaniques, comme indiqué précédemment.

#### **V-4- Etude du comportement thermique**

##### **V-4-1- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)**

Les courbes ATG et DTG des composites contenant des particules de marc de café non irradiées et irradiées sont présentées dans les *Figures V-6 et 7*.

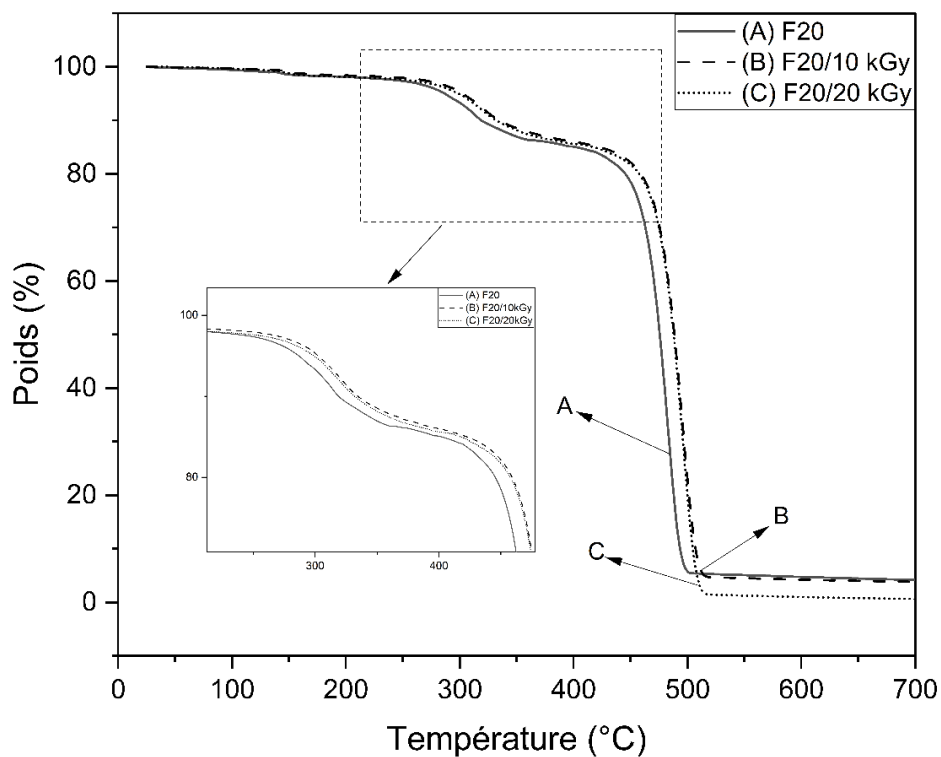


Figure V-6. Thermogrammes ATG des composites PEHD remplis de particules de marc de café non irradiées et irradiées aux rayons gamma à des doses de 10 et 20 kGy : (A) F20, (B) F20/10 kGy et (C) F20/20 kGy.

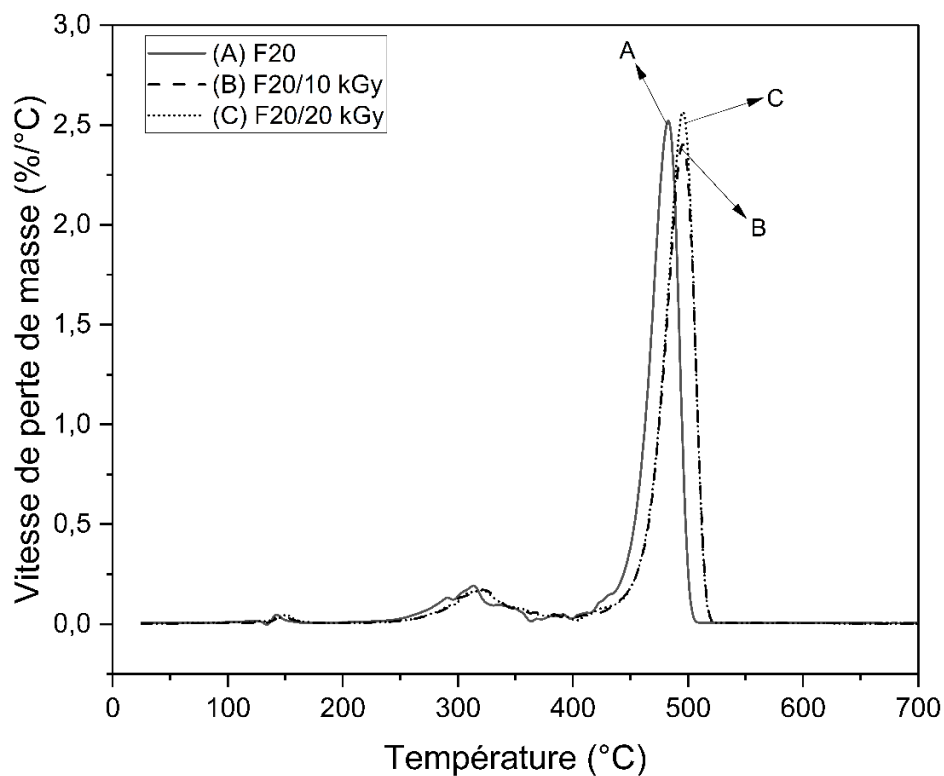


Figure V-7. Courbes DTG des composites PEHD/marc de café avant et après irradiation.

Les courbes thermogravimétriques peuvent être utilisées afin de comprendre la stabilité thermique et les températures de dégradation des composites polymères. Ces courbes fournissent des informations précieuses sur la perte de poids d'un échantillon lorsqu'il est chauffé, tandis que les courbes thermogravimétriques dérivées fournissent des informations sur la vitesse de perte de poids.

Les données d'analyse thermique sont présentées dans les *Tableaux V-1 et 2*.

*Tableau V-1. Données ATG et DTG des composites PEHD/marc de café avec et sans traitement.*

Les échantillons	Etape de dégradation	Température de début de décomposition (°C)	Température où la vitesse de perte de masse est maximale (°C)	Température de fin de décomposition (°C)	Vitesse maximale de perte de masse (%/°C)
F20	Première	265	314	374	2,52
	Deuxième	436	483	508	
F20/10 kGy	Première	283	321	390	2,4
	Deuxième	449	496	523	
F20/20 kGy	Première	278	322	399	2,565
	Deuxième	446	496	523	

*Tableau V-2. Pourcentage de perte de poids à différentes températures de décomposition pour les composites PEHD contenant des particules de marc de café irradiées aux rayons gamma et non irradiées.*

Les échantillons	T25 % (°C)	T50 % (°C)	T75 % (°C)	Masse résiduelle % à 700 °C
F20	457	476	486	4,183
F20/10 kGy	470	489	499	3,819
F20/20 kGy	469	488	498	0,6373

D'après les résultats, les composites de marc de café non irradié et irradié présentent deux phases de dégradation. À environ 136 °C, la perte de poids de tous les composites est attribuable à l'évaporation de la teneur en eau. Dans la plage de température de 265 à 374 °C, une perte de poids a été constatée, due à la dégradation des composants cellulosiques et hémicellulosiques et de la lignine des particules de marc de café présentes dans les composites. La diminution de poids observée entre 436 et 508 °C peut être liée à la décomposition du composant PEHD, ainsi qu'à la décomposition de la lignine, qui présente une large gamme de températures de dégradation. Des résultats similaires sont observés pour la décomposition thermique de la matrice dans d'autres composites polymères renforcés par des fibres lignocellulosiques, tels que le PEHD (384-472 °C), le PP (375-495 °C) et le PEBDL (384-504 °C) [3, 9, 14].

