

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Education Supérieure et la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT GENIE INDUSTRIEL

جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الهندسة الصناعية



No. Réf : ... /... /2023

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master "LMD"

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

Valorisation des déchets agricoles pour une agriculture durable et production du bioéthanol à partir des cucurbitacées : la citrouille.

Réalisé par :

BOUZIANE Fairouz

TLALES Besma

Jury de Soutenance :

Pr. NEDJAR Zouhir

Président

U.A.L.K

Pr. BENOUNIS Messaoud

Encadreur

U.A.L.K

M. NOUAR Abdrahim

Examineur

U.A.L.K

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Tout les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect , la reconnaissance...
C'est tout simplement que Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui nous ont inondés de courage d'estime et de patience, et pour ceux qui ont cru en nous et pour ceux qu'on porte envers nous un grand amour et sincère reconnaissance:

A Ma chère maman Zohra : ce qui représente pour moi une source de tendresse et un exemple de dévouement qui ne cesse de moi encourager. Elle a fait plus qu'une mère peut faire pour s'assurer que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A mon chère père Harkati : aucun dédicace ne serait exprimer l'amour, l'appréciation, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Rien au monde ne vaut l'effort qui se fait jour et nuit pour ma éducation et ma bien-être.

A mes chères sœurs: Hadil et Nihad ;

A mes chers frères: Okba et Mohammed ;

A mes amis : Dounia; Dalel; Ahlem; Nesrine, Besma, Hadjer et Nour Elhouda ; pour vos encouragements constants et votre soutien morale.

A mes chères tantes: Saliha ; Nassima ; Wassila ; Djohra et Khadoudja ; vous représentez pour moi le symbole de bonté par excellence, la source de ma force et qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

A mes chères les filles de mes tantes: Chaima; Soundouss; Ikram; Ritadj; Sidra;



Soudjoud; Salsabil et Lina; merci d'être là toujours pour moi.

A mon cher Ayoub, merci d'être avec moi et de m'aider.

A tous les professeurs : sans qui tout ceci n'aurait pu être possible.

Fairouz

Dédicace



Au meilleur des pères **Djamai**

A ma très chère maman **Tiba**

Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté

A qui je dois tout

A mes sœurs **Nadia** et **Amani**

et mon frère **Rochdi** ;

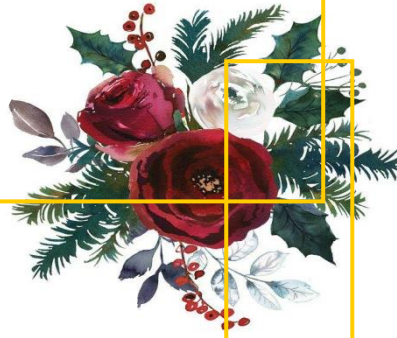
A qui je souhaite un avenir radieux
plein de réussite ;

A mes amis **Fairouz** ; **Khouloud** ; **Zahia** ;

A tous ceux qui me sont chers.

Besma

Remerciement



Nous remercions **ALLAH** le Tout-puissant, nous créateur, pour nous avoir donné le courage, la vie, la force, la volonté et la patience à fin de mener à terme le présent travail.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide de près ou de loin et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :

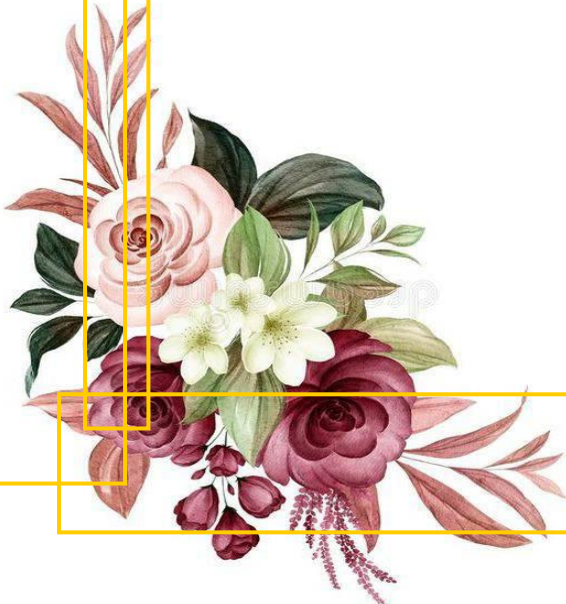
En premier lieu, nous tenons vivement à exprimer notre profonde reconnaissance et gratitude à **Pr.BENNOUNIS Messaoud** d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir consacré le temps nécessaire pour la réalisation de ce travail, qui a bien voulu nous soutenir, de nous orienter, de nous guider, et de nous aider au cours préparation de ce mémoire.

Nous remercions également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail

Par ailleurs, je voudrais également adresser de profond remerciement à **Melle. Lilia** doctorante au département de génie des procédés que sans lui notre travail n'aurait pas pu être effectué.

Nous remercions tous les ingénieurs du Hall technologique d'avoir mis à notre disposition les moyens et les produits nécessaires pour accomplir ce travail.

Enfin, nous remercions les enseignants du département « Génie des procédés », ainsi que toute personne ayant participé à l'élaboration de ce modeste travail.



Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	I
LISTE DES FIGURES	II
LISTE DES TABLEAUX	III
INTRODUCTION GENERALE	1

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Considérations générales sur les notions de valorisation des déchets

I.1. Introduction	3
I.2. Définition des déchets	3
I.3. Classification des déchets	4
I.3.1. Déchets ménagers et assimilés	4
I.3.2. Déchets industriels	4
I.3.3. Déchets agricoles	4
I.3.4. Déchets hospitaliers	4
I.3.5. Déchets ultimes	5
I.4. Valorisation des déchets	5
I.4.1. Valorisation de la matière	5
I.4.2. Valorisation énergétique	5
I.4.3. Valorisation organique	6
I.5. Conclusion	6

Chapitre II : La biomasse lignocellulosique, matière première pour le bioéthanol

II.1. Introduction	7
II.2. Bioéthanol	7
II.2.1. Définition	7
II.2.2. Historique	8
II.2.3. Génération	9
II.2.4. Propriétés	11
II.2.5. Utilisation	13
II.2.6. Avantages et inconvénients	14
II.3. Biomasse	15
II.3.1. Définition	15
II.3.2. Composition	15
II.3.3. Ressources	15
II.3.4. Avantages et inconvénients	17
II.3.5. Prétraitement	17
II.3.6. Hydrolyse	18
II.4. Production du bioéthanol	18
II.5. Conclusion	19

Chapitre III : Procédé de production de bioéthanol par fermentation alcoolique

III.1. Introduction	20
III.2. Production mondiale du bioéthanol	20
III.3. Source et matière première	21
III.3.1. Citrouille	21
III.3.1.1. Composition chimique	22
III.3.1.2. Déchets de citrouille : matière première intéressante	22
III.4. Fermentation alcoolique	23
III.4.1. Micro-organisme utilisés dans la fermentation alcoolique	24
III.4.2. Paramètres influent sur la fermentation	25
III.5. Distillation	27
III.5.1. Principe	27
III.5.2. Distillation de bioéthanol	28
III.6. Conclusion	29

Deuxième partie : Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction	30
IV.2. Objectif de ce travail	30
IV.3. Matériels	30

IV.3.1. Matériel végétal	30
IV.3.2. Matériel biologique (Micro-organisme)	31
IV.3.3. Matériels et Appareils utilisées	32
IV.4. Méthodes	33
IV.4.1. Production de bioéthanol à partir de citrouille	33
IV.4.1.1. Préparation et prétraitement de la matière première (Citrouille)	33
IV.4.1.2. Fermentation alcoolique	35
IV.4.1.3. Filtration	38
IV.4.1.4. Distillation	40
IV.4.2. Méthodes d'analyse	41
IV.4.2.1. Identification de l'éthanol (Inflammabilité)	41
IV.4.2.2. Densité	41
IV.4.2.3. Détermination de pH	41
IV.4.2.4. Indice de réfraction	42
IV.4.2.5. Spectrophotomètre	43
IV.4.2.6. Spectromètre IRTF	45

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Introduction	48
V.2. Fermentation et filtration	48
V.3. Distillation	48

V.4. Test d'inflammabilité	49
V.5. Résultats des analyses physicochimiques du bioéthanol produit	50
V.5.1. Densité et pH	50
V.5.2. Indice de réfraction	51
V.5.3. Caractéristiques du bioéthanol obtenu en comparaison avec éthanol commercial ...	52
IV.6. Résultats d'analyse par spectrophotomètre UV	53
IV.7. Résultats d'analyse par spectromètre IRTF	54
CONCLUSION GENERALE	58
ANNEXES	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	65

Liste des abréviations

- A** : Absorbance.
ADN : Acide Désoxyribonucléique.
AgCl : Chlorure d'argent.
D.A.S : Déchets d'Activités de Soins.
D.I.B : Déchets Industriels Banals.
D.I.D : Déchets Industriels Dangereux.
E25 : Contient 25% d'éthanol.
EU : Européen Union.
GES : Gaz d'Effet de Serre.
IR : Infra Rouge.
IRTF : Spectre Infra Rouge Transformé de Fourier.
KBr : Bromure de potassium.
KCl : Chlorure de potassium.
MG : Millions Gallons.
pH : Potentiel d'Hydrogène.
TCR : Taillis à Courte Rotation.
USA : United States of America.
UV : Ultraviolet.

Liste des figures

Chapitre II

Figure II.1. Formule chimique de l'éthanol	07
Figure II.2. Production de bioéthanol de première génération	09
Figure II.3. Production de bioéthanol de deuxième génération	10
Figure II.4. Production de bioéthanol de troisième génération	10
Figure II.5. Les ressources de la biomasse	16
Figure II.6. Procédé de production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique	19

Chapitre III

Figure III.1. La citrouille	21
Figure III.2. Effet de température de fermentation sur le rendement d'éthanol	25
Figure III.3. Effet de concentration de matière première sur le rendement d'éthanol	26
Figure III.4. Effet de pH sur la production d'éthanol	27
Figure III.5. Schéma représente le principe de distillation	28

Chapitre IV

Figure IV.1. Les déchets de citrouille utilisées pour la production du bioéthanol	31
Figure IV.2. Levure « <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> »	31
Figure IV.3. Préparation de levure et le sucre	33
Figure IV.4. Activation de levure	34
Figure IV.5. Le bouchon du jerrycan attaché au tube et le récipient de fermentation	35
Figure IV.6. Récipient de fermentation des déchets de citrouille sans utiliser de levure	36

Figure IV.7. Récipient de fermentation des déchets de citrouille avec la levure	37
Figure IV.8. Les récipients de fermentation à proximité d'une source de chaleur	37
Figure IV.9. Processus de filtrage	38
Figure IV.10. Filtration du moût de citrouille fermentée sans levure	39
Figure IV.11. Filtration du moût de citrouille fermentée avec levure	39
Figure IV.12. Distillateur	40
Figure IV.13. Densitomètre (METTLER TOLEDO)	41
Figure IV.14. pH mètre	42
Figure IV.15. Réfractomètre numérique	43
Figure IV.16. Le spectrophotomètre-UV (Shimadzu UV 1800)	44
Figure IV.17. Accessoires utilisés pour réalisation d'échantillons	46
Figure IV.18. Presse Hydraulique et exemple des pastilles	47
Figure IV.19. Spectromètre IRTF Perkin Elmer	47

Chapitre V

Figure V.1. Bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure	49
Figure V.2. Test d'inflammabilité de produit fini (bioéthanol)	49
Figure V.3. Résultats des mesures de la densité et de pH de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure	50
Figure V.4. Résultats des mesures de l'indice de réfraction du bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille	51
Figure V.5. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le bioéthanol issu des déchets de citrouille	53

Figure V.6. Spectre IRTF de bioéthanol obtenu des déchets de citrouille sans levure 54

Figure V.7. Spectre IRTF de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec levure 55

Figure V.8. Comparaison des spectres infrarouge de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille (avec et sans levure) et l'éthanol commercial (référence) 56

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1. Les trois générations du bioéthanol	11
Tableau II.2. Les propriétés physicochimiques principales de l'éthanol	12
Tableau II.3. Avantages et inconvénients des différentes ressources de biomasse	17
Tableau II.4. Différents procédés de prétraitement de la biomasse	17

Chapitre III

Tableau III.1. Production mondiale de bioéthanol (millions gallons)	21
Tableau III.2. Composition chimique de chaque partie de citrouille	22

Chapitre IV

Tableau IV.1. Matériels et appareils utilisés pour la production de bioéthanol	32
Tableau IV.2. Conditions de croissance de la levure « <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> »	34
Tableau IV.3. Essais de fermentations	37

Chapitre V

Tableau V.1. Paramètres et informations sur le processus de fermentation	48
Tableau V.2. Paramètres et information sur le processus de distillation	49
Tableau V.3. Les mesures de la densité et pH de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure	50
Tableau V.4. Les mesures de l'indice de réfraction du bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille	51
Tableau V.5. Les résultats d'étude des caractéristiques de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille et éthanol commercial	52
Tableau V.6. Principale bandes de vibration IRTF pour le bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille	55

The background of the slide features a microscopic view of plant tissue. In the upper and lower corners, there are clusters of large, hexagonal cells with thick, brownish cell walls, characteristic of sclerenchyma or collenchyma. The central area is filled with a dense network of fine, pinkish, fibrous structures, likely representing cellulose fibers or other plant components. The overall color palette is warm, with shades of orange, yellow, and pink.

Introduction générale

Introduction générale

La population mondiale ainsi que l'industrialisation sont actuellement en développement continu, ce qui augmente la demande en énergie. En parallèle, Les énergies fossiles telles que le charbon, le gaz et le pétrole sont limitées et non renouvelables. Elles nécessitent plusieurs millions d'années de formation, ce qui signifie qu'elles commencent à devenir une ressource rare dans les prochaines années. Leurs coûts sont donc de plus en plus élevés avec l'augmentation de la demande en énergie et à cause de l'épuisement des réserves mondiales disponibles, et de leurs coûts d'extraction et d'exploitation. En plus, les énergies fossiles engendrent des problèmes liés à l'environnement essentiellement l'émission de gaz à effet de serre (GES) notamment le dioxyde de carbone (CO₂). Ces gaz sont à l'origine du réchauffement de la planète qui est devenu une préoccupation mondiale poussant à trouver d'autres alternatives et rechercher sur des nouvelles sources d'énergies comme solution.

Bien que notre pays est l'un des producteurs du pétrole et du gaz naturel, ne nous sommes pas à l'abri de la crise mondiale qui peut s'installer avec l'épuisement totale de nos ressources naturelles. C'est la raison pour laquelle il faut penser réellement aux énergies renouvelables [1].

Les énergies renouvelables (éolien, solaire, hydraulique, biomasse) constituent un ensemble de solutions puisqu'elles permettent de réduire la dépendance vis-à-vis du pétrole et la pollution de notre environnement (moins de production de gaz à effet de serre).

D'autre part, les activités agricoles génèrent des quantités importantes de déchets qui constituent une nuisance certaine pour l'environnement et une perte de matière recyclables. De nombreuses études ont démontré que ces déchets, riches en matières organiques renouvelable (biomasse) étaient des produits nobles et constituaient de nouvelles matières pour de nombreuses industries. La valorisation de la biomasse par les procédés biotechnologiques représente une solution de choix dans la mesure où elle contribue à l'élimination de la pollution que subit l'environnement et permet de produire des substances à forte valeur ajoutée en contribuant au développement industriel et agricole du pays. A la lumière de tout cela, une attention particulière doit être accordée à une meilleure gestion des déchets organiques et en particulier les sous-produits provenant des résidus d'agriculture (dattes betterave, canne à sucre, etc.). A titre l'exemple, ces déchets sont utilisés dans la production d'éthanol en raison de leur abondance, de leur disponibilité, de leur biodégradabilité, de leur richesse en carbone et de leur contenu nutritif [2] [3].

Le carburant vert « Bioéthanol » dérivé de la biomasse a le potentiel de remplacer les combustibles fossiles. Il est renouvelable, non toxique, biodégradable et plus respectueux de l'environnement, ajoutée en contribuant au développement industriel et agricole du pays. Par conséquent, les matériaux lignocellulosiques sont progressivement considérés comme des ressources renouvelables plus attrayantes pour la production d'éthanol en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible [4].

Le bioéthanol est un exemple très intéressant de ces types d'énergies, car il est issu de la fermentation et la distillation des différentes matières premières végétales et leurs déchets. La production de ce biocarburant permet donc de réduire la pollution et ne dépend pas des conditions climatiques [1].

Dans ce contexte, nous sommes intéressés dans le présent projet à proposer une méthode de valorisation des déchets d'agriculture en vue de produire du bioéthanol qui peut être utilisé comme carburant dans les transports autant que l'essence. Nous avons donc opté pour les déchets de citrouille, qui sont peut être un bon candidat à la production de bioéthanol.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux antérieurs menés l'année passée, qui concernaient la valorisation des déchets agricoles de pastèques et de melons pour produire du bioéthanol, et nous avons complété ce travail avec l'utilisation d'un autre type de cucurbitacées, qui est la citrouille. L'objectif de ce travail est de produire le bioéthanol à partir des déchets de citrouille par fermentation alcoolique, pour une agriculture durable et protéger l'environnement. Ce travail est organisé en deux parties :

Le premier partie de ce travail est dédié à une étude bibliographique compose de trois chapitres: le premier chapitre concernant de généralités sur la valorisation des déchets; le deuxième chapitre concernant la biomasse lignocellulosique est une matière première de bioéthanol et le troisième chapitre présente le procédé de production de bioéthanol par fermentation alcoolique. La deuxième partie de ce mémoire présente les méthodes expérimentales et le matériel utilisés dans le présent projet. Les techniques analytiques, nombreuses sont évidemment exposées et illustrés par des schémas et protocoles. Le derniers chapitre est consacré à la présentation de tous les résultats obtenus lors cette étude. Des courbes et tableaux de résultats sont adéquatement mis en valeur accompagnés d'interprétations et de discussions.

Enfin, le travail est achevé par une conclusion générale suivie de quelques perspectives pouvant être bénéfiques à un travail ultérieur.

Première partie :
Synthèse
bibliographique





Chapitre I

*Considérations
générales sur les
notions de valorisation
des déchets.*

I.1. Introduction

Chaque activité humaine génère des produits et tout produit est un déchet ou une source de déchet. L'émergence de nouvelles sociétés de consommation et la mondialisation des activités et des idées repositionnent la gestion des déchets comme une question centrale. La gestion des déchets est demeurée une préoccupation constante de toutes les époques et de tous les lieux.

La valorisation des déchets est une attitude positive, plus économe, plus responsable qui œuvre dans le but de la protection de l'environnement et la santé de l'homme. De nos jours, les déchets constituent un produit qu'il faut exploiter au mieux afin d'entier meilleur profit. La valorisation est non seulement utile, mais aussi souhaitable. Toute l'activité humaine consiste à créer des richesses en partant d'un produit pour en fabriquer un autre, en transformant les choses pour en créer de nouvelles. Le déchet peut être ce produit qu'il faut savoir utiliser et transformer pour en faire un matériau utile, une véritable matière première ou secondaire [5].

I.2. Définition des déchets

Dans le secteur des déchets, le rôle des définitions est particulièrement critique.

Ainsi, selon la loi 01-19 du 12 décembre 2001, relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, le déchet est défini comme étant tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériaux, produit ou, plus généralement, tout objet, bien meuble dont le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer [6].

On appelle déchet « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou, plus généralement, tout bien meuble abandonné que son destinataire destine à l'abandon » (Loi n°75-633 du 15 juillet 1975) [7].

Du point de vue de l'environnement, un déchet constitue une menace à partir du moment où l'on envisage un contact avec l'environnement. Ce contact peut être direct ou résulter d'un traitement.

Sur le plan économique, un déchet est une matière ou un objet dont la valeur économique est nulle ou négative pour son détenteur à un moment et dans un lieu donné. Cette définition exclut une bonne part des déchets recyclables, qui possèdent une valeur économique, même faible [8].

I.3. Classification des déchets

I.3.1. Déchets ménagers et assimilés

Tous déchets issus des ménages ainsi que les déchets similaires provenant des activités industrielles, commerciales, artisanales et autres qui, par leur nature et leur composition, sont assimilables aux déchets ménagers et dans la mesure où ils ne présentent aucun caractère de dangerosité.

I.3.2. Déchets industriels

Déchets industriels, ils proviennent de l'industrie, du commerce, de l'artisanat et des transports. Ils sont classés selon leurs caractères plus ou moins polluants en deux grandes catégories :

- **Déchets industriels banals (D.I.B) :** Ce sont des déchets non dangereux appelés quelquefois, déchets industriels assimilés aux déchets ménagers. Ils sont constitués de déchets non dangereux et non inertes. Ils contiennent effectivement les mêmes composantes que les déchets ménagers, mais en proportions différentes.
- **Déchets industriels dangereux (D.I.D) :** Ils sont constitués des déchets organiques (types hydrocarbures, goudrons, boues) des déchets minéraux liquides (acides, bases, etc.) ou solides (cendres, etc.). Les D.I.D peuvent présenter des risques pour la santé et génèrent souvent des nuisances pour l'environnement. Pour ces raisons, ils doivent être collectés, transportés, traités, éliminés ou stockés selon des règles strictes.

