



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

HAMZAOUI Meriem & MEGHELLI Safaa Fatiha

Sur le thème

Valorisation des Déchets de L'industrie du Café

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DERGAL Fayçal	MRA	CRAPC	Président
Mme BEDRANE Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BERRICHI Amina	MCA	Université d'Ain Temouchent	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

*D*édicaces

C'est avec un immense plaisir que nous dédions ce modeste mémoire à nos chers parents adorés : Karima et Mounir HAMZAOUI & Zahéra et El Hadi MEGHELLI, grâce à vous, nous avons pu accomplir ce travail. Merci pour l'aide que vous nous avez toujours donné. Nous vous adressons tous nos remerciements les plus profonds pour toutes les valeurs nobles et le soutien moral que vous nous avez apporté.

Nous remercions toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de notre stage au sein du laboratoire LCSCO, en particulier les doctorantes : Chaimae Zokha TABET-ZATLA et Nihel DIB pour tous les efforts consacrés afin de perfectionner notre mémoire.

Nous présentons tous nos remerciements à notre promotion de chimie Appliquée, et nous leur souhaitons beaucoup de courage et de réussite.

Nous nous remercions mutuellement d'avoir achevé ce travail avec patience, volonté et perfection et pour la compréhension partagée.

Meriem

Un grand Merci à mon frère Mehdi et ma sœur Selma qui ont toujours créé une ambiance familiale, et qui ont patienté avec moi tout au long de mon parcours.

Je remercie énormément mon mari Wahib pour son encouragement permanent et pour son aide à avancer dans ce produit de recherche.

Safaa

Je dédie ce travail à ma sœur, ma confidente Hanene. Je te remercie infiniment de m'avoir toujours soutenue pendant tout mon parcours et d'avoir contribué à l'avancement de mon mémoire. Merci à mon cher frère Benali qui m'a toujours encouragée.

A ma famille, qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et croire en moi.

*R*emerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH miséricordieux de nous avoir donné la force pour achever ce travail.

*Nous tenons à remercier Monsieur **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire d'Excellence Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique **LCSCO**, de nous avoir accueillies dans son laboratoire, ainsi que tout le corps professionnel qui a déployé de grands efforts pour assurer la réussite de notre stage.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à Madame **BEDRANE Sumeya** qui, en tant qu'encadrante, s'est donnée à fond pour nous aider tout au long de la réalisation de ce mémoire, et pour le temps qu'elle nous a toujours consacré.*

*Nos remerciements et profond respect vont à Monsieur **DERGAL Fayçal**, d'avoir accepté de présider les membres de notre jury et pris du temps pour lire ce mémoire. Madame **BERRICHI Amina** nous vous exprimons toutes nos gratitude, d'avoir donné votre accord pour examiner ce mémoire.*

Nos remerciements et profond respect vont à tous ceux et celles qui ont contribué dans l'avancement de ce travail et pour tous leurs conseils et compétences.

Liste des abréviations

DI : Déionisée

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IR : Infrarouge

CNC : Nano Cristaux de Cellulose

IDF : Insoluble Dietary Fiber

HPH : Homogénéisation à haute pression

DMSO : Diméthylsulfoxyde

THF : Tétrahydrofurane

DMF : Diméthylformamide

TG : Triacylglycérols

PL : Phospholipides

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 01 : Cerise de café à gauche, découpée à droite	2
Figure 02 : Structure du fruit du café	3
Figure 03 : Différents constituants de la parche	4
Figure 04 : Structure moléculaire de la cellulose	5
Figure 05 : Principaux constituants des hémicelluloses	6
Figure 06 : La lignine et ses principaux groupements fonctionnels	8
Figure 07 : Les applications de la cellulose	10
Figure 08 : Applications potentielles de la lignine	11

CHAPITRE 2

Figure 01 : Montage d'extraction des lipides	16
Figure 02 : Diffractomètre des Rayons X « <i>Rigaku Mini Flex 600</i> »	17
Figure 03 : Principe de la loi de Bragg	18
Figure 04 : Spectromètre Infrarouge « <i>Agilent Cary 600 Series FTIR</i> »	19
Figure 05 : Principe de la spectroscopie FTIR	19
Figure 06 : Spectromètre RAMAN « <i>HORIBA</i> »	20
Figure 07 : Principe de la spectroscopie RAMAN	20

CHAPITRE 3

Figure 01 : Parche brute A agrandissement x10, B agrandissement x50	24
Figure 02 : Cellulose extraite C agrandissement x10, D agrandissement x 50	24
Figure 03 : Cellulose commerciale E agrandissement x10, F agrandissement x50	24
Figure 04 : Diffractogrammes de la parche (a) cellulose extraite (b) et cellulose commerciale (c)	25
Figure 05 : Spectre IR de la cellulose commerciale	27
Figure 06 : Spectre IR de la cellulose extraite	27
Figure 07 : Spectre RAMAN de la cellulose commerciale	29

Liste des tableaux

CHAPITRE 3

Tableau 01 : Récapitulatif des masses avant et après la manipulation	22
Tableau 02 : Composition massique de la parche de café	22
Tableau 03 : Composition des coques, parche et cartilages du café	23
Tableau 04 : Récapitulatif des bandes caractéristiques du spectre IR.	28
Tableau 05 : Récapitulatif des bandes caractéristiques du spectre RAMAN.	29

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude Bibliographique	
I. Introduction	2
II. Le café	2
III. La parche	4
IV. Méthodes d'extraction	5
IV.1. La cellulose	5
IV.1.1 Structure et composition	5
IV.1.2 Caractéristiques	5
IV.1.3 Extraction	5
IV.2. L' hémicellulose	6
IV.2.1 Structure et composition	6
IV.2.2 Caractéristiques	7
IV.2.3 Extraction	7
IV.3. La lignine	8
IV.3.1 Structure et composition	8
IV.3.2 Caractéristiques	8
IV.3.3 Extraction	9
V. Applications	9
VI. Conclusion	11
Références	12
Chapitre II : Partie expérimentale	
I. Produits utilisés	14
II. Extraction de la cellulose	14
II.1. Élimination des lipides	15
II.2. Élimination de l'hémicellulose	15
II.3. Élimination de la lignine	16
III. Techniques de caractérisation	16
III.1. Diffraction des rayons X sur poudre	16

Table des matières

III.1.1 Appareillage	16
III.1.2 Principe	17
III.1.3 Protocol	17
III.1.4 Calculs	17
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	18
III.2.1 Appareillage	18
III.2.2 Principe	18
III.2.3 Protocol	19
III.3. Spectroscopie RAMAN	19
III.3.1 Appareillage	19
III.3.2 Principe	19
III.3.3 Protocol	20
Références	21
 <i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
I. Extraction de la cellulose	22
II. Caractérisation de la cellulose	23
II.1. Microscopie	24
II.2. Diffraction des rayons x (DRX)	25
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26
II.4 Spectroscopie RAMAN	29
III. Conclusion	30
Références	31
Conclusion Générale	32



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

En parallèle avec l'importante croissance de la population mondiale, et le développement de la culture de la consommation, la production de déchets augmente de manière exponentielle. Un des défis majeurs pour le développement durable au niveau mondial est la gestion efficace des déchets, générés quotidiennement en très grandes quantités. De plus, la composition de ces déchets peut être très variée, allant d'un profil organique à des matériaux toxiques qui présentent des risques majeurs pour la santé et l'environnement.

Le café représente l'une des boissons les plus consommées au monde. Il est le 2nd produit de base échangé après le pétrole [1]. De sa consommation vertigineuse, l'industrie du café génère une quantité importante de résidus tels que, le marc de café, la coque de café, la parche... et qui représentent un sérieux problème environnemental. La production annuelle de déchets de café atteint près de 9,7 millions de tonnes dans le monde [2].

Les industries du café dans la région de Tlemcen, génèrent également de grandes quantités de déchets, principalement la parche de café qui est l'un des sous-produits les moins étudiés et qui nous intéresse dans le cadre de cette étude.

Notre travail a donc pour objectif la valorisation de la parche de café par l'extraction de l'un de ces composants utiles : la cellulose.

Ce manuscrit sera composé de 3 chapitres :

- **Le Chapitre 1** sera dédié à l'étude bibliographique, qui permettra au lecteur de se familiariser avec la composition du café, la nature des déchets générés et comment les valoriser en vue de différentes applications possibles.
- **Le Chapitre 2** sera consacré à la partie expérimentale où seront détaillés les protocoles expérimentaux suivis lors de cette étude ainsi que les différentes techniques d'analyse.
- **Le Chapitre 3** rassemblera les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, une conclusion générale clôturera ce manuscrit.



CHAPITRE 1 :
ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

I. Introduction

Le café est le deuxième produit le plus échangé après le pétrole. Sa production, sa transformation et sa consommation génèrent de grandes quantités de résidus, qui représentent de graves problèmes environnementaux, tels que la pollution de l'eau et des sols.

L'Organisation Internationale du Café rapporte que depuis 2010, la production annuelle de café est passée de 140 à 170 millions de sacs (de 60 Kg). Vu cette importante production, le café génère une grande quantité de sous-produits qui résultent du traitement post-récolte, de la torréfaction et de la consommation de café, à savoir les coques, la peau, la pulpe, la parche, la peau d'argent, le marc de café usagé et les grains immatures ou défectueux [1]. Plus de 50 % des baies de café ne sont pas utilisées dans la commercialisation du café vert, mais sont jetées lors de la transformation [2]. Par conséquent, la réduction des sous-produits du café est un défi réel pour les acteurs économiques et scientifiques.

II. Le café

Le café représente une culture agricole influente pour de nombreux pays en voie de développement, dont le Brésil, le plus grand producteur et exportateur de café au monde. Suivi par le Vietnam, l'Indonésie, la Colombie et l'Éthiopie. Ces cinq pays sont à eux seuls à l'origine de plus des deux tiers de la production mondiale de café (qui a atteint 169 millions de sacs de 60 Kg en 2021) avec un léger recul causé par la pandémie COVID-19 [3].

Le café est tiré d'un arbre dit caféier, qui atteint une hauteur de 10-12 mètres pour le Robusta et 5-6 mètres pour l'Arabica. Sa production devient rentable à partir de 5 ans. Le caféier fleurit presque toute l'année et ses fleurs dégagent un parfum semblable à celui du jasmin [4]. Le fruit du caféier, appelé cerise (ou drupe chez les botanistes) mûrit en 6 à 12 mois. Les cerises sont vertes au début, jaune puis rouge lorsqu'elles sont mûres [4].