Le *Tableau V-1* montre que le traitement des particules de marc de café par irradiation gamma a amélioré la température de début de dégradation des composites. La température de début de dégradation pour le composite contenant du marc de café non irradié était de 265 °C. Cependant, la température de début de décomposition pour le composite contenant du marc de café irradié à 10 kGy et la température de début de décomposition pour le composite contenant du marc de café irradié à 20 kGy étaient de 283 °C et 278 °C, respectivement. En outre, le *Tableau V-2* montre clairement que l'application d'une dose de rayonnement gamma de 10 et 20 kGy a augmenté la température à 50 % de perte de masse (T50 %) de 13 et 12 °C pour F20/10 kGy et F20/20 kGy, respectivement. En outre, les pics de décomposition maximale se sont produits à des températures plus élevées après l'irradiation ; plus précisément, la température qui correspond à la vitesse de perte de masse la plus élevée pour les deux types de composites contenant du marc de café irradié a augmenté de 13 °C. Cette amélioration de la stabilité thermique des deux types de composites contenant du marc de café irradié liée à l'effet de l'irradiation gamma, qui peut être attribué à la formation de structures de réticulation. En conséquence, un meilleur niveau d'adhésion entre la charge et la matrice a été observé grâce à la création de sites actifs au sein des matériaux composites [2, 6, 10].

#### **V-4-2- Analyse par le test de température de ramollissement Vicat**

La *Figure V-8* donne un aperçu de la température de ramollissement Vicat de divers composites, montrant comment l'incorporation des particules de marc de café et leur traitement avec un rayonnement gamma affectent la température de ramollissement Vicat.

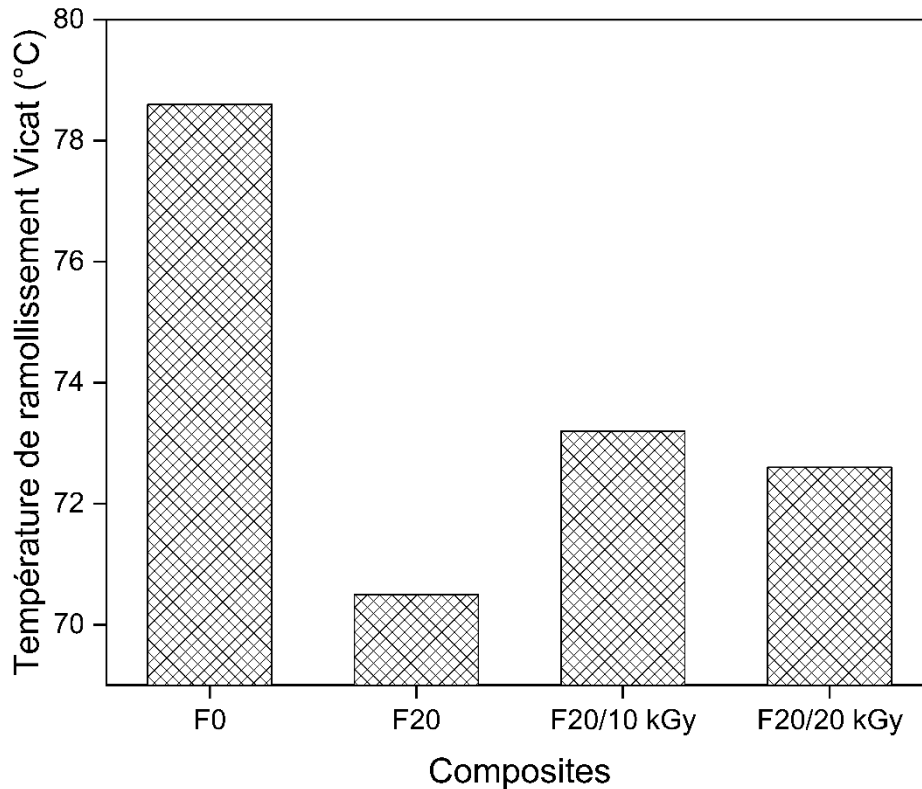


Figure V-8. Variations de la température de ramollissement Vicat pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

L'échantillon F0 : il s'agit d'une matrice de polyéthylène haute densité (PEHD) pur. Le PEHD est connu pour sa grande résistance à la traction, sa durabilité et sa résistance aux produits chimiques et à l'humidité. La température de ramollissement Vicat de 78,60 °C est une mesure du moment où le matériau commence à se déformer sous une charge spécifique à des températures élevées. Cette température de ramollissement élevée indique que le PEHD convient aux applications susceptibles d'être exposées à des températures modérément élevées.

Le composite contenant 20 % en poids des particules de marc de café non irradiées (F20) a une température de ramollissement Vicat de 70,50 °C. Ce composite présente une diminution notable de la température de ramollissement Vicat par rapport au PEHD pur. L'introduction de 20 % en poids des particules de marc de café non irradiées abaisse la température d'environ 8 °C. Les particules de marc de café sont des charges naturelles, renouvelables et biodégradables, mais elles peuvent ne pas se lier aussi efficacement au PEHD, ce qui réduit la température de ramollissement Vicat. Les raisons peuvent être les suivantes :

1- Mauvaise adhésion interfaciale : les particules de marc de café non irradiées peuvent ne pas bien adhérer à la matrice PEHD. Une mauvaise adhésion peut créer des points faibles dans le composite, réduisant ainsi sa température de ramollissement Vicat.

2- Nature hydrophile du marc de café : les particules de marc de café absorbent l'humidité, ce qui peut affecter les propriétés du composite, y compris son comportement thermique [3, 15].

Le composite avec 20 % en poids des particules de marc de café traitées avec une dose des rayons gamma de 10 kGy (F20/10 kGy) a une température de ramollissement Vicat de 73,20 °C. Ici, les particules de marc de café sont traitées avec une dose de 10 kGy d'irradiation gamma, ce qui améliore probablement leur compatibilité et leur adhésion avec la matrice PEHD. Ce traitement augmente la température de ramollissement Vicat par rapport au composite avec des particules de marc de café non traitées. Cependant, cette température reste inférieure à celle du PEHD pur. L'augmentation de la température de ramollissement Vicat peut être attribuée à :

1- Amélioration de l'adhésion fibre-matrice : le traitement par l'irradiation gamma contribue à la formation de structures de réticulation, ce qui résulte en une meilleure liaison chimique avec le PEHD, ce qui améliore la température de ramollissement Vicat des composites PEHD/marc de café.

2- Modification des propriétés des fibres : le traitement par l'irradiation gamma modifie la structure chimique des particules de marc de café, les rendant potentiellement moins hydrophiles et plus compatibles avec le PEHD [6, 8-10, 16].

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café traitées avec une dose des rayons gamma de 20 kGy (F20/20 kGy) a une température de ramollissement Vicat de 72,60 °C. L'augmentation de la dose d'irradiation gamma (à 20 kGy) pour le traitement des particules de marc de café entraîne une légère diminution de la température de ramollissement Vicat par rapport aux particules de marc de café traitées avec 10 kGy d'irradiation gamma.

En conclusion, le traitement des particules de marc de café avec du rayonnement gamma améliore la température de ramollissement Vicat des composites par rapport à celle des particules de marc de café non traitées, mais la température de ramollissement Vicat entre les deux doses de rayonnement de 10 kGy et 20 kGy n'est pas significativement différente. Des doses plus élevées pourraient ne pas apporter d'avantages supplémentaires. Les composites contenant des particules de marc de café, irradiées ou non irradiées, présentent toujours des

températures de ramollissement Vicat inférieures à celles du PEHD pur, ce qui indique un compromis entre les avantages du renforcement des fibres lignocellulosiques et les performances thermiques.

## V-5- Etude du comportement physique

### V-5-1- Analyse par le test de densité

La Figure V-9 montre les valeurs de densité (en  $\text{g/cm}^3$ ) pour différents matériaux, y compris la matrice polymère et les composites avec les particules de marc de café non traitées et traitées avec différentes doses de rayons gamma.