I.3.3. Déchets agricoles

Tout déchet organique généré directement par des activités agricoles ou par des activités d'élevage ou de jardinage. Ils proviennent de l'agriculture, de la sylviculture et de l'élevage. Beaucoup de ces déchets sont liquides et, à ce titre, peuvent être généralement considérés comme des effluents. Certains d'entre eux sont utilisés sur place en raison de leur richesse en matières organiques. Dans cette catégorie, nous pouvons citer les déjections d'élevage, les déchets des cultures et de la forêt.

I.3.4. Déchets hospitaliers, déchets des activités de soins

Les déchets d'activité de soins (D.A.S) sont les déchets issus des activités de diagnostic, de suivi, et de traitement préventif, curatif ou palliatif, dans le domaine de la médecine humaine et vétérinaire, ainsi que les activités de recherche et d'enseignements associés, de production industrielle.

I.3.5. Déchets ultimes

Les opérations de traitement des déchets produisent de nouveaux déchets : les déchets des déchets en quelque sorte. Ceux-ci seront traités et fourniront encore des déchets, etc. Il arrive un moment où l'opération ne devient plus rentable et l'on obtient ainsi le déchet ultime [9].

I.4. Valorisation des déchets

Valorisation est toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en substitution à d'autres substances, matières ou produits qui auraient été utilisés à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, y compris par le producteur de déchets [10].

La valorisation conduit à des économies de matières premières et peut contribuer de façon directe ou indirecte à une réduction des impacts environnementaux et sanitaires (pollution des eaux, des sols..... etc.) le recyclage, le réemploi, la réutilisation des déchets sont des moyens de valorisation, qui pour être efficaces doivent être précédés par une collecte séparée ou un tri des composants [11].

La valorisation se décline en : valorisation de la matière qui permet de réutiliser les éléments constitutifs du déchet en les intégrant dans le circuit économique ; valorisation biologique permettant la production d'engrais et de compost et valorisation énergétique (production de chaleur et d'électricité).

I.4.1. Valorisation de la matière

On distingue différentes formes de valorisation des matières liées aux conditions économiques, sociales et culturelles. Ces formes sont : le réemploi comme la réutilisation des bouteilles en verre, des emballages, etc. ; le recyclage qui permet d'obtenir de nouveaux produits en intégrant ces matières premières et secondaires dans un nouveau cycle de production. La valorisation de la matière englobe donc : le recyclage et la récupération des déchets. Une grande partie du secteur informel est basée sur cette activité avec la récupération de carcasse de véhicules, de plastiques et de métal.

I.4.2. Valorisation énergétique

Ce type de valorisation est envisageable dans le cadre de la production de l'énergie. La valorisation consiste à utiliser les calories contenues dans les déchets, en les brûlant et en récupérant l'énergie ainsi produite pour chauffer des immeubles ou produire de l'électricité par exemple. Cette forme de valorisation consiste à brûler les déchets ménagers hétérogènes dans

des fours aménagés à cet effet. La valorisation énergétique est un mode d'exploitation des déchets par traitement thermique ; elle a pour objectif de récupérer une partie de leur contenu énergétique. Cette combustion peut avoir lieu dans plusieurs types d'installations : les incinérateurs à déchets ménagers, les cimenteries, les chaudières (pour le bois essentiellement).

I.4.3. Valorisation organique

La valorisation organique est une sorte de valorisation qui concerne les déchets biodégradables (fermentescibles). Elle est considérée comme une valorisation matière, car de la matière est produite par dégradation.

Dans le milieu naturel, cette dégradation de la matière organique peut se faire par deux voies différentes : en conditions aérobies, c'est-à-dire en présence d'oxygène, pour former un amendement organique appelé humus ou compost. Il s'agit alors de compostage, qui se fait naturellement dans les litières forestières. Ce type de valorisation est pratiqué depuis des siècles par les jardiniers et les agriculteurs. En conditions anaérobies, donc en absence d'oxygène pour produire du gaz. Il s'agit de la méthanisation qui se déroule dans le milieu naturel, elle peut avoir aussi lieu spontanément au fond des eaux stagnantes propriétés intrinsèques [5].

I.5. Conclusion

Avec son évolution considérable ces dernières années, le traitement des déchets apporte de nombreux enjeux environnementaux et économiques. Au niveau environnemental, donc écologique, la notion à retenir est trié afin de réduire le nombre de déchets et donc l'impact sur l'environnement. Au niveau économique, il est primordial de valoriser les déchets et leurs avantages. Il ne faut donc pas les détruire sans valorisation, mais les utiliser pour fabriquer et créer des recyclant. Cette démarche permet alors de multiples bénéfices économiques. Donc la valorisation qui s'oppose à l'élimination, apporte une nouvelle valeur aux déchets tout en respectant la planète et son développement durable.

Il devient nécessaire de trouver des méthodes durables et innovantes de collectes sélectives et de traitement des déchets, dans l'espoir de préserver l'environnement, la santé de l'homme, la qualité de vie et l'économie.



Chapitre II

*La biomasse
lignocellulosique,
matière première
pour
le bioéthanol*

II.1. Introduction

Les énergies renouvelables constituent une réelle opportunité pour répondre à nos besoins énergétiques qui ne cessent de croître. La bioénergie est considérée comme une voie prometteuse pour les énergies renouvelables surtout que les énergies fossiles commencent à se raréfier.

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables la plus abondante sur terre, et certainement une des moins coûteuses. Sa conversion en éthanol à usage carburant ou d'autre utilisation devrait permettre de subvenir à une partie des besoins énergétiques, couverts jusqu'à présent essentiellement par les produits dérivés du pétrole, tout en générant de nouvelles opportunités pour le monde agricole [12].

Dans ce chapitre, on fait une étude bibliographique sur le bioéthanol, la biomasse et le procédé de production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique.

II.2. Bioéthanol

II.2.1. Définition

L'éthanol est une molécule composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O). Les formules brutes et semi-développées de la molécule d'éthanol. Sont respectivement le C_2H_6O , le C_2H_5OH et le CH_3-CH_2-OH [13].

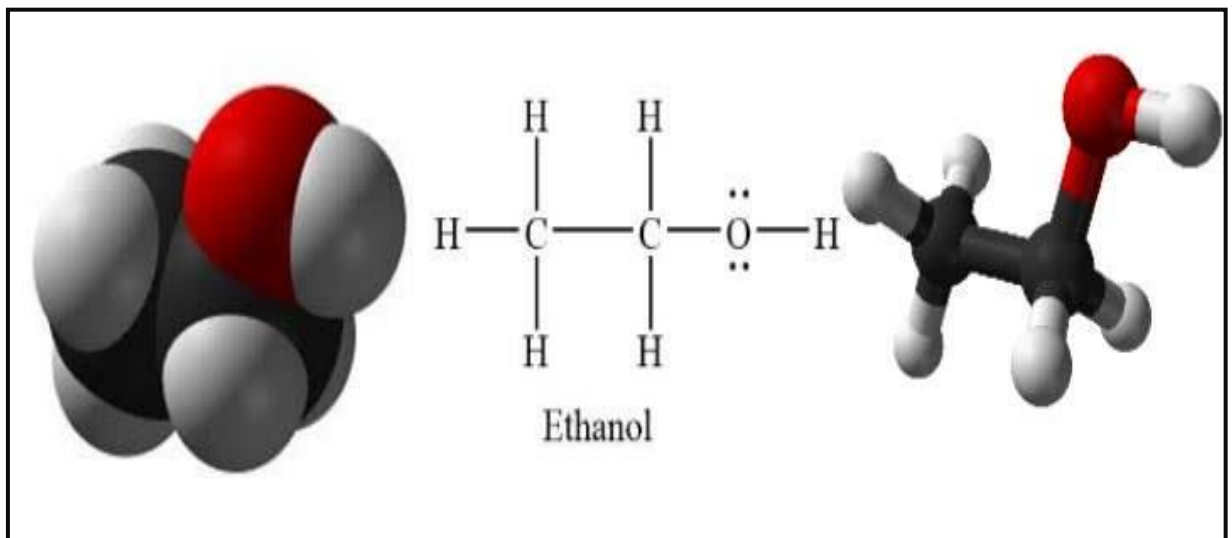


Figure II.1. Formule chimique de l'éthanol.

Le bioéthanol est un carburant issu de matières organiques naturelles. Il appartient à la famille des énergies renouvelables [14], est un alcool très pur présent dans les boissons alcoolisées et qui est utilisé dans l'industrie comme solvant ou désinfectant. Il est obtenu par la fermentation des

matières agricoles riches en sucres provenant des plantes saccharifères (betterave, canne à sucre...), amylacées ou lignocelluloses. L'éthanol devient du bioéthanol ou du biocarburant lorsqu'il est mélangé avec l'essence ou avec diesel pour la consommation des moteurs. L'éthanol est un « Agro-carburant » car il est produit à partir de matières premières agricoles [15].

II.2.2. Historique

La fermentation des sucres en éthanol est l'une des plus anciennes biotechnologies employées par l'homme et a été utilisée depuis la Préhistoire pour obtenir des boissons alcoolisées. Des analyses chimiques de composés organiques absorbés dans des jarres datant du Néolithique trouvées dans un village de la province du Henan en Chine ont révélé que des mélanges de boissons fermentées composés de riz, de miel et de fruits étaient produits dès le VII^e millénaire av.

Bien que la distillation soit une technique bien connue dès le début de la Grèce antique, les premières traces écrites de production d'alcool à partir du vin ne remontent qu'au XII^e siècle avec les travaux des alchimistes de l'école de médecine de Salerne. La première mention de la distinction entre alcool absolu et les mélanges eau-alcool est rapportée au XIII^e siècle par Raymond Lulle.

En 1796, Johann Tobias Lowitz obtient de l'éthanol pur en filtrant sur du charbon actif de l'éthanol distillé. Antoine Lavoisier détermine que l'éthanol est composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, et en 1808, Nicolas Théodore de Saussure détermine sa formule brute.

L'éthanol est pour la première fois préparé de façon synthétique en 1826 par les travaux indépendants de Georges Scollas en France et de Henry Haenel au Royaume-Uni.

En 1828, Michael Faraday synthétise de l'éthanol par l'hydratation en catalyse acide de l'éthylène, une synthèse similaire au procédé industriel utilisé de nos jours.

En 1858, Archibald Scott Couper publie la structure chimique de l'éthanol, qui est l'une des premières structures déterminées.

L'éthanol a aussi été utilisé comme combustible dans les lampes, et comme carburant pour les automobiles dans les années 1930. Par exemple, la Ford T pouvait fonctionner jusqu'en 1908 avec de l'éthanol pur [4].

II.2.3. Génération

L'industrie des biocarburants a connu de grands développements au cours du siècle dernier, et les sources de sa production ont également évolué, et trois générations de ce carburant peuvent être identifiées [3], à savoir :

A. Bioéthanol de première génération

Le bioéthanol de première génération (ou agro-carburants), Quand on parle de bioéthanol de première génération, on parle d'éthanol issu par fermentation alcoolique des sucres des plantes sucrières (canne à sucre, betterave) et féculentes (blé, maïs, sorgho).

Le principal inconvénient de la première génération de bioéthanol est que sa production se fait au détriment du panier alimentaire mondial, et l'a amenée à convertir de nombreuses terres agricoles consacrées à la production alimentaire en cultures de biocarburants au détriment des moyens de subsistance des populations pauvres du monde. Cela a provoqué une augmentation significative des prix des céréales et des huiles végétales.

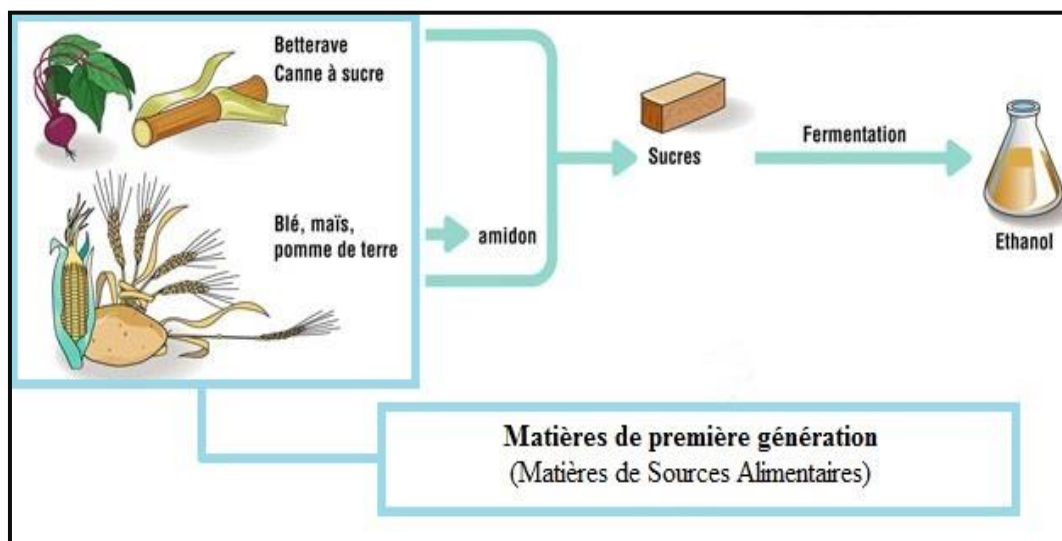


Figure II.2. Production de bioéthanol de première génération.

B. Bioéthanol de deuxième génération

Le bioéthanol de deuxième génération, également appelé « biocarburant avancé », est produit par des matières premières lignocelluloses et des résidus de forêts agricoles. Les avantages de ces matières premières sont la facilité de disponibilité.

Les étapes de la production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulose comportent quatre opérations unitaires majeures : prétraitement, hydrolyse, fermentation et séparation du produit par distillation.

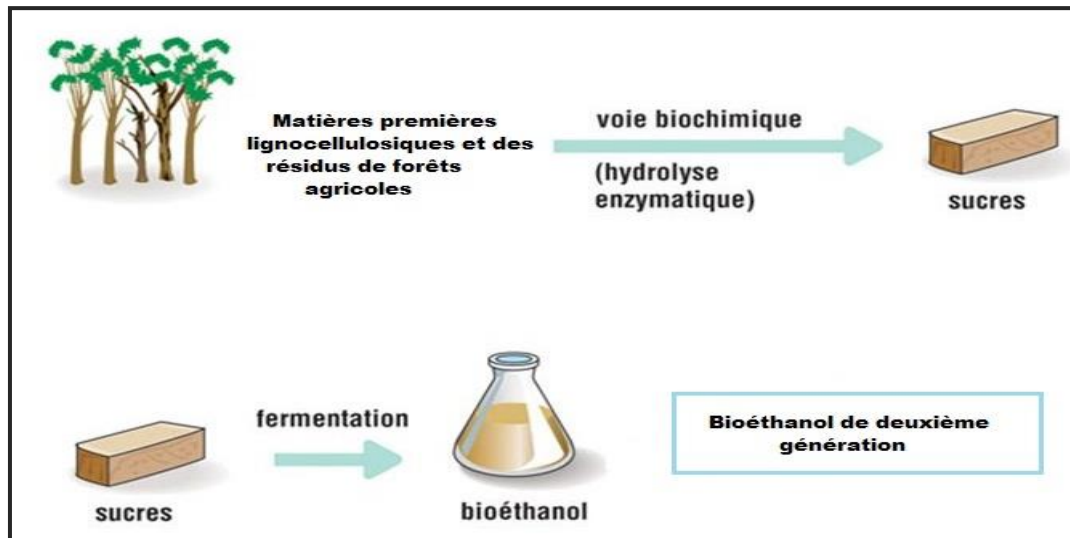


Figure II.3. Production de bioéthanol de deuxième génération

C. Bioéthanol de troisième génération

La troisième génération de bioéthanol est produite à partir de micro algues parce qu'il contient un bon pourcentage d'huiles, jusqu'à 60% de son poids. L'intérêt mondial pour les algues s'est accru, car elles ne concurrencent pas les huiles végétales et les cultures agricoles destinées à la consommation humaine. Les algues n'ajoutent pas non plus de dioxyde de carbone dans l'air. De plus, la culture des algues ne se fera pas au détriment des terres agricoles et n'affectera pas non plus les sources d'eau douce, car elle peut être cultivée à partir d'eau de mer ou d'eaux usées traitées.

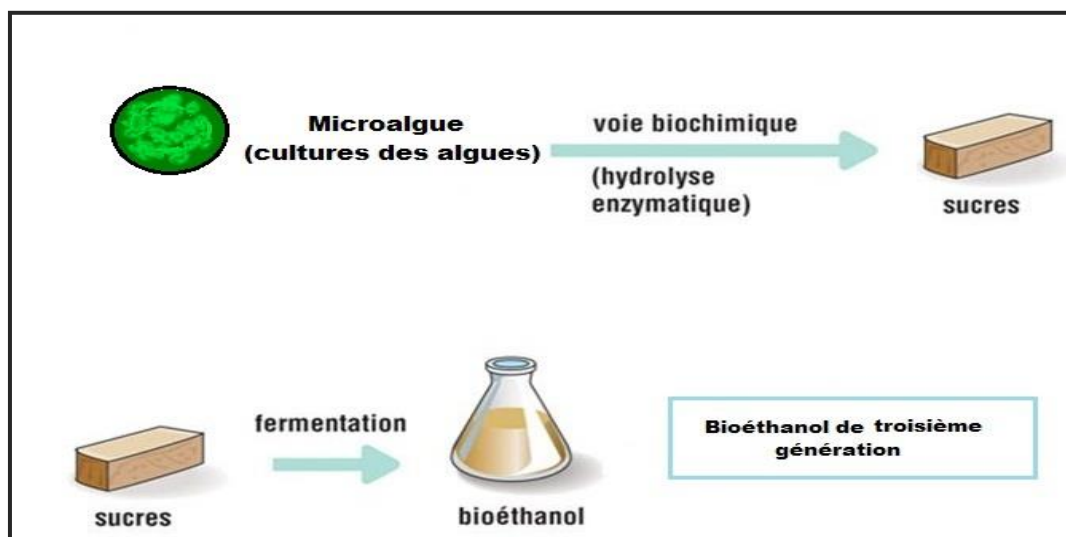


Figure II.4. Production de bioéthanol de troisième génération.

Tableau II.1. Les trois générations de bioéthanol [16].

Génération de Bioéthanol	Première Génération	Deuxième Génération	Troisième Génération
Source de matière Première	Culture comestible (canne à sucre, maïs, betterave).	Culture non comestible (résidus agricoles et forestiers)	Biomasse Algale
Utilisation des terres pour la culture	Croque sur les terres arables	Croque sur les terres arables et marginales	Eau de mer, Eaux douces, Eaux usées
Technologies de conversion	Extraction de sucre, Fermentation Et Distillation	Prétraitement, hydrolyse, fermentation, distillation	Distillation et Fermentation
Rendement en Bioéthanol	Faible	Moyen	Élevé
Impact sur L'environnement	Faible apport à l'atténuation du CO ₂	Contribution élevée à l'atténuation du CO ₂	Contribution élevée à l'atténuation du CO ₂
Avantages ou Inconvénients	Processus de conversion relativement simple	Pas de concurrence avec la ressource alimentaire	Investissements limités et difficultés dans la conception des processus

II.2.4. Propriétés

II.2.4.1. Physiques

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatile, d'odeur plutôt agréable, brûle avec une flamme bleue sans fumée, décelable dès 84 ppm. L'éthanol est miscible à l'eau, par contre, il y a expansion de liquide lorsque l'éthanol est mélangé avec l'essence. L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques.

L'éthanol est un liquide très inflammable : le point d'éclair en coupelle fermée = 13°C dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs. Les solutions aqueuses d'éthanol sont également inflammables : le point d'éclair d'une solution à 70% est de 21°C, celui d'une solution à 10% est de 49°C.

Un composé polaire qui a la propriété de former des liaisons hydrogène entre ses molécules, car il contient un groupe hydroxyle qui augmente la cohésion des liaisons.

II.2.4.2. Chimiques

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réaction d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants (acide nitrique, acide perchlorique...) et d'une manière générale avec tous les composés chimiques ou minérale riche en oxygène et instables. Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et en eau. L'oxydation ménagée conduit principalement à l'aldéhyde et l'acide acétique.

La réaction avec les métaux alcalins conduit à la formation d'éthylate et à un dégagement d'hydrogène ; elle peut être brutale sauf si elle est réalisée en l'absence d'air pour éviter la formation des mélanges explosifs air-hydrogène.

Le magnésium et l'aluminium peuvent également former des éthylates, la plupart des autres métaux usuels étant insensibles à l'éthanol [17].

Tableau II.2. Les propriétés physicochimiques principales de l'éthanol [18].