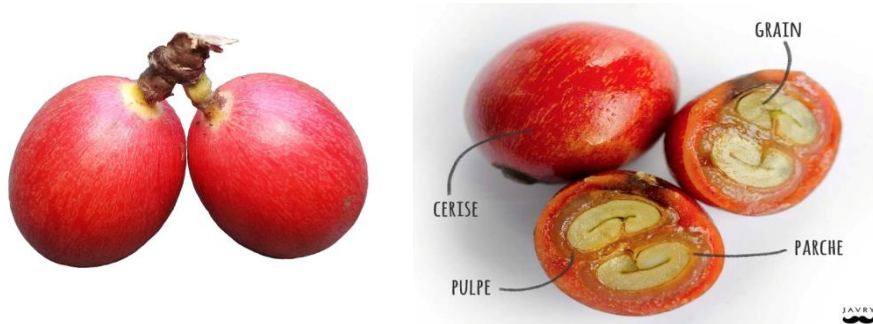


Figure 01 : Cerise de café à gauche, découpée à droite [4]

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Les cerises contiennent deux graines ovales, plates d'un côté et séparées par un sillon. Chaque graine est protégée par une couche de parche [4]. La structure principale du fruit du caféier est illustrée dans la figure 02. Le fruit mûr du caféier présente l'enveloppe, ou Exocarpe (**Épiderme**), dont la teinte varie du jaune au rouge. Le mésocarpe est une **pulpe** charnue, facilement séparable, composée principalement de glucides tels que le glucose, le fructose et la pectine. La couche de pectine, également connue sous le nom de **mucilage**, contient des protéines, des graisses, des lipides, des minéraux, des tanins, des polyphénols et de la caféine. L'endocarpe ou la **parche** est une couche de polysaccharide mince, jaunâtre, principalement composé de lignocellulose. La pellicule entourant le grain est le tégument, également connu sous le nom de **peau d'argent**, composée de polysaccharides, tels que la cellulose et l'hémicelluloses, ainsi que de monosaccharides, de protéines, de polyphénols et de composés phénoliques ayant une activité antioxydante importante [5].

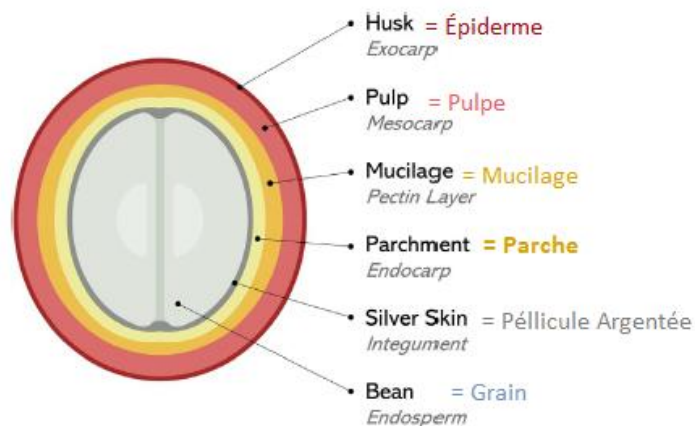


Figure 02 : Structure du fruit du café [5]

Les grains de café sont constitués de deux hémisphères ovales contenant l'endosperme (**grain**) et les embryons. Il en existe plusieurs variétés ; *Arabica* et *Robusta* étant les deux plus commercialisées à l'échelle mondiale [6].

Ces deux cafés diffèrent par la génétique, les propriétés agricoles, la composition chimique et les caractéristiques de la boisson. En ce qui concerne la composition chimique, la caféine, l'acide chlorogénique, les acides aminés et le saccharose sont les composés importants qui différencient le café *Arabica* et *Robusta*. La fraction lipidique est un moyen intéressant de différencier ces deux espèces. La quantité de matières grasses dans les grains verts d'*Arabica* serait de 15 à 17 % en poids du grain sec, contre 7 à 10 % dans le café *Robusta*. Les deux fractions d'huile sont constituées de triacylglycérols TG (environ 75 %), de

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

diterpènes estérifiés et d'acides gras libres (18 %), de diterpènes libres (0,4 %), de stérols (4,9 %), de tocophérols (0,1 %), de phospholipides PL (0,4 %) et N-alcanoyl-5-hydroxytryptamides C-5HT (1,0 %) [6].

III. La parche

La parche de café représente la partie interne du fruit la plus proche de la graine ; c'est une paroi cartilagineuse qui sépare les deux fèves du reste du fruit [1]. Aussi connue sous le nom d'endocarpe, la parche est rigide, avec plusieurs couches de cellules jaunâtres et de parois épaisses, allongées et disposées dans différentes directions.

Elle est composée d'environ 40 % de cellulose, 25 % d'hémicellulose, 33 % de lignine et 0,5 % de cendres [7, 8]. Leur disposition est représentée dans l'image ci-dessous.

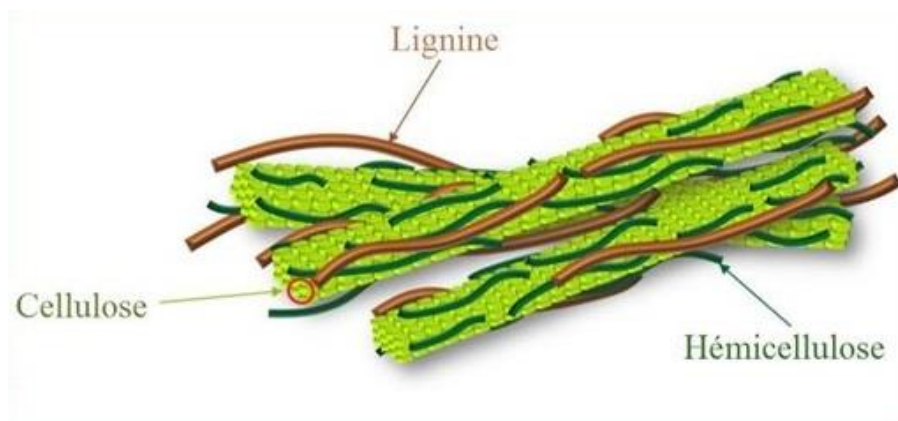


Figure 03 : Différents constituants de la parche [9]

Pour chaque tonne de café, 0,16 tonne de parche est produite [2]. Celle-ci peut être une source potentielle de composés de grande valeur pour différentes applications dans les industries chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires et même bioénergétiques, dont nous nous intéressons le plus [2].

La séparation de la parche peut se faire à sec ou humide. Dans le premier cas, elle est séparée des grains de café vert avec peau et pulpe en une seule étape. Dans le traitement par voie humide, en revanche, la parche du café est retirée en plusieurs étapes différentes après séchage et décorticage, ce qui permet de la collecter et de l'utiliser séparément des autres sous-produits. Cependant, la parche est l'un des sous-produits du café les moins étudiés [10]. Riche en composés phénoliques et en fibres, la parche a été suggérée comme additif antifongique potentiel [8], bio composant à activité antioxydante [11] ou encore comme ingrédient peu calorifique dans des aliments diététiques [2].

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

En raison de la composition lignocellulosique de la parche de café [7] et des applications potentielles qui en résulteraient, les chercheurs se sont intéressés à l'extraction et la séparation de ces composants.

IV. Méthodes d'extraction des composants lignocellulosiques

IV.1. La cellulose

IV.1.1 Structure et composition

La cellulose est le biopolymère le plus abondant à la surface de la Terre. C'est un homopolymère dont l'unité monomère est le glucose de configuration D. Les molécules de glucose sont liées de façon linéaire par des liaisons sucre β -1-4, et l'unité dimère qui compose la cellulose est le cellobiose (**Figure 05**). Cette liaison osidique confère à la chaîne glucose une conformation tridimensionnelle spécifique stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Les chaînes de glucose sont liées entre elles pour former des microfibrilles [12].

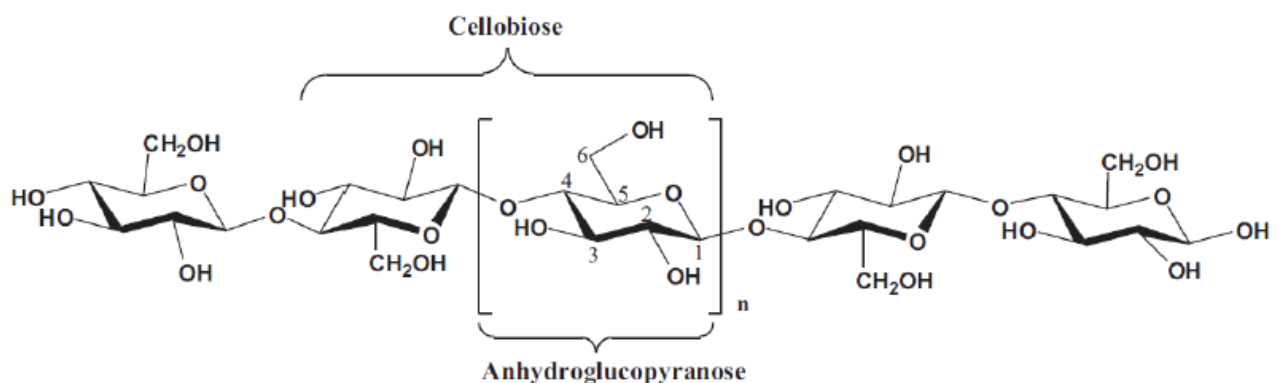


Figure 04 : Structure moléculaire de la cellulose [12]

IV.1.2 Caractéristiques :

La cellulose est insoluble dans les solvants traditionnels et est résistante à la dégradation chimique. Son hydrolyse nécessite l'utilisation de hautes températures et la présence d'acides, alors qu'en présence d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, elle reste insoluble mais multiplie par trois son volume (procédé de mercerisage) [12].

IV.1.3 Extraction :

La cellulose d'origine végétale est généralement obtenue après élimination de l'hémicellulose et de la lignine. C'est sur ce principe que le processus de fabrication du papier repose. Le procédé Kraft est un procédé de mise en pâte dominant dans l'industrie

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

de la pâte à papier qui utilise de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et du sulfure de sodium (Na₂S) pour réduire le bois en pâte [13].

Une nouvelle méthode a été récemment publiée pour extraire les nanocristaux de cellulose (CNC). Elle est basée sur l'homogénéisation à haute pression (HPH) en contrôlant la température du procédé. Le procédé proposé a l'avantage d'être plus respectueux de l'environnement par rapport à l'hydrolyse acide [14].

IV.2. L'hémicellulose :

IV.2.1 structure et composition :

L'hémicellulose est le deuxième polymère d'origine naturelle présent dans la nature par ordre d'abondance, après la cellulose ; elle est située dans les parois cellulaires des plantes. Sa concentration et sa structure dépendent du type de plantes et de l'emplacement des cellules dans les plantes. Elle représente généralement 20 à 30% de la matière sèche des parois cellulaires mais elle peut être présente en quantité plus abondante dans certaines plantes annuelles [12].

L'hémicellulose est formée de chaînes de monosaccharides liés par des liaisons glycosidiques résultant de la condensation du groupement hydroxyle hémiacétale d'un monosaccharide avec le groupement hydroxyle alcoolique d'un autre. Cet agencement peut être constitué d'un seul type de monomères (homopolysaccharide) ou de plusieurs types (hétéropolysaccharide) [12].