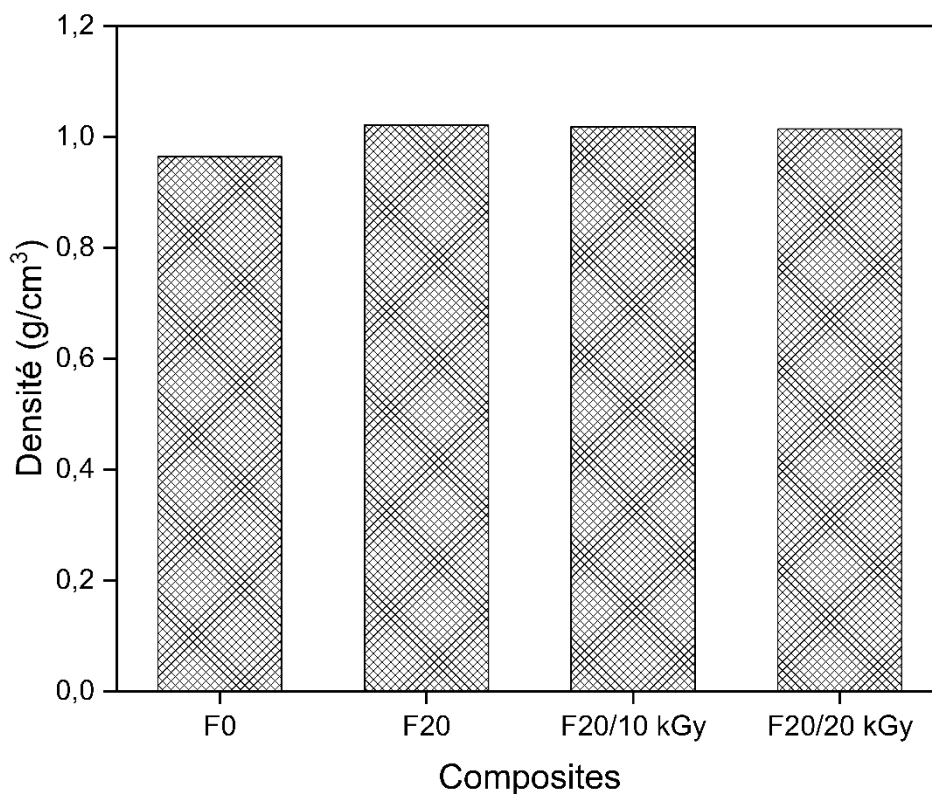


Figure V-9. Variations de la densité (la masse volumique) pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

L'échantillon F0 a une densité de  $0,9638 \text{ g/cm}^3$  ; étant purement du PEHD, il sert de base de comparaison avec les autres composites. Le PEHD est connu pour sa faible densité, qui se reflète ici. L'ajout de 20 % en poids de particules de marc de café non traitées au PEHD (F20) augmente la densité du composite à  $1,021 \text{ g/cm}^3$  [17-19].

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café traitées par un rayonnement gamma de 10 kGy (F20/10 kGy) : le traitement par rayonnement gamma conduit à une petite

diminution de la densité à  $1,018 \text{ g/cm}^3$  par rapport au composite de particules de marc de café non traitées. Le traitement par l'irradiation gamma peut éliminer l'humidité des particules de marc de café, conduisant éventuellement à une fibre moins dense. La légère diminution de la densité du composite F20/10 kGy par rapport au composite F20 suggère que le traitement par l'irradiation gamma affecte effectivement l'hydrophilie des particules, mais l'impact est relativement léger à cette dose.

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café traitées par un rayonnement gamma de 20 kGy (F20/20 kGy) : l'augmentation de la dose d'irradiation gamma à 20 kGy réduit encore la densité à  $1,014 \text{ g/cm}^3$ . Une dose plus élevée de rayonnement gamma pourrait être plus efficace pour éliminer l'humidité des particules de marc de café, conduisant ainsi à un composite plus léger. La réduction supplémentaire de la densité par rapport au composite F20/10 kGy implique qu'une dose plus élevée d'irradiation gamma est plus efficace pour modifier l'hydrophilie des particules, conduisant à des particules plus légères et, par la suite, à un composite plus léger.

En résumé, le traitement des particules de marc de café avec des doses d'irradiation gamma tend à diminuer la densité des composites. Cela pourrait être attribué à l'élimination de l'humidité de ces particules lors du traitement par irradiation gamma, ce qui donnerait des particules plus légères [5, 20]. Les données suggèrent que la dose de rayonnement gamma utilisée pour le traitement influence la densité finale du composite, des doses plus élevées conduisant à des densités plus faibles. Ces changements de densité peuvent avoir un effet significatif sur les caractéristiques mécaniques et les domaines d'application de ces composites. Par exemple, des composites plus légers pourraient être préférés dans les applications où le poids est un facteur critique.

## **V-6- Etude du comportement rhéologique**

### **V-6-1- Analyse par le test de l'indice de fluidité (IF)**

La *Figure V-10* représente les valeurs de l'indice de fluidité (IF) pour la matrice PEHD et les différents composites, qui comprennent du PEHD et des particules de marc de café, non traitées et traitées avec un rayonnement gamma à différentes doses.

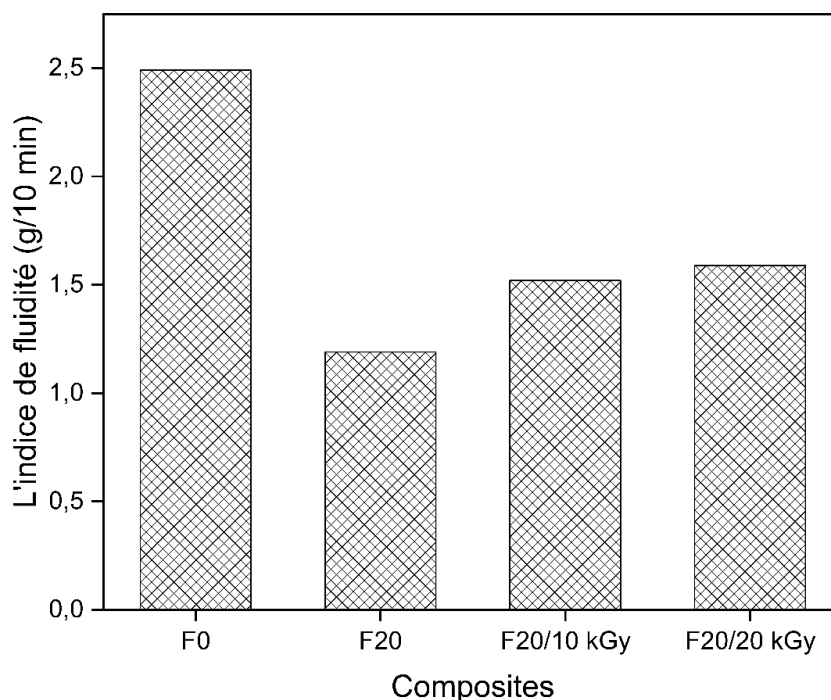


Figure V-10. Variations de l'indice de fluidité pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

L'indice de fluidité est une mesure des propriétés d'écoulement d'un polymère thermoplastique et indique sa viscosité lors de la transformation induite par la chaleur dans des conditions contrôlées. Un IF plus élevé indique une viscosité plus faible et une meilleure aptitude à la transformation dans des applications telles que le moulage par injection.

L'échantillon F0 : cet échantillon a un IF de 2,49 g/10 min, servant de référence puisqu'il s'agit de PEHD pur sans aucun renfort. Cette valeur est la plus élevée parmi tous les échantillons, ce qui est attendu, car les polymères purs ont généralement une fluidité plus élevée que leurs composites.