Propriétés Physiques	Point de fusion	-114 °C
	Point d'ébullition	78 °C
	Densité	0.789
	Densité gaz / vapeur	1.59
	Température d'auto-inflammation	363 à 425 °C
	Viscosité dynamique	1,20×10⁻³ Pas à 20 °C
Propriétés Chimiques	Formule brute	C₂H₆O
	Diamètre moléculaire	0,469 nm
	Moment dipolaire	1,66 D
	Masse molaire	46,0684 ± 0,0023 g/mol C 52,14%, H 13,3%, O 34,73%

II.2.5. Utilisation

- **Carburant**

L'idée d'utiliser l'éthanol comme carburant a été conçue par Henry Ford, quand il développait sa première automobile. Aux États-Unis, l'utilisation du mélange Essence Éthanol a débuté vers la fin des années 1970, et a contribué à réduire les émissions du monoxyde de carbone tel que requis par le « Clean Air Act » de 1990. Le Brésil est aussi un des grands utilisateurs de l'éthanol en ce qui concerne le carburant automobile. L'éthanol peut également être utilisé comme carburant de fusées et d'avions légères.

- **Boissons alcoolisées**

L'éthanol est le principal constituant psychoactif que l'on trouve dans les boissons alcoolisées, avec des effets sur le système nerveux. La majorité des boissons alcoolisées sont soit fermentées, soit spiritueuses. Dans les boissons fermentées, il y a les bières, les vins et les cidres. Les boissons spiritueuses telles que le Whisky sont produites par distillation des boissons fermentées.

- **Matière première**

L'éthanol est considéré comme un produit chimique de base pour d'autres composés organiques. On l'utilise pour la préparation des amines, des esters éthyliques, des halogénures d'éthyle.

- **Antiseptique**

L'éthanol est utilisé dans le domaine médical comme antibactérien, antifongique, antiviral et comme solution de lavage pour les mains

- **Solvant**

L'éthanol se mélange avec l'eau et peut-être un bon solvant. On le retrouve dans l'industrie des parfums, des matières colorantes et dans l'industrie des peintures et des vernis.

- **En médecine**

Auparavant, l'éthanol permettait de traiter le problème de la dépression et comme anesthésique. Actuellement, on utilise l'éthanol pour provoquer la nécrose dans les tumeurs. L'éthanol permet de traiter l'intoxication au méthanol et éthylène glycol [4].

II.2.6. Avantages et inconvénients

✚ Avantages

- ✓ L'éthanol est considéré comme une énergie propre et renouvelable d'énergie ;
- ✓ L'utilisation d'éthanol comme carburant réduit la pollution de l'air et le réchauffement climatique ;
- ✓ Un carburant plus respectueux de l'environnement ;
- ✓ Élimination et conversion des déchets agricoles en éthanol ;
- ✓ Risque moins élevé de formation d'ozone que l'essence et le diesel ;
- ✓ Biodégradable ;
- ✓ Capacité énergétique inférieure à celle de l'essence ;
- ✓ Bon substitut de carburant et assistant de performance du moteur ;
- ✓ Moins cher à la pompe et plus rentable ;
- ✓ Revitaliser une économie, créer des emplois et développer les énergies renouvelables ;
- ✓ Diminution de la dépendance au pays producteurs de pétrole ;
- ✓ Réduction de la dépendance énergétique globale [19].

✚ Inconvénients

- ✓ Les véhicules utilisant l'éthanol produisent des émissions plus élevées d'oxyde d'azote, d'éthylène et d'acétaldéhyde que les véhicules à essence ;
- ✓ Le prix de l'éthanol est un peu cher ;
- ✓ Inflammable ;
- ✓ Corrosion des pièces en contact avec l'éthanol ;
- ✓ Augmentation des émissions d'hydrocarbures par évaporation ;
- ✓ Nécessitant un réglage de la pression de vapeur du carburant ;
- ✓ Émission d'acide acétique en cas de réaction entre le catalyseur et le carburant résiduel à l'échappement ;
- ✓ Augmentation de la consommation volumique de carburant ;
- ✓ Concurrence entre alimentation et énergie [19].

II.3. Biomasse

II.3.1. Définition

La biomasse est définie comme « la fraction biodégradable des produits, déchets, et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers »[20].

La biomasse comprend toutes les matières organiques vivantes qui peuvent être converties en chaleur, en biocarburants ou même en électricité. Il peut être sous forme liquide, solide ou gazeuse. Ces substances organiques peuvent être d'origine végétale (plante, bois), animale ou fongique (champignon). Toutes ces matières organiques peuvent devenir une source d'énergie soit par combustion directe (ex : bois énergie), soit après bioconversion en utilisant des technologies de la bioénergie comme la méthanisation (biogaz) ou la fermentation alcoolique (biocarburant) [21].

II.3.2. Composition

La biomasse lignocellulose est composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans des quantités variables. Elle contient aussi jusqu'à 10 % de substances minérales (cendres, silice) et son taux d'humidité varie de 10% à 80%.

- La cellulose est composée de chaînes linéaires de glucose. Son hydrolyse donne donc des glucoses facilement fermentables en éthanol. Mais ses fibres sont protégées par l'hémicellulose et la lignine.
- L'hémicellulose est composée de chaînes de différents sucres à 5 carbones (xylose, arabinose) ou 6 carbones (glucose, galactose, mannose). Elle est facilement hydrolysable. Par contre, les sucres à 5 carbones ne sont pas assimilables par les bactéries habituelles.
- La lignine est formée d'alcools aromatiques et d'autres molécules organiques liés et fortement réticulés. Ses composants ne sont donc pas fermentables [22].

II.3.3. Ressources

D'une manière générale, les ressources de la biomasse accessibles sur notre planète, issues de grands domaines de production, peuvent être classées de la manière suivante [23] :

- Les produits issus de l'agriculture (blé, maïs, pommes de terre, betterave, canne à sucre, colza, tournesol, soja, palme et autres) et de l'élevage (graisses notamment), tous dédiés

initialement du moins à l'alimentation humaine ou animale auxquels s'ajoutent des plantes dédiées à la culture énergétique, comme le miscanthus géant pour le bioéthanol, le Switch Grass ou le colza pour le biodiesel ;

- Les coproduits et résidus de l'agriculture et de l'élevage : pailles, pulpes, drêches, tourteaux, fumier de bovins, lisier de porcs, fientes de volailles ;
- Les ressources halieutiques : produits animaux de la mer et des zones humides et leurs déchets, algues et micro algues, ces dernières promises à un grand avenir, car très riches en énergie ;
- Le bois des forêts qui fournit en majeure partie les ressources de bois-énergie : utilisées pour la cuisson des aliments, le chauffage des logements et des collectivités que complètent aussi les plantations d'arbres à vocation énergétique, comme le peuplier, le pin, l'eucalyptus ou les taillis à courte rotation (TCR), soit quelques années, en saule notamment ;
- Les déchets naturels du bois et de la sylviculture : (plaquettes, sciure) ainsi que ceux des industries du bois de construction (copeaux, sciure) et du bois d'emballage (cagettes, palettes, tonnellerie), à l'exception de ceux traités par des produits chimiques toxiques.
- Les déchets issus des industries agro-alimentaires : des habitations et des collectivités urbaines, souvent humides ou même liquides, parmi lesquels les boues des eaux usées, les ordures ménagères et résidus organiques des déchetteries, les résidus de la distribution et des cafés-restaurants ou ceux des espaces verts.

Les filières agricoles, forestières et l'industrie agro-alimentaire sont les principaux agents fournisseurs de biomasse.

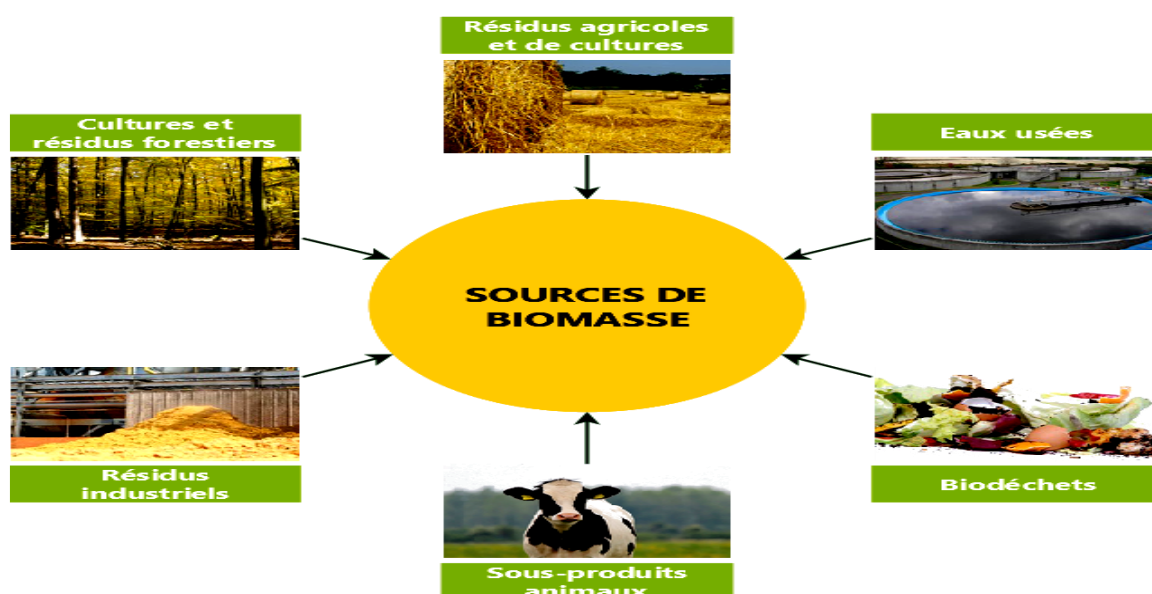


Figure II.5. Les ressources de la biomasse.

II.3.4. Avantages et inconvénients

Tableau II.3. Avantages et inconvénients de biomasse [24].

Avantages	Inconvénients
La préservation des ressources de matière premières comme le pétrole brut.	L'extension de l'utilisation de la biomasse à des terres naturels inutilisés peut détruire les écosystèmes. La déforestation a un effet négatif substantiel sur l'empreinte carbone.
La possibilité de la production d'énergie neutre en carbone.	L'apparition de monocultures (culture du maïs). La concurrence pour l'utilisation des terres restera toujours un facteur important pour la biomasse et la bioénergie.
La production de bioénergie peut améliorer la situation économique des zones rurales et freiner l'exode vers les villes.	Des terres de grande valeur écologique pourraient être menacées par la promotion de la culture de plantes agricoles.
La bioénergie provenant de la sylviculture et de l'agriculture joue un rôle clé dans la lutte contre le changement climatique et elle accroît la sécurité de l'approvisionnement en énergie.	La combustion de la biomasse solide (comme le bois) cause des émissions de polluants (monoxyde de carbone, particules, ...) plus importantes que la combustion de pétrole ou de gaz, à moins que des mesures supplémentaires ne soient prises.

II.3.5. Prétraitement

C'est un traitement nécessaire pour rendre la cellulose accessible à l'hydrolyse (modifier les propriétés physiques et physicochimiques de la lignocellulose) par différentes actions [25].

Tableau II.4. Différents procédés de prétraitement de la biomasse.

Type de procédés	Exemple
Procédés physiques	Broyage et radiations de haute énergie.
Procédés chimiques	- Avec des acides ; - Avec des bases ; - Avec des solvants organiques (organosolv) ; - Avec des agents oxydants ; - Avec des liquides ioniques.
Procédés Thermochimiques	- Explosion à la vapeur ; - Prétraitement à l'ammoniac ; - Explosion au CO ₂ ; - Prétraitement mécanique/alcalin ; - Torréfaction.
Procédés biochimiques	- Utilisation de champignons pour rendre soluble la lignine.
Combinés	- Explosion de vapeur catalysée.

II.3.6. Hydrolyse

Le prétraitement de la biomasse (plantes lignocellulose, résidus d'agriculture, algues, etc.) a reçu une attention considérable de la recherche. Il existe différentes méthodes d'hydrolyse de la lignocellulose. Elles sont classées en deux groupes : hydrolyse chimique et hydrolyse enzymatique [26].

A. Hydrolyse chimique

Elle implique l'exposition de la lignocellulose à un produit chimique pour une période de temps et une température spécifique. Il existe deux types basiques d'hydrolyse chimique : hydrolyse à l'acide concentré et hydrolyse à l'acide dilué, chacune avec des variations. Les hémicelluloses sont les premiers des constituants de la biomasse à se rompre durant l'hydrolyse acide. Lorsque l'acide sulfurique est utilisé, une concentration de 0,01 M est généralement suffisante pour rompre les hémicelluloses en leurs monomères. Par exemple, le saccharose présent dans cette biomasse peut ainsi être hydrolysé en glucose et en fructose en milieu acide.

B. Hydrolyse enzymatique

C'est une alternative écologique qui consiste à utiliser des enzymes (cellulases et hémicellulases) afin d'hydrolyser la lignocellulose en sucres fermentescibles. Les enzymes sont produites par différents microorganismes, généralement par des bactéries et des levures.

Les microorganismes peuvent être aérobies ou anaérobies, mésophiles ou thermophiles.

II.4. Production du bioéthanol

La production du bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulose comporte plusieurs étapes [27] :

1. Le prétraitement est nécessaire pour libérer de la cellulose et l'hémicellulose avant hydrolyse ;
2. L'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose afin de produire des sucres fermentescibles tels que le glucose, xylose, arabinose, galactose et mannose ;
3. La fermentation des sucres réducteurs ;
4. La distillation.

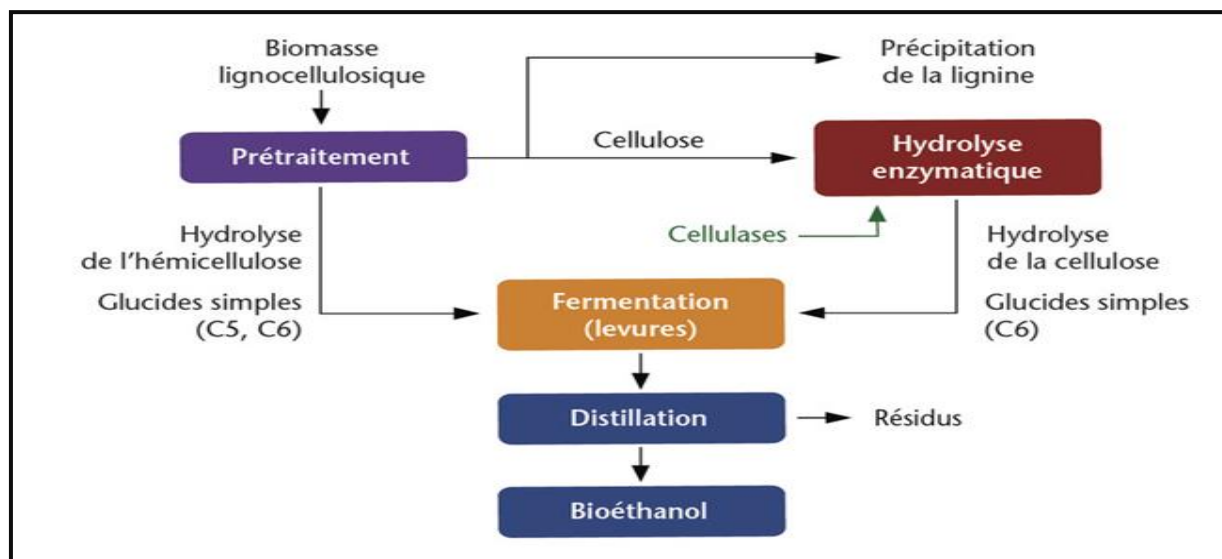


Figure II.6. Procédé de production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulose.

II.5. Conclusion

Le principal atout que présente la biomasse lignocellulose tient au fait qu'elle soit très abondante et renouvelable. Il y a donc de nombreux avantages à privilégier la production de biocarburants à partir de la biomasse cellulosique :

- ✓ Compétition limitée entre usage alimentaire et non alimentaire des produits agricoles et sur les terres à usage agricole ;
- ✓ Valorisation complète de la plante (le grain pour l'alimentation et le résidu pour le carburant)
- ✓ Biomasse lignocellulose constituant le gisement énergétique le plus prometteur ;

La biomasse forestière représente une source d'énergie prometteuse permettant d'obtenir des combustibles solides (bûches, granulés), des combustibles liquides (bioéthanol et biodiésel) et des combustibles gazeux (biogaz). Ces produits remplaceraient avantageusement les combustibles issus du pétrole.

La production d'éthanol cellulosique fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. Elle reste une voie d'avenir due à la disponibilité de la matière première ainsi que la possibilité de fermenter l'ensemble de la plante simultanément.

Tout cela n'empêche pas de dire que l'inconvénient majeur de la production des biocarburants à partir de la biomasse lignocellulose est le coût élevé de la technologie pour sa transformation en sucres fermentescibles.



Chapitre
III

*Procédé de
production de bioéthanol
par fermentation
alcoolique.*

III.1. Introduction

Le bioéthanol est un produit chimique important avec un potentiel émergent en tant que biocarburant pour remplacer les combustibles fossiles. La production de bioéthanol à partir de la biomasse fait l'objet d'un grand intérêt dans le monde entier, car le bio bioéthanol est un carburant renouvelable contribuant à la réduction de l'effet de réchauffement climatique et de l'impact négatif sur l'environnement, générée par l'utilisation mondiale des combustibles fossiles.

Les levures sont des micro-organismes importants dans l'industrie de la fabrication et de la fermentation des aliments. La production d'éthanol par fermentation alcoolique est une source d'énergie alternative intéressante. Dans ce chapitre, nous allons parler sur une étude bibliographique sur la fermentation alcoolique, le procédé de distillation et la biomasse utilisée dans la production de l'éthanol.

III.2. Production mondiale du bioéthanol

En 2009, la production mondiale de carburant à l'éthanol a atteint 19,5 milliards de gallons (73,9 milliards de litres) d'éthanol ont été produits dans le monde. Les États-Unis et le Brésil sont les deux principaux pays et ont produit respectivement 10 600,00 et 6 577,89 millions de gallons d'éthanol en 2009. En 2011, partout dans le monde, la production de bioéthanol a augmenté comme le montre la production de 85 milliards de litres de bioéthanol. Des pays comme la Chine et le Canada produisent respectivement 845 millions de gallons (3,2 milliards de L) et 436 millions de gallons (1,65 milliard de L) d'éthanol-carburant à partir de diverses matières féculentes, comme le maïs, le manioc, le blé et le riz (tableau 1) tandis que des pays comme l'Inde, la France, l'Allemagne et l'Australie produisent environ 1 milliard de L, 1 milliard de L, 750 millions de L et 500 millions de L, respectivement, principalement à partir de matières premières riches en sucre, telles que la canne à sucre, la mélasse, la betterave à sucre et blé. Les biocarburants avancés peuvent inclure l'éthanol dérivé de la cellulose, du sucre ou de l'amidon, ou des déchets, notamment des résidus de cultures, d'autres déchets végétaux, des déchets animaux et des déchets alimentaires.

À l'heure actuelle, l'éthanol est largement utilisé au Brésil et aux États-Unis, et ensemble, les deux pays étaient responsables de 89 % de la production mondiale de carburant à l'éthanol en 2009. Les principales matières premières utilisées par ces pays sont la canne à sucre et le maïs. En Europe, la production d'éthanol est basée sur la mélasse de betterave et elle est encore très forte en raison du manque de matières premières disponibles qui peuvent soutenir les usines

locales de production d'éthanol. La plupart des voitures sur la route aujourd'hui aux États-Unis peuvent fonctionner avec des mélanges contenant jusqu'à 10 % d'éthanol, et l'utilisation d'essence à 10 % d'éthanol est obligatoire dans certains États et villes américains. Depuis 1976, le gouvernement brésilien a rendu obligatoire le mélange d'éthanol et d'essence, et depuis 2007, le mélange légal est d'environ 25 % d'éthanol et 75 % d'essence (E25). En outre, en 2010, le Brésil disposait d'une flotte de plus de 10 millions de véhicules à carburant flexible utilisant régulièrement de l'éthanol pur. Le Brésil est le deuxième plus grand producteur d'éthanol carburant au monde avec 27 % de la production mondiale totale, ce qui représente approximativement 7 295 MG d'éthanol [28].

Tableau III.1. Production mondiale de bioéthanol (millions de gallons) [28].

Pays	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
USA	6,52	9,30	10,93	13,29	13,94	13,30	13,30	14,31	14,80	15,32	15,80
Brésil	5,01	6,47	6,57	6,92	5,57	5,57	6,26	6,19	7,09	7,29	7,06
EU	0,57	0,73	1,04	1,21	1,16	1,17	1,37	1,44	1,38	1,37	1,41
Chine	0,48	0,50	0,54	0,54	0,55	0,55	0,69	0,63	0,81	0,84	0,87
Canada	0,21	0,23	0,29	0,35	0,46	0,44	0,52	0,51	0,43	0,43	0,45
Reste du monde	0,31	0,38	0,91	0,98	0,69	0,75	1,27	1,49	1,14	1,30	1,45
Monde	13,1	17,6	20,30	23,31	22,404	21,81	23,42	24,58	25,68	26,58	27,05

III.3. Source et matière première

III.3.1. Citrouille



Figure III.1. La Citrouille.

La citrouille est une culture légumière majeure qui pousse dans presque toutes les régions tempérées fraîches à tropicales, on le trouve également dans de nombreuses régions du pays algérien. Les citrouilles sont des plantes vivaces monoïques, rampantes ou grimpantes. Ils varient en forme, taille, poids et couleur. La forme la plus courante est rond, mais elle est également oblongue à piriforme, avec une écorce dure et un intérieur charnu de couleur orange [29].

