

## Le marc de café : nouvel or brun des chimistes ?

**Résumé** Si les alchimistes d'hier cherchaient un moyen de transformer le plomb en or, certains chimistes d'aujourd'hui se tournent vers une toute autre matière première : le marc de café. Souvent considéré à tort comme un déchet, c'est en réalité une mine d'or. En effet, sa composition chimique, riche et variée, permet d'envisager des solutions de valorisation à forte valeur ajoutée dans des domaines aussi divers que l'énergie, les matériaux, la nutraceutique ou la cosmétique. La chimie permet ainsi de transformer le marc de café, en particulier ses 45 à 50 % de polysaccharides en bioéthanol ou biopolymère PHA, ses 10 à 15 % de lipides en biodiesel, ses 0,5 à 3 % d'acides chlorogéniques en extrait antioxydant, ou encore d'extraire ses 0,5 % de caféine comme ingrédient pour l'industrie agroalimentaire ou la nutraceutique. Par ailleurs, le marc peut également être transformé en granulés pour le chauffage, en charbon actif pour la dépollution, ou encore entrer dans la composition de matériaux pour la fabrication de tasses et de plateaux utilisés dans la restauration rapide. Cet article présente un état de l'art non exhaustif des principales voies de valorisation physico-chimique du marc de café ainsi que leurs applications dans les industries d'aujourd'hui et de demain.

**Mots-clés** Marc de café, chimie durable, carbohydrates, polyphénols, lipides, méthanisation, bioressources, bioraffinerie, cosmétique.

**Abstract** Spent coffee grounds: new black gold for chemists?

If the ancient alchemists were looking for a way to turn lead into gold, nowadays chemists have an interest for a completely different resource: spent coffee grounds. Often mistaken as waste, it is in reality a goldmine. In fact, its rich and diverse chemical composition can lead to several valorizations into higher value compounds in different fields such as energy, material, nutraceutical or cosmetic. Chemistry can convert spent coffee grounds, in particular its 45 to 50% of carbohydrates into bioethanol or biopolymers PHA, its 10 to 15% of lipids into biodiesel, its 0.5 to 3% of chlorogenic acids in antioxidant extracts, or its 0.5% of caffeine as ingredient for food or nutraceutical industries. Furthermore, spent coffee grounds can be directly transformed into pellets for heating, activated carbons for depollution, or still as material into cups and plates used in catering. This article presents a non-exhaustive state of art of main physico-chemical valorizations of spent coffee grounds and their main applications in today and future industries.

**Keywords** Spent coffee grounds, sustainable chemistry, carbohydrates, polyphenols, lipids, methanisation, bioressources, biorefinery, cosmetic.

Populaire et connu de tous, le café se trouve et se boit au bistrot, au travail ou à la maison ; aussi, 90 % des Français en consomment aujourd'hui. En revanche, son principal déchet, le marc, est beaucoup moins populaire : même si on le retrouve dans le compost, qu'il enrichit et acidifie, il vient surtout gonfler les ordures ménagères, et les quantités de marc de café produites chaque jour sur la planète sont astronomiques.

Le café provient principalement du Brésil, du Vietnam, de l'Indonésie, de la Colombie et de l'Éthiopie, qui sont à l'origine de plus des deux tiers de la production mondiale. Les grains de café vert sont obtenus à partir des fruits, ou cerises, du caféier dont ils constituent le noyau, laissant par ailleurs un premier sous-produit, la pulpe. Les grains de café vert sont ensuite torréfiés pour donner ses arômes au café et débarrasser les grains de leur pellicule argentée, qui constitue alors un second sous-produit. Finalement, c'est l'infusion du café qui génère le sous-produit le plus abondant : le marc (*figure 1*). De ce fait, le commerce du café conduit à la production d'une grande quantité de déchets et de sous-produits, puisque ce ne sont pas moins de 650 kg de marc de café qui sont générés par tonne de grains de café vert [1]. Si l'on rajoute à ce calcul que le café vert est la seconde marchandise la plus échangée après le pétrole, avec près de sept millions de tonnes produites chaque année dans une cinquantaine de pays, il est

