

Valorisation du marc de café par stabilisation au caséinate de sodium : approche par plan d'expériences.

Amira MANSOUR KHODJA^{1,2}, Prosper PLIYA², Javad ESLAMI², Souhila REHAB BEKKOUCHE¹

¹Laboratoire des Matériaux, Géotechnique, Habitat et Urbanisme (LMGHU), Université 20 Août 1955 Skikda, Algérie,

²CY Cergy Paris Université, Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC), 5 Mail Gay Lussac, Neuville-Sur-Oise, F-95000 Cergy-Pontoise Cedex, France,

RESUME

Cette étude explore l'utilisation de biopolymères issus de marc de café (MC) et de caséine (CAS), un sous-produit laitier, pour stabiliser les sols des couches de fondation routière. Contrairement aux liants traditionnels comme le ciment ou la chaux, à forte empreinte carbone, les biopolymères offrent une alternative plus écologique. Chaque année, environ 7 millions de tonnes de MC et 18,1 % de la production laitière sont gaspillés, représentant des ressources organiques valorisables. Une conception composite centrale (CCD) a été adoptée pour optimiser la formulation selon trois paramètres : la teneur en caséine (80 g à 320 g/L de solution alcaline, avec un centre à 200 g/L), la concentration en NaOH de la solution alcaline (2 à 8 mol/L, par paliers de 3 mol/L, centre à 5 mol/L), et la température de durcissement (20 °C à 50 °C, par paliers de 15 °C, centre à 35 °C). Des analyses mécaniques, microstructurales et statistiques ont permis d'évaluer la performance de quinze configurations générées par la méthode de plan d'expérience. Les résultats montrent qu'une température élevée améliore significativement la résistance, en compensant les effets négatifs d'une alcalinité excessive. Par ailleurs, le dosage de la solution de caséinate de sodium conditionne la qualité de l'enrobage des particules du marc de café, influençant directement la cohésion et la structure du matériau final.

Mots-clefs : Marc de café, Caséine, Biopolymère, Stabilisation.

I. INTRODUCTION

En géotechnique, le ciment et la chaux sont traditionnellement utilisés pour la stabilisation des sols grâce à leur efficacité et leur disponibilité [1]. Toutefois, leur production est responsable d'environ 7% des émissions mondiales de CO₂ [2], ce qui incite à explorer des alternatives plus durables. Dans ce contexte, les biopolymères, dérivés de ressources naturelles (plantes, animaux, microbes), suscitent un intérêt croissant. Certains, comme la gomme xanthane, réduisent la perméabilité des

sols sableux tout en améliorant leur résistance à l'érosion [3,4] ; la gomme gellane augmente la cohésion et la résistance au cisaillement [5] ; l'agar, quant à lui, diminue le risque de liquéfaction des sols sableux-limoneux [6]. Parmi ces biopolymères, la caséine, qui représente 80% des protéines du lait de vache, se distingue par ses propriétés filmogènes, adhésives et hydrophobes [8,9]. Son marché mondial est estimé à 3,6 milliards USD en 2025, avec une croissance prévue à 5,1 milliards USD d'ici 2032 [7], portée par les secteurs agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Par ailleurs, l'utilisation de caséine issue de lait excédentaire permet de valoriser les pertes de production estimées à 18,1% [10], s'inscrivant dans une démarche d'économie circulaire.

En stabilisation des sols, la caséine est utilisée soit directement soit sous forme de caséinate de sodium. Cette dernière présente une meilleure homogénéité et des liaisons plus solides avec les grains de sable, ce qui se traduit par une résistance à la compression plus élevée [11]. L'hydroxyde de calcium a également été utilisé pour solubiliser la caséine, montrant une bonne tenue même après 24h de réhumidification [12]. D'autres études indiquent qu'un ajout de 6% de caséine améliore la résistance et réduit le potentiel d'effondrement des sols gypseux [13], tandis qu'un dosage optimal de 1,25% améliore la portance à sec d'un sol limono-argileux, bien que des teneurs plus élevées soient moins efficaces en conditions humides [14]. À noter que la caséine, par la formation de micelles, peut aussi réduire la compressibilité des sols argileux [15].