III.3.1.1. Composition chimique

Tableau III.2. Composition chimique de chaque partie de citrouille [30].

Écorce ou peau de citrouille		Graine de citrouille		Pulpe de citrouille	
Amidon	65.3%	Sucre total	0.11%	Sucre total	51.8%
Protéine	10.5%	Protéine	33.92%		
Fibres	9.8%	Cendre	21.97%	Fibres	21.9%
Eau	10%	Eau	8.46%	Protéine	11%
Lipide	2.8%	Fibres	3.97%	Caroténoïdes	0.249%
Cendre	1.6%	Lipide	31.57%	Sodium	0.0272%

III.3.1.2. Déchets de citrouille : matière première intéressante

Les déchets de citrouille qualifiés de « perdues » sont des citrouilles qui ne sont pas consommées par les humains, soit du fait de leurs faibles qualités gustatives, soit du fait de leurs textures « rébarbatives » (trop dures), soit tout simplement parce qu'elles sont négligées au profit d'aliments plus attractifs. Les déchets de citrouille sont représentés par écorce ou peau de citrouille et les citrouilles gâtées.

Les déchets de citrouille contiennent de nombreux nutriments bénéfiques et de la matière sèche qui peuvent être utilisés de plusieurs façons. La peau de citrouille a une teneur élevée en amidon particulièrement, qui est de 65,30 %, suivie de fibres, d'eau, de protéines, de cendres et d'une quantité traçable de matières grasses. Ces données indiquent que la citrouille pourrait être une source utile de glucose, et peut être convertie en plusieurs étapes principales dans la production de bioéthanol.

En outre, la sélection de la citrouille comme matière première dans la production de bioéthanol est due à sa durée de conservation pouvant aller jusqu'à 6 mois avant consommation [31].

III.4. Fermentation alcoolique

Les fermentations sont des procédés multiphasiques, ce qui pose des contraintes biologiques et physico-chimiques. Les cellules vivantes constituent un système organisé avec des entrées de substrats, d'oxygène, de facteurs de croissance et des sorties de déchets comme le CO₂ et l'éthanol. La partie active de la matière vivante, que constituent les protéines, nécessite un environnement adéquat du point de vue du pH, de la température, de la force ionique, de la présence de cofacteurs enzymatique et d'effecteurs enzymatiques. Ceci permet le développement, la maintenance et la reproduction des cellules dans de bonnes conditions. Les systèmes multiphasiques posent des problèmes de transferts entre chacune des phases, ce qui entraîne, lors de leurs mises en œuvre à grande échelle, l'hétérogénéité du milieu [2].

Une fermentation se déroule en trois phases, avec tout d'abord une phase de latence, durant laquelle le microorganisme s'habitue à son nouvel environnement. Elle peut être plus ou moins longue selon le stress occasionné par cet environnement. Vient ensuite une phase de développement exponentiel, qui s'achève par une phase stationnaire qui débute quand les nutriments commencent à manquer. La concentration en éthanol atteint alors un maximum, puis peut commencer à décroître [32].

La fermentation alcoolique est la plus ancienne étudiée. Elle est un processus biochimique par lequel des sucres existant dans des déchets végétaux et des résidus de l'industrie sucrière (amidon ou sucres libres, glucides, principalement le glucose) sont transformés en alcool (éthanol) dans un milieu anaérobie.

La fermentation éthanolique est un processus mené par une multitude de microorganismes. Pour ceux-ci, l'éthanol n'est qu'un sous-produit de leur production d'énergie, cette dernière étant essentiellement vouée à leur reproduction.

Le saccharose (sucre à 12 atomes de carbone) est hydrolysé en glucose (sucre à 6 atomes de carbone) grâce aux enzymes de la levure. En l'absence d'air (en anaérobie), la levure met en œuvre un métabolisme fermentatif qui conduit à la formation de gaz carbonique, d'éthanol et d'un peu d'énergie et des produits secondaires sont formés, les plus importants sont le glycérol, l'acide succinique, l'acide acétique et l'alcool amylique [33].

III.4.1. Micro-organismes utilisés dans la fermentation alcoolique

Une grande variété de micro-organismes produit de l'éthanol à partir de polysaccharides. Cependant, peu sont réellement compétitifs en termes [34] :

- ✓ De rendement en éthanol par rapport au substrat consommé.
- ✓ De capacité fermentée.
- ✓ De tolérance à l'éthanol élevé.
- ✓ D'adaptation aux conditions de fermentation.

A. Bactéries

Les bactéries capables de réaliser la fermentation alcoolique sont peu nombreuses. Les plus utilisées sont *Zymomonas mobilis* et *Bacillus subtilis*.

B. Champignons/moisissures

Les moisissures peuvent être considérées généralement comme des contaminants indésirables. Bien que non pathogènes, elles peuvent produire des mycotoxines. Dans certains cas, elles se montrent utiles, telles différentes sous-espèces de *Penicillium* et *Aspergillus* dans la fabrication de fromages et dans les fermentations alcooliques.

C. Levures

Une levure est un champignon unicellulaire apte à provoquer la fermentation des matières organiques animales ou végétales. Les levures sont employées pour la fabrication du vin, de la bière, des alcools industriels, des pâtes levées et des antibiotiques. Ces sont les microorganismes les mieux adaptés à la production d'éthanol à partir de sucres fermentescibles tel le genre *Saccharomyces Cerevisiae* et *Kluyveromyces Marxianus*.

➤ La levure type « *Saccharomyces Cerevisiae* »

Saccharomyces cerevisiae (ou levure de bière, levure de boulanger) est un champignon très courant. *Saccharomyces cerevisiae* est une levure unicellulaire, organisme eucaryote appartenant au règne des champignons et à la famille des saccharomycètes.

Saccharomyces cerevisiae prend la forme d'une cellule ronde ou ovale de 5 à 10 micromètres de diamètre. Elle possède un génome à ADN double brin linéaire, de 13 millions de paires de bases partagées en 16 chromosomes (qui sont entièrement séquencés). Elle se réplique assez rapidement à 30 °C, environ toutes les deux heures. Elle peut vivre dans deux milieux différents : En milieu aérobie, en présence d'oxygène, où elle se reproduit rapidement grâce au processus de respiration ;

En milieu anaérobie, où elle fermente, c'est-à-dire qu'elle convertit le sucre en alcool.

Le rôle de levure *Saccharomyces cerevisiae* en milieu anaérobie est de transformer le glucose en éthanol et de dioxyde de carbone selon l'équation : $C_6H_{12}O_4 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$.

Dans cette équation, la levure n'intervient pas directement, mais joue un rôle de catalyseur.

III.4.2. Paramètres influent sur la fermentation

A. Température

Les expériences prouvent qu'à mesure que la température augmente progressivement, le temps nécessaire à la fermentation diminue. Néanmoins, à des températures très élevées, la croissance des cellules de *S. cerevisiae* est inhibée et la baisse de la production d'éthanol est drastique, cela peut être dû au fait que la température affecte le système de transport ou que le niveau de substances solubles et de solvant dans les cellules de *S. cerevisiae* est saturé, ce qui provoque à son tour l'accumulation de toxines éthanol, y compris à l'intérieur des cellules. Alors qu'une température basse ralentit le taux de croissance des cellules, ce qui peut être dû à leur faible tolérance à l'éthanol à des températures plus basses [35].

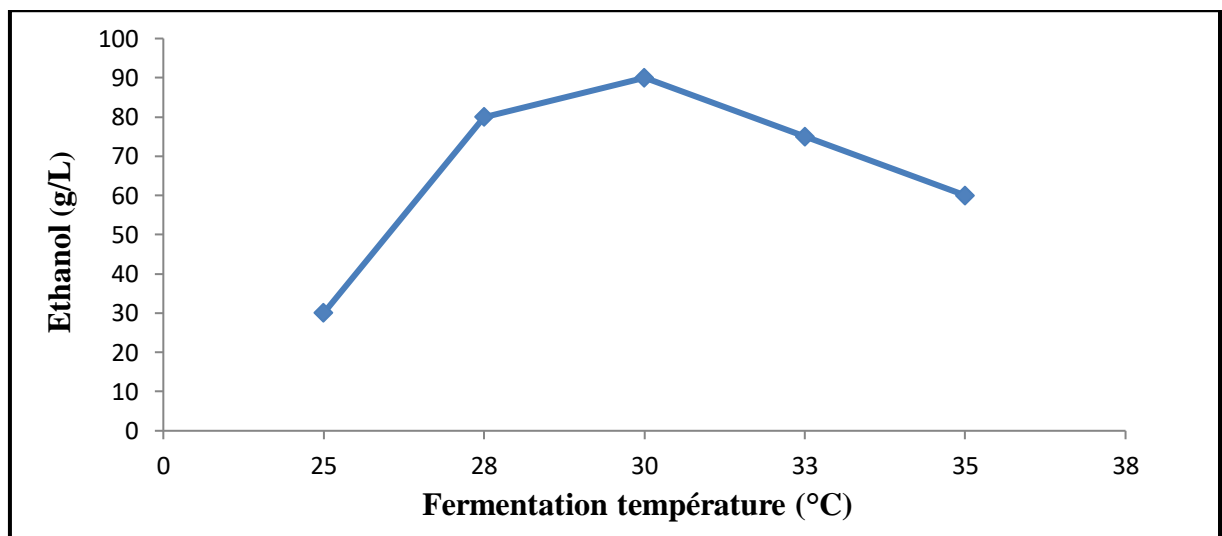


Figure III.2. Effet de température de fermentation sur le rendement de l'éthanol.

B. Temps de fermentation

La vitesse à laquelle la croissance des micro-organismes se produit est affectée par le temps de fermentation. Plus les temps de fermentation sont courts, plus la fermentation est inefficace en raison d'une croissance inadéquate des micro-organismes. De même, un temps de fermentation plus long affecte la croissance de *S. cerevisiae* en raison de la concentration élevée d'éthanol dans le bouillon [35].

C. Concentration de matière première

L'augmentation de la concentration de la matière première favorise la production d'éthanol. Cependant, prolonger l'exposition à une concentration plus élevée de matière première conduit à diminuer la production de bioéthanol [35].

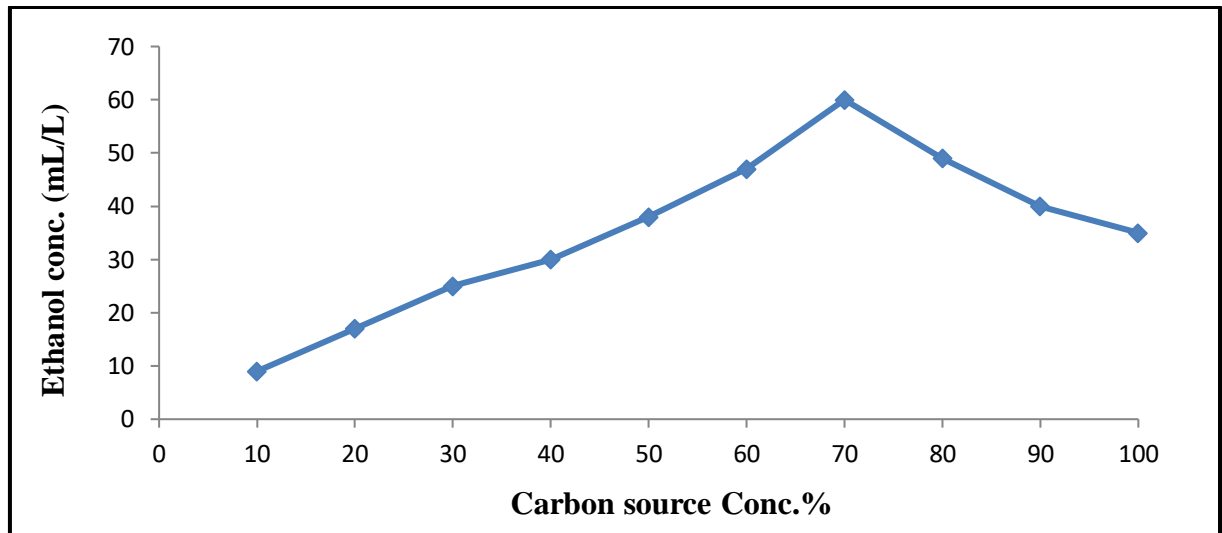


Figure III.3. Effet de concentration de matière première (source de carbone) sur le rendement d'éthanol.

D. Effet de pH

Le processus de fermentation est sensible au pH. En milieu acide à pH modéré, une forte production d'éthanol a été observée. Modérément acide pH, la perméabilité cellulaire à certains nutriments essentiels est influencée par la concentration de H^+ dans le bouillon de fermentation. Il a été observé expérimentalement que le taux de croissance et de survie de *Cerevisiae* est influencé par un pH compris entre 2,75 et 4,25. Cependant, pendant la fermentation pour la production d'éthanol, 4,0 - 4,25 est la plage optimale de pH, lorsque le pH est 4,0. Une période d'incubation plus longue que nécessaire est requise même si elle n'entraîne pas de diminution significative de la production d'éthanol. Une réduction substantielle de la production d'éthanol a été observée à un pH supérieur à 5,0 [35].

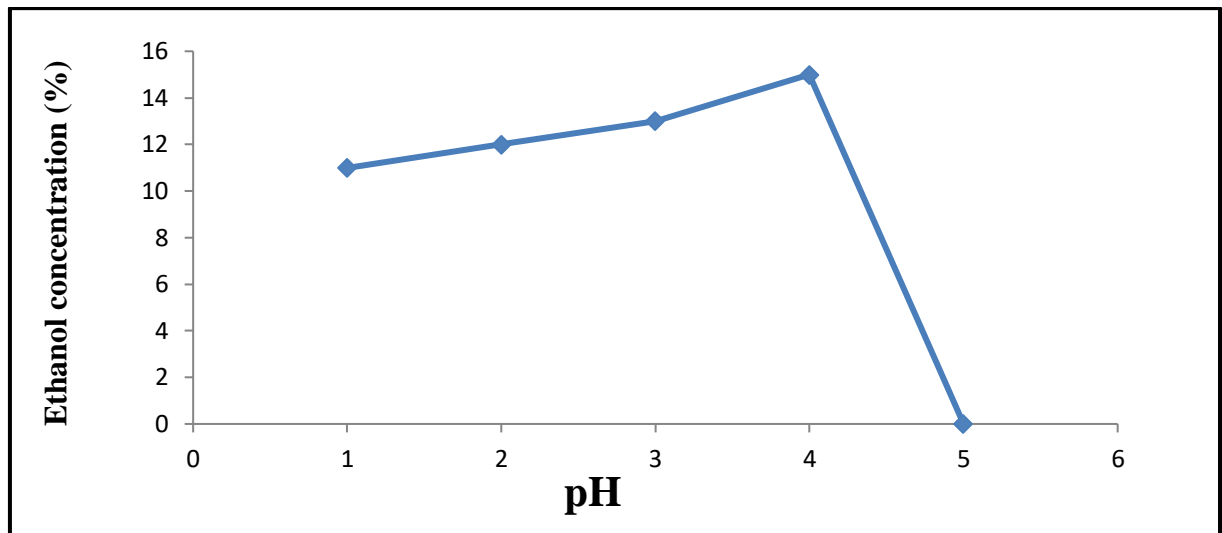


Figure III.4. Effet de pH sur la production d'éthanol.

III.5. Distillation

III.5.1. Principe

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat [36].

Le procédé utilise la différence de volatilité, c'est-à-dire la distillation est de récupérer des vapeurs plus riches en constituants les plus volatils du mélange (produit le plus volatil qui a le point d'ébullition le plus bas et qui distille en premier).

Par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupéré avec une concentration élevée du composé le plus volatil, et dans le ballon, il reste la fraction dite lourde appelée le résidu.

Le distillat n'est pas un produit pur : il contient une certaine proportion des autres composés du mélange initial. Il faut dès lors répéter l'opération d'évaporation-condensation avec le distillat afin de concentrer davantage le composé le plus volatil. Pour ne pas répéter l'opération, et séparer proprement les composants du mélange en une seule passe, on utilise une colonne de distillation et ce procédé se nomme distillation fractionnée ou rectification.

En fonction des propriétés physiques des constituants, il arrive que des composés aient des volatilités constantes par rapport au mélange initial, et que les vapeurs d'un tel mélange gardent

toujours la même composition même si on répète l'opération évaporation-condensation plusieurs fois [37].

La distillation peut être effectuée de plusieurs manières : discontinue, continue, sous vide.

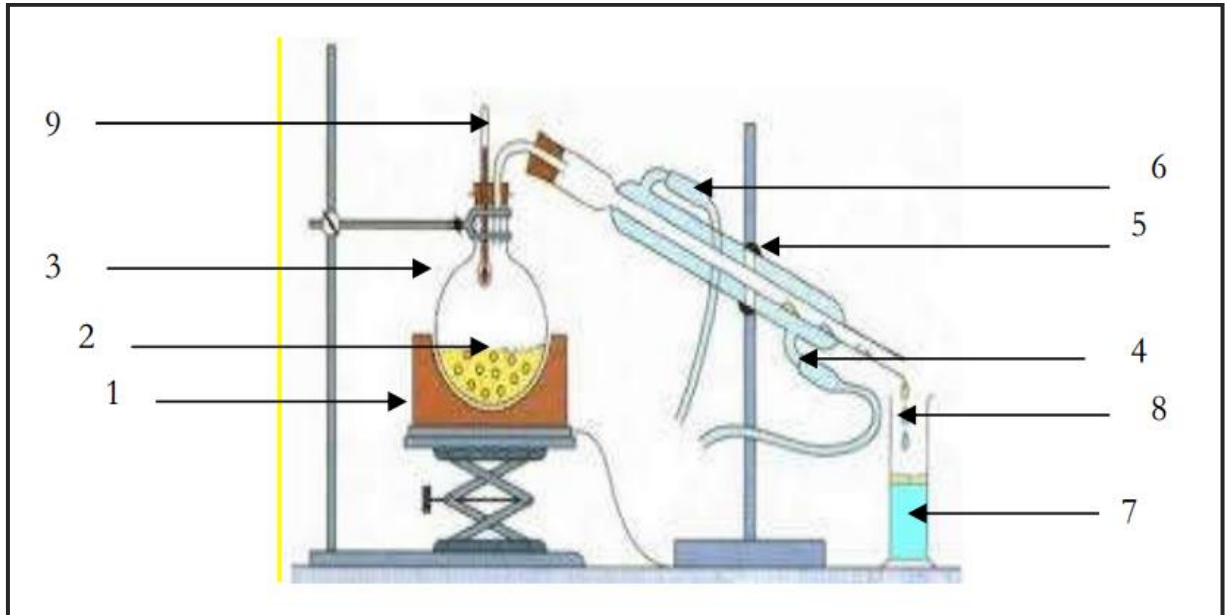


Figure III.5. Schéma représente le principe de distillation.

- | | | |
|-------------------------|------------------|------------------------|
| 1. Source de chaleur. | 4. Entrée d'eau. | 7. Éprouvette graduée. |
| 2. Mélange à distiller. | 5. Réfrigérant. | 8. Distillat. |
| 3. Ballon. | 6. Sortie d'eau. | 9. Thermomètre |

III.5.2. Distillation de bioéthanol

La distillation est l'une des étapes de la production de l'alcool. Il se produit après la fermentation du moût, Le processus de distillation consiste à séparer l'alcool de l'eau en chauffant le mélange avec un appareil de distillation [2]. La température d'ébullition de l'eau est de 100°C et celle de l'éthanol est de 78°C. Nous avons veillé à chauffer le milieu après filtration à une température située entre 78°C et 85°C pour que tout l'éthanol soit récupéré et que l'eau reste dans le ballon [4].

III.6. Conclusion

L'éthanol est produit à partir de sources renouvelables telles que la betterave sucrière, la patate douce, le sorgho doux ou à partir de matières premières cellulosiques bon marché comme la paille de blé, le bois et le panic raide et les déchets agricoles et forestières. Le bioéthanol obtenu à partir de matière lignocellulosique est classé comme bioéthanol de « deuxième génération ». Généralement, la conversion de la biomasse en bioéthanol implique plusieurs étapes principales, notamment le prétraitement, la fermentation et la distillation.

Les études de recherche susmentionnées montrent que les déchets de citrouille tels que la peau et les graines ont un grand potentiel pour être utilisés comme matières premières pour production de bioéthanol.

Deuxième partie :

Partie

expérimentale





Chapitre IV

Materiels et

Méthodes



IV.1. Introduction

Les déchets agricoles sont une riche source de sucres fermentescibles qui peuvent être un bon substrat pour le bioéthanol. Des études ont montré que la citrouille contient un pourcentage élevé d'amidon et de sucres, qui s'élève à 65,30 %. Ces données indiquent que la citrouille peut être une source utile de glucose. Pour ça la citrouille présente une bonne matière première pour obtenir et production de bioéthanol.

Ce chapitre représente la partie expérimentale de notre travail et description de différent appareillage, produits chimiques et les méthodes qui sont utilisées pour produire le bioéthanol à partir des déchets de citrouille.