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café non traitées (F20) : cet échantillon a un IF de 1,19 g/10 min. L'ajout de particules de marc de café non traitées réduit l'IF par rapport au PEHD pur. En effet, les particules augmentent probablement la viscosité du composite et entravent l'écoulement de la matrice polymère. Les particules de marc de café sont des fibres naturelles connues pour leur biodégradabilité. Cependant, elles sont également hydrophiles et elles ont tendance à s'agglomérer. Un IF inférieur indique une mauvaise aptitude à la transformation par rapport au PEHD pur. Cela pourrait constituer un problème dans les contextes de fabrication où les propriétés d'écoulement sont essentielles [7, 21-25].

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café traitées par un rayonnement gamma à 10 kGy (F20/10 kGy) : le IF est de 1,52 g/10 min. Le traitement par irradiation gamma des particules de marc de café à une dose de rayonnement gamma de 10 kGy augmente le IF par rapport au composite avec des particules non traitées. Cela pourrait être dû au traitement par irradiation gamma modifiant la surface des particules de marc de café, améliorant leur interaction avec la matrice PEHD et améliorant ainsi l'écoulement. Le traitement par irradiation gamma est connu pour la modification des caractéristiques de surface des fibres lignocellulosiques, améliorant potentiellement leur compatibilité avec la matrice polymère. L'augmentation de IF par rapport au composite F20 suggère que le traitement par irradiation gamma à une dose de 10 kGy améliore l'interaction fibre-matrice. Cette amélioration de IF indique une meilleure dispersion des particules dans la matrice et des propriétés mécaniques potentiellement améliorées grâce à un transfert de contraintes plus efficace entre les particules et le polymère.

Le composite avec 20 % en poids de particules de marc de café traitées par un rayonnement gamma de 20 kGy (F20/20 kGy) : celui-ci a un IF de 1,59 g/10 min, légèrement supérieur à celui des particules traitées à 10 kGy de rayonnement gamma. La dose plus élevée d'irradiation gamma peut modifier davantage la surface des fibres, conduisant éventuellement à une adhésion interfaciale encore meilleure et donc à une légère augmentation de la fluidité. Une dose plus élevée de rayonnement gamma (20 kGy) pourrait altérer davantage les caractéristiques de surface des particules de marc de café. La nouvelle augmentation de IF, bien que légère, suggère qu'une dose plus élevée d'irradiation gamma continue d'améliorer la compatibilité des particules de marc de café avec le PEHD. Cela pourrait impliquer non seulement des caractéristiques d'écoulement améliorées, mais également des propriétés globales potentiellement meilleures du composite telles que la résistance à la traction et la stabilité thermique [13, 26].

En résumé, le PEHD pur présente le IF le plus élevé en raison de ses caractéristiques d'écoulement sans entrave. L'ajout de particules de marc de café réduit le IF en raison d'une viscosité et d'une résistance à l'écoulement accrues. Le traitement par l'irradiation gamma des particules de marc de café augmente le IF, suggérant une meilleure interaction fibre-matrice, une dose plus élevée de rayonnement gamma (20 kGy) montrant un effet plus prononcé qu'une dose plus faible (10 kGy). Une bonne adhésion est essentielle pour un transfert efficace des contraintes dans les matériaux composites. En termes de transformation, les composites avec un IF plus élevé sont plus faciles à mouler et à façonner, ce qui est essentiel pour les applications

industrielles. Ces résultats sont significatifs dans le contexte du développement des matériaux composites, en particulier dans la recherche de matériaux respectueux de l'environnement et pouvant être transformés efficacement. Le traitement par irradiation gamma des fibres naturelles présente une méthode viable pour les rendre plus compatibles avec les matrices thermoplastiques, améliorant à la fois les propriétés mécaniques et la transformabilité.

## V-7- Etude du comportement de mouillabilité

### V-7-1- Analyse par le test des mesures de l'angle de contact

La détermination des angles de contact est un paramètre crucial qui fournit des informations précieuses sur les caractéristiques de mouillabilité d'une surface [27]. Les *Figures V-11 et 12* comparent les angles de contact, les énergies de surface et les travaux d'adhésion de deux types de matériaux : la matrice du PEHD et les composites contenant du PEHD renforcés par du marc de café irradié et non irradié.

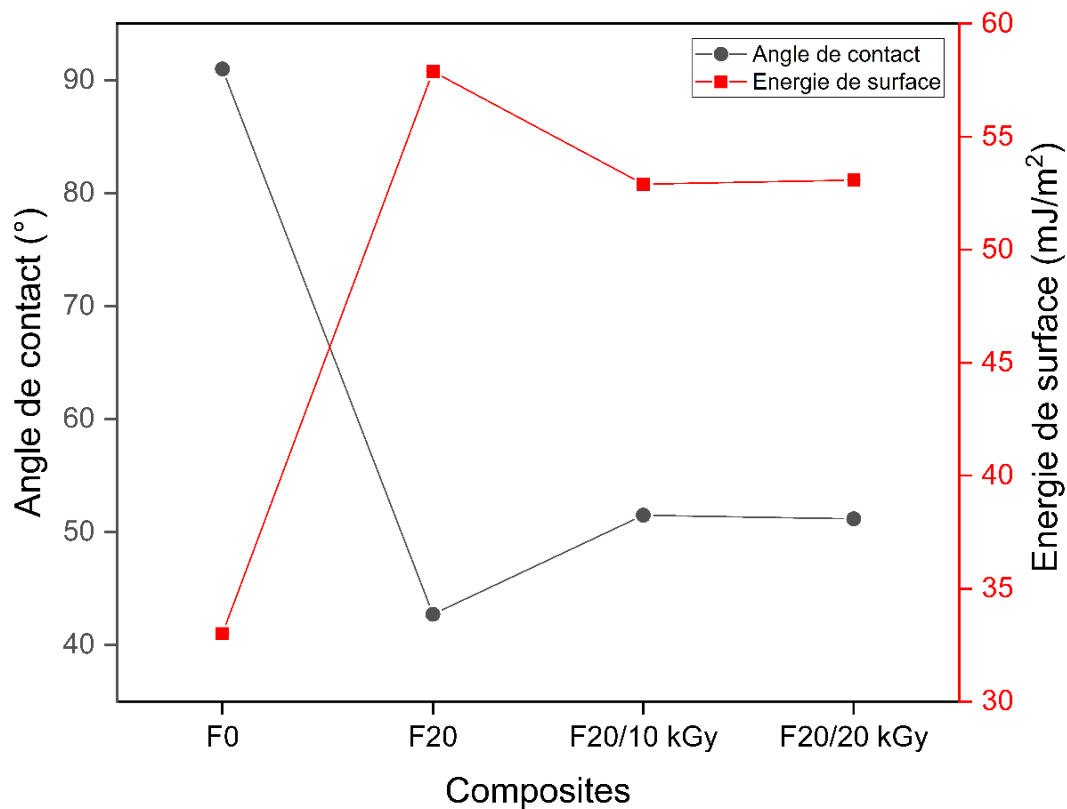


Figure V-11. Variations des angles de contact et des énergies de surface pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

### V-7-1-a- Avant le traitement

- **Angle de contact**

L'échantillon F0 (PEHD vierge) : un angle de contact de  $91^\circ \pm 0,01$  indique une surface plus hydrophobe. Cela signifie que les gouttelettes d'eau ont tendance à s'accumuler plutôt qu'à s'étaler sur la surface. En termes pratiques, la nature hydrophobe du PEHD le rend approprié pour des applications où la résistance à l'eau est importante, comme dans les barrières contre l'humidité ou les récipients pour liquides.

Le composite avec 20 % en poids des particules de marc de café non irradiées (F20) : un angle de contact beaucoup plus faible de  $42,71^\circ \pm 0,01$  montre un changement significatif vers l'hydrophilie. Cette qualité suggère que ce composite est plus apte à être mouillé par l'eau. Cette propriété pourrait être bénéfique dans les applications où l'absorption de l'eau est nécessaire, notamment dans les systèmes de filtrage de l'eau ou en tant que composant dans les revêtements hydrophiles.