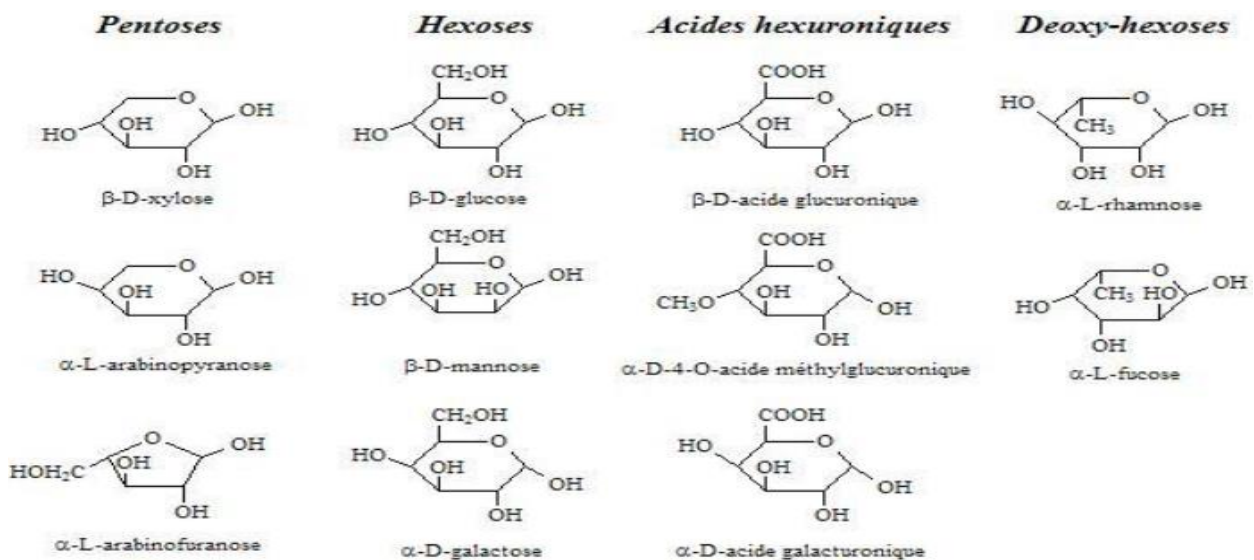


Figure 05 : Principaux constituants des hémicelluloses [12]

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

IV.2.2 Caractéristiques :

La nature des monomères présents dans la structure de l'hémicellulose et les types de liaisons entre les différents motifs déterminent directement des propriétés telles que la solubilité ou la conformation tridimensionnelle de l'hémicellulose.

Le rôle structural de l'hémicellulose est de lier les microfibrilles de cellulose à la matrice de lignine, à la pectine et à d'autres composés de la paroi cellulaire et de la membrane. Il existe donc des liaisons chimiques plus ou moins fortes (notamment esters et éthers) entre les différents composants de la paroi végétale lignocellulosique [12].

IV.2.3 Extraction :

Les méthodes conventionnelles d'extraction de l'hémicellulose de la biomasse comprennent l'utilisation de solvants acides minéraux. Par exemple, l'hydrolyse acide avec H_2SO_4 ou HCl concentré est une méthode efficace pour extraire et convertir environ 100 % de la cellulose et de l'hémicellulose en monomères. Cependant, dans de telles conditions, un équipement spécial résistant à la corrosion est nécessaire ainsi qu'une récupération de l'acide après hydrolyse. Ce traitement extrait efficacement l'hémicellulose de la biomasse et l'hydrolyse en monosaccharides, et souvent en produits de dégradation tels que le furfural ou le 5-hydroxyméthylfurfural [15].

Ces procédés, qui conviennent si le but principal est d'obtenir un rendement élevé de monosaccharides, ne sont pas recommandés pour obtenir des hémicelluloses de poids moléculaire plus élevé [15].

Par rapport aux méthodes décrites ci-dessus, le traitement hydrothermal est une technique présentant plusieurs avantages. La dépolymérisation des oligomères et la dégradation des monomères ont été considérablement réduites. De plus, le seul solvant utilisé est l'eau, ce qui réduit l'impact environnemental. L'eau pressurisée à des températures supérieures à $120^\circ C$ subit un processus d'ionisation pour former des ions H_3O^+ , entraînant une dépolymérisation partielle de l'hémicellulose. L'hémicellulose a des groupes acétyle alternés incorporés dans sa structure pentose-hexose. Par conséquent, le clivage du groupe acétyle conduit à la formation d'ions H_3O^+ , qui catalysent la dépolymérisation de l'hémicellulose. Ce procédé, appelé autohydrolyse, est bien adapté lorsque l'objectif principal est d'obtenir des oligomères d'hémicellulose avec une plus grande sélectivité pour la formation de monomères et la dégradation des monosaccharides [15].

IV.3. La lignine :

IV.3.1 Structure et composition :

La lignine est une macromolécule tridimensionnelle hydrophobe de haut poids moléculaire appartenant à la classe des polyphénols, produite par toutes les plantes vasculaires ligneuses et herbacées. Dans les parois cellulaires végétales, la lignine remplit l'espace entre la cellulose et l'hémicelluloses et agit comme la résine qui lie toutes les parties ensemble [12].

La lignine est formée de manière aléatoire à partir de la polycondensation et de la déshydrogénation enzymatique de trois phénylpropanols, l'alcool coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique de configuration *trans*. Le terme général désignant ces trois alcools est manolignols [12].

La composition de la lignine (**Figure 07**) est généralement caractérisée par la répartition des unités guaiacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxybenzoyle (H) et la répartition des types de liaisons entre les unités dans le polymère. Le dosage des principales fonctions (hydroxyl, méthoxyl) présentes dans les éléments constitutifs de la lignine renseigne également sur ses propriétés et sa réactivité [12].

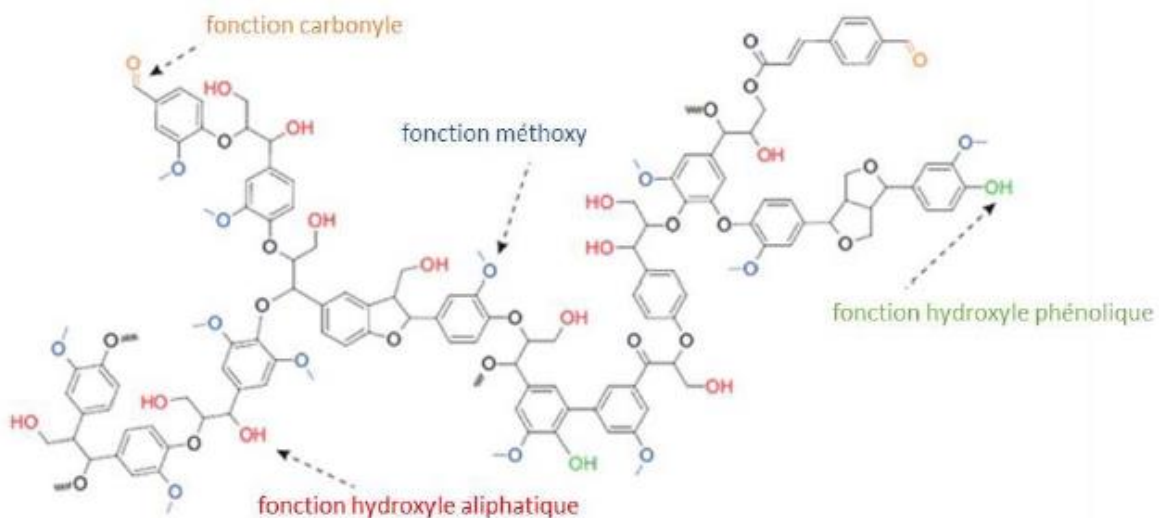


Figure 06 : La lignine et ses principaux groupements fonctionnels [12]

IV.3.2 Caractéristiques :

En tant que composant majeur des parois cellulaires, la lignine assure une rigidité, le transport interne de l'eau et des nutriments et la protection contre les attaques des microorganismes.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

La lignine se caractérise par sa solubilité dans les solutions alcalines et également dans certains solvants organiques : dioxane, DMSO (diméthylsulfoxyde), pyridine, THF (tétrahydrofurane) et DMF (diméthylformamide) [12].

IV.3.3 Extraction :

La solubilité de la lignine des coques d'amandes hydrolysées dans différents mélanges d'acétone, d'éthanol et de dioxane avec de l'eau et dans différentes conditions a été étudiée [16]. Le concept de paramètre de solubilité (valeur d) a été utilisé pour expliquer l'effet de la concentration de solvant organique sur la solubilité de la lignine. Le mélange solvant organique-eau qui a abouti à une extraction optimale de la lignine était de 75% vol. de solvants organiques pour toutes les séries de solvants (acétone, éthanol et dioxane) utilisés. Les capacités expérimentales de délignification des solvants organiques aqueux reflètent clairement la proximité de leurs valeurs d avec la lignine [16].

V. Applications

La récupération des sous-produits du café en vue d'applications potentielles a été étudiée [17]. La possibilité d'utiliser les déchets solides du café dans le secteur alimentaire a été la première option [2, 10] en raison de leurs propriétés antifongiques [8], et antioxydantes [11]. Néanmoins, les applications peuvent s'étendre à d'autres secteurs industriels, entre autres, les composites de polymères [18], des produits cosmétiques [19], les bio-sorbants [20-23] avec application potentielle en traitement de l'eau. En effet, la fabrication, à partir de déchets du café, de charbon actif à faible coût a été largement étudiée. Les sous-produits du café les plus étudiés dans ce cadre sont le marc de café usagé, les coques et la pulpe [17, 24]. Le charbon actif issu de marc de café usagé a été testé pour l'élimination de composés organiques [20, 22], de métaux lourds [24, 25] ou de pesticides [26]. Une utilisation directe des déchets du café en élimination des métaux lourds a même été évaluée [27].

Par ailleurs, une des applications innovantes de la biomasse lignocellulosique, dont les déchets du café, est son utilisation comme source d'énergie, pour la production de biocarburants [28, 29]. La biomasse était autrefois le principal combustible utilisé par les humains principalement en raison de l'utilisation traditionnelle du bois de chauffage. Cette énergie a perdu sa place en faveur des énergies fossiles à la qualité énergétique incontestablement supérieure. A l'opposé, la biomasse présente des indicateurs

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

indésirables de propriétés clés pour l'utilisation énergétique, telles que des valeurs élevées d'humidité, d'hygroscopicité et d'hétérogénéité, de faibles valeurs de densité apparente, de rapport carbone/oxygène et de pouvoir calorifique. Tout cela impose un important travail préalable avant de pouvoir la transformer en biocarburant [30].

Enfin, les composants cellulose, hémicellulose et lignine peuvent avoir leurs propres applications, indépendamment de leur origine (café ou pas).

La cellulose est aujourd'hui principalement utilisée dans la fabrication du papier et dans la production de bioéthanol, mais peut également être utilisée dans la production de fibres artificielles (acétate de cellulose), de plastiques (nitrate de cellulose), d'explosifs (nitrocellulose), d'épaississants et de gélifiants (éthers de cellulose comme la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose) [12].