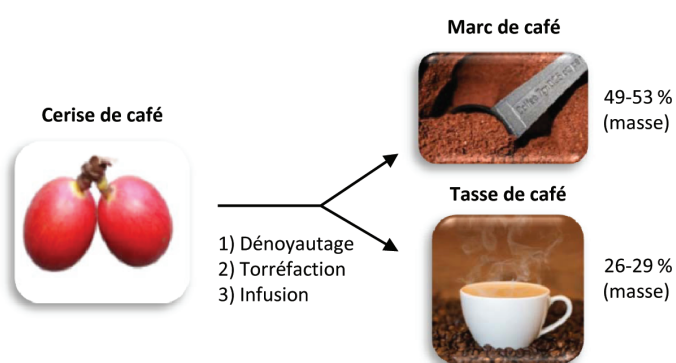


Figure 1 - Pourcentage massique de la cerise de caféier que l'on retrouve au final dans le marc et la tasse de café.

estimé que 4,8 millions de tonnes de marc sont générées chaque année à travers le monde [2]. Cette problématique concerne tout particulièrement la France qui est le huitième pays importateur, avec près de 220 000 tonnes de café achetées en 2018, soient 143 000 tonnes de marc générées. À l'heure où les ressources se font de plus en plus rares sur Terre, il devient impératif de donner une seconde vie à nos déchets, et le marc de café semble un candidat parfait pour participer à l'industrie de demain.

## Valorisation sans transformation : faible valeur ajoutée

À la maison, le marc de café trouve de multiples applications, que ce soit pour des soins de beauté en tant qu'exfoliant, pour désodoriser les réfrigérateurs, nettoyer les canalisations des éviers ou comme engrais naturel pour les plantes. Pourtant, aucune de ces recettes de grand-mère ne s'est développée à l'échelle industrielle, et ceci principalement en raison de la faible rentabilité économique. Aussi, même si le marc est potentiellement utilisable pour la rétention de l'eau sur les terres agricoles, sa trop faible valeur économique limite son usage à cet effet. De plus, bien qu'efficace pour l'amendement des sols, il ralentit la croissance et la pousse des plantes lorsqu'il est utilisé sans transformation préalable [3]. Actuellement, le marc est utilisé comme substrat pour la culture de pleurotes. Après récolte de ces champignons, le substrat est récupéré et peut servir d'amendement aux maraichers locaux. Dans ce contexte, la société UpCycle propose des boîtes de pleurotes à cultiver chez soi (figure 2).



Figure 2 - Boîtes de pleurotes à cultiver à la maison avec un substrat à base de marc de café, © UpCycle.

D'autre part, avec une teneur en protéines de 10 à 15 %, le marc de café semble parfaitement adapté à l'alimentation du bétail, mais du fait de sa teneur en tanins et en polyphénols, il est déconseillé pour cet usage.

Finalement, ces exemples ne décrivent que des voies de valorisation qui ne nécessitent pas de transformation préalable du marc, dont la composition est riche en molécules bioactives.

## Compost, méthanisation et granulés pour le chauffage

Le compostage – processus biologique aérobie de conversion et de valorisation des matières organiques – du marc de café mélangé à des déchets organiques donne un produit riche en composés humiques et minéraux, mais pauvre du point de vue de sa valeur économique.

La méthanisation – processus de dégradation aérobie de la matière organique – permet de produire du biogaz et de l'énergie. Dans ce contexte, Veolia, en collaboration avec l'entreprise agroalimentaire néerlandaise spécialisée dans le café et le thé Jacobs Douwe Egberts, a mis au point un procédé qui réutilise le marc pour produire de la vapeur et réduit ainsi la consommation en gaz naturel du torrificateur. Aujourd'hui, en consommant 33 000 tonnes de résidus de marc par an, la chaudière à biomasse permet à l'entreprise de gagner un

à deux millions d'euros chaque année, tout en réduisant de 70 % ses émissions de CO<sub>2</sub>.

L'entreprise rhodanienne Ecovalim, spécialisée dans la valorisation des déchets agroalimentaires et biodéchets, a réussi à valoriser à l'échelle industrielle plusieurs tonnes de marc qu'elle a collectées en fabriquant des combustibles (bûches compressées vendues sous le nom de VALOFLAM). La société bio-bean valorise quant à elle le marc de café généré en Grande-Bretagne en fabriquant également des granulés et bûches de chauffage, réduisant ainsi de 80 % l'émission de CO<sub>2</sub> comparativement à la mise en décharge du marc (figure 3). Cependant, cette voie de valorisation ne nécessitant qu'une transformation mécanique du marc ne tient pas compte des molécules à très haute valeur ajoutée qu'il contient.



Figure 3 - Bûches de chauffage à base de marc de café, © bio-bean.