En parallèle, le marc de café (MC), produit à hauteur de 7 millions de tonnes par an [16], est exploré comme ressource géotechnique. Généralement activé avec du NaOH seul ou en combinaison avec du silicate de sodium, il permet la formation de géopolymères résistants mécaniquement [17, 18,19]. Son aspect granulaire, proche de celui du sable, et son potentiel de valorisation en réponse à l'impact environnemental lié à sa décomposition (émission de méthane 28 fois plus puissant que le CO₂) renforcent son intérêt [20]. Dans cette étude, un plan composite central (CCD) a été utilisé pour optimiser un nouveau matériau biosourcé à base de MC et de caséinate de sodium. Trois facteurs ont été étudiés : la teneur en caséine (80 à 320g/L), la concentration en NaOH (2 à 8 mol/L) et la température de durcissement (20 à 50°C). L'objectif était d'évaluer l'influence de ces paramètres sur la résistance à la compression à 7, 28 et 90 jours. Un modèle quadratique a été développé pour prédire les réponses du système selon ces facteurs et leurs interactions.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériaux

La caséine (CAS) utilisée dans cette étude est une caséine acide : acide lactique précipité, résultant de la précipitation de la caséine présente dans le lait à son point isoélectrique. Le caillé obtenu est ensuite lavé, pasteurisé et séché.

Le marc de café (MC) a été collecté dans une cafétéria, compte tenu du taux d'humidité très élevé dépassant 85%, le MC a été séché dans une étuve à 50°C pendant 5 jours pour éviter toute perte de masse de la matière organique. Les matériaux séchés sont ensuite tamisés au tamis de 2 mm dans le but d'éliminer toutes les coagulations formées.

La solution de caséinate de sodium a été obtenue, en préparant la solution NaOH, laisser 24h avant d'être mélangée avec la caséine à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète.

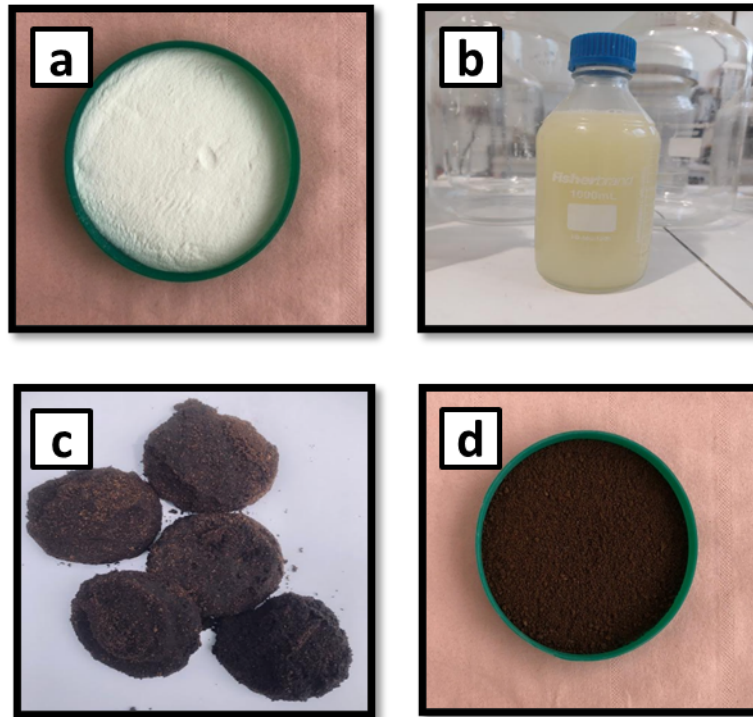


FIGURE 1. Les matériaux utilisés (a) Caséine (b) Caséinate de sodium (c) Marc de café collecté (d) Marc de café séché

La teneur en solution pour les mélanges a été fixée à 80% en solution de caséinate de sodium compte tenu du résultat de l'essai Proctor modifié de marc de café (tableau 1).

Tableau.1 Propriétés physiques du marc de café utilisé.