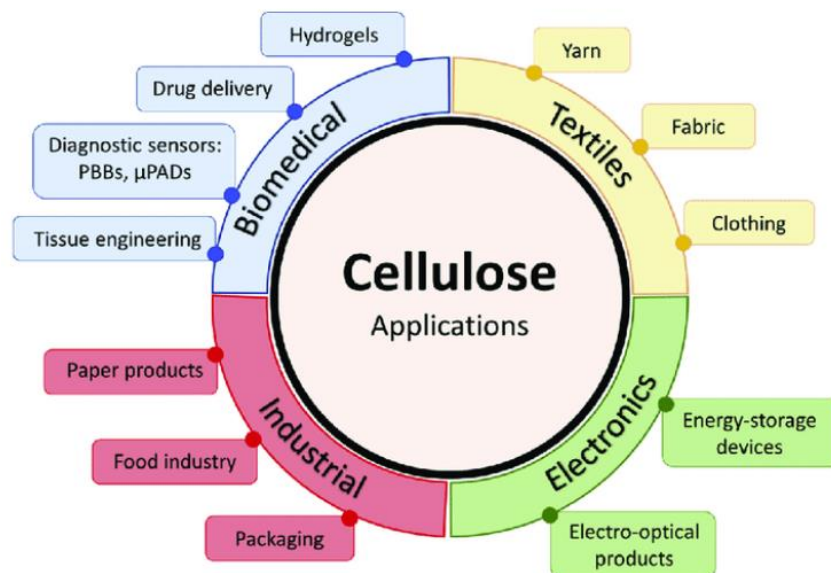


Figure 07 : Les applications de la cellulose [31]

L'intérêt pour les hémicelluloses est croissant grâce aux nombreuses applications qu'elles permettent, notamment comme matières premières pour l'industrie chimique, mais aussi pour l'industrie alimentaire ou l'industrie pharmaceutique. Ainsi, l'hémicellulose peut être utilisée dans une variété d'applications, telles que la production de gels, de films, de revêtements adhésifs, d'agents gélifiants, de stabilisants, ou d'additifs augmentant la viscosité [12].

Enfin, l'exploration des utilisations de la lignine se poursuit depuis de nombreuses années. En effet, la lignine est caractérisée par une faible toxicité et une large adaptabilité, en plus

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

de sa disponibilité en gros volumes et la demande croissante en éléments d'origine bio et renouvelables. La lignine peut être utilisée efficacement dans les colorants dispersés ou les agents tannants ; les groupes dynamiques présents dans la lignine, tels que les groupes organosoufrés et amino aident à disperser efficacement les éléments colorants de manière uniforme dans les solutions aqueuses [32]. Ses utilisations sont résumées dans la **figure 08**.



Figure 08 : Applications potentielles de la lignine [32]

VI. Conclusion :

Les sous-produits de l'agroforesterie sont une ressource de plus en plus convoitée en raison de leur forte teneur en molécules valorisables (polysaccharides, composés phénoliques). Malgré l'intérêt croissant pour ces ressources, des difficultés subsistent dans les méthodes d'extraction et de purification des molécules ciblées.

Il existe plusieurs voies d'extraction, physique, physico-chimique ou biologique, et qui peuvent présenter toutes des avantages et des limites dont le choix ne peut être justifié qu'en fonction de l'objectif final.

Dans notre cas, nous cherchons à extraire la cellulose à partir de la parche de café brute. L'étude présente un double objectif : (i) minimiser les déchets pour préserver notre environnement, (ii) les valoriser en les transformant en composés utiles à valeur ajoutée.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

References:

- [1] Y. Aguilera, M. Rebollo-Hernanz, S. Cañas, D. Taladrid, M.A. Martín-Cabrejas, Response surface methodology to optimise the heat-assisted aqueous extraction of phenolic compounds from coffee parchment and their comprehensive analysis, *Food & Function*, 10 (2019) 4739-4750.
- [2] V. Benitez, M. Rebollo-Hernanz, S. Hernanz, S. Chantres, Y. Aguilera, M.A. Martín-Cabrejas, Coffee parchment as a new dietary fiber ingredient: Functional and physiological characterization, *Food Research International*, 122 (2019) 105-113.
- [3] International Coffee Organization, Statistics Report, (2021).
- [4] www.toutsurlecafe.fr, in, 2019.
- [5] G.V. de Melo Pereira, D.P. de Carvalho Neto, A.I. Magalhães Júnior, F.G. do Prado, M.G.B. Pagnoncelli, S.G. Karp, C.R. Soccol, Chapter Three - Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products, in: F. Toldrá (Ed.) *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press, 2020, pp. 65-96.
- [6] A.C.R. Silva, R. Garrett, C.M. Rezende, S.W. Meckelmann, Lipid characterization of arabica and robusta coffee beans by liquid chromatography-ion mobility-mass spectrometry, *Journal of Food Composition and Analysis*, 111 (2022) 104587.
- [7] S.A. Bekalo, H.-W. Reinhardt, Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard, *Materials and structures*, 43 (2010) 1049-1060.
- [8] V.A. Mirón-Mérida, J. Yáñez-Fernández, B. Montañez-Barragán, B.E. Barragán Huerta, Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films, *LWT*, 101 (2019) 167-174.
- [9] M. Bayart, ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE BIOCOMPOSITES À BASE D'ACIDE POLYLACTIQUE ET DE FIBRES DE LIN: COMPATIBILISATION INTERFACIALE PAR DÉPÔT DE REVÊTEMENTS À BASE D'ÉPOXY, DE DIOXYDE DE TITANE, DE LIGNINE OU DE TANIN, in: THESE DE DOCTORAT, 2019.
- [10] T. Klingel, J.I. Kremer, V. Gottstein, T. Rajcic de Rezende, S. Schwarz, D.W. Lachenmeier, A review of coffee by-products including leaf, flower, cherry, husk, silver skin, and spent grounds as novel foods within the European Union, *Foods*, 9 (2020) 665.
- [11] L.S. Torres-Valenzuela, J.A. Serna-Jiménez, K. Martínez, Coffee by-products: Nowadays and perspectives, *Coffee—Production and Research*, (2020).
- [12] A. Mogni, Fractionnement des complexes lignine-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion bi-vis et séparation chromatographique, in, 2015.
- [13] H. Tran, E.K. Vakkilainen, The kraft chemical recovery process, *Tappi Kraft Pulping Short Course*, (2008) 1-8.
- [14] N.-M. Park, S. Choi, J.E. Oh, D.Y. Hwang, Facile extraction of cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 223 (2019) 115114.
- [15] G. Gallina, E.R. Alfageme, P. Biasi, J. García-Serna, Hydrothermal extraction of hemicellulose: from lab to pilot scale, *Bioresource Technology*, 247 (2018) 980-991.
- [16] J. Quesada-Medina, F.J. López-Cremades, P. Olivares-Carrillo, Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 8252-8260.
- [17] G.A. Figueroa Campos, J.P.H. Perez, I. Block, S.T. Sagu, P. Saravia Celis, A. Taubert, H.M. Rawel, Preparation of activated carbons from spent coffee grounds and coffee parchment and assessment of their adsorbent efficiency, *Processes*, 9 (2021) 1396.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

- [18] S. Avallone, J.M. Brillouet, B. Guyot, E. Olguin, J.P. Guiraud, Involvement of pectolytic micro-organisms in coffee fermentation, *International journal of food science & technology*, 37 (2002) 191-198.
- [19] H. Ribeiro, J. Marto, S. Raposo, M. Agapito, V. Isaac, B.G. Chiari, P.F. Lisboa, A. Paiva, S. Barreiros, P. Simões, From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels, *European journal of lipid science and technology*, 115 (2013) 330-336.
- [20] M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, P.H. Ramos, L.C.A. de Oliveira, K. Sapag, Activated carbon prepared from coffee pulp: potential adsorbent of organic contaminants in aqueous solution, *Water science and technology*, 68 (2013) 1085-1090.
- [21] M. Ramón-Gonçalves, L. Alcaraz, S. Pérez-Ferreras, M.E. León-González, N. Rosales-Conrado, F.A. López, Extraction of polyphenols and synthesis of new activated carbon from spent coffee grounds, *Scientific reports*, 9 (2019) 1-11.
- [22] E. Iakovleva, M. Sillanpää, P. Maydannik, J.T. Liu, S. Allen, A.B. Albadarin, C. Mangwandi, Manufacturing of novel low-cost adsorbent: Co-granulation of limestone and coffee waste, *Journal of environmental management*, 203 (2017) 853-860.
- [23] E. Rosson, F. Garbo, G. Marangoni, R. Bertani, M.C. Lavagnolo, E. Moretti, A. Talon, M. Mozzon, P. Sgarbossa, Activated carbon from spent coffee grounds: A good competitor of commercial carbons for water decontamination, *Applied Sciences*, 10 (2020) 5598.
- [24] A.A. Chavan, J. Pinto, I. Liakos, I.S. Bayer, S. Lauciello, A. Athanassiou, D. Fragouli, Spent coffee bioelastomeric composite foams for the removal of Pb²⁺ and Hg²⁺ from water, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 5495-5502.
- [25] J. Chwastowski, D. Bradło, W. Żukowski, Adsorption of cadmium, manganese and lead ions from aqueous solutions using spent coffee grounds and biochar produced by its pyrolysis in the fluidized bed reactor, *Materials*, 13 (2020) 2782.
- [26] M. Pavlovic, A.V. Buntić, S.S. Šiler-Marinković, D.G. Antonović, M. Milutinovic, N.R. Radovanović, S.I. Dimitrijević-Branković, Spent coffee grounds as adsorbents for pesticide paraquat removal from its aqueous solutions, in: *International Conference on Civil, Biological and Environmental Engineering (CBEE-2014)*, 2014, pp. 27-28.
- [27] A. Malara, E. Paone, P. Frontera, L. Bonaccorsi, G. Panzera, F. Mauriello, Sustainable exploitation of coffee silverskin in water remediation, *Sustainability*, 10 (2018) 3547.
- [28] W. Bendeddouche, S. Bedrane, A. Zitouni, R. Bachir, Highly efficient catalytic one-pot biofuel production from lignocellulosic biomass derivatives, *International Journal of Energy Research*, 45 (2021) 2148-2159.
- [29] A. Zitouni, R. Bachir, W. Bendeddouche, S. Bedrane, Production of bio-jet fuel range hydrocarbons from catalytic HDO of biobased difurfurilydene acetone over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts, *Fuel*, 297 (2021) 120783.
- [30] M. Fantini, Biomass Availability, Potential and Characteristics, in: M. Rabaçal, A.F. Ferreira, C.A.M. Silva, M. Costa (Eds.) *Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation*, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 21-54.
- [31] K. Ratajczak, M. Stobiecka, High-performance modified cellulose paper-based biosensors for medical diagnostics and early cancer screening: A concise review, *Carbohydrate Polymers*, 229 (2020) 115463.
- [32] V.K. Yadav, N. Gupta, P. Kumar, M.G. Dashti, V. Tirth, S.H. Khan, K.K. Yadav, S. Islam, N. Choudhary, A. Algahtani, *Recent Advances in Synthesis and Degradation of Lignin and Lignin Nanoparticles and Their Emerging Applications in Nanotechnology*, (2022).



CHAPITRE 2 :
PARTIE
ÉXPÉRIMENTALE

Chapitre 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette section, notre travail accompli durant le stage pratique au niveau du laboratoire LCSCO sera développé. Ce chapitre comportera les protocoles expérimentaux de l'extraction de la cellulose à partir de la parche du café ainsi que les techniques de caractérisations utilisées lors de ce travail.