## Les lipides : carburant pour voitures et utilisation en cosmétique

L'une des premières voies de valorisation chimique imaginée lors de la création de bio-bean était l'extraction des lipides pour la fabrication de biodiesel de seconde génération. Bien qu'il soit plus aisé de transformer des huiles de friture usagées en biocarburant, 10 à 15 % de la masse du marc de café est constituée de lipides potentiellement valorisables. De plus, ces lipides sont à plus de 75 % des triglycérides qui, par transestérification en présence de méthanol ou d'éthanol, conduisent à la production de glycérol et d'esters éthyliques ou méthyliques aux propriétés proches de celles du diesel [4]. Des travaux publiés dans la littérature ont démontré la viabilité technique et scientifique de la production en deux étapes [5] ou in situ [6] via l'extraction et la transestérification des lipides en biocarburant avec de hauts taux de rendement (82 et 99 % respectivement). Des travaux sur les viabilités économiques et écologiques de la production de biocarburant via une analyse de cycle de vie (ACV) ont pu démontrer la complexité de cette voie de valorisation. Bien que plus acceptable écologiquement que la mise en décharge, la viabilité économique n'est assurée qu'à partir de quantités très importantes, soit 42 000 tonnes de marc de café par an [7]. En

Europe, seule l'Allemagne serait en mesure de rassembler de telles quantités.

Le marc de café est riche en molécules bioactives lipophiles qui peuvent être entraînées lors de l'extraction de l'huile, la transformant en ingrédients à plus hautes valeurs ajoutées pour des utilisations en cosmétique par exemple. Ces molécules bioactives lipophiles sont de la famille des terpénoïdes, fraction volatile qui compose les huiles essentielles. Il contient également des tocophérols, une famille de molécules dont la vitamine E fait partie. Les molécules majoritairement présentes et identifiées sont le kahwéol, le cafestol et le 16-O-méthylcafestol pour les terpènes [8] et les  $\alpha$ - et  $\beta$ -tocophérol pour les tocophérols [9] (figure 4). Cette voie de valorisation est envisageable puisque l'huile de café vert, obtenue par pressage à froid des grains de café, est déjà présente sur le marché de l'industrie cosmétique. Son prix de vente peut atteindre 300 € par litre, si ce n'est plus sur les grands sites commerciaux.

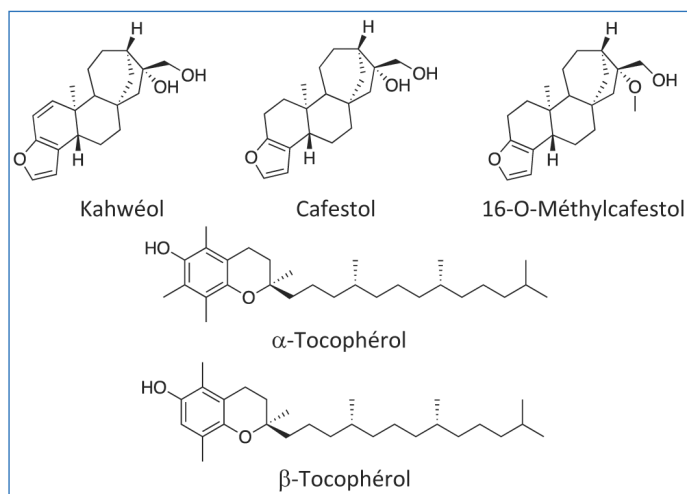


Figure 4 - Les terpènes et tocophérols, principales molécules bioactives lipophiles du marc de café.

Des expérimentations ont d'ailleurs montré qu'une crème cosmétique enrichie à 10 % en huile de marc de café possédait des propriétés d'hydratation et de qualité du sébum assez similaires à celles d'une crème à base d'huile de café vert [10].

### Les sucres : de l'agroalimentaire à l'énergie

La fraction lignocellulosique, majoritaire, représente au moins 45 à 50 % de la masse du marc de café. Elle est principalement composée de 52 % d'hémicellulose, 32 % de lignine et 16 % de cellulose. Les monosaccharides majoritaires de la partie hémicellulose sont le mannose (49 %) et le galactose (32 %), auxquels s'ajoutent l'arabinose et le glucose dans des proportions variant en fonction de la nature du marc et du procédé d'extraction [11]. Les principaux oligosaccharides sont le galactomannose et le galactoarabinose.