IV.2. Objectif de ce travail

Les objectifs tracés dans ce travail sont les suivants :

- ✓ La synthèse de bioéthanol à partir de matière première végétale (résidus organiques agricoles).
- ✓ Déduire la quantité d'éthanol qui produit par les déchets de citrouille et déterminer la pureté de cet éthanol.
- ✓ Détermination de l'efficacité de la levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » pour convertir la matière première à bioéthanol.
- ✓ Diminuer les quantités des déchets agricoles et valorisation dans le domaine de production d'énergie qui ont les bénéfiques impact sur l'environnement.

IV.3. Matériels

IV.3.1. Matériel végétal

Les déchets de citrouille (citrouille avec défaut de texture ou altérés par les microorganismes et les insectes, écorce ou peau de citrouille, graines ...), sont une source inutilisée d'amidon et de sucre, dont la production de bioéthanol n'a été rapportée par aucun travail de recherche jusqu'à présent. Le choix de ce substrat se justifie par son abondance à l'échelle nationale et ne sont pas beaucoup appréciées par les consommateurs.



Figure IV.1. Les déchets de citrouille utilisée pour la production du bioéthanol.

IV.3.2. Matériel biologique (Micro-organisme)

La levure utilisée au cours d'expérience réalisée et présentée dans ce chapitre est la levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » souche, qui est conservée dans un endroit frais et sec, elle est utilisée pour la production d'éthanol.

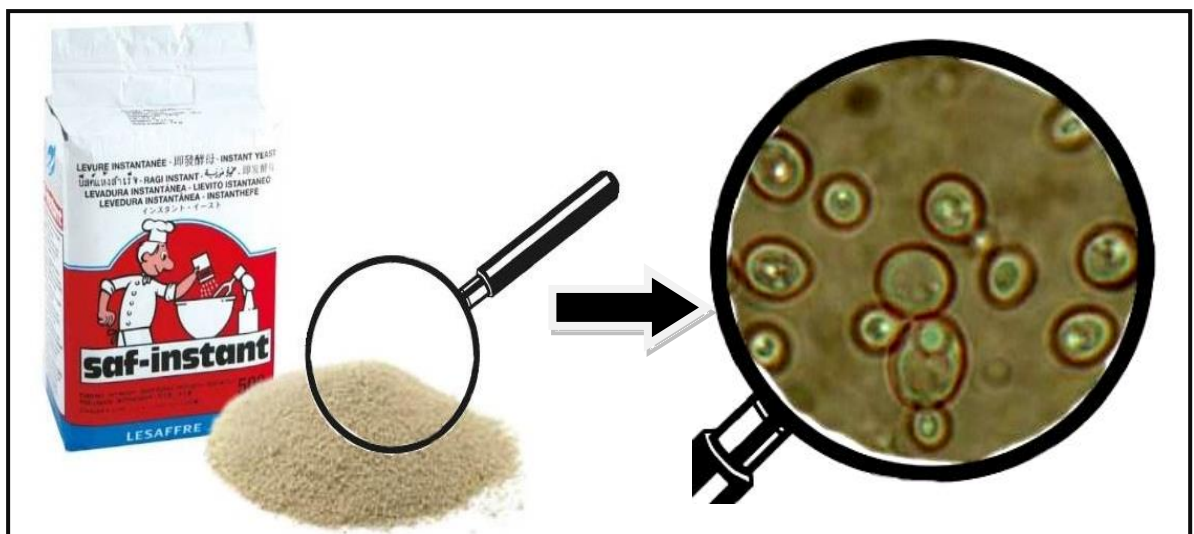


Figure IV.2. Levure, « *Saccharomyces Cerevisiae* ».

IV.3.3. Matériels et Appareils utilisés

Les divers produits chimiques, les matériels du laboratoire et également les appareils utilisés dans ce travail sont cités dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Matériels et appareils utilisés pour la production de bioéthanol.

Type de matériels	Matériels
Produit utilise	<ul style="list-style-type: none"> • Sucre Glucose ($C_6H_{12}O_6$) ; • L'eau distillée.
Matériels du laboratoire	<ul style="list-style-type: none"> • Éprouvette graduée ; • Ballon ; • Colon de distillation ; • Réfrigèrent ; • Erlenmeyers ; • Béchers ; • Flacons ; • Coude en verre ; • Entonnoir ; • Couteau ; • Spatule ; • Récipients.
Appareils utilisés	<ul style="list-style-type: none"> • pH-mètre ; • densitomètre ; • Spectrophotomètre ; • Spectromètre ; • Réfractomètre ; • Thermomètre ; • Agitateur magnétique ; • Balance de précision électronique ; • Chauffe ballon ; • Plaque chauffante munie d'un système d'agitation.

IV.4. Méthodes

IV.4.1. Production de bioéthanol à partir de citrouille

IV.4.1.1. Préparation et prétraitement de la matière première (Citrouille)

A. Préparation de la matière première

L'opération de prétraitement est obligatoire pour rendre les sucres accessibles à la fermentation et aussi à la souche « *Saccharomyces Cerevisiae* ».

- Lavage des déchets de citrouille afin de les débarrasser de la terre et des herbes ;
- Râpage de 14 kg de déchets de citrouille et les mélanger avec 2400 ml d'eau distillée. Cette opération l'on permet d'augmenter la surface de contact avec l'eau et extraire le maximum de sucre, (La citrouille contient une bonne proportion de sucres et d'amidon, lorsqu'elle est écrasée et mélangée à de l'eau, le mélange produit un liquide sucré, car l'amidon de la citrouille se décompose en sucres simples.)
- Agitation afin de maximiser la diffusion du saccharose.

B. Préparation de la levure « *Saccharomyces Cerevisiae* »

Pour la fermentation, nous avons utilisé l'espèce de levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » commercialisée en Algérie.

- On prépare 66.6 g de sucre cristaux et 13.3 g de levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » et on les mélange avec 266 ml d'eau.



Figure IV.3. Préparation de levure et le sucre.

- Après, on pèse la levure et le sucre cristaux et on le mit dans un b cher de 800 ml contient 266 ml d'eau à une température de 33C  pour activer la levure.
- On mit le b cher sur une plaque chauffent et agitateur de laboratoire à 33C  pendant 30 minutes et sous agitation continue pour garder la température optimale et augmenter la surface de contact par l'agitateur.

Parmi les bonnes conditions de travail de la levure, il faut garder le pH et la température de milieu au cours d'activation maximum à 4.5 et 33C  respectivement.



Figure IV.4. Activation de levure.

Tableau IV.2. Conditions de croissance de la levure « *Saccharomyces Cerevisiae* ».

Paramètres physico-chimiques	Conditions optimales pour l'activité de levure
Température	30 C�
pH	4,5
Type de fermentation	Anaérobie
Sucres fermentés	Glucose, saccharose.

IV.4.1.2. Fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique est l'une des étapes essentielles à maîtriser lors de la fabrication du bioéthanol. La fermentation alcoolique est un processus biochimique par lequel des sucres sont transformés en alcool dans un milieu liquide et en l'absence d'oxygène à 30°C.

Nous avons édité des jerricans pour la fermentation avec une vanne d'air qui laisse sortir les gaz sans laisser entrer l'oxygène afin que nous ayons un environnement anaérobie pour que la fermentation alcoolique se produise.

Les récipients sont fabriqués à partir de jerricans et les vannes d'air sont constituées de bouchons et de longs tubes en plastique reliés et soudés d'une extrémité aux bouchons et l'autre extrémité du tube est émergée dans l'eau.



Figure IV.5. Le bouchon du jerrican attaché au tube et le récipient de fermentation.

A. Fermentation alcoolique sans levure

Peut-on faire de l'éthanol sans levure ? Nous pouvons faire de l'éthanol sans ajouter de levure, mais vous ne pouvez pas faire de l'éthanol entièrement sans levure. La levure est un micro champignon vivant qui vit dans l'air. Si les conditions sont réunies, votre alcool peut fermenter sans ajouter de levure et utiliser des levures et des bactéries naturelles.

La plupart des fruits et des légumes ont une couche de levure naturelle à l'extérieur, ce qui les rend parfaits pour un processus de fermentation naturel, il y a suffisamment de levure sauvage pour commencer le processus de fermentation.

- Dans un récipient de fermentation, nous mettons notre biomasse auquel nous avons assisté précédemment (Un mélange de 7 kg des déchets de citrouille râpée avec 1200 ml d'eau distillée).



Figure IV.6. Récipient de fermentation des déchets de citrouille sans utiliser de levure.

B. Fermentation alcoolique avec levure

La fermentation alcoolique consiste à transformer les sucres fermentescibles en anaérobiose par des levures en alcool et gaz carbonique avec dégagement de calories selon la réaction suivante :



Avant mélangé entre la biomasse et la levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » pour fermentée ce dernier ; il faut activer la levure sous des conditions bien déterminées pour augmenter le rendement et minimiser le temps de fermentation.

- Dans un récipient de fermentation, nous mettons notre biomasse auquel nous avons assisté précédemment (Un mélange de 7 kg des déchets de citrouille râpée avec 1200 ml d'eau distillée.) et la quantité nécessaire de levure a été ajoutée.



Figure IV.7. Récipient de fermentation des déchets de citrouille avec la levure.

Tableau IV.3. Essais de fermentations.

N° d'expérience	Masse de biomasse	Volume d'eau ajoutée	Masse de levure	Température	Durée
1	7 Kg	1200 ml	//	25 - 30 C°	28/02/2023 21/03/2023
2	7 Kg	1200 ml	13.3 g	25 - 30 C°	28/02/2023 20/03/2023



Figure IV.8. Les récipients de fermentation à proximité d'une source de chaleur.

Au cours de la fermentation il y'a plusieurs repères pour confirmer est-ce que la fermentation est travaillée bien ou non ; Lors de la fermentation alcoolique, on peut observer :

- ✓ Un dégagement de gaz carbonique ;
- ✓ Une augmentation de la température du milieu ;
- ✓ Une accentuation de la couleur ;
- ✓ Un changement d'odeur et de saveur, au début le liquide est sucré et à mesure de la fermentation, il devient de plus en plus alcoolisé et acide ;
- ✓ Une diminution de la densité due à la transformation des sucres en alcool ;
- ✓ Une augmentation du volume, dû à l'augmentation de la température et au gaz carbonique qui s'échappe.

Le processus de fermentation se termine lorsque vous arrêtez de regarder les bulles de gaz dans les bouteilles d'eau.

IV.4.1.3. Filtration

Une fois le processus de fermentation terminé qui est indiqué lorsque les bulles cessent de s'élever à l'intérieur de chacune des bouteilles d'eau, nous passons à la phase de filtration où nous séparons les solides des liquides.

- ✓ Le mélange se repose sur un tamis et un tissu jusqu'à ce que presque tout le liquide soit filtré ;
- ✓ Le mélange est pressé à l'intérieur du tissu pour en extraire tout le liquide ;
- ✓ Tout ce qui reste est le liquide.



Figure IV.9. Processus de filtrage.

L'extrait a été prélevé pour être filtré du très petit résidu solide qui avait traversé le tissu, afin de faciliter le processus de distillation. Du papier filtre a été utilisé pour effectuer cette étape.

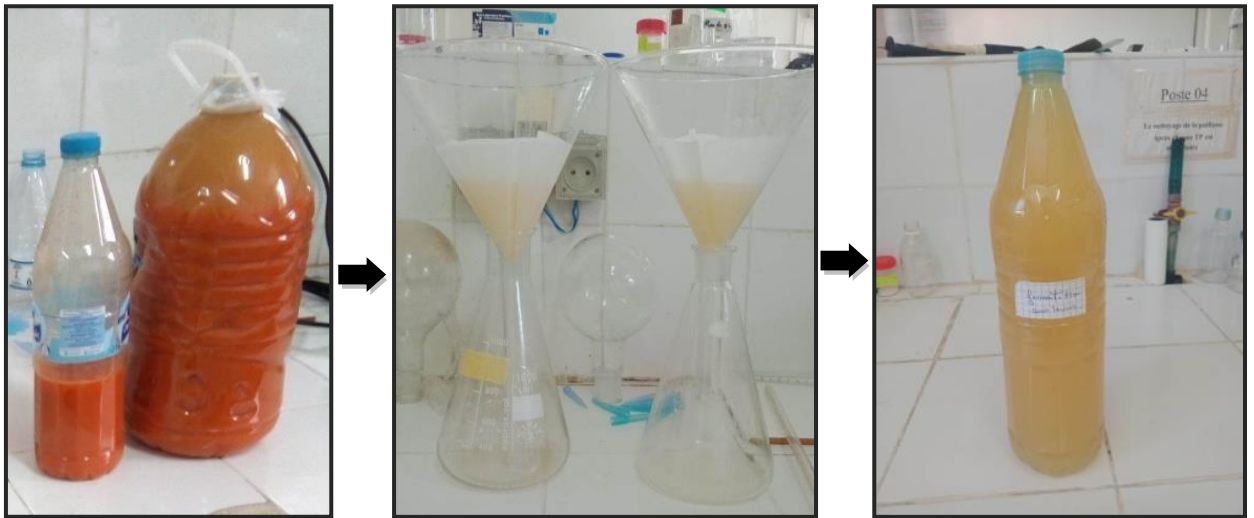


Figure IV.10. Filtration du moût de citrouille fermentée sans levure.



Figure IV.11. Filtration du moût de citrouille fermentée avec levure.

IV.4.1.4. Distillation

Après la fermentation, le moût filtré est placé dans un système de distillation. Dans ce cas le type de distillation choisit est une distillation simple (non fractionnée), le système comporte : un ballon de 3000 ml, une chauffe ballon, une colonne de séparation, un réfrigérant droit, un coude de 45°, un thermomètre, ainsi qu'un erlenmeyer pour récupérer le distillé.



Figure IV.12. Distillateur.

Le processus de distillation consiste à séparer l'alcool de l'eau en chauffant le mélange avec un appareil de distillation. La température d'ébullition de l'eau est de 100°C et celle de l'éthanol est de 78°C. Nous avons veillé à chauffer le milieu après filtration à une température située entre 78°C et 85°C pour que tout l'éthanol soit récupéré et que l'eau reste dans le ballon.

- On a fait contrôler la température à 78°C à 85 C° au cours de temps de distillation.
- On remplit à (2/3) en volume total de ballon de distillateur.
- On observe des gouttes à la sortie de condenseur après quelques minutes d'accédé l'opération.
- À la fin de distillation, on vérifie la densité de bioéthanol par le densitomètre.

Enfin, on conserve le produit dans les bouteilles bien fermé et placé dans un réfrigérateur à 20°C, pour éviter l'évaporation d'éthanol.

IV.4.2. Méthodes d'analyse

IV.4.2.1. Identification de l'éthanol (Inflammabilité)

On teste l'inflammabilité du bioéthanol obtenu, où on fait rapprocher la flamme à une quantité de bioéthanol.

IV.4.2.2. Densité

On appelle densité (ou poids spécifique, masse volumique) le rapport du poids d'un certain volume du corps à la température T, au poids d'un même volume d'eau à une température de 4°C pour notre échantillon. La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient un liquide [4].

On mesure la densité de notre bioéthanol par l'outil suivante (Densitomètre) :

Pour effectuer une mesure avec le Densitomètre, le tube échantillon est plongé directement dans l'échantillon. Le résultat est reçu instantanément,



Figure IV.13. Densitomètre (METTLER TOLEDO)

IV.4.2.3. Détermination de pH

On peut mesurer la valeur du pH avec un pH-mètre. Le pH-mètre est un appareil qui indique la valeur du pH d'une solution aqueuse. La mesure est basée sur une méthode potentiométrique dont le principe repose sur la variation de la différence de potentiel entre deux électrodes. Le pH-mètre est ainsi constitué de deux électrodes : l'une a un potentiel connu (ou de référence) et l'autre (électrode indicatrice) dont le potentiel varie proportionnellement au pH. L'électrode de

référence est généralement saturée en chlorure de potassium (KCl) avec un potentiel de 0,244 V à 25°C pour l'électrode au calomel saturée. Les plus utilisées étant des électrodes en calomel ($\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$) ou chlorure d'argent (Ag Cl/Ag). Le contre électrode indicatrice est en verre. La valeur du pH de la solution est alors déduite de la différence de potentiel entre les deux électrodes [38].



Figure IV.14. pH mètre

IV.4.2.4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est défini comme le quotient de la vitesse de la lumière lorsqu'elle traverse deux milieux. Il s'agit d'un nombre sans dimension qui dépend de la température et de la longueur d'onde du faisceau lumineux. En langage clair, l'indice de réfraction décrit la vitesse à laquelle un faisceau lumineux traverse un milieu, et cette relation est décrite par la formule suivante : $n = c / v$; Où :

n : désigne l'indice de réfraction ;

c : désigne la vitesse de la lumière dans le vide (ou l'air) ;

v : désigne la vitesse de la lumière dans le milieu.

La réfractométrie est une méthode d'analyse utilisée pour mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon, afin de déterminer sa composition ou sa pureté. La réfractométrie est une technique qualitative et non destructive basée sur la loi de Snell-Descartes.

Lois de Snell–Descartes : L'angle d'incidence i_1 et l'angle de réfraction i_2 vérifient la relation suivante : $n_1 \times \sin (i_1) = n_2 \times \sin (i_2)$ [39].

Pour mesurer l'indice de réfraction, on utilise un réfractomètre numérique qui donne les valeurs connexes d'un échantillon liquide en utilisant la méthode de réflexion totale. Cette mesure est effectuée automatiquement, ce qui réduit l'influence de l'opérateur et améliore la précision. En utilisant un petit volume d'échantillon (de 0,5 à 1 ml).



Figure IV.15. Réfractomètre numérique

IV.4.2.5. Spectrophotomètre

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de B er- Lambert.

➤ Loi de B er-Lambert

La loi de B er-Lambert est une loi empirique liant l'absorbance d'une solution due à une espèce chimique, notée A , à partir de la concentration $[X_i]$ de cette espèce. Sur la plupart des spectrophotomètres, le compartiment de mesure se trouve sous un capot permettant de réaliser des mesures en s'affranchissant de la lumière extérieure. La lumière  mise par l'appareil, à la longueur d'onde de travail, passe à travers une cuve de mesure transparente dans laquelle se trouve la solution dont on souhaite mesurer l'absorbance A .

$$A = \sum \epsilon_i \cdot l \cdot [X_i]$$

- A : absorbance de la solution ;
- ϵ_i : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ associée à l'espèce chimique X_i (aq) ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- l : longueur de la cuve (cm).
- $[X_i]$: concentration de l'espèce chimique colorée X_i (aq) ($mol \cdot L^{-1}$).

Un spectrophotomètre permet d'effectuer des mesures d'absorbance A dans la gamme de longueur d'onde λ pouvant s'étendre sur l'ensemble du domaine de la lumière visible [40].



Figure IV.16. Le spectrophotomètre-UV (Shimadzu UV 1800).

➤ Mode opératoire

- ✓ Verser la solution à analyser dans une cuve. Attention, il ne faut pas mettre les doigts sur les faces transparentes des cuves. Des traces laissées sur ces faces risqueraient de fausser les mesures et de dévier une partie des rayons par réfraction ou réflexion.
- ✓ Préparer une seconde cuve avec cette fois-ci uniquement du solvant.
- ✓ Paramétrer l'appareil afin qu'il réalise les mesures à la longueur d'onde de travail λ .
- ✓ Faire le blanc en remettant à zéro l'absorbance, en plaçant la cuve remplie d'eau dans l'emplacement adéquat.
- ✓ Remplacer la cuve d'eau par celle de l'échantillon en vérifiant bien l'appui et la verticalité de la cuve.
- ✓ Si on change la solution dans une cuve, la rincer avec la nouvelle solution pour éviter des effets de dilution et sûre concentration.

IV.4.2.6. Spectromètre IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques existantes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde sera proche de l'énergie de vibration de la molécule, alors celle-ci va absorber le rayonnement IR, il y aura donc diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le principe est d'envoyer à travers l'échantillon un faisceau infrarouge (domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules).

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR) traite de l'interaction du rayonnement infrarouge avec la matière. Il est utilisé pour identifier les groupes fonctionnels présents dans un composé organique. Dans cette technique, un instrument appelé spectromètre infrarouge est utilisé pour produire un spectre infrarouge qui donne des bandes d'absorbance (ou de transmission) caractéristiques pour obtenir des informations sur l'échantillon observé. Pour analyser un échantillon par spectroscopie IR, le spectre IR de l'échantillon est enregistré en faisant passer un rayonnement IR à travers l'échantillon. Une tige de carbure de silicium (5-10 mm de largeur et 20-50 mm de longueur), connue sous le nom de Globar (Glow and bar) est généralement utilisée comme source de lumière thermique pour la spectroscopie infrarouge. Il est chauffé électriquement jusqu'à $1000-16500\text{ C}^\circ$ pour émettre un rayonnement.

Un spectre IR est essentiellement un graphique de l'absorbance (ou de la transmission) de la lumière infrarouge sur l'axe Y par rapport au nombre d'onde (ou fréquence) sur l'axe X. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est généralement utilisé dans les laboratoires pour l'analyse de différents échantillons [40].