- **Énergie de surface**

L'échantillon F0 (PEHD vierge) : avec une énergie de surface de  $33 \pm 0,01$  mJ/m<sup>2</sup>, le PEHD se situe dans la gamme inférieure, ce qui signifie qu'il est moins enclin à interagir avec d'autres substances. Cette faible énergie de surface est liée à sa structure chimique, qui est non polaire et donc moins réactive avec les molécules polaires comme l'eau.

Le composite avec 20 % en poids des particules de marc de café non irradiées (F20) : l'énergie de surface plus élevée de  $57,89 \pm 0,01$  mJ/m<sup>2</sup> indique une plus grande affinité pour l'interaction avec d'autres matériaux, en particulier ceux qui présentent des caractéristiques polaires. Cette énergie de surface plus élevée peut améliorer la capacité du matériau à se lier à des adhésifs ou à être recouvert d'autres substances.

- **Travail d'adhésion**

L'échantillon F0 (PEHD vierge) : la valeur du travail d'adhésion de  $32,42 \pm 0,01$  mJ/m<sup>2</sup> correspond à son énergie de surface plus faible et à sa nature hydrophobe. Cela suggère qu'il faut moins d'énergie à un liquide pour se détacher de la surface, ce qui explique pourquoi des substances comme l'eau ne se répandent pas facilement et n'adhèrent pas fortement au PEHD.

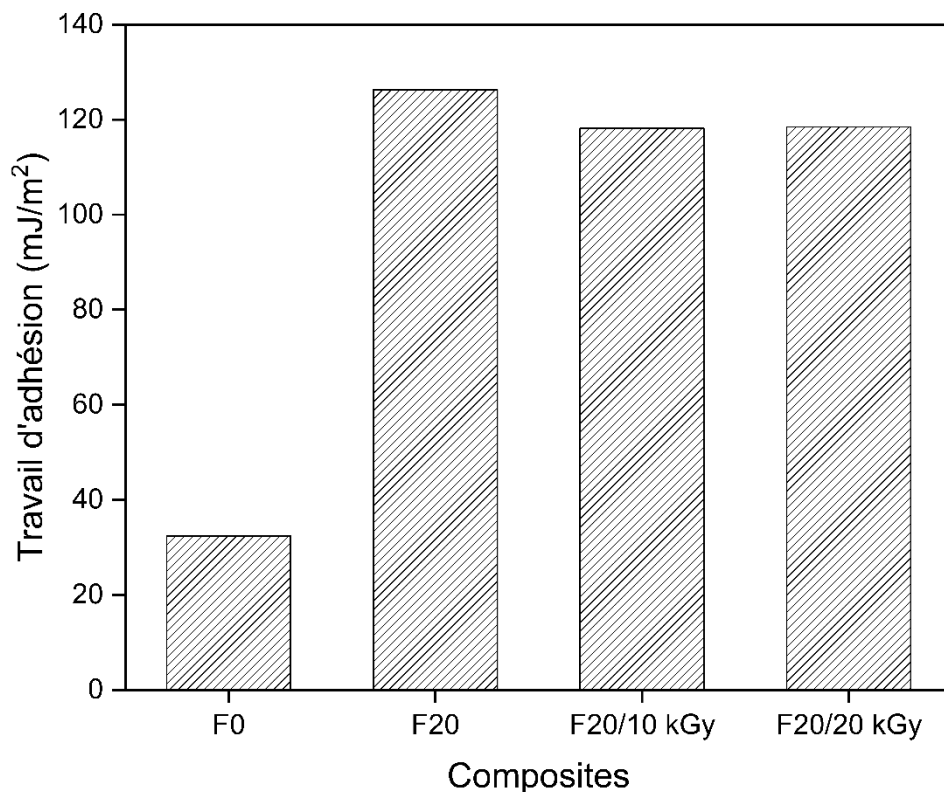


Figure V-12. Variations du travail d'adhésion pour la matrice PEHD et ses composites PEHD/marc de café.

Le composite avec 20 % en poids des particules de marc de café non irradiées (F20) : un travail d'adhésion significativement plus élevé de  $126,29 \pm 0,01$  mJ/m<sup>2</sup> reflète la tendance du matériau composite à former des interactions plus fortes avec les liquides ou les adhésifs. Cette propriété est bénéfique dans les applications où une liaison forte entre la surface du matériau et le liquide est nécessaire.

En résumé, le composite contenant du PEHD renforcé par du marc de café non irradié présente un angle de contact significativement plus faible, un travail d'adhésion plus important et une énergie de surface plus élevée par rapport au PEHD vierge. Ces différences suggèrent que le composite a une meilleure mouillabilité et de meilleures propriétés adhésives, ce qui pourrait être avantageux dans les applications où ces propriétés sont souhaitables [28-31].

#### V-7-1-b- Après le traitement

Les énergies de surface et les angles de contact de l'eau distillée sur les surfaces des composites contenant des particules de marc de café non irradiées et irradiées à 10 et 20 kGy sont présentés également dans la Figure V-11. D'après les données présentées, on peut conclure que le composite F20 a la plus grande hydrophilie, comme l'indique l'angle de contact le plus faible

du composite ( $42,71^\circ \pm 0,01$ ). En revanche, les angles de contact observés pour le composite contenant du marc de café irradié à 10 kGy ( $51,49^\circ \pm 0,01$ ) et le composite contenant du marc de café irradié à 20 kGy ( $51,17^\circ \pm 0,01$ ) présentent des valeurs plus élevées, sans différence significative entre les valeurs d'angle de contact pour les deux doses d'irradiation. En général, les résultats indiquent que l'application de l'irradiation gamma comme méthode de traitement entraîne une augmentation de l'hydrophobicité, comme le montrent ses angles de contact. Cela est dû à l'amélioration de l'interaction interfaciale entre les particules de marc de café et la matrice PEHD à la suite du traitement efficace de la charge [32-34]. En outre, les résultats pourraient être avantageux pour les applications dans lesquelles la résistance à l'eau ou une mouillabilité réduite sont recherchées.

D'autre part, les résultats de l'énergie de surface montrent que le composite F20 a la valeur la plus élevée de l'énergie de surface ( $57,89 \pm 0,01 \text{ mJ/m}^2$ ), alors que le composite contenant du marc de café irradié à 10 kGy et le composite contenant du marc de café irradié à 20 kGy ont des énergies de surface de  $52,90 \pm 0,01 \text{ mJ/m}^2$  et de  $53,08 \pm 0,01 \text{ mJ/m}^2$ , respectivement, ce qui suggère que l'irradiation réduit l'énergie de surface. Cette diminution de l'énergie de surface correspond à l'augmentation de l'hydrophobicité observée dans les données de l'angle de contact et pourrait être attribuée à des changements dans les composants polaires de l'énergie de surface, ce qui pourrait améliorer la compatibilité de la charge avec le polymère, selon *Lee et al* [32]. En résumé, la modification physique des particules de marc de café par irradiation gamma entraîne une réduction de l'énergie de surface, ce qui est cohérent avec l'augmentation observée de l'hydrophobicité.

La *Figure V-12* présente également les valeurs du travail d'adhésion pour trois types différents de composites en polyéthylène haute densité (PEHD) : composite renforcé par du marc de café non irradié, composite renforcé par du marc de café irradié à 10 kGy et composite renforcé par du marc de café irradié à 20 kGy. Le travail d'adhésion est un indicateur de l'énergie exigée pour séparer deux surfaces en contact, comme un liquide et un solide. Des résultats plus élevés pour le travail d'adhésion indiquent des interactions plus fortes entre les surfaces, ce qui peut conduire à une meilleure mouillabilité.