Bien que les principaux constituants du café soient des sucres, la fraction insoluble des carbohydrates se trouve sous forme polymérisée, ce qui les rend très difficiles à extraire. L'étape de torréfaction engendre une dégradation de ces sucres insolubles en oligosaccharides et/ou monosaccharides, ce qui permet de les extraire plus facilement [12]. Aussi, des conditions acides [13] ou basiques [14], ou encore de l'eau subcritique [15] sont nécessaires à leur dépolymérisation par hydrolyse partielle en oligomères plus solubles dans le

solvant d'extraction. Les sucres ainsi récupérés sont valorisés en huile brute à partir d'un jus de monosaccharides/oligosaccharides à haut pouvoir calorifique sans traitement post-extraction, en bioéthanol par fermentation post-extraction, et en sucres purifiés/concentrés pour l'agroalimentaire par précipitation post-extraction dans l'éthanol absolu suivie d'une centrifugation.

### Les antioxydants : extraction pour des molécules bioactives à très fort potentiel

Lors de la préparation de la boisson, une grande partie des composés polyphénoliques aux propriétés antioxydantes est extraite du café torréfié. Il en subsiste toutefois des quantités non négligeables dans le marc. Parmi ceux-ci, 0,5 à 3 % en masse d'acides chlorogéniques, esters d'acide quinique et d'acide hydroxycinnamique, et en particulier d'acides caféique, coumarique et férulique, sont des composés potentiellement valorisables (figure 5) [16].

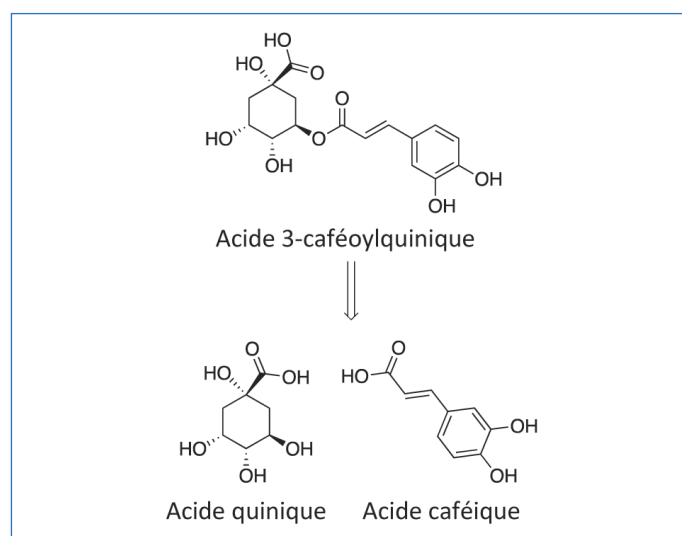


Figure 5 - L'acide 3-caféoylquinique, ester d'acide quinique et d'acide caféique.

Ce cocktail de molécules ne nécessite pas de purification et peut être utilisé sous forme d'extraits, selon les applications visées. De plus, des extraits de café vert enrichi à 45 % en acides chlorogéniques sont déjà sur le marché à un prix avoisinant 27 000 € par tonne.

### La caféine : la molécule star du café

Parmi les molécules bioactives que le marc de café contient, la caféine y est présente à des teneurs pouvant aller jusqu'à 0,5 % en masse. Si l'extrait produit à partir du marc pose des problèmes d'un point de vue réglementaire, la molécule purifiée peut être utilisée en nutraceutique dans des compléments alimentaires ou « alicaments ». Le prix de vente de la caféine pure d'origine naturelle avoisine les 27 € par kilogramme du fait de son incorporation dans de nombreux produits du quotidien comme des sodas, des crèmes amincissantes, des roll-on antifatigue anticernes, etc.

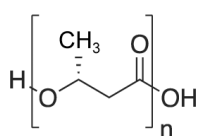
### Les matériaux dégradables, biopolymères ou charbons actifs, tous utiles

La fabrication de matériaux aux propriétés bien différentes utilisant le marc de café a été rapportée, que ce soient des

matériaux biodégradables, des biopolymères (granulés) ou des charbons actifs (application en dépollution). Ainsi, des matériaux biodégradables sont obtenus par un mélange marc de café/copeaux de bois et de la colle naturelle pour la fabrication d'objets du quotidien. Par exemple, l'entreprise allemande Kaffeeform fabrique des tasses à café à partir de marc et représente un parfait exemple d'économie circulaire (figure 6).



Figure 6 - Tasses fabriquées à partir de marc de café, © Kaffeeform.