➤ Région d'empreintes digitales (Finger printing Région)

Dans le spectre IR, la région en dessous de 1500 cm^{-1} (généralement $1500\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$) est très riche en beaucoup d'absorption qui sont principalement dues aux vibrations de flexion au sein de la molécule. Étant donné que dans un spectre, le nombre de vibrations de flexion est généralement supérieur au nombre de vibrations d'étirement, cette région donne donc un grand nombre d'informations sur la structure de la molécule. Cette région est connue sous le nom de région d'empreintes digitales dans le spectre IR.

Les composés organiques qui contiennent le même groupe fonctionnel présentent des absorptions caractéristiques similaires au-dessus de 1500 cm^{-1} , mais leurs spectres IR diffèrent dans la région en dessous de 1500 cm^{-1} . Ainsi, en comparant les spectres de tels composés en dessous de 1500 cm^{-1} , il est possible de distinguer les structures des deux composés [41].

➤ **Mode opératoire et accessoires de spectroscopie IRTF**

- 10-100 mg d'oxydes, hydroxyde, sulfure ou carbonate sont prélevés (poudre, ou oxyde gratté).
- La poudre est mélangée (pendant au moins une minute) dans un mortier en Agathe avec ~100 mg de KBr,
- Le mélange est introduit dans le moule avant pastillage,
- Le mélange a été ensuite comprimé-pastillé dans la presse hydraulique (à une pression de 10 Tonnes),
- La pastille est ensuite extraite du moule pour être placée dans un porte-échantillon,
- L'appareillage analyse préalablement un spectre background relatif à l'atmosphère qui règne dans la salle d'analyse,
- Une fois l'échantillon placé dans l'appareil,
- Les spectres de transmission ont été obtenus, après une 20 de secondes. Tous les spectres infrarouges sont des rapports d'absorbance ($A = -\log(I/I_{\text{zéro}})$) en fonction des nombres d'ondes incidentes.

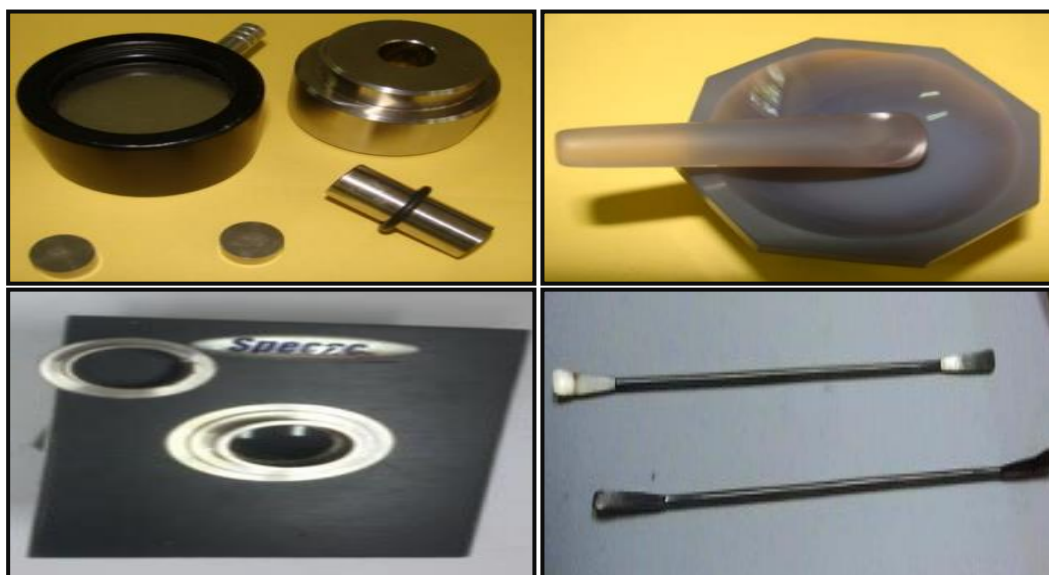


Figure IV.17. Accessoires utilisés pour réalisation d'échantillons. (Pastille IRTF) Moule, Mortier-Pilon, Spatules, et porte échantillons.



Figure IV.18. Presse Hydraulique et exemple des pastilles.

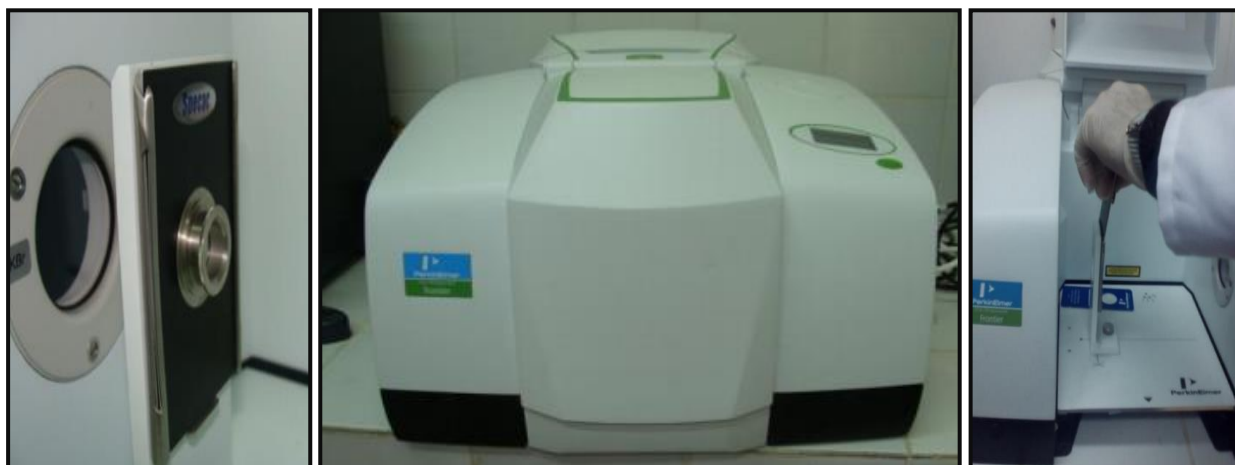


Figure IV.19. Spectromètre IRTF Perkin Elmer.



Chapitre V

Résultats et discussions



V.1. Introduction

Il faut rappeler que l'objectif de cette étude est la production du bioéthanol à partir des matières premières végétales (citrouille) avec la méthode de fermentation et aussi basons sur le phénomène de métabolisme du sucre avec les levures.

Cette partie, des résultats et discussions sont consacrés à la présentation des résultats obtenue dans le cadre de ce travail expérimental. On interprétera chaque résultat afin de valoriser ce projet. Les points présentés ici concernent :

- ✓ Caractérisation d'éthanol ;
- ✓ Analyses spectrophotométriques UV ;
- ✓ Analyses par spectroscopie infrarouge ;

V.2. Fermentation et filtration

Le tableau ci-dessous contient tous les paramètres et informations du processus de fermentation.

Tableau V.1. Paramètres et informations sur le processus de fermentation.

Paramètres	Sans levure	Avec levure
Masse de biomasse	7 kg	7 kg
Volume d'eau ajoutée	1200 ml	1200 ml
Masse de levure ajoutée	13.3 g	0 g
Temps de fermentation	21 jours	20 jours
Volume de liquide extrait après fermentation	7000 ml	6350 ml
Volume de liquide extrait après filtration	4000 ml	3500 ml
pH de liquide	4,1	4,3

V.3. Distillation

Une installation de distillation simple est utilisée pour séparer le bioéthanol en élevant la température du liquide jusqu'au point d'ébullition de l'éthanol qui est de 78 °C.

Tableau V.2. Paramètres et information sur le processus de distillation.

Paramètres	Volume de lot	Temps pour la 1 ^{ère} goutte	Temps pour la distillation	Volume de distillat	Masse de distillat	Masse volumique
Sans levure	4000 ml	30 Minutes	10 Heures	35 ml	33.124 g	0.946 g/ml
Avec levure	3500 ml	29 Minutes	11 Heures	60 ml	55.714 g	0.928 g/ml

Après avoir obtenu le produit distillé, nous avons effectué quelques analyses et expériences sur celui-ci pour déterminer sa qualité.

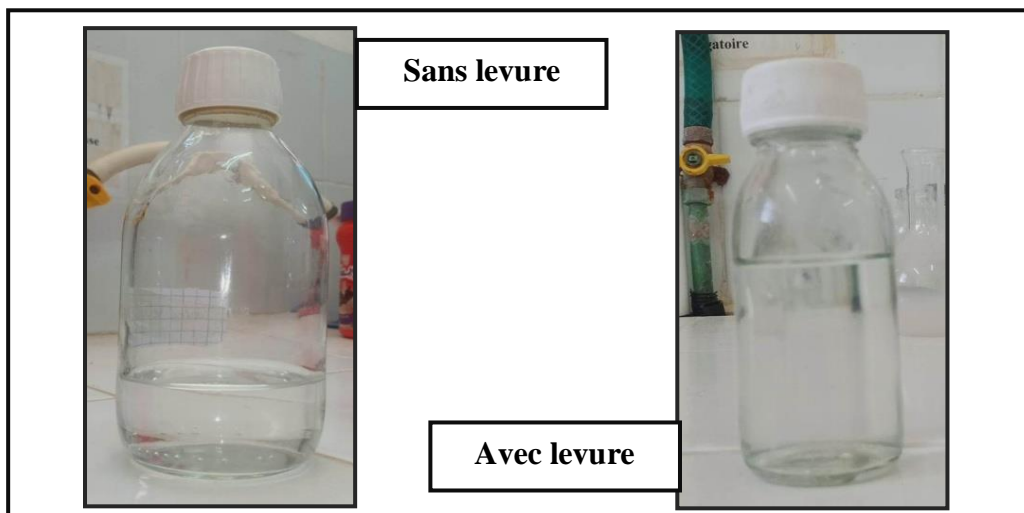


Figure V.1. Bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure.

V.4. Test d'inflammabilité

Nous avons appliqué un test d'inflammabilité dans l'un petit volume de bioéthanol est brûlé avec la formation d'une flamme bleutée.

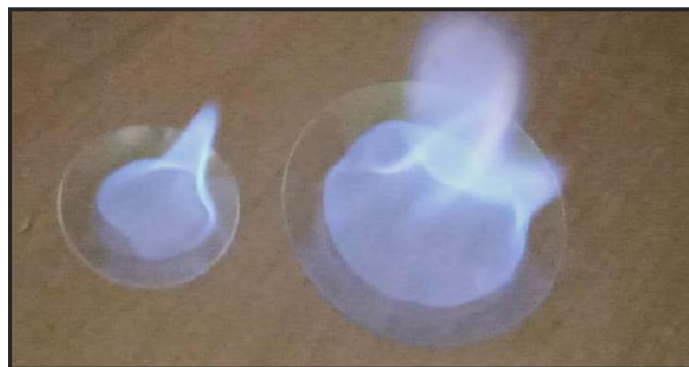


Figure V.2. Test d'inflammabilité de produit fini (bioéthanol) avec et sans levure.

V.5. Résultats des analyses physicochimiques du bioéthanol produit à partir des déchets de citrouille.

V.5.1. Densité et pH

Les mesures de densité et pH pour nos expériences ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un densitomètre et pH mètre.



Figure V.3. Résultats des mesures de la densité et de pH de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure.

Tableau V.3. Les mesures de la densité et pH de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec et sans levure.

Paramètres	Sans levure	Avec levure
Densité	0,937	0,921
pH	4,13	5.36

Il n'existe pas des différences significatives entre la densité du bioéthanol produit à partir de citrouille dans chaque expérience. On les deux expériences, la densité est élevée qui était proche de la densité de l'eau sur la densité de l'éthanol. Pour améliorer la densité du bioéthanol, il est possible d'utiliser la rota vapeur pour purifier et minimise l'eau dans le bioéthanol obtenu.

Le pH de toutes les deux expériences était légèrement bas (acide), en particulier pour celui sans levure, et cela est dû à la présence d'acides faibles dans le produit de bioéthanol. Dans les résultats de pH, nous pouvons voir l'effet de la levure sur la réduction de la teneur en inhibiteurs (acides faibles et phénols).

V.5.2. Indice de réfraction

Les mesures de l'indice de réfraction pour nos expériences ont été effectuées à température 24,5°C à l'aide d'un réfractomètre.



Figure V.4. Résultats des mesures de l'indice de réfraction du bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille.

Tableau V.4. Les mesures de l'indice de réfraction du bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille.

Paramètre	Sans levure	Avec levure
Indice de réfraction	1.35	1.36

L'indice de réfraction du liquide, ce type de mesure peut permettre d'identifier les espèces chimiques, contrôler sa pureté et déterminer la composition du mélange (fraction molaire). Nous constatons que les résultats obtenus sont idéaux et similaires aux valeurs connues sur l'éthanol commercial, ce qui indique la pureté du bioéthanol que nous avons obtenu.

V.5.3. Caractéristiques du bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille en comparaison avec éthanol commercial

Tableau V.5. Les résultats d'étude des caractéristiques de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille et éthanol commercial.

Paramètres	Bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille (sans levure)	Bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille (avec levure)	Éthanol commercial
Densité	0.937	0.921	0.789
pH	4.13	5.36	7
Indice de réfraction	1.35	1.36	1.361
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore
Odeur	Piquant	Piquant	Très piquant
T° d'ébullition	79 C°	78 C°	78 C°
Degré d'alcool 'Gay Lussac'	50°	58°	96°

Le tableau représente les principaux paramètres communs à l'éthanol commercial et bioéthanol produit à partir des déchets de citrouille. D'après les résultats obtenus, on peut dire que le bioéthanol produit au niveau du laboratoire avait les caractéristiques suivantes :

- ✓ Volatile ;
- ✓ Inflammable ;
- ✓ Limpide ;
- ✓ Possédant une odeur piquante.

V.6. Résultats d'analyse par spectrophotomètre UV

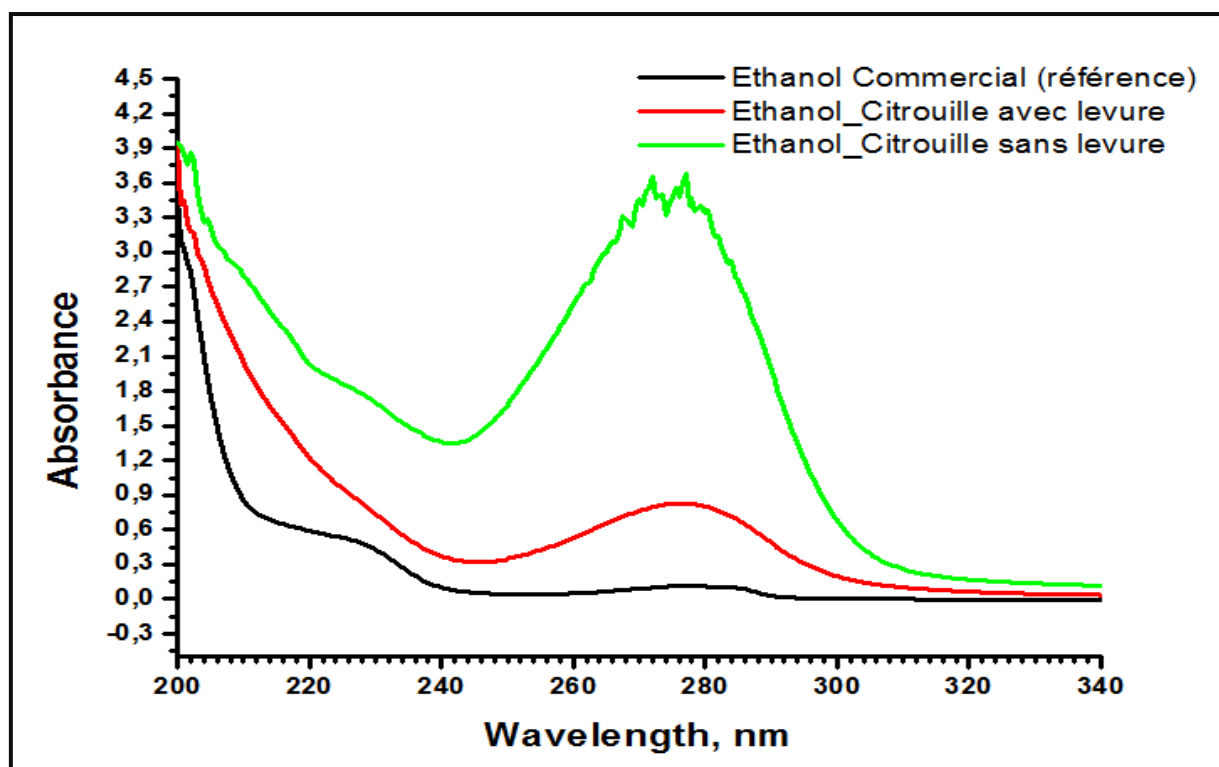


Figure V.5. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le bioéthanol issu des déchets de citrouille.

La spectrophotométrie ultraviolette (UV) est utilisée dans ces tests comme une technique pour déterminer si des impuretés sont présentes dans l'éthanol sur la base de l'absorption dans la région ultraviolette (UV).

L'éthanol obtenu sans levure est donné de spectre différent du spectre d'éthanol de référence, où on remarque des pics et des épaulements entre 260 et 290 nm. Cela nous assure qu'il contient des impuretés (acides faibles et phénols) (Annexe C).

Le spectre de l'éthanol obtenu par levure est donné une absorption satisfaisante en le comparant à celle de l'éthanol de référence.

V.7. Résultats d'analyse par spectromètre IRTF

La spectroscopie IR est une analyse spectrale qui permet de déterminer le type de liaison dans un échantillon donné. Dans ce travail, on analyse le bioéthanol produit par les déchets de citrouille par spectroscopie IRTF.

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf) est utilisée pour obtenir les spectres de transmittance dans l'infrarouge des échantillons de bioéthanol produit à partir de citrouille avec levure et sans levure.

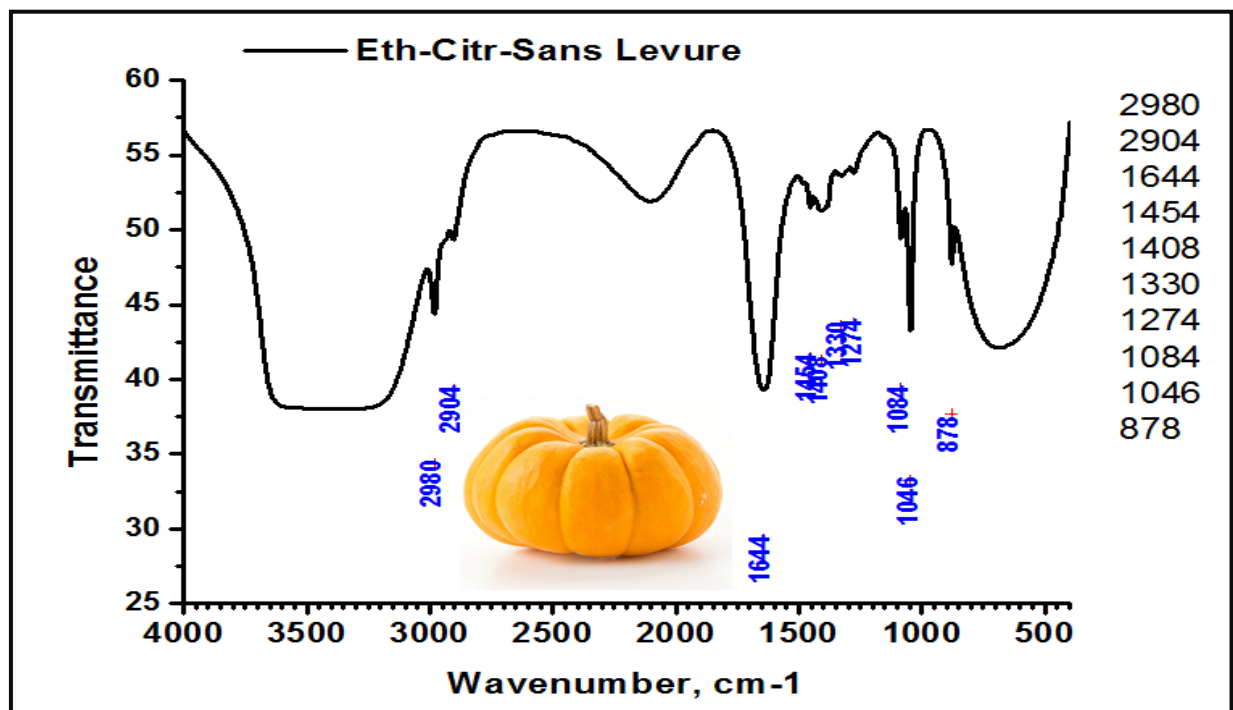


Figure V.6. Spectre IRTF de bioéthanol obtenu des déchets de citrouille sans levure.