Les données montrent que le composite avec des particules de marc de café non irradiées présente le travail d'adhésion le plus élevé parmi les trois types de composites. Ceci est cohérent avec les discussions précédentes sur les énergies de surface et les angles de contact, où le composite F20 présentait la valeur la plus faible de l'angle de contact (hydrophilie la plus forte)

et la valeur la plus élevée de l'énergie de surface, qui indiquent tous deux une meilleure mouillabilité. D'autre part, les résultats du travail d'adhésion pour les composites avec des particules de marc de café irradiées à 10 kGy et 20 kGy sont plus faibles, ce qui suggère que le processus d'irradiation a réduit l'adhésion entre l'eau et la surface des composites. Cela correspond à l'augmentation de l'hydrophobicité et à la réduction de l'énergie de surface observées pour les composites F20/10 kGy et F20/20 kGy. La différence de travail d'adhésion entre les composites F20/10 kGy et F20/20 kGy est relativement faible, ce qui indique qu'il n'y a peut-être pas de différence significative dans les propriétés de mouillabilité entre les deux doses d'irradiation [35-38].

En résumé, l'irradiation gamma des particules de marc de café entraîne une diminution du travail d'adhésion, ce qui est cohérent avec l'augmentation observée de l'hydrophobicité et la réduction de l'énergie de surface. Cela pourrait avoir des implications pour les applications où l'on souhaite réduire la mouillabilité. Cependant, la différence de travail d'adhésion entre les composites avec des particules de marc de café irradiées à 10 kGy et à 20 kGy est minime, ce qui suggère que le choix entre les deux doses d'irradiation peut ne pas avoir d'impact substantiel sur les propriétés de mouillabilité du matériau composite.

## **V-8- Conclusion**

Ce chapitre traite l'effet du traitement par irradiation gamma sur les propriétés de la traction, la dureté, la densité, la stabilité thermique (ATG/DTG), la température de ramollissement Vicat, l'indice de fluidité, les mesures de l'angle de contact et les analyses MEB des composites PEHD renforcés par 20 % en poids de marc de café. Les propriétés thermiques et de traction des composites PEHD/marc de café ont été améliorées par l'irradiation gamma. Les valeurs les plus élevées de résistance maximale à la traction et de module de traction ont été enregistrées avec le marc de café irradié à 10 kGy. Le pourcentage de perte de poids a diminué après le traitement aux rayons gamma, ce qui indique que la stabilité thermique des composites PEHD/marc de café a été améliorée par l'irradiation. Le traitement par l'irradiation gamma des particules de marc de café dans les composites PEHD résulte d'une amélioration de la température de ramollissement Vicat. La résistance à l'eau des composites F20/10 kGy et F20/20 kGy s'est avérée supérieure en diminuant l'hydrophilie des composites, comme le montrent les mesures de l'angle de contact. Sur la base des micrographies MEB, l'amélioration de l'adhésion entre la charge et la matrice due au rayonnement gamma a également été observée, malgré la présence de certains vides. D'autre part, le traitement de marc de café par l'irradiation gamma est

susceptible de diminuer la densité de ces déchets, ce qui réduit la densité globale du composite. Ainsi, le traitement de ces déchets par l'irradiation gamma a un impact notable sur l'indice de fluidité. Le traitement améliore la compatibilité et la dispersion des particules de marc de café dans la matrice polymère, ce qui peut contrebalancer la diminution typique de l'indice de fluidité causée par l'ajout de ces particules non traitées. En outre, l'application de l'irradiation gamma au marc de café a entraîné une légère augmentation des valeurs de dureté. En conclusion, le traitement par irradiation gamma pourrait induire une réticulation entre la charge et la matrice, conduisant finalement à une amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, physiques, rhéologiques, morphologiques et de mouillabilité, ce qui pourrait potentiellement être bénéfique pour plusieurs applications.

## Références

1. Pastrnak, A., Henriquez, A., et La Saponara, V. (2020) Parametric study for tensile properties of molded high-density polyethylene for applications in additive manufacturing and sustainable designs. *Journal of Applied Polymer Science*, **137** (42), 49283.
2. Rahman, H., Yeasmin, F., Khan, S.A., Hasan, M.Z., Roy, M., Uddin, M.B., et Khan, R.A. (2021) Fabrication and analysis of physico-mechanical characteristics of NaOH treated PALF reinforced LDPE composites: effect of gamma irradiation. *Journal of Materials Research and Technology*, **11**, 914-928.
3. Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., et Liao, X. (2016) Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites. *Journal of Materials Science*, **51** (22), 10205-10214.
4. Sahadat Hossain, Md., Chowdhury, A.M.S., et Khan, R.A. (2017) Effect of disaccharide, gamma radiation and temperature on the physico-mechanical properties of jute fabrics reinforced unsaturated polyester resin-based composite. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **172** (5-6), 517-530.
5. Tan, M.Y., Nicholas Kuan, H.T., et Lee, M.C. (2017) Characterization of alkaline treatment and fiber content on the physical, thermal, and mechanical properties of ground coffee waste/oxobiodegradable HDPE biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, **2017**, 1-12.
6. EL-Zayat, M.M., Abdel-Hakim, A., et Mohamed, M.A. (2019) Effect of gamma radiation on the physico mechanical properties of recycled HDPE/modified sugarcane bagasse composite. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **56** (2), 127-135.
7. Kumar, V., Gulati, K., Lal, S., et Arora, S. (2020) Effect of gamma irradiation on tensile and thermal properties of poplar wood flour-linear low density polyethylene composites. *Radiation Physics and Chemistry*, **174**, 108922.
8. EL-Zayat, M.M., M. Mohamed, R., et Raslan, H.A. (2020) Evaluation of surface treatment and gamma irradiation on the performance of palm fiber/natural rubber biocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **57** (5), 344-354.

9. Gulati, K., Lal, S., Kumar, S., et Arora, S. (2021) Effect of gamma irradiation on thermal, mechanical and water absorption behavior of LLDPE hybrid composites reinforced with date pit (*Phoenix dactylifera*) and glass fiber. *Polymer Bulletin*, **78** (12), 7019-7038.
10. Raslan, H.A., Fathy, E.S., et Mohamed, R.M. (2018) Effect of gamma irradiation and fiber surface treatment on the properties of bagasse fiber-reinforced waste polypropylene composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **23** (2), 181-192.
11. Bellili, N., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Dairi, B., et Bendib, R. (2020) Effect of acetylation on composite materials based on polypropylene/coffee husk waste. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, **11** (4), 309-322.
12. Hassan, M.M., Aly, R.O., El-Ghandour, A., et Abdelnaby, H.A. (2013) Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/nitrile-butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils. *Journal of Elastomers & Plastics*, **45** (1), 77-94.
13. Bellili, N., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Barres, C., et Fenouillot, F. (2016) Mechanical and thermal properties of polyvinylchloride/olive residue flour blends treated by gamma irradiation. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **22** (3), 273-278.
14. Mendes, J.F., Martins, J.T., Manrich, A., Luchesi, B.R., Dantas, A.P.S., Vanderlei, R.M., Claro, P.C., Neto, A.R.D.S., Mattoso, L.H.C., et Martins, M.A. (2021) Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). *Journal of Polymers and the Environment*, **29** (9), 2888-2900.
15. Essabir, H., Raji, M., Laaziz, S.A., Rodrique, D., Bouhfid, R., et Quaiss, A.E.K. (2018) Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Composites Part B: Engineering*, **149**, 1-11.
16. Hu, G., Cai, S., Zhou, Y., Zhang, N., et Ren, J. (2018) Enhanced mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/bamboo fiber composites via surface modification. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **37** (12), 841-852.
17. Muhammad Sayuti, M.H., Razali, M.Y., Abd Rahman, M.F., Mohammad Shirajuddin, S.S., Ali, M.R., et Mohd On, A.Z. (2020) Development of marine grade radiation cross-linked high density polyethylene (HDPE) floater pontoon material. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **785** (1), 012033.