Poly( $\beta$ -hydrobutyrate)

Figure 7 - Principal polymère PHB, obtenu à partir des sucres et huile du marc de café.

Les granulés de biopolymères sont produits par voie enzymatique à partir des lipides et/ou des sucres présents dans le marc de café. Il est ainsi possible d'obtenir des biopolymères de la famille des polyhydroxyalkanoates (PHA), tel le polyhydroxybutyrate (PHB, figure 7), grâce à la bactérie *Burkholderia cepacia* pour les sucres [17] ou la bactérie *Cupriavidus necator* pour les huiles [18].

Les charbons actifs peuvent être obtenus en deux étapes : carbonisation du marc, et activation chimique en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou activation physique par la vapeur d'eau du charbon obtenu. Par exemple, le marc de café a été employé avec succès comme précurseur de charbon actif par activation à l'acide phosphorique conduisant à des valeurs d'aires spécifiques intéressantes, de l'ordre de  $1\,110\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , ce qui est comparable aux  $1\,120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  du charbon actif commercial issu de noix de coco par exemple [19].

Le marc de café peut également entrer dans la composition d'autres matériaux tels que les mousses élastomères à base de 60 % de marc et 40 % de silicone qui sont utilisées pour le traitement et/ou la dépollution de l'eau en  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  [20]. Finalement, le marc est utilisé comme additif dans les polymères pour la fabrication de matériaux composites. Le composite alcool polyvinylique (PVA)/marc de café possède ainsi de meilleures propriétés physiques et optiques que le composite PVA/noir de carbone [21].

## La bioraffinerie et sa cascade de valorisations

Valoriser l'intégralité du marc de café grâce à une cascade d'étapes successives permettrait d'exploiter au maximum ses ressources. Dans ce contexte, les dernières recherches font

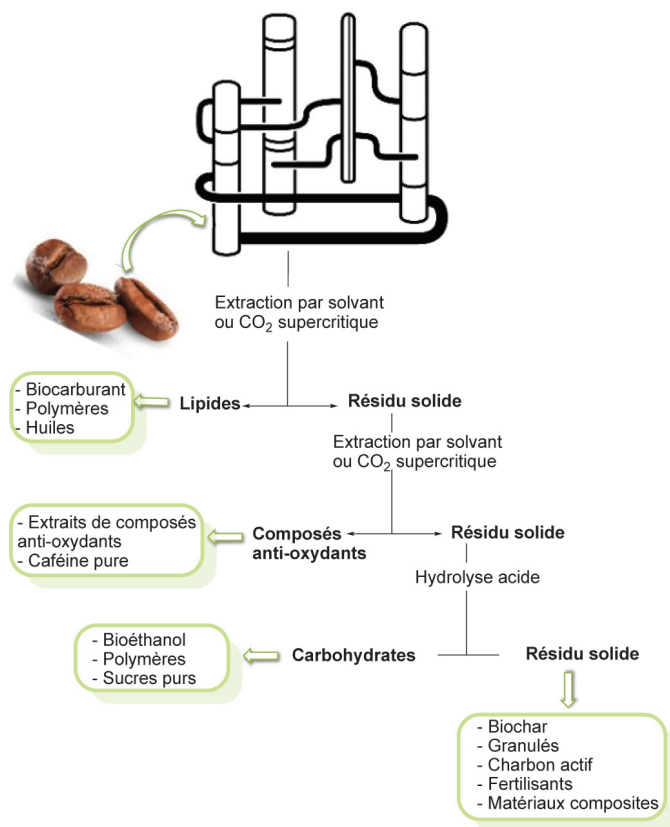


Figure 8 - Bioraffinerie pour la valorisation optimale du marc de café.

état du concept de bioraffinerie représenté de manière simplifiée dans la figure 8. S'il existe des systèmes très complexes proposés dans la littérature [22], un schéma simplifié permet déjà de s'apercevoir de la richesse potentielle du marc lorsque ce dernier est exploité de manière optimale. En effet, il peut être successivement transformé en bioéthanol, glycérol, extraits antioxydants, polymères et charbon actif par exemple. Il reste encore beaucoup à faire pour voir émerger un jour des usines qui embaument l'environnement de leur douce odeur de café comme l'usine Necco a embaumé des années durant celui du MIT (Cambridge, E.-U.) de sa douce odeur de bonbons...

Il ne fait aucun doute que la chimie a son rôle à jouer pour permettre au marc de café de devenir le nouvel or brun du XXI<sup>e</sup> siècle.