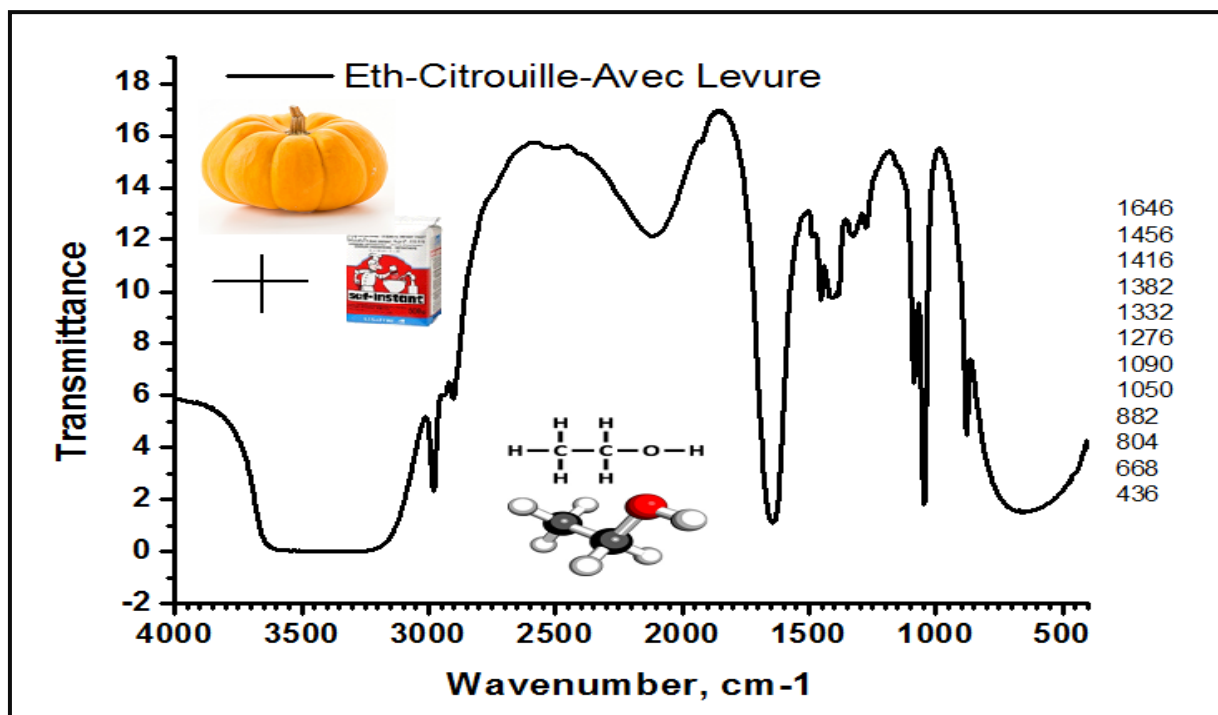


Figure V.7. Spectre IRTF de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec levure.

Tableau V.6. Principale bandes de vibration IRTF pour le bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille (Annexe E).

La bande de vibration	Le groupement de vibration correspondant
Le distillat de la citrouille sans levure	
3600 – 3400 cm ⁻¹	O-H
2904 cm ⁻¹	C-H
1454 cm ⁻¹	C-OH
1408 cm ⁻¹	CH ₃ et CH ₂
1084 cm ⁻¹	C-O
Le distillat de la citrouille avec levure	
3600 – 3300 cm ⁻¹	O-H
2900 cm ⁻¹	C-H
1456 cm ⁻¹	C-OH
1382 cm ⁻¹	CH ₃ et CH ₂
1090 cm ⁻¹	C-O

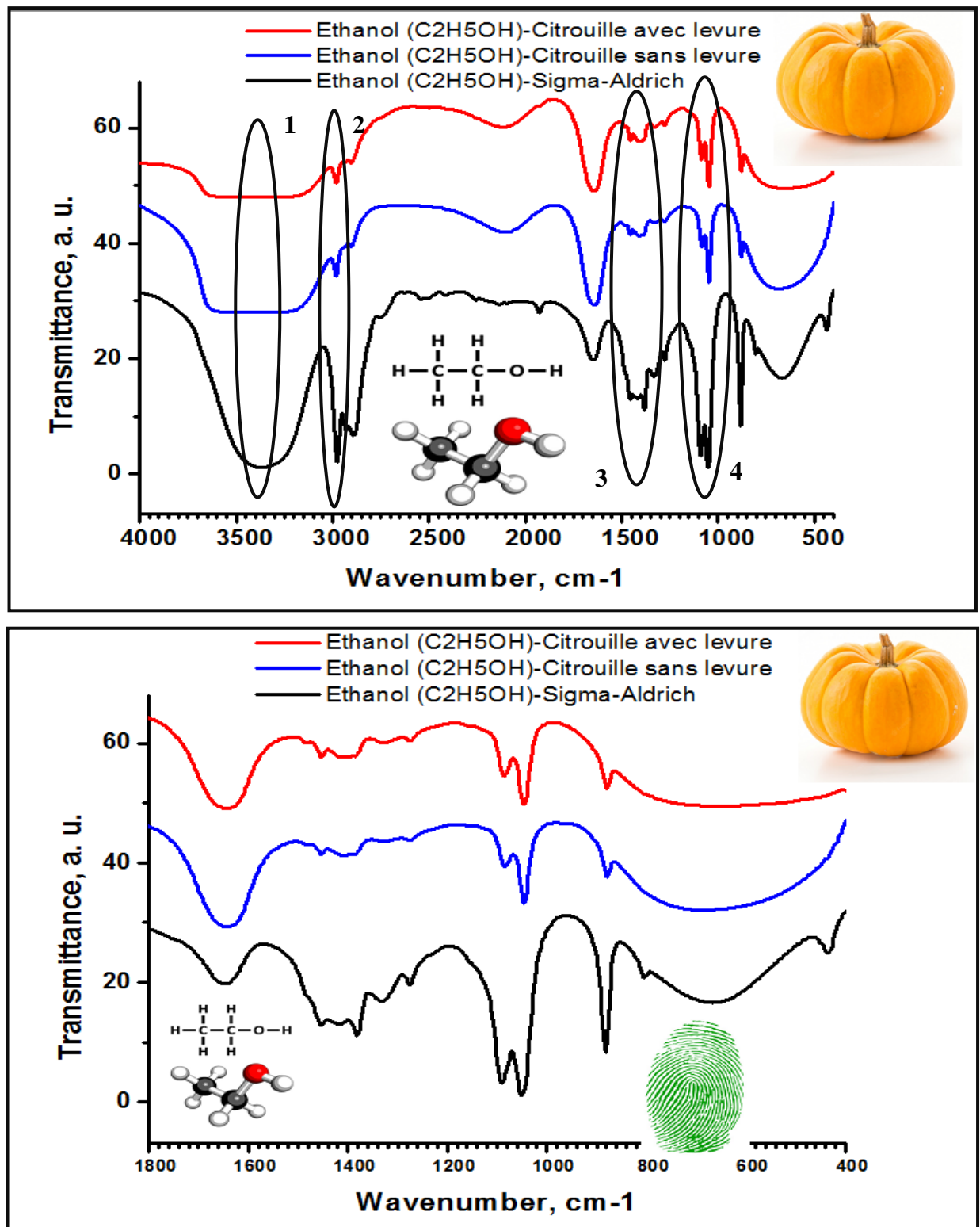


Figure V.8. Comparaison des spectres infrarouge de bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille (avec et sans levure) et l'éthanol commercial (référence).

Les groupes fonctionnels (groupes d'atomes qui ont des propriétés spécifiques) peuvent être identifiés en analysant le spectre infrarouge.

Après les résultats obtenus, on dit qu'il s'agit bien du même produit (éthanol). Puisque nous avons les mêmes extensions de base qui peuvent être utilisées pour identifier cette molécule en tant qu'éthanol, elles sont les suivantes :

1. La bande d'allongement caractéristique de la fonction OH située entre $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ présente dans les alcools les phénols et les acides.
2. La bande de la liaison -C-H à $2980-2890\text{ cm}^{-1}$.
3. La bande de déformation caractéristique des groupements CH_3 et CH_2 située entre $1480-1430\text{ cm}^{-1}$ présente dans les hydrocarbures (l'éthanol est aussi un hydrocarbure).
4. La bande de la liaison -C-O à $1290-1050\text{ cm}^{-1}$ présente dans les alcools et les esters.

Malgré la présence de ces bandes de base caractéristiques à l'éthanol ; il existe des différences entre les deux spectres dans la hauteur, la largeur et l'uniformité des pics à cause de la différence de pureté entre le spectre de référence (Éthanol commercial) et notre distillat (bioéthanol).

V.8. Conclusion

Le bioéthanol produit à partir des déchets de citrouille a un rendement très faible par rapport à ce qu'attendaient les études et recherches théoriques. Il a également atteint des propriétés physiques et chimiques quelque peu proches de l'éthanol de référence. De plus, le bioéthanol a l'avantage d'être un produit 100% biologique, et donc il préserve et ne nuit pas à l'environnement. Dans ce chapitre, nous concluons que la levure a un effet positif sur la production de bioéthanol en termes de rendement élevé et d'amélioration de la qualité et de la pureté de la production de bioéthanol.



Conclusion générale et perspectives



Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, on trouve que les déchets de citrouille sont une source attrayante et moins chère pour la production de bioéthanol, car ils contiennent un pourcentage élevé d'amidon et de sucres fermentescibles (glucose, galactose, mannose, arabinose), ainsi que la disponibilité de sa récolte dans tout le pays et sa facilité d'accès.

La production de bioéthanol à partir des déchets agricoles de citrouille passe par plusieurs étapes principales, qui sont le prétraitement, la fermentation et enfin la distillation. Après ces étapes, nous avons obtenu du bioéthanol de manière écologique, économique, simple et peu coûteuse, et de bonne qualité (volatil, inflammable, à flamme bleutée, transparente et odeur piquante), qui présente les caractéristiques suivantes : degré alcoolique : 58°, indice de réfraction : 1,36, pH : 5,6, densité : 0,921.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des deux échantillons de bioéthanol a montré une similarité des deux spectres, en plus de la présence de groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol.

- ✓ Groupements OH ($3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$) ;
- ✓ Groupements $-C-H$ à ($2980 - 2890 \text{ cm}^{-1}$) ;
- ✓ Groupements CH_3 et CH_2 ($1480 - 1430 \text{ cm}^{-1}$) ;
- ✓ Groupements $-C-O$ ($1290 - 1050 \text{ cm}^{-1}$).

L'analyse par spectroscopie ultraviolet UV a montré que la production de bioéthanol à l'aide de levure « *Saccharomyces Cerevisiae* » améliore sa qualité et garantit qu'il est exempt d'impuretés de manière significative.

Le bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille avec de la levure a montré des résultats satisfaisants en termes de qualité, de rendement et de pureté, meilleurs que le bioéthanol obtenu à partir des déchets de citrouille sans l'utilisation de levure.

Il serait intéressant d'étudier et de mettre en œuvre ce projet et de le relancer, mais à travers plusieurs améliorations et modifications pour augmenter le rendement et améliorer la qualité grâce à :

- Prétraitement avec un acide dilué ou des enzymes (alpha-amylase, amylase de glucose) qui dégradent la lignocellulose et l'amidon en sucres simples fermentescibles et réduisent les produits chimiques inhibiteurs de processus.

- L'utilisation de souches de levures génétiquement modifiées capables de convertir des polysaccharides en éthanol.
- L'utilisation d'un procédé de distillation de haute qualité est nécessaire pour la préparation de bioéthanol anhydre.

De nombreuses études n'ont pas ont été menées sur les déchets de citrouille par rapport à la biomasse comme les pommes de terre et le maïs. À l'avenir, des études devraient être menées sur l'amélioration de la méthode de prétraitement pour capturer tout le contenu et les matières lignocelluloses de valeur des déchets de citrouille.

Annexes



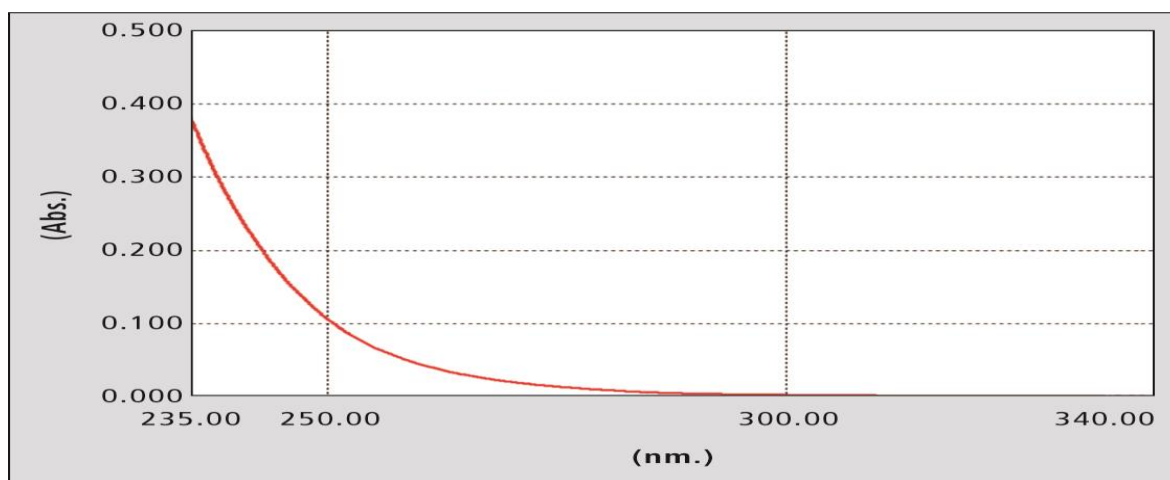
Annexe A : Correspondance entre la densité et le degré d'alcool [43].

Correspondance des degrés Baumé et Cartier
pour les liquides plus légers que l'eau et densité à + 15° des mélanges d'eau et d'alcool contenant pour 100 volumes n volumes d'alcool absolu (n = degrés Gay-Lussac).

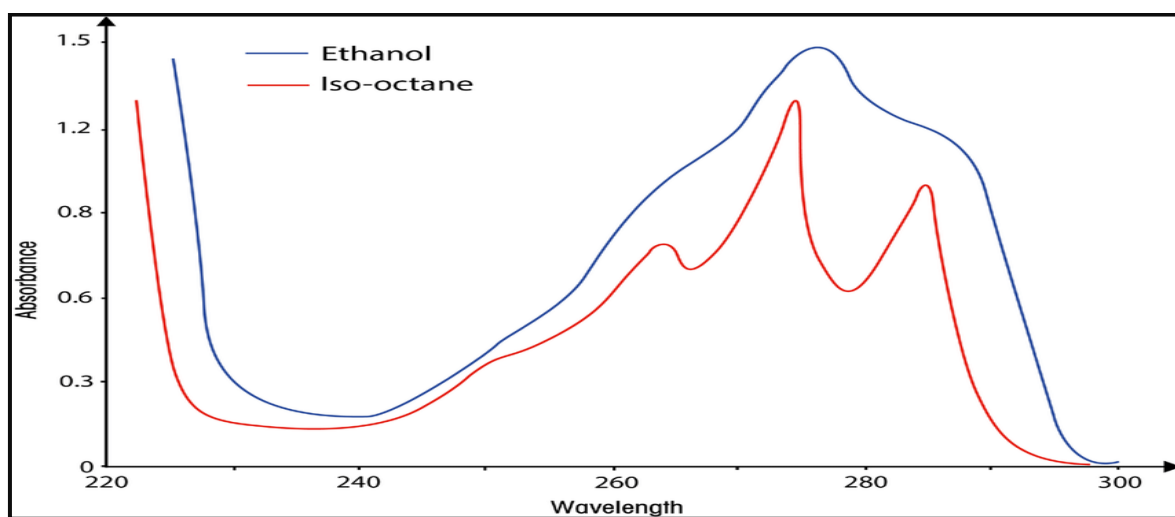
DEGRÉS				DEGRÉS				DEGRÉS			
Baumé	Cartier	Gay-Lussac	Densités	Baumé	Cartier	Gay-Lussac	Densités	Baumé	Cartier	Gay-Lussac	Densités
10	10	0	1.000			35	0.960	28	26	70	0.891
		1	0.999			36	0.959		27	71	0.888
		2	0.997		16	37	0.957		27	72	0.886
		3	0.996			38	0.956	29	28	73	0.884
		4	0.994	17		39	0.954		28	74	0.881
11	11	5	0.993			40	0.953	30		75	0.879
		6	0.992		17	41	0.951		29	76	0.876
		7	0.990			42	0.949	31	30	77	0.874
		8	0.989	18		43	0.948		30	78	0.871
		9	0.988			44	0.946	32	31	79	0.868
12		10	0.987			45	0.945		30	80	0.865
	12	11	0.986		18	46	0.943	33	31	81	0.863
		12	0.984			47	0.941		31	82	0.860
		13	0.983	19		48	0.940	34	32	83	0.857
		14	0.982			49	0.938		32	84	0.854
		15	0.981	20	19	50	0.936	35	33	85	0.851
		16	0.980			51	0.934		34	86	0.848
13		17	0.979			52	0.932	36	34	87	0.845
	13	18	0.978	21	20	53	0.930		35	88	0.842
		19	0.977			54	0.928	37	36	89	0.838
		20	0.976			55	0.926		36	90	0.835
		21	0.975	22	21	56	0.924	39	37	91	0.832
		22	0.974			57	0.922		37	92	0.829
		23	0.973			58	0.920	40	38	93	0.826
14		24	0.972	23	22	59	0.918		38	94	0.822
	14	25	0.971			60	0.915	41	39	95	0.818
		26	0.970			61	0.913	42	40	96	0.814
		27	0.969	24	23	62	0.911	43	40	97	0.810
		28	0.968			63	0.909	44	41	98	0.805
		29	0.967	25		64	0.906	45	42	99	0.800
15		30	0.966		24	65	0.904	46	43	100	0.800
		31	0.965			66	0.902	47	44		0.795
	15	32	0.964	26		67	0.899	48			0.791
		33	0.963		25	68	0.896				
16		34	0.962	27		69	0.893				

(Agenda du Chimiste.)

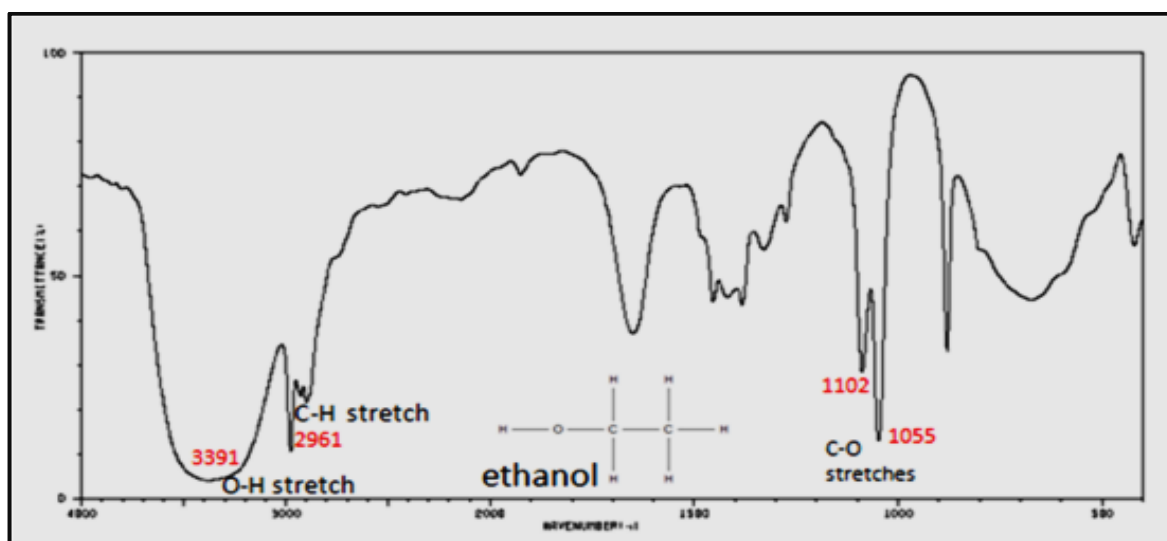
Annexe B : Impuretés dans l'éthanol [44].



Annexe C : Spectre du phénol dans l'éthanol et l'isooctane [45].



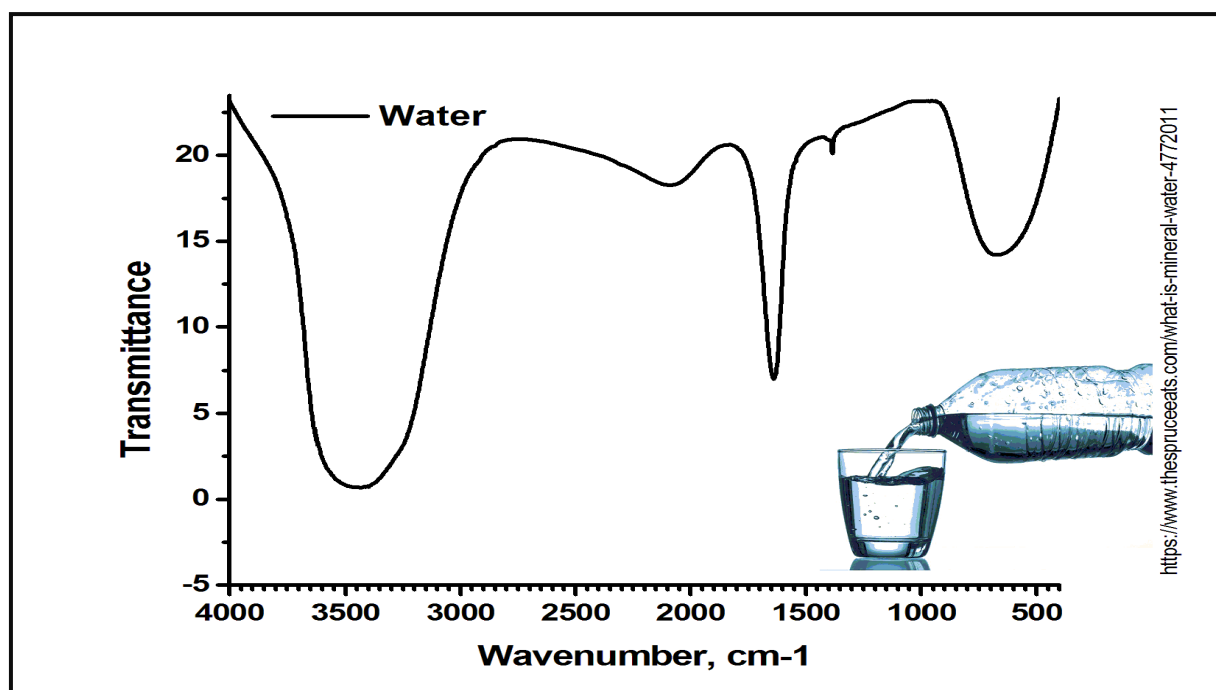
Annexe D : Spectre d'infra rouge de l'éthanol commercial [46].