I. Produits utilisés

Produit	Propriétés	Fournisseur
Parche de café	Brute	Africafé
Toluène (C ₇ H ₈)	M = 92,14 g/mol Pureté : 99,8 %	Sigma-Aldrich
L'éthanol (C ₂ H ₅ OH)	M = 46,07 g/mol Pureté : 96%	Prochima-Sigma
L'hydroxyde de sodium (NaOH)	M = 39,99 g/mol Pureté : 98 %	BiochemChemopharma
L'acide acétique (CH ₃ COOH)	M = 60,05 g/mol Pureté : ≥ 99,7 %	Sigma-Aldrich
Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	M = 34,01 g/mol Pureté : 3 %	Prochima-Sigma
L'acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	M = 97,99 g/mol Pureté : 85 %	MERCK
L'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	M = 98,07 g/mol Pureté : 95-97 %	Fluka

II. Extraction de la cellulose

La parche de café récupérée de l'industrie était humide, donc il a fallu la sécher au préalable pendant une nuit à 60°C avant de commencer le processus d'extraction de la cellulose. Après le séchage, la parche a été broyée dans un mortier.

L'extraction de la cellulose à partir de la parche brute se fait en trois étapes successives :

II.1. Élimination des lipides

4 g de parche de café séchée a été pesée puis introduite dans un ballon bicol à fond rond placé dans un l'extracteur (ISOLAB). 100 mL d'un mélange de solvants constitué de 33 mL d'éthanol et de 67 mL de toluène ont été ajoutés au solide, sous agitation.

La température a été réglée à 120°C en laissant la réaction toute la nuit, ce qui garantit un temps suffisant pour éliminer les monomères solubles tels que les lipides.

Après environ 24 heures d'extraction, la parche de café a été retirée du ballon et a été séchée pendant 24 heures [1].

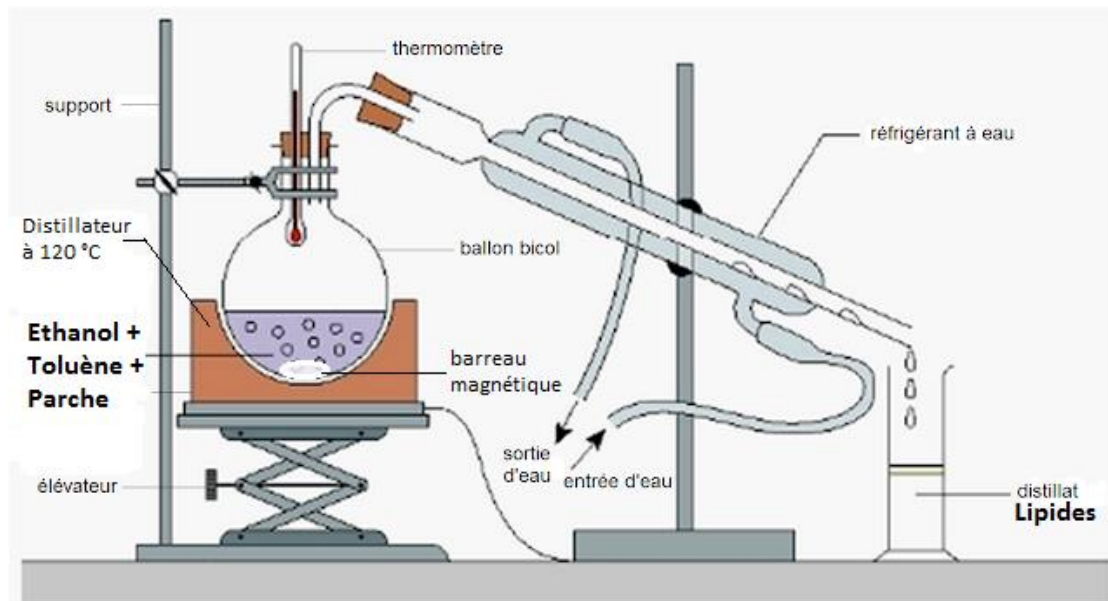


Figure 01 : Montage d'extraction des lipides

II.2. Élimination de l'hémicellulose

La seconde étape de ce protocole consiste en l'élimination de l'hémicellulose soluble à l'aide d'un bain d'hydroxyde de sodium NaOH 1 M.

La solution a été préparée en mélangeant 12 g de pastilles de NaOH avec 300 mL d'eau déionisée (DI) et en chauffant à 70°C sous agitation constante jusqu'à ce que toutes les pastilles soient dissoutes.

La matière solide récupérée de l'étape 1 a été ajoutée à la solution d'hydroxyde de sodium pendant 4 heures, puis séparée par filtration sous vide. Le solide récupéré a été lavé avec de l'eau DI trois fois jusqu'à ce que le liquide reste clair et enfin séché dans l'étuve à 80 °C pendant 30 minutes.

L'ensemble de ce processus a été répété à nouveau en raison de la grande quantité d'hémicellulose présente. Une fois cette étape finie, le solide obtenu a été pesé [1].

II.3. Élimination de la lignine

Afin d'exclure les composants non cellulosiques restants dont la lignine, le matériau récupéré à l'étape précédente a été ajouté à un volume total de 300 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène/acide acétique, composée de 144 mL de H₂O₂ à 3% + 6 mL de CH₃COOH + 150 mL d'eau DI (48 %, 2 %, 50 % pour chaque composant, respectivement). Le mélange a été chauffé à 60°C, sous agitation continue pendant 4 heures puis la phase liquide éliminée par filtration sous vide.

Le produit final a ensuite été lavé deux fois avec de l'eau DI jusqu'à ce que le liquide surnageant reste clair.

Ce processus a été répété deux fois en raison de la grande quantité de composants non cellulosiques. Enfin, la cellulose extraite a été séchée et pesée [1].

III. Techniques de caractérisation

III.1. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction de Rayons X est une technique qui permet d'identifier les différentes phases cristallines d'un composé solide.

III.1.1 Appareillage

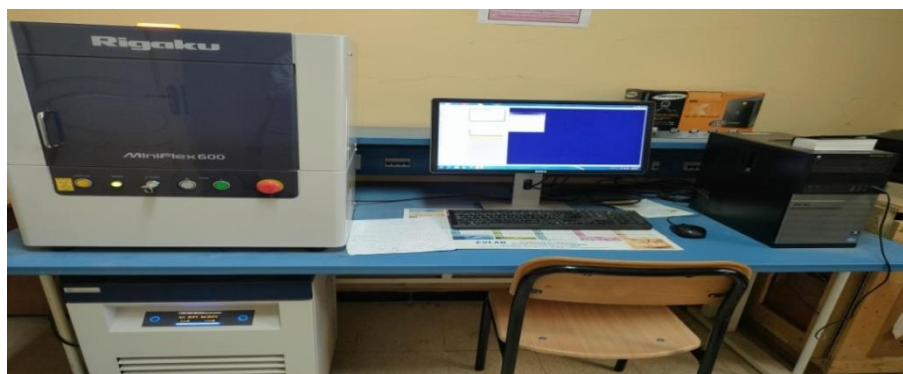


Figure 02 : Diffractomètre des Rayons X « Rigaku Mini Flex 600 »

III.1.2 Principe

La technique consiste à envoyer sur l'échantillon poudre un rayonnement X d'un angle θ défini qui sera ensuite diffracté par les mailles cristallines du solide avec le même angle θ , le balayage d'un intervalle d'angles θ permettra d'obtenir un ensemble de points caractéristiques du solide étudié. Le tracé de l'intensité I en fonction de 2θ est dit *diffractogramme*.

Cette technique est basée sur la **loi de Bragg** qui a pour formule : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ [2] où :

- ✓ λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.
- ✓ θ est l'angle de diffraction des rayons X.
- ✓ n est l'ordre de diffraction.

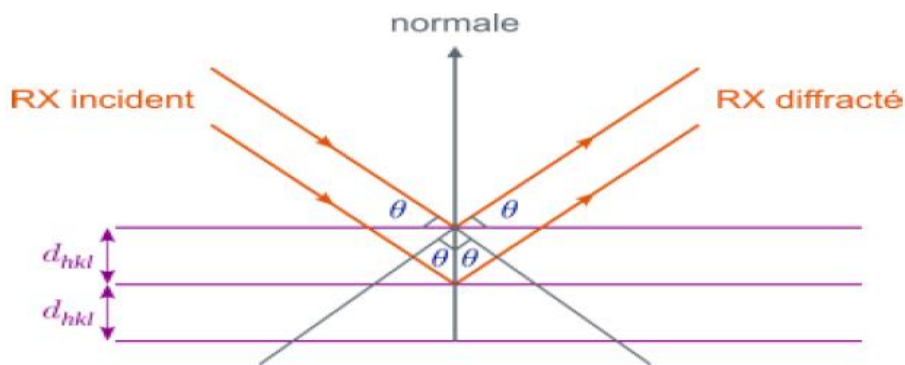


Figure 03 : Principe de la loi de Bragg

III.1.3 Protocole

La poudre de cellulose a été placée dans le porte-échantillon et compactée pour former une surface lisse et uniforme, puis placée à l'intérieur de l'appareil. L'analyse a été réalisée dans une plage 2θ allant de 2 à 40° , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition = 1 s.

III.1.4 Calculs

La **distance inter-réticulaire** d_{hkl} est calculée selon la **loi de Bragg** mentionnée en III.1.2.

La **taille des grains** de cellulose peut être estimée par la **loi de Scherrer** :

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec : $k = c^{ste} = 0,9$ et β = largeur à mi-hauteur du pic

III.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique permet d'analyser la cellulose extraite par identification des différentes fonctions de surface.

III.2.1 Appareillage



Figure 04 : Spectromètre Infrarouge « *Agilent Cary 600 Series FTIR* »

III.2.2 Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge.

Le domaine infrarouge est divisé en 3 catégories:

- ✓ **Le proche infrarouge:** 0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1} ,
- ✓ **Le moyen infrarouge:** 2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1} et
- ✓ **Le lointain infrarouge:** 25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}

Le principe de cette technique repose sur l'absorbance de la lumière IR par l'échantillon générant un spectre.

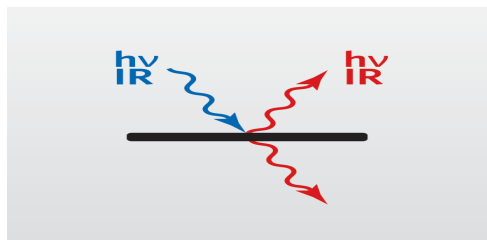


Figure 05 : Principe de la spectroscopie FTIR [3]

III.2.3 Protocol

Dans un mortier en agate, 10 % du produit à analyser (cellulose) + 90 % de KBr ont été broyés afin de bien dissoudre l'échantillon. Le mélange broyé a été placé dans le porte-échantillon de l'appareil, puis déposé dans le piston et pressé de façon à obtenir une pastille. Le porte-échantillon a été déplacé du piston vers l'appareil afin de lancer l'analyse. L'acquisition du spectre a été réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} .