Propriétés physiques	Valeur mesurée
Gamme granulométrique (μm) [ISO 13320 :2020]	6,7 – 890,1
D10	9,3
D50	13,2
D90	416,8
Densité réelle (g/cm^3) [ISO 12154 :2014]	1,33
Densité sèche maximale(g/cm^3) [NF P 94-093]	0,44
ω_{opt} (%) [NF P 94-093]	80

B. Méthodes

Le plan d'expérience central composite de second degré (CCD) à trois facteurs a été élaboré à l'aide du logiciel AZURAD 4.3.0 [21]. Les variables d'entrée du modèle sont : la quantité de caséine dissoute dans une solution de 1 litre (X), la concentration molaire de NaOH dans la solution (Y) et la température de durcissement des éprouvettes confectionnées (Z). Chaque facteur a été ajusté à trois niveaux : bas (-1), central (0) et haut (+1) comme indiqué dans le tableau 2. Les limites

inférieure et supérieure de chaque facteur ont été définies en fonction de la solubilité de la caséine en milieu alcalin. Au total, quinze (15) configurations ont été développées, comme le montre le tableau 2.

L'équation polynomiale du système quadratique étudié est la suivante :

$$R = b_0 + b_1X + b_2Y + b_3Z + b_{12}XY + b_{13}XZ + b_{23}YZ + b_{11}X^2 + b_{22}Y^2 + b_{33}Z^2 + \varepsilon \dots (1)$$

Où :

- b_0 : réponse moyenne au centre du domaine expérimental
- b_i (1, 2, 3) : effets linéaires des paramètres (X, Y, Z)
- b_{ij} (12, 13, 23) : effets d'interaction entre les paramètres (XY, YZ, XZ)
- b_{ii} (11, 22, 33) : coefficients des termes quadratiques (X^2 , Y^2 , Z^2)
- ε : terme d'erreur expérimentale

Tableau.2 Configurations du plan d'expérience

Configuration	X(Cas)	Y([NaOH])	Z(T° _{cure})	CAS.m%
1	80	2	20	5,5
2	320	2	20	18,3
3	80	8	20	4,6
4	320	8	20	15,6
5	80	2	50	5,5
6	320	2	50	18,3
7	80	8	50	4,6
8	320	8	50	15,6
9	80	5	35	5
10	320	5	35	16,8
11	200	2	35	12,5
12	200	8	35	10,5
13	200	5	20	11,4
14	200	5	50	11,4
15	200	5	35	11,4

- La résistance à la compression uniaxiale (RC) a été déterminée conformément à la norme NF EN 196-1, à l'aide de trois éprouvettes cylindriques de dimensions 50 mm × 100 mm, soumises à un chargement à une vitesse constante de 1,27 mm/min. Les éprouvettes, préparées selon les paramètres du compactage Proctor modifié, ont été immédiatement recouvertes d'un film plastique afin de limiter l'évaporation de l'eau. Elles ont ensuite été soumises aux conditions de température et de durée de cure définies dans le plan d'expérience, pour des périodes de 7, 28 et 90 jours.
- Les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Evolution de la résistance à la compression simple

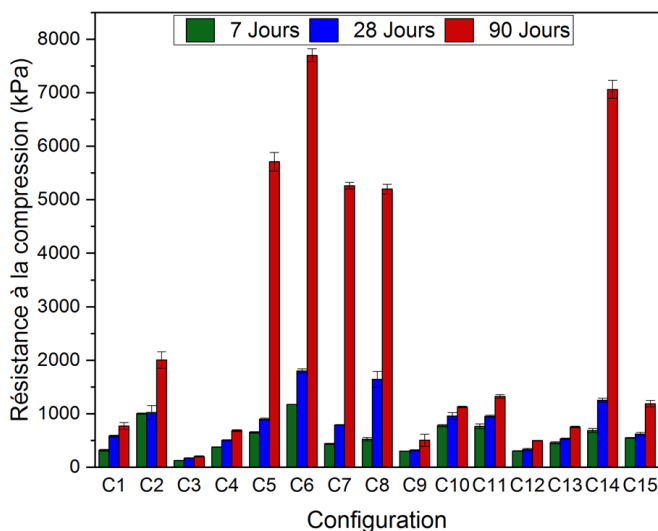


FIGURE 2. Résultats de l'essai de compression simple des configurations à 7-28 et 90 jours.