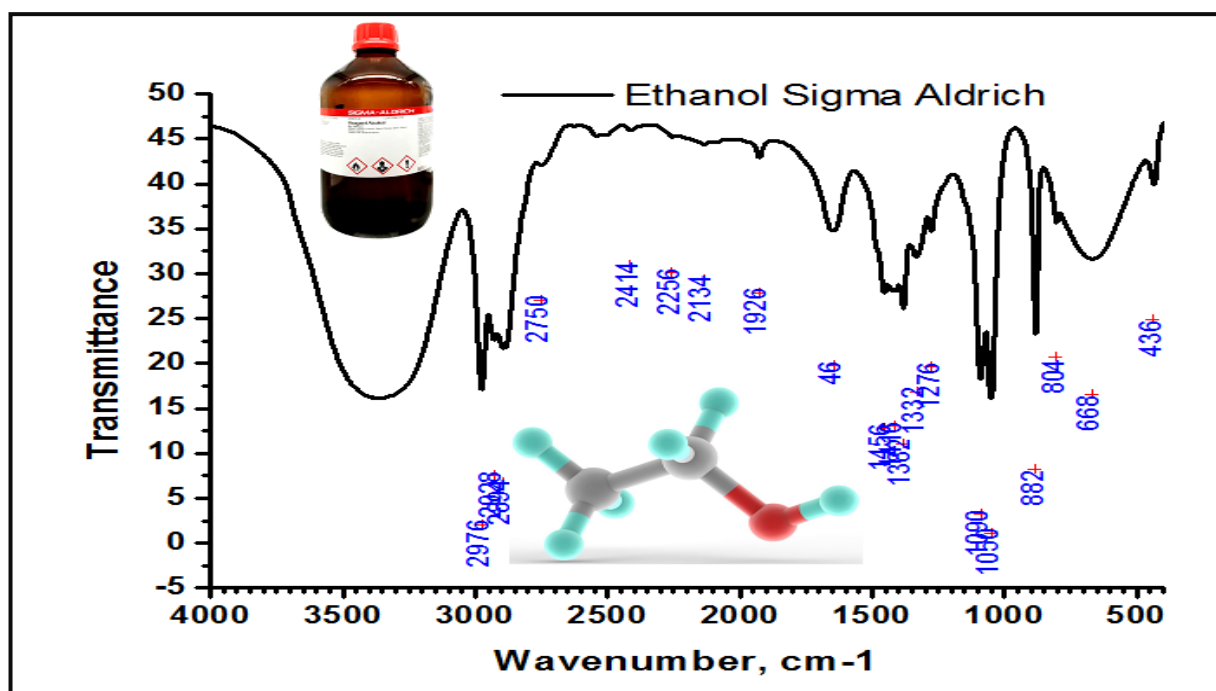
Annexe E : Tableau de groupements correspondant à la vibration de valence [3].

Vibrations des bandes (cm^{-1})	Groupement	Composé
3500 – 3300	O-H	Alcool
2975	C-H	Alcane
2917	N-H	Amine
2896	C-H	Aldéhyde
1648	C=C	Alcène
1631	N-H	Amine
1421	N-O	Composé Nitro
1382	C-OH	Alcool primaire
1085	C-O	Ester
1056	C-O	
1045	C-O	
779	C-H	Alcane
631	C-X	Chloroalcanes

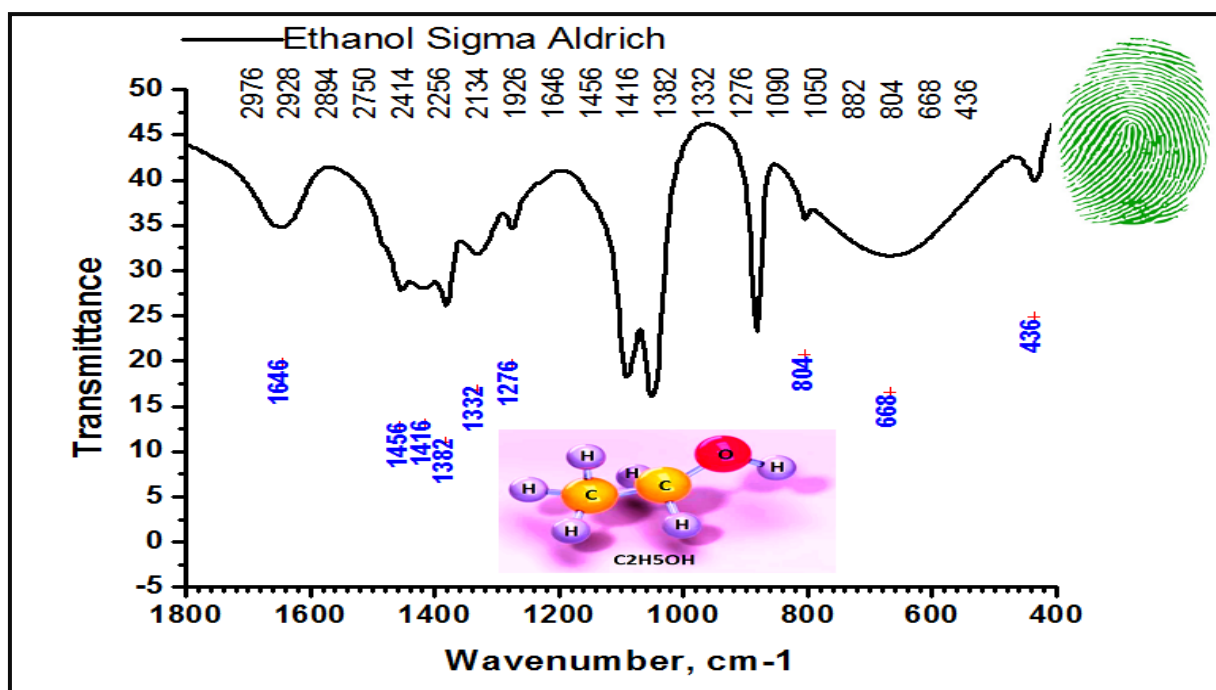
Annexe F : Spectre FTIR pour l'eau.



Annexe G : Spectre FTIR pour l'éthanol.



Annexe G : Spectre IRTF pour l'éthanol de finger print region.



Annexe I : Comment faire la différence entre l'eau et l'éthanol dans le spectre infrarouge.

- L'eau et l'éthanol ont une liaison OH et ont donc des pics d'étirement OH intenses, larges et tombant au même endroit vers 3300. En raison de cette caractéristique spectrale partagée, la présence d'un tronçon OH dans un spectre n'est pas diagnostique pour la présence d'un éthanol, seulement pour la présence d'un groupe OH.
- Note que l'eau a un pic de flexion en ciseaux vers 1630. Ce pic se produit parce que dans l'eau, l'oxygène a deux hydrogènes qui lui sont attachés.
- Par définition, les alcools n'ont qu'une seule liaison O-H, et donc leurs spectres ne présenteront pas ce pic. Et également que l'eau est inorganique et n'a pas de liaison C-O, elle n'aura donc pas le pic d'étirement C-O que présentent les spectres de l'éthanol.

La présence ou l'absence de ces pics permet de distinguer ces trois types d'échantillons les uns des autres. Par exemple, l'eau pure a un étirement OH et un pic en ciseaux, mais pas d'étirement C-O. L'éthanol pur a un étirement OH et pas de pic en ciseaux, mais a un pic d'étirement C-O. Enfin, un mélange d'éthanol et d'eau a un étirement OH, un pic en ciseaux à partir de l'eau présente et un étirement C-O en raison de l'éthanol.

Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] S. Abdelhak, « Production de bioéthanol par fermentation alcoolique », Mémoire de master en Génie des procédés, Université Yahia Fares de Médéa, 2015.
- [2] S. Naima, « Valorisation des épiluchures de pommes de terre dans la production de bioéthanol par fermentation alcoolique », Mémoire de master en Génie des procédés pharmaceutiques, Université Yahia Fares de Médéa, 2021.
- [3] B. Reikia, « Optimisation de la production de bioéthanol par utilise les plans d'expériences », Mémoire de Master en Génie des Procédés, Université Ahmed Draïa Adrar, 2022.
- [4] I. Karima, « Production de bioéthanol à partir de dattes de faible valeur commerciale (Deglat Talmmine) », Mémoire de Master en Génie des Procédés, Université Ahmed Draïa Adrar, 2022.
- [5] B. Leila, « La valorisation des déchets », Mémoire de master en Sciences de la nature et de la vie, Université des Frères Mentouri Constantine, 2021.
- [6] T F. Bertrand, J. Céline, T. Frédéric, T N. Léopold, N. Robert, « Production directe d'éthanol à partir de l'amidon par Co- culture de deux souches de levures *Schwanniomycesp* et *Saccharomyces cerevisiae* », *Application à la bioconversion de l'amidon de manioc et de maïs. Syllabus Review*, vol.1, 2009 : pp. 28- 35.
- [7] H. Terchag, « Cractérisation mécanique d'un matériau obtenu par le recyclage des déchets de polystyrène expansé », Mémoire de master en Génie mécanique, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [8] S. Boubekri, « Localisation des décharges et dépotoirs sauvages, leur identification et leurs impacts sur l'environnement et la santé puplique dans la commune de Bejaia », Mémoire de master en Biologie, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2014.
- [9] S. Belgaid, « Evaluation de la gestion des déchets au sein de l'entreprise d'électroménagers de Tizi Ouzou », Mémoire de master en gestion des déchets solide, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2019.
- [10] L. Bouzid, « Analyse filières de la gestion des déchets », Mémoire de master en Sciences économique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2018.
- [11] T. Lamraoui, « Evaluation du mode de traitement des déchets au niveau du centre d'enfouissement technique de Oued Falli », Mémoire de master en Sciences Biologique, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2015.

- [12] A.Saidi, « La biomasse lignocellulosique et la bioénergie », *Bioénergie & Environnement*, Vol. 21, pp 4-5, 2011.
- [13] F.Benabdallah, « Contribution à la production d'éthanol à partir des épiluchures de pomme de terre », Mémoire de Master, Université Tlemcen, 2016.
- [14] C. Dutriez, F.Watterlot, « Comparaison des procédés de production de bioéthanol à base d'amidon », Étude bibliographique, Ecole des mines Douai, 2014.
- [15] M. AL-FARSI , C. ALASALVAR, A. MORRIS, M. BARON, F.SHAHIDI, « Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, caroténoids, and phenolics of three native fresh and sundried date (Phoenix dactylifera L.), Varieties grown in Oman. », *J.Agric Food Chem*, pp.7592- 7599, 2005.
- [16] D. Lorne, « Le point sur les biocarburants progression des marchés nationaux et internationaux. » IFPEN, 2011.
- [17] **INRS**: institut national de la recherche et de la santé, 2007.
- [18] Fiche toxicologique n°48, Base de données fiche toxologiques, www.inrs.fr/fichetox Ethanol_Edition : Novembre 2019.
- [19] J. Riess, « fermentation alcoolique des substrats betteraviers et autre substrats pour la production d'éthanol », Thèse de doctorat, Université de Toulouse. France, 2012.
- [20] P, Hugues, « Stratégies technologique et réglementaire de déploiement des filières bioénergies françaises. » Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de paris, France, 2015.
- [21] «La biomasse - Énergies nouvelles et renouvelables ; Un élément clé au service d'une croissance durable », Union des Industries Chimiques (PARIS LA DEFENSE), mars 2013.
- [22] M. Balat, « Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials via the Biochemical Pathway », *Energy Conversion and Management*, Vol. 52, N°2, pp. 858 – 875, 2010.
- [23] N.Cherifi, F Benaissa, « Valorisation de sous-produits polysaccharidiques dans la production de bioéthanol par fermentation alcoolique. », Mémoire de master en Génie des procédés pharmaceutiques, Université Yahia Fares de Médéa, 2020.
- [24] Barchmann H., le potentiel de la biomasse dans les pays méditerranéens. www.europarl.europa.eu/.../pdf/energie_draft_report_biomasse_plus_amendments_fr 19/04/2023.

- [25] J.Wertz, « Prétraitement de la biomasse lignocellulosique. », *Revue rencontre de la biomasse*, n°9, pages 60-62, 2012.
- [26] Epreuves régionales de l'académie de Grenoble,
<http://www.olympiadeschimie.fr/Concours2009/Grenoble/GrenobleTP2009.pdf>
consulté le 27/04/2017.
- [27] N. Sarkar, S.K. Ghosh, S. Bannerjee and K. Aikat, « Bioéthanol Production from Agricultural Waste », *Renewable Energy*, Vol. 37, N°1, pp. 19 – 27, 2012.
- [28] M.N. Yesmina , M.A.K. Azada , M. Kamruzzamanb, M.N. Uddinb, « Bioethanol Production from Corn, Pumpkin and Carrot of Bangladesh as Renewable Source using Yeast *Saccharomyces cerevisiae*. », *Acta Chemica Malaysia (ACMY)*, Vol.4, N°2, pp. 45-54, 2020.
- [29] M.Sayah, I. Seksaf, « Effet antioxydant de quelques extraits de Cucurbita pepo L. (citrouille) », Mémoire de master en Biochimie Appliquée, Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [30] Shahira M. Ezzat, Riham Adel, Essam Abdel-Sattar, « *Mediterranean Fruits Bio-wastes, Chapter 29 : Pumpkin Bio-Wastes as Source of Functional Ingredients.* », Egypte, Février 2022, (pp.667-696).
- [31] Islam Malaysia, Nilai, Negeri Sembilan, « Value-Added Products from Pumpkin Wastes. », *Malaysian Journal of Science, Health and Technology*, Vol.8, N°1, pp 77 - 84, 2022.
- [32] N. Akrimi, Y.Laroui, « Évaluation des Techniques de Préparation des Sous-Produits des Palmiers Dattiers et Détermination de leur Rendement de Production de bioéthanol. » Mémoire de master en Sciences Agronomique, Université Ahmed Draïa Adrar, 2020.
- [33] H. Akin, « Evolution du pH pendant la fermentation alcoolique de moûts de raisins: modélisation et interprétation métabolique. », Université de Toulouse France, 2008.
- [34] A.Zarouali, H.Hamami, « Valorisation de la mélasse de canne à sucre (raffinerie groupe Berrahel) pour la production du bioéthanol », Mémoire de master en biologie, Université Abdelhamid Ibn-Badis Mostaganem, 2019.
- [35] M.Khandaker, A.Aliyu, M.Dogara, N. Badaluddin , Kh. Suryati Mohd, « Bio-Ethanol Production from Fruit and Vegetable Waste by Using *Saccharomyces cerevisiae*.», 20 Novembre 2020, <https://www.researchgate.net/publication/345920767>
- [36] M.Mertens, « *Les Alchimistes Grecs* », France, 2002.

- [37] Colin Archibald Russell, « *Chemistry, society and environment: a new history of the British chemical industry* », Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [38] A.DJAFER, D.ABBASSI, « Etude et modélisation d'un capteur de pH à base de transistor à effet de champ », Mémoire de master en Instrumentation, Université 8Mai 1945 – Guelma, 2020.
- [39] Yann, Etude des indices de réfraction et de la dispersion de la lumière, <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/optique/indices-de-refraction.html> , Consulté le 8 décembre 2017.
- [40] O.Semmame, Cours de 3^{ème} année licence en génétique moléculaire, « La spectrophotométrie », Technique d'analyse de laboratoire.
- [41] M. GUEYE, « Caractérisation par infrarouge a transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosilicés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) », Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Lorraine, 2016.
- [42] INFRA-RED SPECTROSCOPY, <http://adpcollege.ac.in/online/attendance/classnotes/files/1586929689.pdf> , Consulté le: 25/04/2023.
- [43] Identification spectrométrique de composés organiques – Robert M Silverstein.
- [44] Johannes Hesper, « Impurities in ethanol Pass/fail judgment using Labsolutions UV. », *Magazine Wiley Analytical Science*, 28 September 2020.
- [45] Spectrophotométrie UV/VIS - Principes fondamentaux et applications, Figure scientifique sur ResearchGate, https://www.researchgate.net/figure/Spectrum-of-phenol-in-iso-octane-and-ethanol-Polar-solvents-such-as-ethanol-show-much_fig23_321017142a, consulté le 4 juin 2023.
- [46] MCC Organic Chemistry, «Infrared Spectra of Some Common Functional Groups», <https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-organicchemistry/chapter/infrared-spectra-of-some-common-functional-groups/> ,Consulté le 4 juin 2023.

ملخص:

اصبح تحويل المخلفات الزراعية إلى منتجات قيمة دراسة مهمة في مجال الصناعة. حيث اصبح انتاج الايثانول الحيوي من المخلفات الزراعية جذابًا بشكل متزايد. فهو يلعب دورا هاما للغاية كمصدر للطاقة التكميلية و المستدامة و النظيفة حيث يحد من انبعاثات الغازات الملوثة.

تعتبر نفايات اليقطين مصدرًا هامًا للنشا و غني بشكل خاص بمحتوى من الغلوكوز. و بالتالي فان الركائز الغنية بالسكريات القابلة للتخمير يمكن بها تحقيق التحويل و انتاج الايثانول الحيوي من خلال الخطوات الرئيسية التالية المعالجة الفيزيائية و الكيميائية التخمير و اخيرا التقطير.

الهدف من هذا العمل هو تثمين مخلفات اليقطين لإنتاج الايثانول الحيوي عن طريق التخمير في اوساط لاهوائية مما يتيح لنا امكانية تقليل المخلفات النباتية و تقليل التلوث و حماية البيئة. و كذلك يتيح لنا معرفة نسبة المرودود التي تقدمها لنا نفايات اليقطين و الفرق الذي تشكله سلالة الخميرة في زيادة نسبة المرودود في نفس مركبات الوسيط و العوامل الفيزيائية.

الكلمات المفتاحية: تثمين النفايات الزراعية, الايثانول الحيوي, اليقطين, التخمير الكحولي.

Résumé :

La transformation des déchets agricoles en produits de valeur est devenue une étude importante dans le domaine de l'industrie. Produire du bioéthanol à partir de déchets agricoles devient de plus en plus attractif. Il joue un rôle très important en tant que source d'énergie complémentaire, durable et propre, car il réduit les émissions de gaz polluants.

Les déchets de citrouille sont une source importante d'amidon et sont particulièrement riches en glucose. Ainsi, les substrats riches en sucres fermentescibles peuvent réaliser la conversion et la production de bioéthanol par les principales étapes suivantes : traitement physique et chimique, fermentation, et enfin distillation.

L'objectif de ce travail est de valoriser les déchets de citrouille pour produire du bioéthanol par fermentation en milieu anaérobie, ce qui permet de réduire les déchets végétaux, de réduire la pollution et de protéger l'environnement. Il nous permet également de connaître le pourcentage de rendement fourni par les déchets de citrouille et la différence formée par la souche de levure en augmentant le pourcentage de rendement dans le même milieu, composés et facteurs physiques.

Mots clés : Valorisation des déchets agricoles, Bioéthanol, Citrouille, Fermentation alcoolique.

Abstract:

The conversion of agricultural waste into valuable products has become an important study in the field of industry. Producing bioethanol from agricultural waste is becoming increasingly attractive. It plays a very important role as a source of complementary, sustainable and clean energy, as it reduces emissions of polluting gases.

Pumpkin waste is an important source of starch and is particularly rich in glucose content. Thus, substrates rich in fermentable sugars can achieve conversion and bioethanol production through the following main steps: physical and chemical treatment, fermentation, and finally distillation.

The aim of this work is to value pumpkin waste to produce bioethanol by fermentation in anaerobic media, which allows us to reduce plant waste, reduce pollution and protect the environment. It also allows us to know the percentage of yield provided by pumpkin waste and the difference formed by the yeast strain in increasing the percentage of yield in the same medium compounds and physical factors.

Keywords : Valorization of agricultural waste, Bioethanol, Pumpkin, Alcoholic fermentation.