III.3. Spectroscopie RAMAN

Cette technique étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

III.3.1 Appareillage



Figure 06 : Spectromètre RAMAN « HORIBA »

III.3.2 Principe

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction.

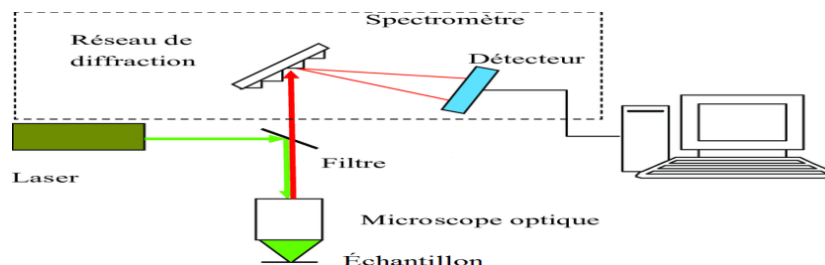


Figure 07 : Principe de la spectroscopie RAMAN [4]

III.3.3 Protocol

L'échantillon a été placé dans le microscope optique avec un zoom x50. Une fois que l'image apparaît dans l'écran du logiciel, la manivelle a été pivotée de sorte à avoir une zone nette pour ne pas perturber l'analyse. Dans notre cas, les conditions de l'analyse ont été :

- Laser : 633 nm
- Réseau : 600 (750 nm)
- Temps d'acquisition 25 sec
- Accumulation: 20
- ND filter : 100 %

L'analyse a été lancée et le produit a pu être récupéré à la fin vu que l'analyse n'est pas destructrice.

Références :

- [1] B.A. Frost, E.J. Foster, Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals from spent coffee grounds via phosphoric acid hydrolysis, *Journal of Renewable Materials*, 8 (2020) 187.
- [2] M. Lee, *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*, CRC Press, 2017.
- [3] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, 2017.
- [4] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons, 2019.



CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS &
DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

Ce chapitre contient l'ensemble des résultats et interprétations. Pour rappel, le procédé d'extraction de la cellulose à partir de parche de café passe par trois étapes successives :

- Élimination des monomères tels que les lipides par solubilisation dans un mélange éthanol-toluène
- Élimination de l'hémicellulose par traitement à la soude
- Élimination de la lignine par traitement à l'acide acétique

Le solide restant à la fin de ces trois opérations est donc supposé être la cellulose.

Ce chapitre sera présenté en deux volets ; dans le premier, nous allons évaluer la perte de masse à l'issue de chacune des étapes citées ci-dessus afin d'estimer la composition massique de la parche de café et calculer le rendement du procédé, alors que le second volet sera consacré à la caractérisation du produit final.

I. Extraction de la cellulose

A l'issue de chaque étape du procédé d'extraction de la cellulose, le solide obtenu a été soigneusement lavé, séché à l'étuve puis pesé. Le tableau ci-dessous regroupe les masses avant et après la manipulation dans chaque étape.

Tableau 01 : Récapitulatif des masses avant et après la manipulation

Étape	Masse initiale (g)	Masse obtenue (g)	Rendement solide (%)
<i>Élimination des monomères</i>	4,0181	2,1402	53,5
<i>Élimination de l'hémicellulose</i>	2,1402	1,1762	55,0
<i>Élimination de la lignine</i>	1,1762	0,9533	81,5

A partir des résultats présentés dans tableau précédent, il est possible d'estimer la composition massique de la parche de café.

Tableau 02 : Composition massique de la parche de café

Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Monomères (%)
23,8	24,0	5,6	46,7

Dans la littérature, les premiers auteurs qui se sont intéressés à la composition des déchets lignocellulosiques du café sont S.A. Bekalo et Reinhardt [1]. Ils reportent que les coques et

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

cartilages du café étaient à l'époque brûlés sur place ou jetés dans les terres et rivières environnantes. L'étude avait pour objectif de mettre en évidence l'intérêt de ces déchets pour substituer les résidus du bois de par leur composition lignocellulosique ; telle que montrée dans le Tableau 03 pour un échantillon de coques de café et un échantillon de parche et cartilages.

Tableau 03 : Composition des coques, parche et cartilages du café [1]

	Échantillon 1 Coques (%)	Échantillon 2 Parche et cartilages (%)	Notre échantillon (%)
Cellulose	19–26	40–49	44,6
Hémicellulose	24–45	25–32	45,0
Lignine	18–30	33–35	10,5
Cendres	6–7	0,5–1	/

Par la suite, de nombreux auteurs ont repris ces données comme composition de la parche de café sans souligner le fait que l'échantillon étudié consistait en un mélange de parois internes de la cerise de café enlevées avant de récupérer les grains de café vert [2, 3].

Afin de comparer nos résultats avec la littérature, nous avons recalculé les pourcentages donnés dans le Tableau 02 en supprimant la proportion de monomères pour pouvoir les comparer aux données du Tableau 03. Nous constatons que le taux de cellulose est comparable avec l'échantillon 2 alors que le taux de l'hémicellulose est plus élevé et le taux de la lignine plus faible. Rappelons que dans notre cas, la parche récupérée de chez notre partenaire Africafé représente en réalité la toute dernière pellicule transparente autour des grains de café vert (peau d'argent) et qui est séparée du grain lors de la torréfaction. Ce qui explique que sa composition varie de celle reportée dans la littérature.

II. Caractérisation de la cellulose

Afin de confirmer la nature du produit final obtenu à l'issue du procédé d'extraction, le solide a été caractérisé par Microscopie, spectroscopies Raman et FTIR et Diffraction des rayons X.

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

II.1. Microscopie

Les micrographies en figures 01, 02, 03 ci-dessous représentent une visualisation de nos échantillons avec un microscope optique intégré au spectromètre RAMAN.

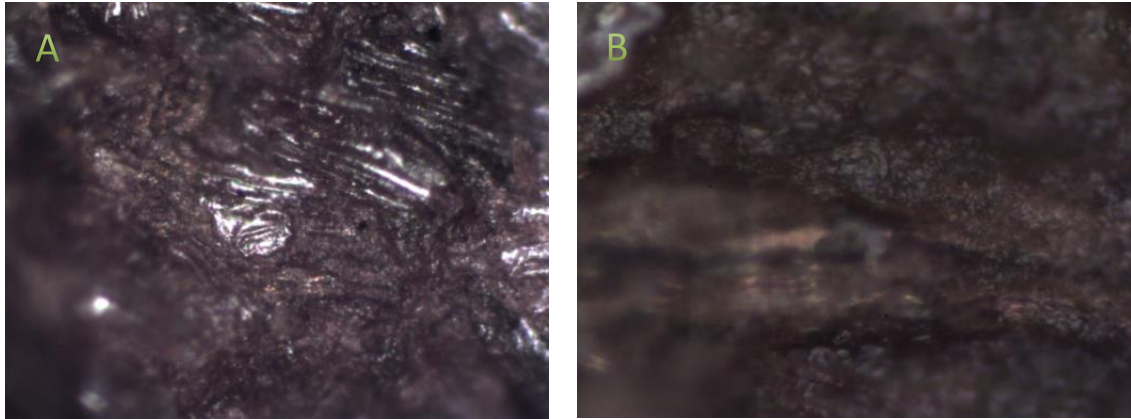


Figure 01 : Parche brute A agrandissement x10, B agrandissement x50

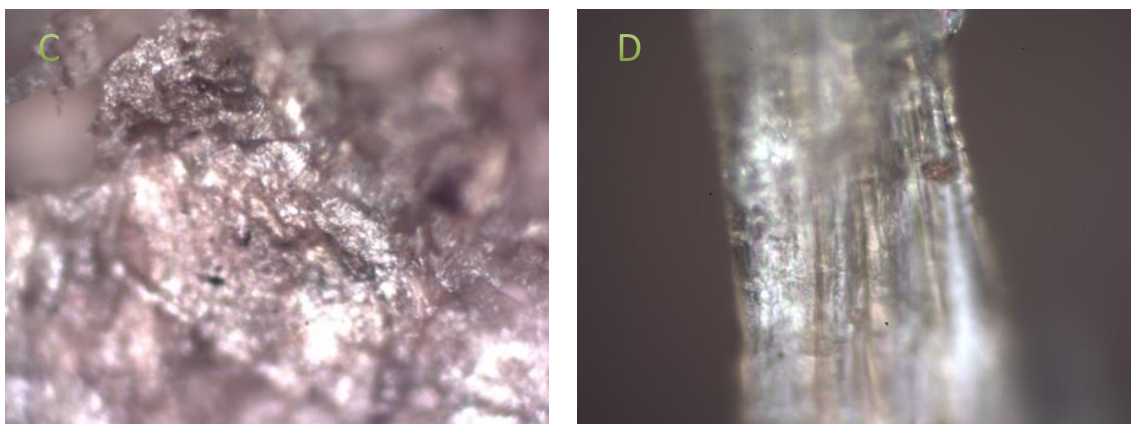


Figure 02 : Cellulose extraite C agrandissement x10, D agrandissement x50

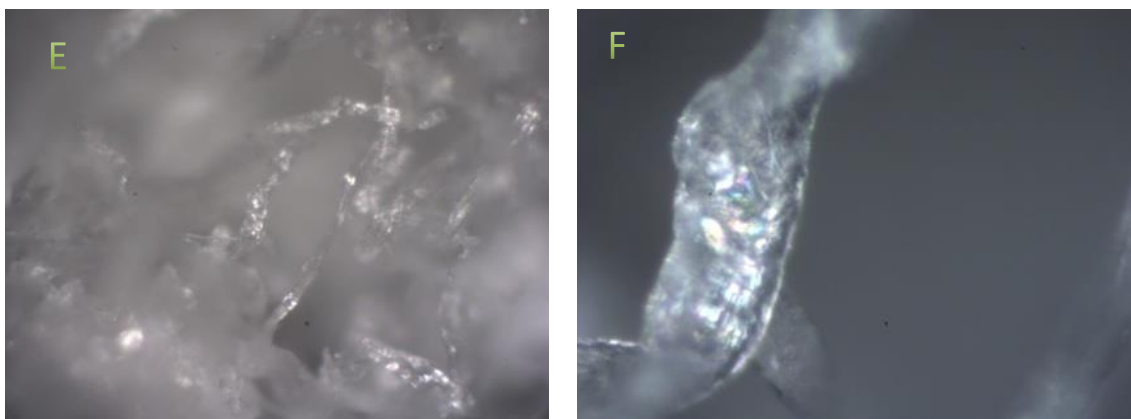


Figure 03 : Cellulose commerciale E agrandissement x10, F agrandissement x50

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

La parche brute a une couleur marron foncé caractéristique, due à l'opération de torréfaction. En revanche, la cellulose extraite est d'un marron très clair alors que celle commerciale est blanchâtre. La texture fibreuse de la cellulose est clairement observée dans l'échantillon commercial (fig. F) et surtout dans l'échantillon expérimental (fig. D) [4].

II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure 04 montre les diffractogrammes des échantillons parche (a), cellulose extraite (b) et cellulose commerciale (c) à des fins de comparaison.