La figure.2 représente les résultats de l'essai de compression simple pour les quinze configurations étudiées à 7 jours, 28 jours et 90 jours.

L'analyse des résultats de résistance à la compression à 7, 28 et 90 jours pour les différentes configurations met en évidence l'influence marquée de trois paramètres : la quantité de caséine, la concentration en NaOH et la température de cure. L'effet de l'augmentation de la masse de caséine est particulièrement significatif. En comparant les configurations C1 (80g de caséine) et C2 (320g), toutes réalisées avec 2M de NaOH, on observe une augmentation de la résistance à 90 jours de 770 KPa (C1) à 2004 KPa (C2), soit une hausse de 160%. Cela démontre que l'augmentation de la quantité de caséine améliore nettement les performances mécaniques du marc de café.

Concernant la concentration en NaOH, les résultats sont plus marquants. À caséine et température constantes (80g et 20°C), l'augmentation de la concentration de NaOH de 2 M (C1) à 8 M (C3) entraîne une baisse de la résistance à 90 jours de 770 à 199 KPa, soit une diminution de 74%, ce qui suggère que des concentrations trop élevées peuvent nuire à la bonne adhérence de caséinate de sodium avec les grains de marc de café. Toutefois, à 50°C, l'effet est atténué : la configuration C7 (80g caséine, 8M NaOH) atteint 5263 KPa, contre 5711 KPa pour F5 (80g caséine, 2M NaOH), soit une baisse de seulement 7,8%, montrant qu'à haute température, l'effet négatif du NaOH élevé peut être partiellement compensé.

L'impact de la température de cure est particulièrement notable. En analysant trois configurations avec les mêmes proportions de caséine (200g) et de NaOH (5M), mais des températures de cure différentes (C13 à 20°C, C15 à 35°C, C14 à 50°C), on constate une hausse de la résistance à 90 jours de 750 KPa (C13) à 1186 KPa (C15) (+58%), puis à 7065 KPa (C14), ce qui représente une augmentation très importante de 842% par rapport à C13. De même, entre C2 (caséine au niveau

supérieure (+1) à 20°C) et C6 (même dosage en caséine mais à 50°C), la résistance passe de 2004 à 7703 KPa, soit une amélioration de 284%, mettant en évidence l'importance cruciale de la température pour accélérer les réactions de durcissement et améliorer la structure finale.

Cette tendance s'explique par le rôle crucial de la température dans l'activation et la déshydratation progressive du caséinate de sodium, permettant une meilleure cohésion et densification de la matrice. En effet, plusieurs études ont montré qu'une température de cure élevée accélère la formation de liaisons solides entre le biopolymère et les particules solides, jusqu'à une certaine limite au-delà de laquelle les protéines peuvent se dégrader. Il est également démontré qu'à l'état humide, les essais de compression ne sont pas fiables car les biopolymères n'ont pas encore établi d'interactions efficaces avec les grains. La durée de cure est donc directement liée au temps nécessaire au gel polymérique pour perdre son eau et se structurer [11].

B. Validation des modèles prédictifs

Tableau.3 Données statistiques des modèles prédictifs

Données statistiques	Durée de cure (Jours)	Degré de liberté	R ²	R ² A	Valeur-p
Modèle de la résistance à la compression	7	5	0,99	0,99	0,002
	28	5	0,98	0,96	0,041
	90	5	0,99	0,97	0,016
7j-Rc= 537,20 + 201,70 X-213,80 Y + 119,40 Z -109,38 X Y -40,63 X Z -5,88 YZ + 3,5 X ² -4 Y ² + 37 Z ² + ε					
28j-Rc = 620,33 + 317,60 X-181,60 Y + 357,10 Z -19,63 X Y + 122,38 X Z +82,88 YZ + 14,33 X ² + 20,33Y ² + 269,83 Z ² + ε					
90j-Rc = 1120,67+ 427 X - 566,70 Y + 2653,90 Z -305,5 X Y + 26,75 X Z - 132 YZ -290,33 X ² -195,83 Y ² + 2803,17 Z ² + ε					

Une analyse statistique a été réalisée afin de valider les modèles quadratiques qui décrivent les résistances à la compression à 7 jours, 28 jours et 90 jours.