18. Okamura, T. (2014) Polyethylene (PE; low density and high density), in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-5.
19. Henry, A.G. (1<sup>ère</sup> éd.) (2020) *Handbook for the analysis of micro-particles in archaeological samples*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland.
20. Chin, S.C., Tee, K.F., Tong, F.S., Ong, H.R., et Gimbut, J. (2020) Thermal and mechanical properties of bamboo fiber reinforced composites. *Materials Today Communications*, **23**, 100876.
21. Pereira, A.C.S., Nogueira, B.R., Chinellato, A.C., Abreu, A.V., Teran, A.S., et Moura, E.A.B. (2011) Comparative study on the mechanical behavior of electron-beam and gamma irradiated bagasse fiber/HDPE composite, *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Belo Horizonte, MG, Brazil, p. 1-8.
22. Ferg, E.E., et Bolo, L.L. (2013) A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. *Polymer Testing*, **32** (8), 1452-1459.
23. Polychronopoulos, N.D., et Vlachopoulos, J. (2019) Polymer processing and rheology, in *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer International Publishing, Cham, p. 1-47.
24. Kazemi Najafi, S. (2013) Use of recycled plastics in wood plastic composites – a review. *Waste Management*, **33** (9), 1898-1905.
25. Doronin, F., Rudakova, A., Rytikov, G., et Nazarov, V. (2023) Simple determination of the melt flow index of composite polymer filaments used in material extrusion additive manufacturing. *Coatings*, **13** (9), 1592.
26. Niang, B., Ndiaye, D., Kholli, M., Babacar, L., Diallo, A., et Badji, A. (2017) Gamma-radiation-induced HDPE/wood composite: studies of morphological, mechanical and thermal properties of the composites. *Chemical Science International Journal*, **20** (4), 1-12.
27. Yorseng, K., Mavinkere Rangappa, S., Parameswaranpillai, J., et Siengchin, S. (2020) Influence of accelerated weathering on the mechanical, fracture morphology, thermal stability, contact angle, and water absorption properties of natural fiber fabric-based epoxy hybrid composites. *Polymers*, **12** (10), 2254.

28. Rahma Alammari, M. (2017) The influence of polishing techniques on pre-polymerized CAD\CAM acrylic resin denture bases. *Electronic Physician*, **9** (10), 5452-5458.
29. Falini, G., Fermani, S., Conforti, G., et Ripamonti, A. (2002) Protein crystallisation on chemically modified mica surfaces. *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*, **58** (10), 1649-1652.
30. Carter, C.E. (2006) Modification of indium-tin oxide surfaces: enhancement of solution electron transfer rates and efficiencies of organic thin-layer devices, *Thèse de doctorat*, University of Arizona, p. 1-323.
31. Oyar, P., Ulusoy, M., et Durkan, R. (2022) Effects of repeated use of tungsten carbide burs on the surface roughness and contact angles of a CAD-CAM PMMA denture base resin. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **128** (6), 1358-1362.
32. Lee, T.S., Choi, H.Y., Choi, H.N., Lee, K.-Y., Kim, S.-H., Lee, S.G., et Yong, D.K. (2013) Effect of surface treatment of ramie fiber on the interfacial adhesion of ramie/acetylated epoxidized soybean oil (AESO) green composite. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **27** (12), 1335-1347.
33. Akindoyo, J.O., Beg, M.D.H., Ghazali, S.B., Islam, M.R., et Mamun, A.A. (2015) Preparation and characterization of poly(lactic acid)-based composites reinforced with poly dimethyl siloxane/ultrasound-treated oil palm empty fruit bunch. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **54** (13), 1321-1333.
34. Huner, U. (2018) Effect of chemical surface treatment on flax-reinforced epoxy composite. *Journal of Natural Fibers*, **15** (6), 808-821.
35. Galarza-Acosta, G.L., Parra, J.G., Hernandez Bravo, R.O., Iza, P., Schott, E., Zarate, X., Castillo, J., et Mujica, V. (2023) A computational chemistry approach to the molecular design of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with stearic acid and sodium stearate in ethanol solvent medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **679**, 132527.
36. Mohanty, T.R., Ashidha, Md., Ramakrishnan, S., et Amarnath, Skp. (2024) Influence of oligomeric resins on natural rubber-carbon black-silica composites for tire tread application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **130**, 278-296.

37. Yasuda, S., Miyagawa, T., Yonezu, A., et Ishibashi, K. (2023) Laser shock-wave adhesion test (LaSAT) and ab initio calculations for adhesive strength evaluation of thin metallic films. *Materials Today Communications*, **35**, 106237.
38. Hazlett, R., Schmidmeier, C., et O'Mahony, J.A. (2021) Approaches for improving the flowability of high-protein dairy powders post spray drying – a review. *Powder Technology*, **388**, 26-40.



*Conclusion générale et perspectives*

## Conclusion générale et perspectives

L'effet du taux de la charge en particules de marc de café sur les propriétés mécaniques, physiques, rhéologiques et thermiques des composites de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par la farine de marc de café a été étudié dans cette thèse. Notre étude s'est attachée à comprendre comment la variation du pourcentage en poids de la farine de marc de café influence les performances globales et la viabilité de ces composites pour diverses applications. Les résultats de la recherche indiquent notamment une tendance à la détérioration croissante des propriétés des composites avec des pourcentages plus élevées des particules, en particulier à des charges significatives de 40 % et 50 % en poids. Sur le plan mécanique, les composites présentent une diminution de la résistance, de la rigidité et de la dureté à mesure que le pourcentage en poids des particules augmente. Cette détérioration est probablement due à l'interaction réduite entre la matrice PEHD et les particules de marc de café à des pourcentages plus élevées, ce qui entraîne un transfert de contrainte plus faible et des défauts plus prononcés dans le matériau. L'analyse thermique a révélé une tendance similaire, les composites présentant une stabilité thermique réduite à mesure que la teneur en marc de café augmentait. Cette réduction de la stabilité thermique pourrait limiter les applications potentielles de ces matériaux, en particulier dans les environnements où ils seraient exposés à des températures élevées.

En outre, l'indice d'écoulement à l'état fondu (IF) des composites a été affecté, ce qui indique des changements dans leur aptitude à la transformation avec l'augmentation de la teneur en marc de café. Une charge plus élevée en marc de café a donné un matériau moins fluide, ce qui pourrait compliquer les processus de fabrication et affecter la formabilité et la finition du matériau dans les produits finis. Cependant, comme prévu, l'ajout de fibres naturelles en général et de marc de café en particulier à la matrice polymère (PEHD) entraîne une augmentation de la densité avec l'augmentation du pourcentage en poids de ces particules.

Dans ce travail, nous avons aussi examiné les divers aspects de l'impact de l'irradiation gamma sur les propriétés des particules de marc de café et des composites de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcés par de la farine de marc de café. Notre étude approfondie a porté sur une série de paramètres critiques, notamment les propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité, allongement à la rupture et dureté), morphologiques (examinées par microscopie électronique à balayage), thermiques (évaluées par analyse

thermogravimétrique et le test de ramollissement Vicat), les propriétés physiques (examinées par le test de la densité), ainsi que les propriétés rhéologiques et la résistance à l'eau (évaluées par l'indice de fluidité et les mesures de l'angle de contact).

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont révélé que les rayonnements gamma ont modifié la composition chimique du marc de café. Ceci est justifié par les changements d'intensité des pics observés dans certaines régions après le traitement. Quelques propriétés thermiques du marc de café ont également été améliorées par le traitement par rayonnement gamma.