Les auteurs remercient les financeurs du projet VALORWaste, en particulier la Région Auvergne-Rhône-Alpes, l'entreprise Trialp et la Fondation Université Savoie Mont Blanc pour la thèse d'Alexandre Vandepoosele.

[1] Mantell C.L., *Solid wastes: origin, collection, processing, and disposal*, Wiley, 1975.

[2] [www.planetoscope.com/boisson/791-production-mondiale-de-cafe.html](http://www.planetoscope.com/boisson/791-production-mondiale-de-cafe.html) (consulté le 13/03/20).

[3] Hardgrove S.J., Livesley S.J., Applying spent coffee grounds directly to urban agriculture soils greatly reduces plant growth, *Urban For. Urban Gree.*, 2016, 18, p. 1.

[4] Al-Hamamre Z. et al., Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing, *Fuel*, 2012, 96, p. 70.

[5] Haile M., Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels, *Biofuel Res. J.*, 2014, 1, p. 65.

[6] Liu Y. et al., Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production, *Fuel*, 2017, 199, p. 157.

[7] Kookos I.K., Technoeconomic and environmental assessment of a process for biodiesel production from spent coffee grounds (SCGs), *Resour. Conserv. Recy.*, 2018, 134, p. 156.

[8] Barbosa H.M.A et al., Optimization of the supercritical fluid coextraction of oil and diterpenes from spent coffee grounds using experimental design and response surface methodology, *J. Supercrit. Fluid*, 2014, 85, p. 165.

[9] Akgün N.A. *et al.*, Extraction behavior of lipids obtained from spent coffee grounds using supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Technol.*, **2014**, 37, p. 1975.

[10] Ribeiro H. *et al.*, From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, **2013**, 115, p. 330.

[11] Ballesteros L.F., Teixeira J.A., Mussatto S.I., Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin, *Food Bioproc. Tech.*, **2014**, 7, p. 3493.

[12] Arya M., Rao L.J.M., An impression of coffee carbohydrates, *Crit. Rev. Food Sci.*, **2007**, 47, p. 51.

[13] Wang H.-M.D. *et al.*, Optimization of high solids dilute acid hydrolysis of spent coffee ground at mild temperature for enzymatic saccharification and microbial oil fermentation, *Appl. Biochem. Biotech.*, **2016**, 180, p. 753.

[14] Ballesteros L.F. *et al.*, Characterization of polysaccharides extracted from spent coffee grounds by alkali pretreatment, *Carbohydr. Polym.*, **2015**, 127, p. 347.

[15] Getachew A.T., Cho Y.J., Chun B.S., Effect of pretreatments on isolation of bioactive polysaccharides from spent coffee grounds using subcritical water, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**, 109, p. 711.

[16] Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S., Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization, *Bioresour. Technol.*, **2018**, 247, p. 1077.

[17] Obruca S. *et al.*, Production of polyhydroxyalkanoates using hydrolysate of spent coffee grounds, *Process Biochem.*, **2014**, 49, p. 1409.

[18] Obruca S. *et al.*, Utilization of oil extracted from spent coffee grounds for sustainable production of polyhydroxyalkanoates, *Appl. Microbiol. Biot.*, **2014**, 98, p. 5883.

[19] Ma X., Ouyang F., Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 268, p. 566.

[20] Chavan A.A. *et al.*, Spent coffee bioelastomeric composite foams for the removal of Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> from water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, p. 5495.

[21] Lee H.K. *et al.*, Green nanocomposites filled with spent coffee grounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, doi: 10.1002/app.42043.

[22] Karmee S.K., A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites, *J. Waste Manag.*, **2018**, 72, p. 240.

**Alexandre VANDEPONSEELE**, doctorant, **Micheline DRAYE**, professeure des universités, et **Grégory CHATEL\***, maitre de conférences HDR, sont membres du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université Savoie Mont Blanc (campus du Bourget du Lac, proche de Chambéry). Le LCME intégrera au 1<sup>er</sup> janvier 2021 l'UMR EDYTEM (Environnements, Dynamiques et Territoires de Montagne, Université Savoie Mont Blanc/CNRS) suite à la fusion des deux laboratoires.

\*gregory.chatel@univ-smb.fr

RETROUVEZ  
la  sur  YouTube

**Témoignages de chimistes**

vous emmène à la découverte  
du monde de la chimie  
dans toute sa richesse  
et sa diversité.

**Abonnez-vous !**