Le tableau 3 présente les valeurs du coefficient de détermination R², du R²A ajusté et de la valeur de probabilité (valeur-p) des trois modèles.

Les modèles présentent une forte robustesse, comme en témoignent leurs coefficients de détermination élevés, atteignant respectivement 0,99, 0,98 et 0,99. Par ailleurs, les valeurs p associées à ces modèles sont de 0,002, 0,041 et 0,016, toutes inférieures au seuil de 0,05, ce qui confirme la significativité statistique des modèles quadratiques établis.

La figure.3 illustre la surface de réponse établie à partir du modèle quadratique, mettant en évidence l'influence conjointe de la quantité de la caséine et la concentration de la solution alcaline à différentes températures de cure pour chaque période de cure sur la résistance à la compression développée.

D'après l'analyse des surfaces de réponse, l'optimisation de la résistance à la compression semble requérir des niveaux hors le domaine étudié pour l'ensemble des facteurs. Toutefois, ces conditions idéales se heurtent à des contraintes pratiques, notamment l'insolubilité de la caséine dans une solution alcaline de concentration inférieure à 2 mol/L, et ce même à son niveau le plus bas (80g), ainsi que les limitations liées à l'écoulement de la solution de caséinate de sodium à forte viscosité [22]. Par ailleurs, la température de cure a été volontairement plafonnée à 50°C afin de rester

cohérent avec les températures ambiantes maximales observables dans certains contextes géographiques comme le sud Algérie.