Les résultats démontrent sans équivoque que le traitement de marc de café par irradiation gamma à des doses de 10 et 20 kGy améliore considérablement les performances globales du composite. Notamment, la résistance à la traction, la rigidité, l'allongement à la rupture et la dureté du matériau composite se sont améliorées, ce qui indique un matériau plus robuste, plus rigide et plus dur convenant à diverses applications. L'analyse MEB a révélé une liaison interfaciale plus forte entre le PEHD et le marc de café, ce qui est crucial pour l'intégrité mécanique des composites. D'un point de vue thermique, les composites avec des particules de marc de café traitées présentent une stabilité thermique accrue, ce qui laisse entrevoir une plus large gamme d'applications dans des environnements où la résistance à la température est essentielle. En outre, l'augmentation de la résistance à l'eau après irradiation indique un potentiel d'utilisation dans des environnements plus humides ou extérieurs, ce qui élargit l'applicabilité du matériau. Les propriétés rhéologiques modifiées, comme en témoignent les changements dans l'indice de fluidité de la matière fondue, suggèrent une meilleure aptitude à la transformation, ce qui pourrait conduire à des processus de fabrication plus efficaces. Une meilleure liaison interfaciale peut conduire à une répartition plus uniforme des contraintes et potentiellement à une structure composite plus compacte, ce qui pourrait affecter les mesures de densité, et c'est ce qui a été observé dans cette étude. En revanche, l'élimination de l'humidité des particules de marc de café après avoir été traitées par irradiation gamma contribue également à cette meilleure compatibilité interfaciale entre les deux composants, ce qui donne un composite de densité plus faible.

✚ Nous proposons également les perspectives suivantes en complément de ce travail :

Les résultats prometteurs de cette étude ouvrent la voie à de futurs travaux de recherche et de développement. On s'attend à ce que les explorations ultérieures incluent une plus large

gamme de doses de rayonnement gamma afin d'affiner les propriétés des composites pour des applications spécifiques. En outre, la recherche des impacts à long terme de l'irradiation sur les performances du matériau pourrait permettre de mieux comprendre sa durabilité et sa durée de vie. L'application de ce composite amélioré dans diverses industries, de la construction à l'emballage, est une autre voie prometteuse pour évaluer ses performances recherchées. En outre, compte tenu des aspects environnementaux, les recherches futures pourraient aussi se concentrer sur la recyclabilité et le cycle de vie de ces composites pour s'assurer que ces derniers répondent aux normes de durabilité. En fin de compte, cette recherche contribue au domaine plus large de la science des matériaux, en offrant une nouvelle approche pour améliorer les propriétés des composites PEHD/marc de café.

On peut ajouter également que notre étude constitue une contribution à la recherche de solutions sur la problématique liée à la pollution de l'environnement par les matières plastiques et par les déchets lignocellulosiques. De ce fait, nous avons pensé à remplacer ces polymères non dégradables par des matériaux biodégradables.

Pour compléter ce travail, il est indispensable de mener une étude approfondie de la biodégradation des matériaux élaborés.

## Résumé

**ملخص:** في هذا البحث، تمت دراسة تأثير معدل تحميل جزيئات ثفل القهوة ومعالجتها بأشعة جاما على أداء وخصائص مركبات بولي ايثيلين عالي الكثافة/ثفل القهوة. تم إنتاج هذه المركبات باستخدام خلط ثنائي الأسطوانة متبوعاً بمكبس هيدروليكي وذلك باستعمال نسب وزنية مختلفة من ثفل القهوة لدراسة تأثير معدل تحميل الجزيئات وكذلك استعمال جرعات التشعيع المختلفة لدراسة تأثير تشعيع جاما. تم إجراء العديد من الاختبارات لدراسة سلوك هذه المركبات. أظهرت النتائج أنه مع زيادة النسبة الوزنية لثفل القهوة تتدهور جميع خواص المواد المركبة، حيث تصل إلى أقصى نسبة تدهور عند التحميل 50% وزناً. أظهر تشعيع 20% من وزن ثفل القهوة بأشعة جاما تحسناً في بعض الخواص الحرارية لهذه الجزيئات. أدى دمج القهوة المشبعة في مصفوفة المبلمر إلى تحسن كبير في الخواص الميكانيكية والحرارية والانتشائية، بالإضافة إلى تحسن في خاصية مقاومة المركبات للماء. ويرجع ذلك إلى عملية التشابك التي تحدث نتيجة العلاج بأشعة جاما، مما يؤدي إلى توافق أفضل بين المكونين، كما هو موضح بواسطة صور المجهر الإلكتروني الماسح. قدمت هذه الدراسة رؤية واضحة لتأثير المحتوى الجزيئي لثفل القهوة على تدهور خصائص المركب بسبب الاختلاف في الطبيعة بين المكونين. كما أظهرت أن العلاج بأشعة جاما فعال للغاية في تحسين الأداء العام للمركبات، ولا سيما عن طريق إعادة استغلال هذه النفايات بدلاً من حرقها أو التخلص منها.

**الكلمات المفتاحية:** ثفل القهوة، البولي ايثيلين عالي الكثافة، المركب، أشعة جاما، الخواص الميكانيكية، الخواص الحرارية.

**Résumé:** Dans cette recherche, l'impact du taux de particules de marc de café et de leur traitement par l'irradiation gamma sur les performances et les propriétés des composites PEHD/marc de café a été étudié. Ces composites ont été produits à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres suivi d'une presse hydraulique utilisant différents pourcentages en poids de marc de café traité et non traité. De nombreux tests ont été réalisés pour étudier le comportement de ces composites. Les résultats ont révélé qu'avec une augmentation du pourcentage en poids de marc de café non traité, toutes les propriétés des composites se détériorent, atteignant le pourcentage de détérioration maximum avec une charge de 50 % en poids. L'irradiation de marc de café avec les rayonnements gamma a montré une amélioration de certaines propriétés thermiques de ces particules. L'incorporation de 20 % de marc de café irradié à la matrice PEHD a conduit à une amélioration significative des propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques, ainsi qu'à une amélioration de la résistance à l'eau des composites. Ceci est dû au processus de réticulation qui se produit à la suite du traitement par irradiation gamma, ce qui conduit à une meilleure compatibilité interfaciale entre les deux composants, comme l'ont montré les micrographes de MEB. Cette étude a révélé une image claire de l'effet du taux des particules sur la détérioration des propriétés des composites en raison de la nature différente des deux composants. Elle a également montré que le traitement par rayonnement gamma est très efficace pour améliorer les performances globales des composites, notamment en valorisant ces déchets plutôt qu'en les brûlant ou en les jetant.

**Mots clés:** marc de café, PEHD, composite, irradiation gamma, propriétés mécaniques, propriétés thermiques.

**Abstract:** In this research, the impact of the loading rate of waste coffee grounds particles and their treatment by gamma irradiation on the performance and properties of waste coffee grounds/HDPE composites was studied. These composites were produced using a two-roll mixer followed by a hydraulic press using different weight percentages of waste coffee grounds to investigate the impact of particle loading rate and different irradiation doses to study the effect of gamma irradiation. A lot of tests have been undertaken to investigate the behavior of these composites. The results revealed that as an outcome of an increase in the weight percentage of waste coffee grounds, all properties of the composites deteriorated, reaching the maximum deterioration percentage with a loading of 50 wt.%. Irradiation of 20 wt.% waste coffee grounds with gamma radiation showed an improvement in certain thermal properties of these particles. The incorporation of irradiated waste coffee grounds into the HDPE matrix led to an important enhancement in the mechanical, thermal and rheological properties, along with an improvement in the water resistance property of the composites. The reason for this is the cross-linking process that occurs as a result of gamma irradiation treatment, which leads to better interfacial compatibility between the two components, as shown by SEM micrographs. This study provided a clear view of the effect of particle content on the deterioration of composite properties owing to the variance in nature between the two components. It also showed that gamma radiation treatment is very effective in improving the overall performance of composites, in particular by recovering this waste instead of burning or throwing it away.

**Keywords:** waste coffee grounds, HDPE, composite, gamma irradiation, mechanical properties, thermal properties.