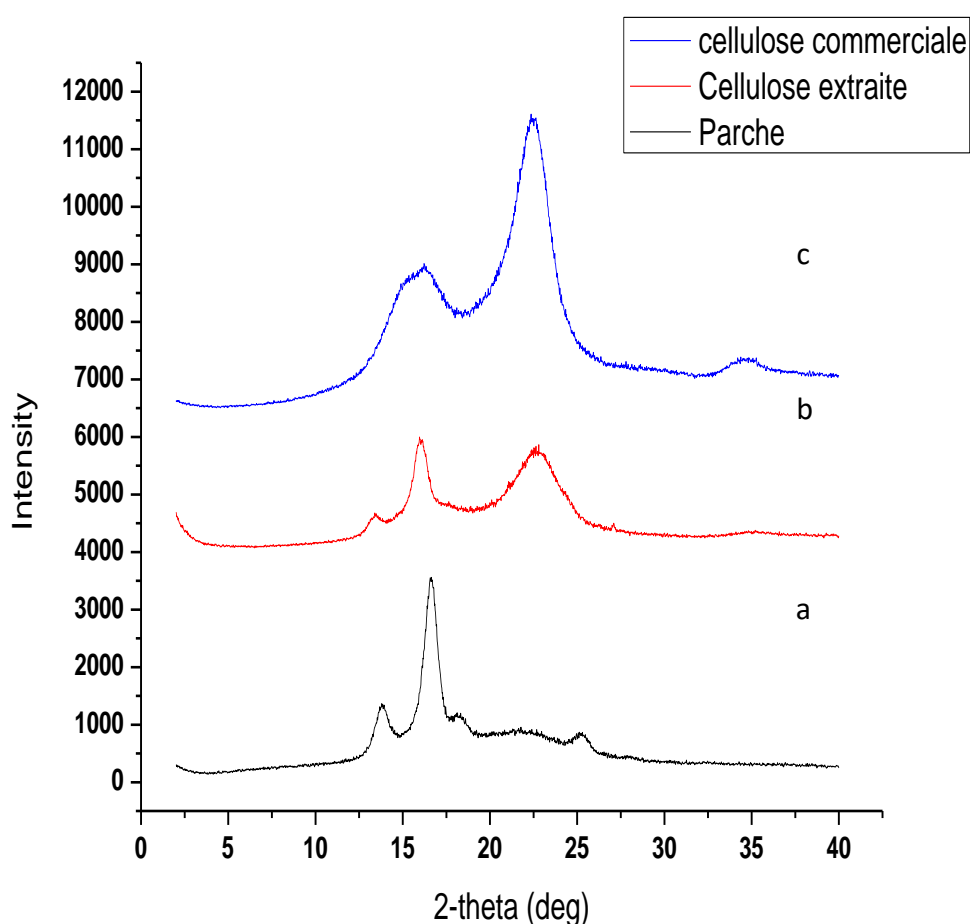


Figure 04 : Diffractogrammes de la parche (a) cellulose extraite (b) et cellulose commerciale (c)

Le diffractogramme de la parche confirme que ce matériau brut est un mélange de composants amorphes et cristallins.

La cellulose commerciale est partiellement amorphe (anneau de diffusion à $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$). Sa phase cristalline est caractérisée par des pics à $15,3^\circ$, $16,2^\circ$, $22,3^\circ$ et $34,8^\circ$ correspondant

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

respectivement aux pics (010), (001), (011), (120) de l' α -cellulose de maille monoclinique (fiche ICDD – 4114382).

En comparaison avec la cellulose commerciale (c), la cellulose extraite (b) présente les mêmes pics de diffraction pouvant donc être attribués à la phase cristalline α -cellulose [5-7], à l'exception d'un très petit pic de diffraction, situé à $2\theta = 13,8^\circ$ et qui est également visible sur le diffractogramme de la parche (a), indiquant qu'il s'agirait une impureté qui n'a pas été efficacement éliminée lors des étapes d'extraction. Tout comme la cellulose commerciale, l'échantillon expérimental est également partiellement amorphe, ce qui est indiqué par l'anneau de diffusion à $10 < 2\theta < 30^\circ$. De plus, la comparaison des intensités relatives entre les diffractogrammes (b) et (c) indique que la cellulose extraite est moins cristalline que l'échantillon commercial. Ceci est tout à fait logique du fait qu'aucun traitement de cristallisation n'a été effectué pour améliorer la cristallinité de notre échantillon expérimental.

La taille moyenne des particules de cellulose dans l'échantillon expérimental a été estimée

selon la loi de SCHERRER : $D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$

Avec :

D : taille moyenne des particules de cellulose

β : largeur du pic à mi-hauteur

θ : angle de Bragg

Ces calculs montrent que la taille moyenne des particules de cellulose est de 4 nm.

II.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR a été réalisée pour étudier la présence de différents groupes fonctionnels dans les échantillons de cellulose extraite comparée à la cellulose commerciale.

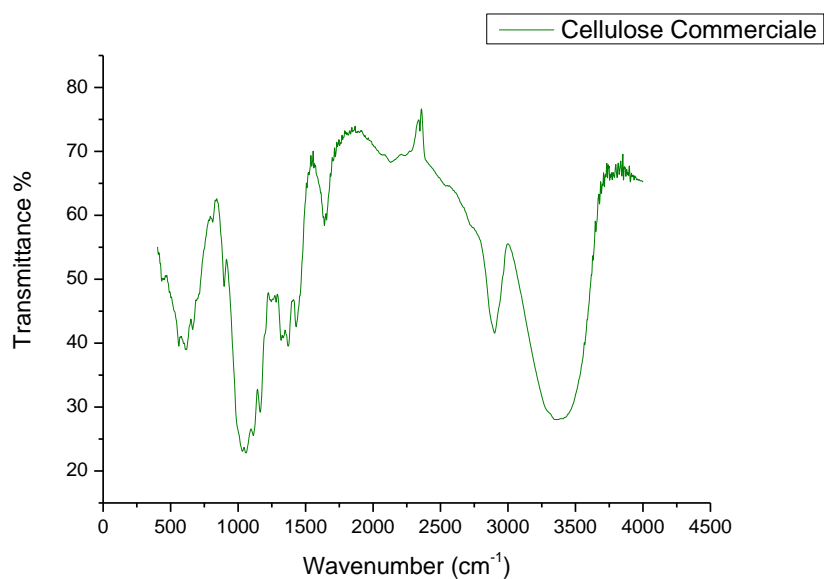


Figure 05 : Spectre IR de la cellulose commerciale

D'après la littérature, la bande d'absorption à 3380 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement des groupes hydroxyle [8]. Les bandes à 2906 cm⁻¹ et 1378 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'étirement et de déformation des groupes C-H dans l'unité glucose [9]. La bande d'absorption à 891 cm⁻¹ est caractéristique des liaisons β -glycosidiques entre les unités de glucose [10]. Le signal à 1066 cm⁻¹ est attribué aux groupes -C-O- des groupes fonctionnels alcool secondaire et éther présents dans le squelette de la chaîne cellulosique [11].

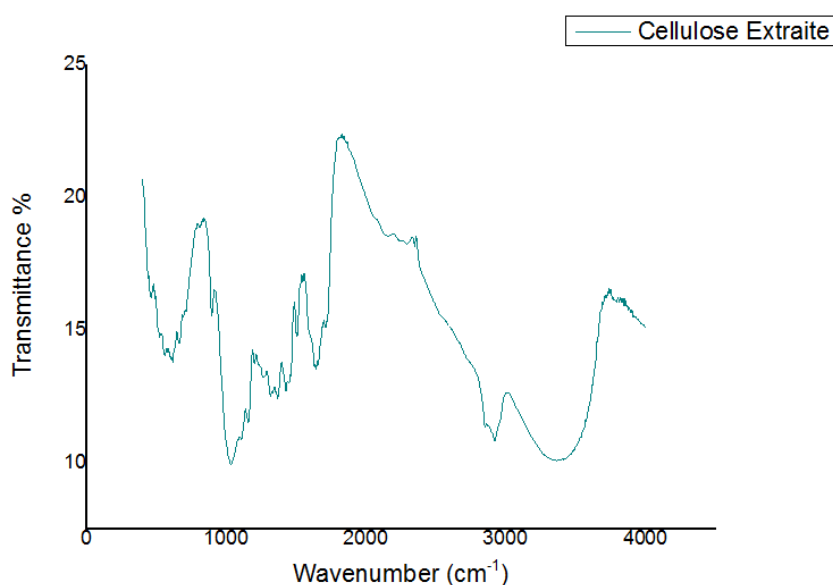


Figure 06 : Spectre IR de la cellulose extraite

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

La figure 05 montre le spectre IR de la cellulose extraite, qui ressemble fortement à celui de la figure 06 correspondant à la cellulose commerciale.

La bande à 3372 cm^{-1} est liée à l'étirement des groupes OH [8] tandis que la bande à 2918 cm^{-1} est liée à l'étirement du C-H [9]. On observe que la bande autour de 3372 cm^{-1} est plus étroite et la résistance de la cellulose plus élevée, ce qui indique que la cellulose extraite contient plus de groupes -OH que l'échantillon commercial. La bande à 1639 cm^{-1} est liée à la flexion -OH de l'eau absorbée. Les bandes typiques à 1165 cm^{-1} et 890 cm^{-1} attribuées à la cellulose sont dues à l'étirement C-O-C au niveau des liaisons β -1,4 glycosidiques [10]. La présence de ces pics indique un pourcentage accrue de composants cellulosiques après élimination de la matière non cellulosique par traitement chimique.

Les pics proéminents à 1427 cm^{-1} sont associés à la flexion CH_2 et à 1377 cm^{-1} sont associés à la flexion O-H. La bande à 1315 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du squelette C-C et C-O [11]. Les vibrations squelettiques du cycle pyranose C-O-C apparaissent à 1041 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} [7].

Tableau 04 : Récapitulatif des bandes caractéristiques de la cellulose en IR [7]

Bandes	Groupes fonctionnels
876-897	Étirement C-O-C au niveau des liaisons β -1,4 glycosidiques
1021-1031	Vibration squelettique du cycle pyranose C-O-C
1041-1044	Vibration squelettique du cycle pyranose C-O-C
1144-1159	Étirement C-O-C au niveau des liaisons β -1,4 glycosidiques
1316-1327	Vibrations squelettiques C-C et C-O
1370-1374	Flexion O-H
1417-1429	Flexion CH_2
1644-1646	flexion OH de l'eau absorbée
2896-2922	Étirement C-H
3323-3332	Étirement des groupes OH liés à l'hydrogène

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

II.4. Spectroscopie RAMAN :

La figure ci-dessous montre le spectre RAMAN de la cellulose commerciale.

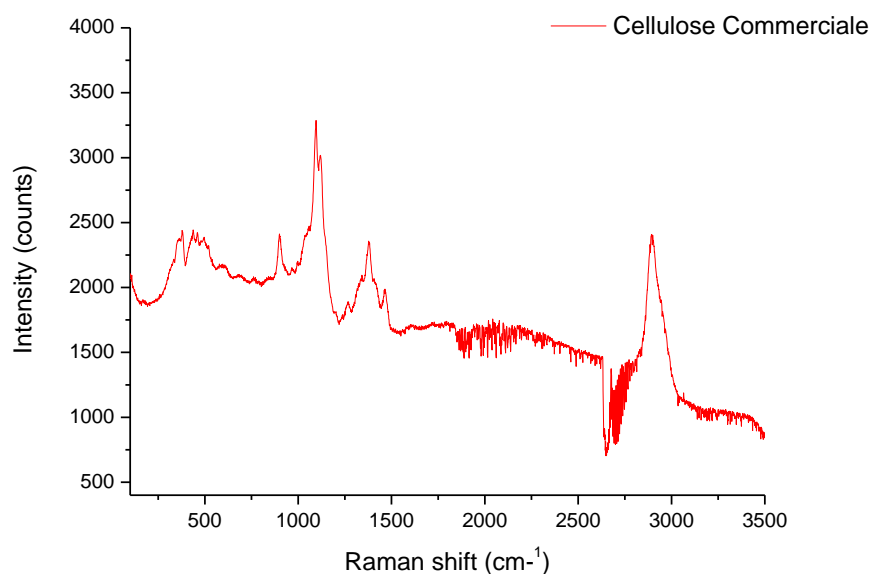


Figure 07 : Spectre RAMAN de la cellulose commerciale

Ce spectre montre un pic à 378,05 cm⁻¹ qui est attribué au cycle (C-C-C), un pic à 899,72 cm⁻¹ est lié au C-O-C dans un plan symétrique tandis que le pic à 1095,55 cm⁻¹ correspond à la liaison C-O-C glycosidique asymétrique. Le pic à 1377,54 cm⁻¹ est associé à la flexion CH₂ et le pic à 1464,21 cm⁻¹ est attribué aux liaisons CH₂ et COH. Enfin le pic à 2677,08 cm⁻¹ est lié à l'étirement du CH et le pic à 2894,65 cm⁻¹ correspond à l'étirement du groupe OH [12-14].

Tableau 05 : Récapitulatif des pics caractéristique du spectre RAMAN [13]

Bandes	Groupes fonctionnels
378,05	δ (CCC) Cycle
899,72	ν (COC) dans le plan, sym
1095,55	ν (COC) glycosidique asymétrique
1377,54	δ (CH ₂)
1464,21	δ (CH ₂); δ (COH)
2677,08	ν (CH)
2894,65	ν (OH)

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

Pour la cellulose extraite, il a été impossible d'enregistrer son spectre Raman en raison des propriétés fluorescentes de l'échantillon. Ceci confirme que notre produit final contient une impureté qui n'a pas été totalement éliminée lors du procédé d'extraction (comme cela a été montré par DRX).

III. Conclusion

A travers cette étude, nous avons démontré la faisabilité de la valorisation des déchets de l'industrie du café (parche de café) en cellulose. Grâce à un procédé d'extraction chimique, 23,8 % de cellulose ont été obtenus. Les caractérisations physico-chimiques du produit final ont montré qu'il s'agit bien de cellulose de morphologie fibreuse et de structure partiellement cristalline.

Références :

- [1] S.A. Bekalo, H.-W. Reinhardt, Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard, *Materials and structures*, 43 (2010) 1049-1060.
- [2] V. Benitez, M. Rebollo-Hernanz, S. Hernanz, S. Chantres, Y. Aguilera, M.A. Martin-Cabrejas, Coffee parchment as a new dietary fiber ingredient: Functional and physiological characterization, *Food Research International*, 122 (2019) 105-113.
- [3] V.A. Mirón-Mérida, J. Yáñez-Fernández, B. Montañez-Barragán, B.E. Barragán Huerta, Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films, *LWT*, 101 (2019) 167-174.
- [4] R.S. Reis, L.G. Tienne, D. de HS Souza, V.M. Maria de Fátima, S.N. Monteiro, Characterization of coffee parchment and innovative steam explosion treatment to obtain microfibrillated cellulose as potential composite reinforcement, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2020) 9412-9421.
- [5] A. Kumar, Y.S. Negi, V. Choudhary, N.K. Bhardwaj, Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, *Journal of materials physics and chemistry*, 2 (2014) 1-8.
- [6] W.H. Wan Ishak, I. Ahmad, S. Ramli, M.C.I. Mohd Amin, Gamma irradiation-assisted synthesis of cellulose nanocrystal-reinforced gelatin hydrogels, *Nanomaterials*, 8 (2018) 749.
- [7] A. Khenblouche, D. Bechki, M. Gouamid, K. Charradi, L. Segni, M. Hadjadj, S. Boughali, Extraction and characterization of cellulose microfibrils from *Retama raetam* stems, *Polímeros*, 29 (2019).
- [8] Ö. Arar, Preparation of anion-exchange cellulose for the removal of chromate, *Journal of the Chilean chemical society*, 64 (2019) 4471-4474.
- [9] D. Roy, J.T. Guthrie, S. Perrier, Synthesis of natural–synthetic hybrid materials from cellulose via the RAFT process, *Soft Matter*, 4 (2008) 145-155.
- [10] N. Atykyan, V. Revin, V. Shutova, Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria *Gluconacetobacter sucrofermentans* during the different regimes of cultivation on a molasses media, *AMB Express*, 10 (2020) 1-11.
- [11] B. Abderrahim, E. Abderrahman, A. Mohamed, T. Fatima, T. Abdesselam, O. Krim, Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study, *World J. Environ. Eng.*, 3 (2015) 95-110.
- [12] W.T. Tze, S.C. O'Neill, C.P. Tripp, D.J. Gardner, S.M. Shaler, Evaluation of load transfer in the cellulosic-fiber/polymer interphase using a micro-Raman tensile test, *Wood and Fiber Science*, 39 (2007) 184-195.
- [13] N. Gierlinger, T. Keplinger, M. Harrington, M. Schwanninger, Raman imaging of lignocellulosic feedstock, *Cellulose–biomass conversion*, (2013) 159-192.
- [14] H. Satha, I. Kouadri, D. Benachour, Thermal, structural and morphological studies of cellulose and cellulose nanofibers extracted from bitter watermelon of the Cucurbitaceae family, *Journal of Polymers and the Environment*, 28 (2020) 1914-1920.



**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion Générale

Les travaux menés tout au long de ce stage ont pour but d'ouvrir de nouvelles voies de valorisation des déchets de l'agro-industrie et plus précisément, les industries du café. L'étude se compose de deux volets ; (A) extraction de la cellulose et (B) sa caractérisation.

La première étape a consisté à déterminer une méthode d'extraction efficace de la cellulose. Il existe dans la littérature différentes voies d'extraction en fonction du déchet utilisé. Nous avons donc opté pour un procédé chimique, facile à mettre en œuvre au sein de notre laboratoire. En partant de la parche brute comme matière première, le procédé a consisté à (i) éliminer les monomères tels que les lipides par solubilisation dans un mélange d'éthanol-toluène, (ii) éliminer l'hémicellulose par traitement à la soude puis (iii) éliminer la lignine par traitement à l'acide acétique. A l'issue de ces trois opérations, un solide marron très clair a été obtenu à taux massique de 23,8 % par rapport à la parche de départ.

Différentes techniques physico-chimiques ont ensuite été déployées pour caractériser le solide obtenu, en le comparant systématiquement à de la cellulose commerciale. La microscopie a révélé clairement la texture fibreuse des deux échantillons de cellulose (commerciale et expérimentale). La structure a quant à elle été déterminée par Diffraction des Rayons X qui a permis d'identifier le solide comme étant de l' α -cellulose, présentant les mêmes pics caractéristiques que la cellulose commerciale. Les deux échantillons sont également partiellement amorphes, avec un taux de cristallinité plus faible dans l'échantillon expérimental. La DRX a également montré que l'échantillon expérimental n'est pas de la cellulose pure, puisqu'un petit pic de diffraction appartenant à un des composants de la parche reste visible après extractions. Enfin, les spectroscopies FTIR et Raman ont permis d'identifier les principales fonctions de surfaces qui confirment la nature cellulosique de notre échantillon.

Par ailleurs, il a été possible d'estimer la composition de la parche brute qui contient : 23,8 % de cellulose, 24,0 % d'hémicellulose, 5,6 % de lignine et 46,7 % de monomères.

Perspectives :

Le principal objectif de ce travail était de valoriser la parche de café qui est une biomasse gratuite qui n'a aucune valeur d'engrais. L'extraction de la cellulose étant la première brique de l'édifice. A travers cette étude, nous avons démontré la faisabilité de la valorisation de la parche de café en cellulose, via un procédé chimique. En perspective, nous envisageons

Conclusion Générale

d'optimiser ce procédé pour aboutir à de la cellulose pure au meilleur rendement possible. D'autres procédés hydrothermiques, plus respectueux de l'environnement seront également pris en considération. Enfin, une étude économique sera menée en parallèle pour évaluer le coût du Kg de cellulose produite.

ملخص :

الهدف من هذا البحث هو إعادة تدوير نفايات القهوة الصناعية، لذلك ركزت الدراسة على استخلاص السليلوز الموجود في هذه الكتلة الحيوية وهو رقاقة القهوة عبر تفاعل كيميائي يحتوي على ثلاث مراحل : استخراج المونومير ، مثل الدهون ، واستخراج الهيميسليلوز ثم استخراج اللينين. تحتوي السليلوز التي تم الحصول عليها بنسبة 23.8 % على نسيج ليفي ، تم الكشف عنها عن طريق الفحص المجهرى وهيكلا شبة بلورى مطابق ل α - سليلوز الذي كشفه حيود الأشعة السينية. كما تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ورامان لتحديد المجموعات الوظيفية المختلفة للسليلوز .

الكلمات المفتاحية : رقاقة القهوة, استعادة النفايات, السليلوز, استخلاص, الكتلة الحيوية.

Résumé :

L'objectif de ces travaux est de valoriser les déchets industriels de café. De ce fait, l'étude s'est focalisée sur l'extraction de la cellulose contenue dans cette biomasse qui est la parche de café via un procédé chimique en trois étapes ; extraction des monomères, tels que les lipides, extraction de l'hémicellulose puis extraction de la lignine.

La cellulose obtenue à hauteur de 23,8 % possède une texture fibreuse, révélée par Microscopie et une structure semi-cristalline correspondant à l' α -cellulose mise en évidence par Diffraction des Rayons X. Les spectroscopies Infrarouge à Transformée de Fourier et Raman ont également été utilisées pour identifier les différents groupes fonctionnels de la cellulose.

Mots Clés : Parche de café, Valorisation de déchets, Cellulose, Extraction, Biomasse lignocellulosique.

Abstract :

The aim of this work is coffee waste management. Therefore, the study was focused on the extraction of cellulose from coffee parchment via a three steps chemical process ; extraction of monomers such as lipids, extraction of hemicellulose and extraction of lignin.

The cellulose obtained at 23.8% has a fibrous texture revealed by Microscopy, and a semi-crystalline structure corresponding to the α -cellulose highlighted by X-ray Diffraction. Infrared and Raman spectroscopies were also used to identify the different functional groups of cellulose.

Keywords : Coffee parchment, Waste management, Cellulose, Extraction, Lignocellulosic biomass.