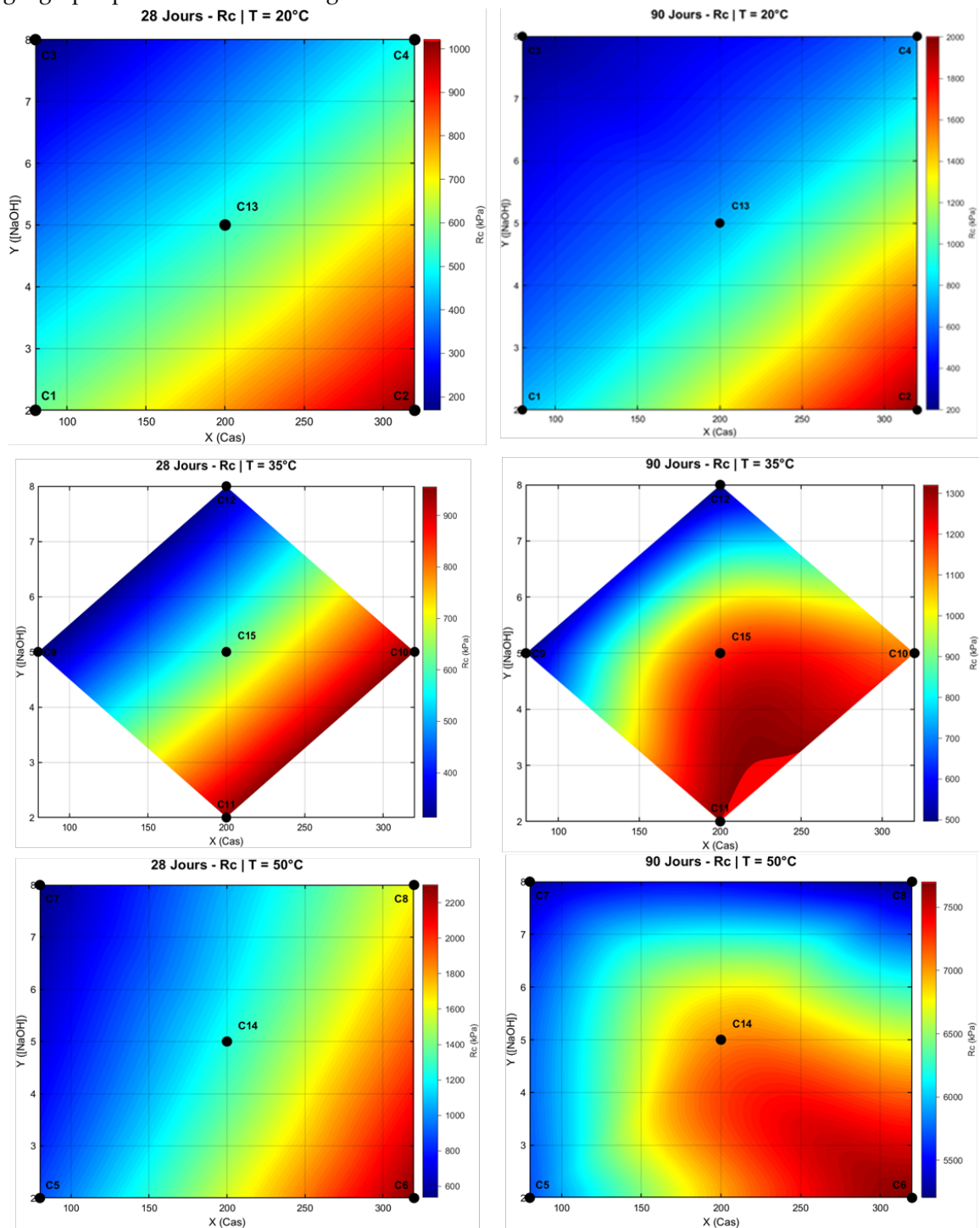


FIGURE 3. Surface de réponses de l'ensemble des configurations.

C. Analyse par microscopie à balayage

Les images de la microscopie à balayage montrent l'effet de la solution de caséinate de sodium sur trois configurations étudiées (figure.4).

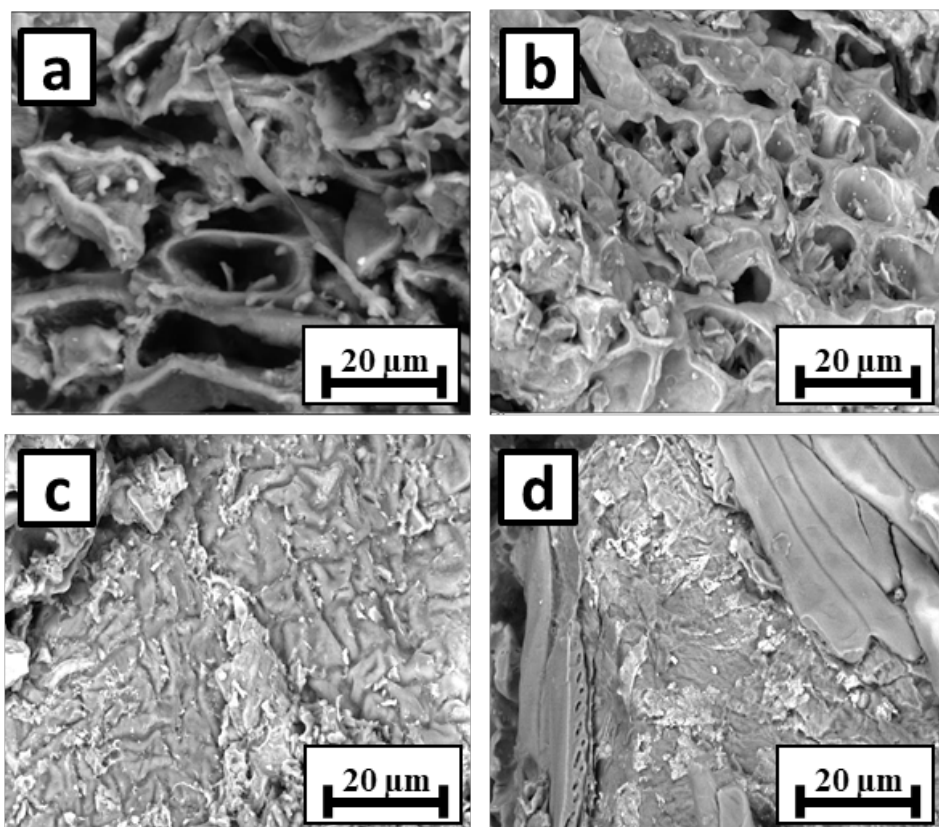


FIGURE 4. Images par microscopie à balayage de (a) MC non traité (b) C3 (c) C2 (d) C6.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence les effets du caséinate de sodium sur la microstructure du marc de café. L'échantillon non traité (Figure.4.a) présente une structure désorganisée, très poreuse, traduisant une faible cohésion entre les particules. L'ajout de caséinate de sodium modifie nettement cette structure : les surfaces des grains sont recouvertes d'un film continu de caséinate, formant un revêtement qui augmente les zones de contact et améliore la cohésion globale. Cette organisation résulte de l'introduction d'un milieu alcalin, qui provoque la liaison du phosphate de caséine avec le sodium et la formation d'une structure chimique plus complexe [11]. De plus, l'hydrolyse partielle des chaînes protéiques sous l'effet de la soude génère des groupes polaires, rendant les chaînes de caséinate électrostatiquement chargées et favorables à l'adhésion entre les particules [23].

Cependant, une alcalinité trop élevée, comme dans la configuration à 8 mol/L de NaOH et 80 g de caséine (Figure.4.b), induit une hydrolyse excessive des chaînes, ce qui altère leur intégrité et diminue la capacité du polymère à assurer un revêtement efficace [24]. Ce phénomène chimique est amplifié par une viscosité trop faible de la solution et une faible température de cure, qui compromet le mouillage et l'enrobage homogène. À l'inverse, une configuration à 2 mol/L et 320 g de caséine (Figure.4.c-d) présente une solution plus visqueuse, permettant un revêtement continu, uniforme et dense, qui enrobe totalement les particules de marc de café. Cette structure cohésive se traduit par une amélioration significative de la résistance mécanique, confirmant que la performance dépend non seulement de la chimie des interactions mais aussi de la formulation de la solution de caséinate de sodium utilisée.

VI. CONCLUSION

Cette étude a exploré l'utilisation de biopolymères issus de marc de café (MC) et de caséine (CAS), pour stabiliser les sols des couches de fondation routière.

Les résultats démontrent que les performances mécaniques du marc de café stabilisé au caséinate de sodium dépendent fortement de trois paramètres : la masse de caséine, la concentration en NaOH et la température de cure. Une augmentation de la masse de caséine améliore significativement la résistance, tandis qu'une concentration trop élevée en NaOH réduit l'adhésion en altérant la structure du polymère, sauf si elle est compensée par une température de cure plus élevée. Cette dernière apparaît comme le facteur le plus déterminant, avec des hausses de résistance dépassant 800 % à 50°C.

Les observations par microscopie confirment que l'efficacité repose sur la capacité du caséinate à former un film continu sur les particules, favorisée par une formulation adéquate de la solution. Ainsi, l'équilibre entre conditions chimiques (alcalinité, dosage en caséine) et physiques (température) est essentiel pour assurer une cohésion optimale et ouvrir la voie à des matériaux biosourcés performants à base de ces déchets organiques.

V. REFERENCES

- [1] Onyelowe KC, Moghal AAB, Ebid A, Rehman AU, Hanandeh S, Priyan V. Estimating the strength of soil stabilized with cement and lime at optimal compaction using ensemble-based multiple machine learning. *Sci Rep.* 2024 Jul 3;14(1):15308. doi: 10.1038/s41598-024-66295-4. PMID: 38961241; PMCID: PMC11222557.
- [2] IEA (International Energy Agency). (2023). Cement – Analysis. <https://www.iea.org/reports/cement>
- [3] F. Gioia and P. P. Ciriello, "e containment of oil spills in porous media using xanthan/aluminum solutions, gelled by gaseous CO₂ or by AlCl₃ solutions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138, no. 3, pp. 500–506, 2006.
- [4] I. Chang, A. K. Prasadhi, J. Im, H.-D. Shin, and G.-C. Cho, "Soil treatment using microbial biopolymers for anti-de sertification purposes," *Geoderma*, vol. 253-254, pp. 39–47, 2015.
- [5] I. Chang and G.-C. Cho, "Shear strength behavior and pa rameters of microbial gellan gum-treated soils: from sand to clay," *Acta Geotechnica*, vol. 14, no. 2, pp. 361–375, 2019.
- [6] Smitha, S., Rangaswamy, K. Experimental study on unconfined compressive and cyclic triaxial test behavior of agar biopolymer-treated silty sand. *Arab J Geosci* 14, 590 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06955-1>
- [7] Persistence Market Research — Casein and Caseinate Market Forecast 2025–2032.
- [8] Gerna, S.; D'Incecco, P.; Limbo, S.; Sindaco, M.; Pellegrino, L. Strategies for Exploiting Milk Protein Properties in Making Films and Coatings for Food Packaging: A Review. *Foods* 2023, 12, 1271. <https://doi.org/10.3390/foods12061271>.

- [9] Elzoghby AO, El-Fotoh WS, Elgindy NA. Casein-based formulations as promising controlled release drug delivery systems. *J Control Release*. 2011 Aug 10;153(3):206-16. doi: 10.1016/j.jconrel.2011.02.010. Epub 2011 Feb 19. PMID: 21338636.
- [10] FAO, Global Food Losses and Food Waste- Extent, Causes and Prevention, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy, 2011.
- [11] Hadi Fatehi, Sayyed Mahdi Abtahi, Hamid Hashem olhosseini, Sayyed Mahdi Hejazi, A novel study on using protein-based biopolymers in soil strengthening, *Construction and Building Materials*, Volume 167,2018, Pages 813-821, ISSN 0950 0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.028>.
- [12] Ilhan Chang, Jooyoung Im, Moon-Kyung Chung, Gye-Chun Cho, Bovine casein as a new soil strengthening binder from dairy wastes, *Construction and Building Materials*, Volume 160 2018, Pages 1-9, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.009>.
- [13] Theyab, Arwa F., Muhauwiss, Farouk M. and Alabdraba, Waleed M., Enhancing gypseous soil behavior using casein from milk wastes, *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, vol. 31, no. 1, 2022, pp. 306-313. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2022-0041>.
- [14] Romana Mariyam Rasheed, Arif Ali Baig Moghal, B. Munwar Basha, Abdullah Almajed, Effect of Chitosan and Casein on the CBR behavior of silty clay for low volume roads: Reliability-based design optimization approach, *Construction and Building Materials*, Volume 473,2025,141014, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141014>.
- [15] Ni, J., Li, SS. & Geng, XY. Mechanical and biodeterioration behaviours of a clayey soil strengthened with combined carrageenan and casein. *Acta Geotech*. 17, 5411–5427 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11440-022-01588-4>.
- [16] Bevilacqua E, Cruzat V, Singh I, Rose'Meyer RB, Panchal SK, Brown L, The Potential of Spent Coffee Grounds in Functional Food Development, *Nutrients*. 2023 Feb 16;15(4):994. doi: 10.3390/nu15040994. PMID: 36839353; PMCID: PMC9963703.
- [17] T.A. Kua, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, Y.J. Du, S.L. Shen, Strength assessment of spent coffee grounds-geopolymer cement utilizing slag and fly ash precursors, *Constr. Build. Mater*. 115 (2016) 565–575.
- [18] C. Suksiripattanapong, T.A. Kua, A. Arulrajah, F. Maghool, S. Horpibulsuk, Strength and microstructure properties of spent coffee grounds stabilized with rice husk ash and slag geopolymers, *Constr. Build. Mater*. 146 (2017) 312–320.
- [19] A. Arulrajah, T.-A. Kua, S. Horpibulsuk, M. Mirzababaei, A. Chinkulkijniwat, Recycled glass as a supplementary filler material in spent coffee grounds geopolymers, *Constr. Build. Mater*. 151 (2017) 18–27.
- [20] IPCC, Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [21] Azurad.fr - Logiciel de plans d'expériences [WWW Document], n.d. URL <http://www.azurad.fr/logiciel-plans-experiences.php> (accessed 4.28.24).

[22] A.M. Hermansson, Functional properties of proteins for foods-flow properties, *J. Texture Stud.* 5 (4) (1975) 425–439.

[23] Zang, Y. X., Gong, W., Xie, H., Liu, B. L., & Chen, H. L. (2015). Chemical sand stabilization: A review of material, mechanism, and problems. *Environmental Technology Reviews*, 4(1), 119–132. <https://doi.org/10.1080/21622515.2015.1105307>.

[24] Hang Bian. (2012) Colloidal behavior of casein biopolymer in alkaline solution and its application in self-levelling underlayments (SLUs). Lehrbereich Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Bauchemie TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN.