

Table des matières

Résumé.....	8
Introduction.....	10
I. Partie théorique.....	12
I.1 Carburant essence, moteur à allumage commandé et indice d'octane	12
I.1.1 Additifs carburants essences	13
I.2 Indice d'octane et phénomène de cliquetis	14
I.3 Bioéthanol	16
I.4 Synthèse du bioéthanol	17
I.4.1 Synthèse de bioéthanol de première génération	18
I.4.2 Synthèse de l'éthanol de deuxième génération (éthanol cellulosique)	18
I.5 Biomasse lignocellulosique.....	19
I.5.1 Cellulose.....	21
I.5.2 L'hémicellulose	21
I.5.3 Lignine	21
I.5.4 Paille de blé	22
I.5.5 Voies de production du bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique	
23	
I.6 Fermentation alcoolique.....	27
I.6.1 Levure <i>Saccharomyce Cerevisiae</i>	27

I.6.2	Paramètres de la fermentation alcoolique	28
I.7	distillation.....	28
I.8	Utilisation de l'éthanol.....	28
I.8.1	Utilisation en tant que carburant.....	28
I.8.2	L'éthanol utilisé comme additif.....	29
I.8.3	Utilisation dans la synthèse d'éthyle tertio butyle éther	29
II.	PARTIE EXPERIMENTALE- MATERIELS ET METHODES	32
II.1	Procédure de séparation de la cellulose à partir de la paille	33
II.1.1	Séparation de l'hémicellulose en milieu acide dilué	33
II.1.2	Séparation de la lignine de la cellulose en milieu basique	33
II.1.3	Purification de la cellulose séparée	33
II.2	Hydrolyse chimique de la cellulose- étude paramétrique	34
II.3	Fermentation des solutions hydrolysées	36
II.4	Distillation de l'alcool.....	37
II.5	Méthodes d'analyses	38
II.5.1	Spectroscopie Infra-Rouge.....	38
II.5.2	Densimètre Anton Paar DMA 35	38
II.5.3	Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	39
II.5.4	Spectroscopie UV-Visible	40
II.1	Application du bio-éthanol de synthèse comme additif à l'essence sans plomb	

III.	RESULTATS ET DISCUSSIONS	44
III.1	. Séparation de la cellulose de la paille brute.....	44
III.2	Etude de l'hydrolyse de la cellulose.....	47
III.3	.Distillation et analyse du bioéthanol de synthèse	48
III.3.1	Analyse UV-Visible	51
III.4	Evaluation du pouvoir antidétonant du mélange essence et bio-éthanol.....	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 indices d'octane pour certains hydrocarbures [1]	15
Tableau I.2 Quelques propriétés physico-chimiques du carburant essence et de l'éthanol [12]	16
Tableau I.3. composition des différentes sources lignocellulosiques [18].....	20
Tableau III.1. Les résultats de l'hydrolyse chimique de la cellulose par les 3 protocoles suivis.....	47
Tableau III.2. Densité et pureté de l'éthanol de synthèse et commercial.	48
Tableau III.3. Résultats d'analyses du bioéthanol par chromatographie.....	51

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 schéma explicatif de la production du bioéthanol de 2ème génération.	19
Figure I.2 composition des parois végétales de certaines plantes.....	20
Figure I.3. Monomère constituant la cellulose.	21
Figure I.4. Monomère constitutif de la lignine.	22
Figure I.5. étapes de synthèse du bioéthanol à partir de matériaux lignocellulosiques [7].	23
Figure I.6. Schéma simplifié de la production de l'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique [21]	26
Figure II.1. Paille et paille broyée.....	32
Figure II.2. Cellulose avant(gauche) et après (droite) traitement à l'eau de javel.	34
Figure II.3. Mout final obtenu après hydrolyse et neutralisation.	36
Figure II.4. Mout riche en sucre pendant la fermentation.	37
Figure II.5. Densimètre Anton Paar DMA 35	38
Figure II.6. Moteur CFR.....	42
Figure III.1. Spectre de la poudre de paille brute	45
Figure III.2. Spectre de la poudre de cellulose séparée.....	45
Figure III.3. Pureté et de densité du bioéthanol de synthèse	49
Figure III.4. Aspect du bioéthanol purifié.....	49
Figure III.5. Chromatogramme de l'échantillon de l'éthanol de référence.	50
Figure III.6. chromatogramme de l'échantillon de bioéthanol.....	50

Figure III.7. spectre UV-Visible de l'éthanol commercial.....	52
Figure III.8. Spectre UV- Visible du bioéthanol de synthèse.....	52
Figure III.9. Droite d'étalonnage A_t en $f(V)$	53
Figure A- III.10:moteur thermique à allumage commandé.....	63

Liste des abréviations

°B : degré Brix

BLC : biomasse lignocellulosique

ETBE: Ethyle Tertio Butyle Ether

E85 : Mélange d'essence et d'éthanol pur dans des proportions comprises entre 0 % et 85 % en volume d'éthanol

NO : indice d'octane

(CFR) : Coopérative Fuel Research

m/ m : rapport massique

V/V : rapport volumique

C_m : concentration massique

R_m : rendement massique

R_v : rendement volumique

$\rho_{\text{éthanol}}$: masse volumique de l'éthanol pur

$\rho_{\text{bioéthanol}}$: masse volumique du bioéthanol

Résumé

Le présent travail consiste en une série d'essais concernant la synthèse du bioéthanol à partir de la paille.

Plusieurs opérations de traitement de la paille ont été réalisées dont le but est de séparer la cellulose des autres constituants, notamment : l'hémicellulose, la lignine et autres composés, ceci est fait respectivement en milieu acide puis basique. La cellulose séparée est ensuite hydrolysée par voie chimique, en suivant différents protocoles.

Les solutions hydrolysées, riche en sucres, ont subi une fermentation pour former du bioéthanol, ce dernier est récupéré et purifié par distillation ; puis caractérisé par différentes techniques d'analyses.

Abstract

The present work consists of a series of tests concerning the synthesis of bioethanol from straw.

Several straw treatment operations have been carried out, the purpose of which is to separate the cellulose from the other constituents, in particular: hemicellulose, lignin and other compounds, this is done respectively in an acidic and then in a basic medium. The separated cellulose is then hydrolyzed chemically, following different protocols.

The hydrolyzed solutions, rich in sugars, have undergone fermentation to form bioethanol, the latter is recovered and purified by distillation; then characterized by different analysis techniques.

المخلص

يتكون العمل الحالي من سلسلة من الاختبارات المتعلقة بتركيب الإيثانول الحيوي من القش.

تم إجراء العديد من عمليات معالجة القش، والغرض منها هو فصل السليلوز عن المكونات الأخرى، على وجه الخصوص: الهيميسليلوز واللجنين ومركبات أخرى، ويتم ذلك على التوالي في وسط حمضي ثم في وسط أساسي. ثم يتم تحلل السليلوز المنفصل كيميائياً، باتباع بروتوكولات مختلفة.

خضعت المحاليل المتحللة، الغنية بالسكريات، للتخمير لتكوين إيثانول حيوي، ويتم استرجاع الأخير وتنقيته

بالتقطير؛ ثم تتميز بتقنيات تحليل مختلفة.

Introduction

Introduction

Le pétrole, le gaz naturel et leurs dérivés représentent la source principale de la production mondiale d'énergie. Ce sont ces combustibles qui permettent l'existence des moyens de transport rapides et efficaces dont nous disposons aujourd'hui, ainsi que celle d'une bonne partie des activités industrielles. Ces énergies ne vont pas durer plus de quelques décennies ; en tant que combustibles fossiles, leurs réserves sont limitées et la sécurité de l'approvisionnement est problématique pour de nombreux pays qui les importent. Il est donc nécessaire de trouver des substituts à ces combustibles.

La combustion de ces derniers génère des gaz à effet de serre responsables de réchauffement climatique, les pluies acides et des particules fines nocives pour le système respiratoire, d'où les recherches se sont accentuées sur la chimie verte afin de trouver des alternatives biosourcés efficaces pour le remplacement de ces combustibles fossiles.

Dans cette étude la paille constitue la matière première naturelle, utilisée comme source de polysaccharides nécessaires à la synthèse du bioéthanol. En effet, la paille est une matière lignocellulosique riche en cellulose dont l'hydrolyse permet d'obtenir des sucres permettant la production du bioéthanol. Le choix de cette biomasse est jugé judicieux vu son abondance par rapport aux autres déchets forestiers.

Le présent travail englobe une série d'essais visant la production d'un bioéthanol de seconde génération pour des fins d'utilisation comme additif pour l'amélioration de l'indice d'octanes des essences non additivées.

Nous entamerons l'étude par une partie bibliographique qui abordera des généralités sur : le carburant essence, la biomasse lignocellulosique, la synthèse de bioéthanol, l'hydrolyse thermique et la fermentation.

Le second chapitre détaillera la méthodologie suivie et les différents protocoles élaborés pour la synthèse du bioéthanol.

Le dernier chapitre contiendra l'ensemble des résultats et les interprétations appropriées.

Chapitre I

Partie théorique

I. Partie théorique

L'énergie est disponible dans la nature sous différentes formes convertibles. On l'utilise sous forme mécanique (liée au mouvement : énergie cinétique, énergie potentielle), thermique (chaleur), électrique, chimique (stockée sous la forme de liaisons chimiques, exploitée par les êtres vivants lors de la respiration et des fermentations, ou par combustion dans les moteurs thermiques), nucléaire (libérée par fission ou fusion de noyaux d'atomes) ou lumineuse (rayonnement).

On peut extraire l'énergie par combustion, du bois, du charbon, du pétrole ou du gaz. Ainsi, un moteur à explosion transforme par combustion l'énergie chimique de l'essence, tirée du pétrole, en chaleur, puis cette chaleur en mouvement [3].

On distingue deux types de sources d'énergie :

le premier rassemble des matières premières, d'une part les combustibles fossiles, provenant de la sédimentation et de la fossilisation de plantes, d'animaux et de micro-organismes (charbon, pétrole, gaz) et, d'autre part, l'uranium et toute autre matière première à la base de la production d'énergie nucléaire.

le second est celui des énergies dites « renouvelables », principalement des phénomènes naturels (rayonnement solaire, vent, géothermie, énergies hydraulique et marémotrice), mais aussi des matières premières comme le bois et, plus généralement, la biomasse (matière vivante, principalement végétale)[3].

I.1 Carburant essence, moteur à allumage commandé et indice d'octane

Les essences constituent la plus grande part des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé (voir en annexe I). Deux caractéristiques expliquent cela : tout d'abord leur pouvoir calorifique important par rapport aux carburants oxygénés comme les éthers ou les alcools, ainsi que leur état liquide dans les conditions d'utilisation qui facilite le stockage et la distribution par rapport aux carburants gazeux comme le G.P.L (gaz de pétrole liquéfié), le gaz naturel ou l'hydrogène. Obtenues par mélange de coupes pétrolières légères et de produits issus

de procédés de conversion dans les raffineries, les essences sont des mélanges complexes de plusieurs centaines de molécules organiques différentes. Ces espèces comportent pour la plupart entre 4 et 12 atomes de carbone. Les principales familles chimiques représentées sont les n-paraffines et les iso paraffines, les cyclanes, les aromatiques, les alcènes et quelques composés oxygénés comme les éthers (méthyl-tertbutyléther (MTBE) ou éthyl-tertbutyléther (ETBE)) [1].

I.1.1 Additifs carburants essences

Un additif pour carburant est un produit destiné à améliorer le carburant auquel il est ajouté avant que celui-ci soit commercialisé. Il peut s'agir d'un produit destiné à augmenter l'indice d'octane d'une essence, à réduire la corrosion du moteur, à lubrifier certaines pièces pour améliorer l'efficacité énergétique ou encore à rendre le moteur moins polluant.

Les principaux additifs sont des composés organiques ou organométalliques qui sont des « agents séquestrant » ou désactivateurs de métaux (*métal deactivators*, ou *metal deactivating agents*) (MDA), des inhibiteurs de corrosion, des additifs oxygénés ou au contraire des antioxydants. Un additif peut être multifonction, certains d'entre eux sont à la fois utilisés dans les carburants et dans certains lubrifiants ou fluides hydrauliques [1].

Certains additifs sont dangereux ou destructeurs pour le moteur s'ils ne sont pas eux-mêmes contrôlés par un autre additif [1].

Certains additifs sont très toxiques et/ou écotoxiques, même à faibles doses, et sont interdits ou réglementés dans certains pays ou pour certains usages. Il peut exister une incompatibilité entre additifs ; parmi ces additifs, le Méthyl-ther-butyle éther (MTBE). Ce dernier est désormais interdit dans de nombreux états des États-Unis sur les routes, en grande partie à cause de ses impacts en termes de pollution de l'eau de surface, de puits ou de nappes à proximité des routes, zones de fuites accidentelles et surtout des stations essences ou des sites de stockage de carburant[1].

I.2 Indice d'octane et phénomène de cliquetis

Lors du fonctionnement normal d'un moteur à allumage commandé, le front de flamme initié par l'étincelle se propage progressivement à l'ensemble de la chambre de combustion et la totalité de la charge est brûlée.

Dans l'aérosol air-carburant, ce front de flamme se déplace à une vitesse relativement réduite (quelques mètres par seconde) et se situe à l'interface entre les gaz brûlés, à l'arrière, et les gaz frais, à l'avant. Ces derniers se retrouvent alors fortement comprimés par l'expansion des gaz brûlés. Cette compression provoque une élévation de la température des gaz frais qui, dans certains cas, peuvent s'auto-enflammer. Des points chauds se créent ainsi à l'avant du front de flamme et de nouveaux fronts de flamme apparaissent qui conduisent à des pressions locales élevées avec formation d'ondes de pression qui sont à l'origine de vibrations dont la manifestation audible est le cliquetis. Ce mauvais fonctionnement des moteurs a été mis en évidence dès leur origine. Il entraîne une perte de puissance, des vibrations et un échauffement exagéré du moteur qui peuvent provoquer, dans des conditions sévères de fonctionnement, une détérioration des soupapes, du piston et de la chambre de combustion [1].

Afin de prévenir les dommages causés aux moteurs par le phénomène de cliquetis on a tenté très tôt d'établir des échelles de résistance des essences à l'auto-inflammation. Vers 1930, aux Etats-Unis, le Cooperative Fuel Research (CFR) Committee standardisa les essais de résistance au cliquetis à l'aide d'un moteur expérimental à taux de compression variable encore utilisé de nos jours pour ces tests sous le nom de « moteur CFR ». Il fut alors décidé d'utiliser une échelle relative de valeur qui exprime la résistance au cliquetis par rapport à deux hydrocarbures de référence. Ces références, qui sont toujours en vigueur, sont :

Le n-heptane est d'indice d'octane 0

Le 2,2,4-triméthylpentane, également appelé isooctane, d'indice d'octane 100.

Les carburants de référence d'indice intermédiaire sont obtenus par mélange de ces deux composés. La référence d'indice d'octane 70 est ainsi un mélange en volume de 70 % d'isooctane et de 30 % de n-heptane. Une première caractérisation en moteur CFR s'est appuyée sur un protocole expérimental dit « recherche » qui permet d'assigner au carburant un indice d'octane

recherche (RON, Research Octane Numbers). Cependant, il est apparu que ce test ne permettait pas toujours une bonne prédiction du comportement des essences dans les moteurs des véhicules. C'est pourquoi un second test a été proposé, dit « moteur », dans des conditions d'utilisation plus strictes, et qui détermine l'indice d'octane moteur (MON, Motor Octane Numbers) [1].

Le mode opératoire consiste à faire varier le taux de compression du moteur jusqu'à obtenir une intensité de cliquetis standard avec l'échantillon examiné, puis à comparer cette intensité avec celle obtenue avec les carburants de référence dont les indices d'octane encadrent la valeur recherchée.

Tableau I.1 indices d'octane pour certains hydrocarbures [1]

Famille d'hydrocarbure	hydrocarbures	Nombres d'atomes de carbone	Indices de RON(research octane number)	Indices MON(motor octane number)
Paraffines	n-hexane	6	24.8	26
	3-éthylpentane	7	65	69.3
Naphtènes	1-methylcyclontan	6	91.3	80
	Cyclohexane	6	83	77.2
Oléfines	1-heptène	7	54.5	50.7
Aromatiques	Benzène	6	-	114.8
Dioléfines et cyclènes	Cyclohexène	6	83.9	63
	Cyclohexa-1,3-diène	6	74.8	53

L'indice d'octane recherche des essences commerciales est situé entre 95 et 98, tandis que le MON est inférieur d'environ dix points. Le RON a beaucoup augmenté jusqu'aux années 1960 grâce à l'adjonction de plomb tétraéthyle et au développement de procédés de transformation dans les raffineries tel que le reformage catalytique ou les isomérisations qui ont permis de produire des composés à haut indice d'octane. L'abandon des additifs plombés et la limitation des teneurs en aromatiques ont fait stagner la valeur du RON depuis une vingtaine d'années. En outre, l'échelle a dû être extrapolée pour prendre en compte les espèces plus résistantes à l'auto-inflammation que l'iso-octane ; dans ce cas, on utilise comme référence l'iso-octane additionné de faibles quantités de plomb tétraéthyle [1].

I.3 Bioéthanol

Pour les moteurs à allumage commandé, l'éthanol présente une densité proche des essences et une miscibilité élevée. Comme c'est un carburant oxygéné, il favorise une combustion complète et permet la diminution des émissions d'imbrûlés, de produits d'oxydation partielle et de particules mais possède un pouvoir calorifique volumique inférieur (PCIV) 34 % plus faible que celui de l'essence. De plus, sa chaleur latente de vaporisation trois fois supérieure à celle de l'essence améliore le remplissage de la chambre de combustion mais peut conduire à la formation de dépôt à froid. Il possède un haut indice d'octane, c'est-à-dire une grande résistance à l'auto-inflammation, propriété qui est recherchée pour les moteurs à allumage commandé [6].

Tableau I.2 Quelques propriétés physico-chimiques du carburant essence et de l'éthanol [12]

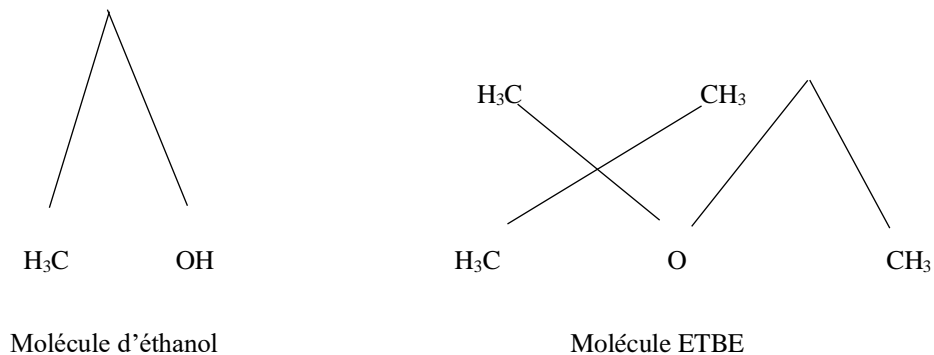
Paramètre	Unité	Essence	Ethanol
Puissance calorifique inférieure	KJ/kg	43.500	28.225
	KJ/Litre	32.180	22.350
Densité	Kg/L	0,72 – 0,78	0,792
Indice d'Octane RON	-	90-100	102-130
Indice d'octane MON	-	80-92	89-96
Chaleur latente de vaporisation	KJ/Kg	330-400	842-930

Rapport air/ combustible stœchiométrique		14.5	9.0
Pression de vapeur	KPa	40-65	15-17
Température d'allumage	°C	220	420
Solubilité dans l'eau	% en volume	~ 0	100

Cependant, l'éthanol est susceptible de s'oxyder en acide acétique, qui favorise la L'éthanol fait aussi gonfler les composants en caoutchouc et réduit donc leurs performances.

Les distributeurs de carburants privilégient parfois l'incorporation d'ETBE (éthyl-tertiobutyl ether), molécule issue de la réaction de l'éthanol avec l'isobutène ; car ses propriétés sont beaucoup plus proches des essences. Total affirme par exemple ne mettre que de l'ETBE dans son essence SP-98 afin d'éviter toute incompatibilité [6].

Les structures de l'éthanol et de l'ETBE sont représentées dans les schémas suivants :

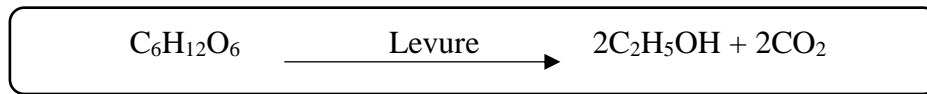


I.4 Synthèse du bioéthanol

Le bioéthanol est produit par fermentation anaérobie des sucres simples fermentescibles [6].

Sa synthèse s'effectue grâce à des réactions enzymatiques des sucres de types hexoses (en C₆), principalement le glucose mais aussi le saccharose, le fructose, le lactose...etc. En

présence de levures telle que : *Saccharomyces Cerevisiae* [13], et ce comme indiqué dans la réaction suivante :



I.4.1 Synthèse de bioéthanol de première génération

Les sucres utilisés dans la filière de 1^{ère} génération sont présents à l'état plus ou moins polymérisé (dimère ou polymère simple) dans le monde végétal. Les plantes dites sucrières ou saccharifères (betteraves à sucre, cannes à sucre, sorgho sucrier) produisent directement du saccharose et dans ce cas, le sucre fermentescible est extrait par diffusion. Les plantes amylacées telles les céréales produisent de l'amidon, ce dernier ne peut être fermenter directement, il doit subir une hydrolyse chimique ou enzymatique. Les sucres obtenus sont, après traitement, un mélange de glucose et de maltose [13].

Cependant, la production du bioéthanol à partir des végétaux entre en compétition avec l'alimentation humaine, ce qui a limité l'exploitation de cette catégorie de biocarburants [14].

I.4.2 Synthèse de l'éthanol de deuxième génération (éthanol cellulosique)

Le bioéthanol de deuxième génération est produit à partir de ressources renouvelables non alimentaires notamment de la biomasse lignocellulosique. Le terme "lignocellulosique" couvre une gamme de molécules végétales/biomasse (contenant de la cellulose et de la lignine en proportions variables, des longueurs de chaînes et des degrés de polymérisations différents). Les matériaux lignocellulosiques ont le potentiel d'être utilisés comme matière première pour la production d'éthanol cellulosique (par conversion biochimique). Les biopolymères lignocellulosiques sont extraits du bois et des plantes, composés généralement de la cellulose, d'hémicelluloses et de la lignine. Ils ont été reconnus comme les ressources alternatives les plus abondantes et qui présentent le meilleur potentiel pour la production de bioéthanol et d'autres produits à valeur ajoutée [15]. Ces matériaux n'ont pas d'effet négatif sur la chaîne d'approvisionnement alimentaire humaine ou animale en utilisant les aliments au profit de la production de bioéthanol.

Cependant les biomasses lignocellulosiques ne se décomposent pas facilement en molécules de sucres simples car elles résistent aux attaques enzymatiques en raison de leur structure imperméable. Trois étapes sont nécessaires au traitement de la biomasse lignocellulosique (BLC) en éthanol, à savoir le prétraitement, l'hydrolyse et la fermentation. Divers paramètres, tels que le degré de rupture de la structure complexe de la lignocellulose, la charge enzymatique, ou l'interférence des inhibiteurs pendant l'hydrolyse et la fermentation, qui doivent nécessairement être pris en compte lors du procédé de bioconversion. Le prétraitement est considéré comme l'une des étapes de traitement les plus coûteuses dans la conversion de la cellulose en sucres fermentescibles [15].

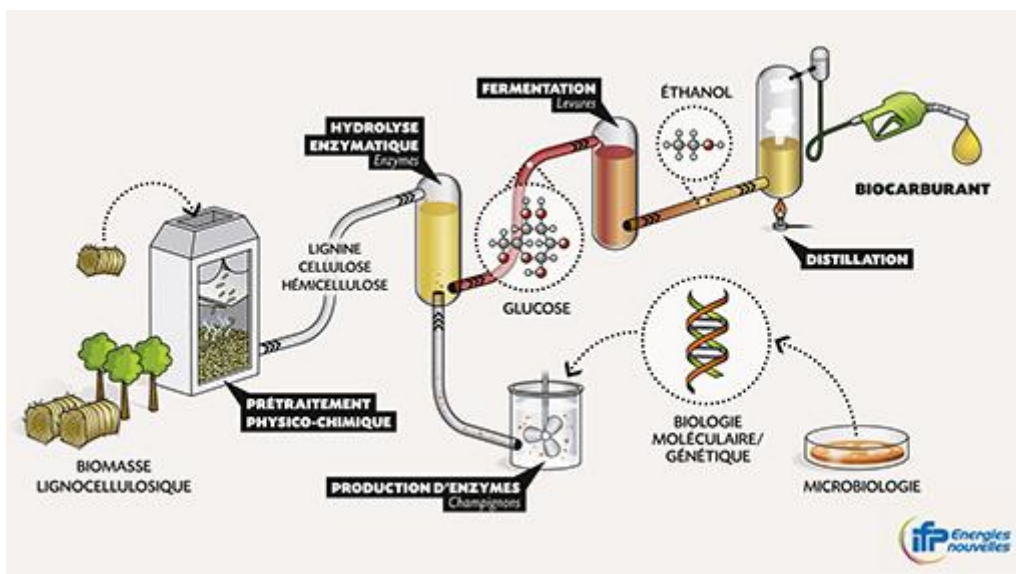


Figure I.1 schéma explicatif de la production du bioéthanol de 2ème génération.

I.5 Biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre, et certainement une des moins coûteuses. Sa conversion en éthanol à usage carburant devrait permettre de subvenir à une partie des besoins énergétiques, couverts jusqu'à présent essentiellement par les produits dérivés du pétrole. Elle concerne à la fois les substrats ligneux (feuillus et résineux), les sous-produits de l'agriculture tel que la paille ou ceux des industries génératrices de déchets lignocellulosiques (industries agroalimentaires, papeteries). La biomasse lignocellulosique est composée de trois principales fractions. La première, de

l'ordre de 35 à 50 %, est la cellulose qui est un polymère de glucose. La seconde, appelée fraction hémicellulosique, de l'ordre de 20 à 30 %, est aussi un polysaccharide, essentiellement constitué de pentoses (dont le xylose et l'arabinose) et de glucose. La troisième est la lignine (15 à 25 %), polymère de structure complexe à base de groupements phényles [17].

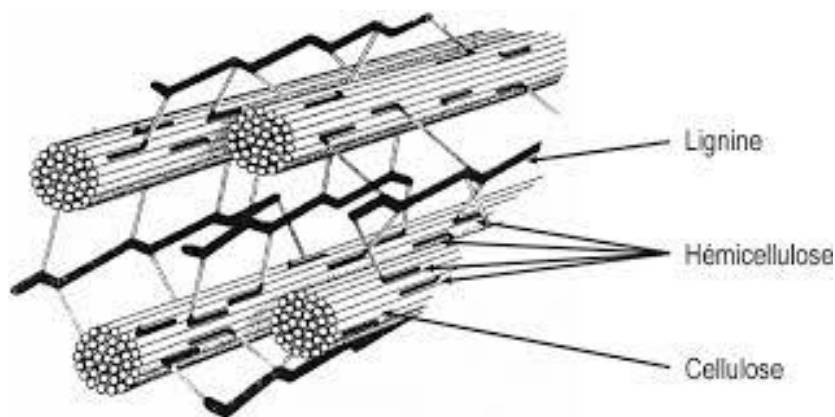


Figure I.2 composition des parois végétales de certaines plantes

Les parois végétales des plantes sont constituées de fibres de cellulose dont le réseau est inséré dans une matrice hémicellulosique. La lignine sert de ciment entre la cellulose et l'hémicellulose, conférant la résistance à la paroi végétale. La cellulose est donc intimement reliée aux deux autres constituants de la biomasse lignocellulosique.

Tableau I.3. composition des différentes sources lignocellulosiques [18].

	Cellulose (m/m%)	Hémicellulose (% m/m)	Lignine(% m/m)
Bois dur	40-55	24-40	18-25
Bois tendre	45-55	25-35	25-35
Paille	30-43	22-35	15-23
Herbe	25-43	35-50	10-30

I.5.1 Cellulose

La cellulose est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. C'est un sucre, polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, avec n compris entre 200 et 3000. Bien que sa structure chimique soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est liée aux hémicelluloses et le complexe cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose [19].

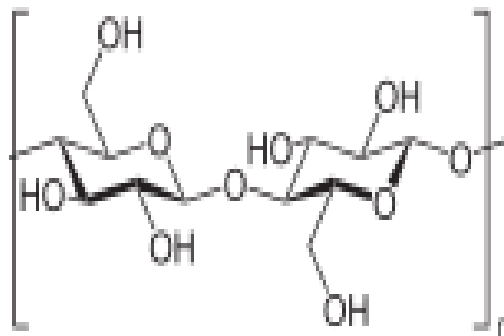


Figure I.3. Monomère constituant la cellulose.

I.5.2 L'hémicellulose

est un polysaccharide ramifié, qui peut être constitué de cinq sucres différents (C_5 et C_6), dont les deux majoritaires sont la xylose et le glucose. Pour les feuillus, le monomère le plus abondant est le xylane. Pour les résineux, il s'agit du glucomannane. L'hémicellulose est en phase amorphe du fait de nombreuses ramifications. Son hydrolyse en sucres simples est plus aisée que celle de la cellulose.

I.5.3 Lignine

constitue le squelette des plantes et des arbres, il s'agit d'un polymère hydrophobe, de constitution complexe, difficile à valoriser. C'est principalement la lignine qui donne sa structure rigide à la plante [20].

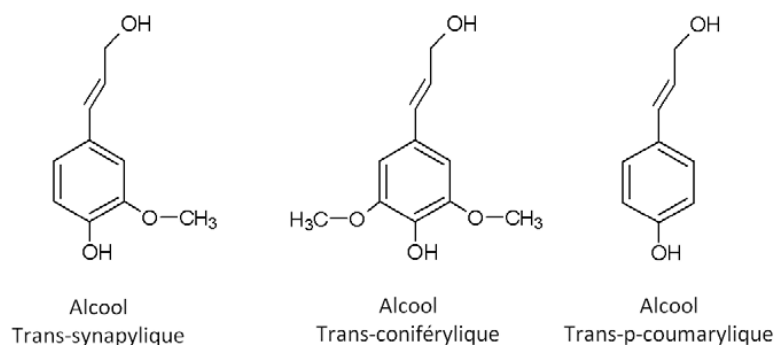


Figure I.4. Monomère constitutif de la lignine.

I.5.4 Paille de blé

La paille de blé comme toute autre biomasse de composition lignocellulosique est un mélange complexe constitué essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. D'autres constituants, en faibles teneurs, rentrent aussi dans la composition de la paille ; on cite notamment : les protéines, les lipides, les acides phénoliques...etc. La composition chimique globale des pailles de blé peut légèrement différer selon les espèces de blé, les sols et les conditions climatiques. Les teneurs en cellulose, hémicellulose et en lignine de la paille de blé est comprise entre 33-40, 20-25, et 15-20 (%m/m), respectivement. L'hémicellulose sert comme lien entre la lignine et les fibres de cellulose et il est facilement hydrolysée par un acide ou une base diluée, ainsi que par l'enzyme hémicellulase. La lignine est liée de manière covalente à la cellulose et au xylane (prédominant polymère glucidique hémicellulosique dans la paille de blé) de sorte que les interactions lignine-cellulose-xylane exercent une grande influence sur la digestibilité des matières lignocellulosiques. En raison de cette complexité structurale de la matrice lignocellulosique, la production d'éthanol à partir de paille de blé nécessite au moins quatre opérations de traitement comprenant le prétraitement, l'hydrolyse, la fermentation et distillation. Contrairement au saccharose ou à l'amidon, les biomasses lignocellulosiques telles que la paille de blé doivent être prétraitées pour rendre la cellulose accessible pour une dépolymérisation enzymatique efficace [11].

I.5.5 Voies de production du bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique

Il existe plusieurs façons d'hydrolyser la lignocellulose (figure I.5). Les méthodes les plus couramment appliquées peuvent être classées en deux groupes : l'hydrolyse chimique et l'hydrolyse enzymatique.

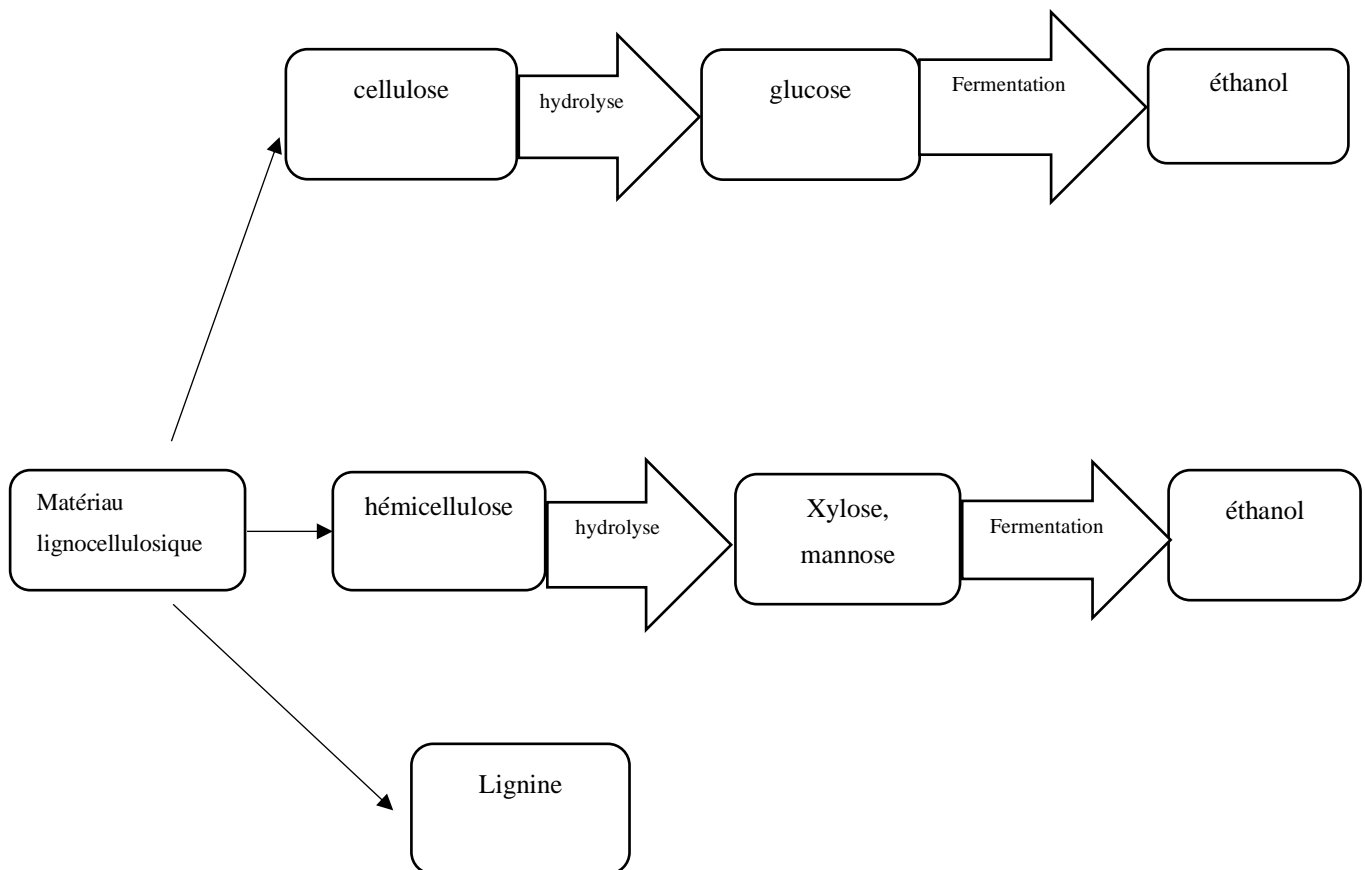


Figure I.5. étapes de synthèse du bioéthanol à partir de matériaux lignocellulosiques [7].

Certaines autres méthodes d'hydrolyses dans lesquelles aucun produit chimique ou enzyme n'est appliqué. Par exemple, la lignocellulose peut être hydrolysée par irradiation aux rayons X ou par faisceau d'électrons, ou par irradiation par micro-ondes. Cependant, ces processus sont commercialement sans importance [7].

a. Hydrolyse chimique des matières lignocellulosique

L'hydrolyse chimique implique l'exposition de matériaux lignocellulosique à un produit chimique pendant une période de temps, à une température spécifique, et aboutit à des monomères de sucres à partir de polymères de cellulose et d'hémicellulose. Les acides sont principalement appliqués dans les hydrolyses chimiques. L'acide sulfurique est l'acide le plus étudié, bien que d'autres acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl) puissent également être utilisés.

Les hydrolyses acides peuvent être divisées en deux groupes : l'hydrolyse acide concentrée et l'hydrolyse acide diluée [7].

b. Hydrolyse acide concentré

Hydrolyse de la lignocellulose par les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés est un procédé relativement ancien.

Il est également rapporté que les procédés à l'acide concentré donnent un rendement plus élevé que les procédés à l'acide dilué. De plus, ils n'ont pas besoin d'une pression et une température élevées. Bien qu'il s'agisse d'une méthode efficace pour l'hydrolyse de la cellulose, les acides concentrés sont toxiques, corrosifs et dangereux, et ces acides nécessitent des réacteurs hautement résistants à la corrosion. Des couts élevés d'investissement et de maintenance ont considérablement réduit le potentiel commercial de ce procédé[7].

L'acide concentré doit être récupéré après les hydrolyses pour rendre le procédé économiquement réalisable. De plus l'impact environnemental limite fortement l'application de l'acide chlorhydrique [7].

c. Hydrolyse à acide dilué

L'hydrolyse à l'acide sulfurique dilué est une méthode favorable soit pour le prétraitement avant l'hydrolyse enzymatique, soit pour la conversion de la lignocellulose en sucre.

Cette méthode de prétraitement donne des vitesses de réactions élevées et améliore considérablement l'hydrolyse enzymatique.

Selon le substrat utilisé et les conditions appliquées, jusqu'à 95% des sucres hémicellulosiques peuvent être récupérés par hydrolyse à l'acide dilué à partir de la charge lignocellulosique [7]. On utilise généralement une concentration d'acide sulfurique inférieure à 4 %, car elle est relativement peu coûteuse et permet d'obtenir des rendements élevés [15].

I.5.5.1 L'hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique est réalisée par des enzymes cellulases hautement spécifiques. Les produits de l'hydrolyse sont généralement des sucres réducteurs, notamment du glucose. Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse enzymatique est réalisée dans des conditions douces, à un pH de 4,8 et à une température de 45 à 50°C, qui sont des conditions optimales pour ces enzymes. Le principal avantage de l'hydrolyse enzymatique par rapport à l'hydrolyse chimique est qu'elle ne crée pas de problème de corrosion. Cependant, le processus a une cinétique beaucoup plus lente alors qu'il ne faut que quelques minutes dans le cas de l'hydrolyse chimique. De plus, le produit final de l'hydrolyse enzymatique inhibe l'enzyme et finit par affecter le processus, à moins que celui-ci ne soit éliminé immédiatement après sa formation.

En dehors de cela, le coût des enzymes constitue actuellement un goulot d'étranglement majeur dans la production d'éthanol issu de la biomasse lignocellulosique [15] .

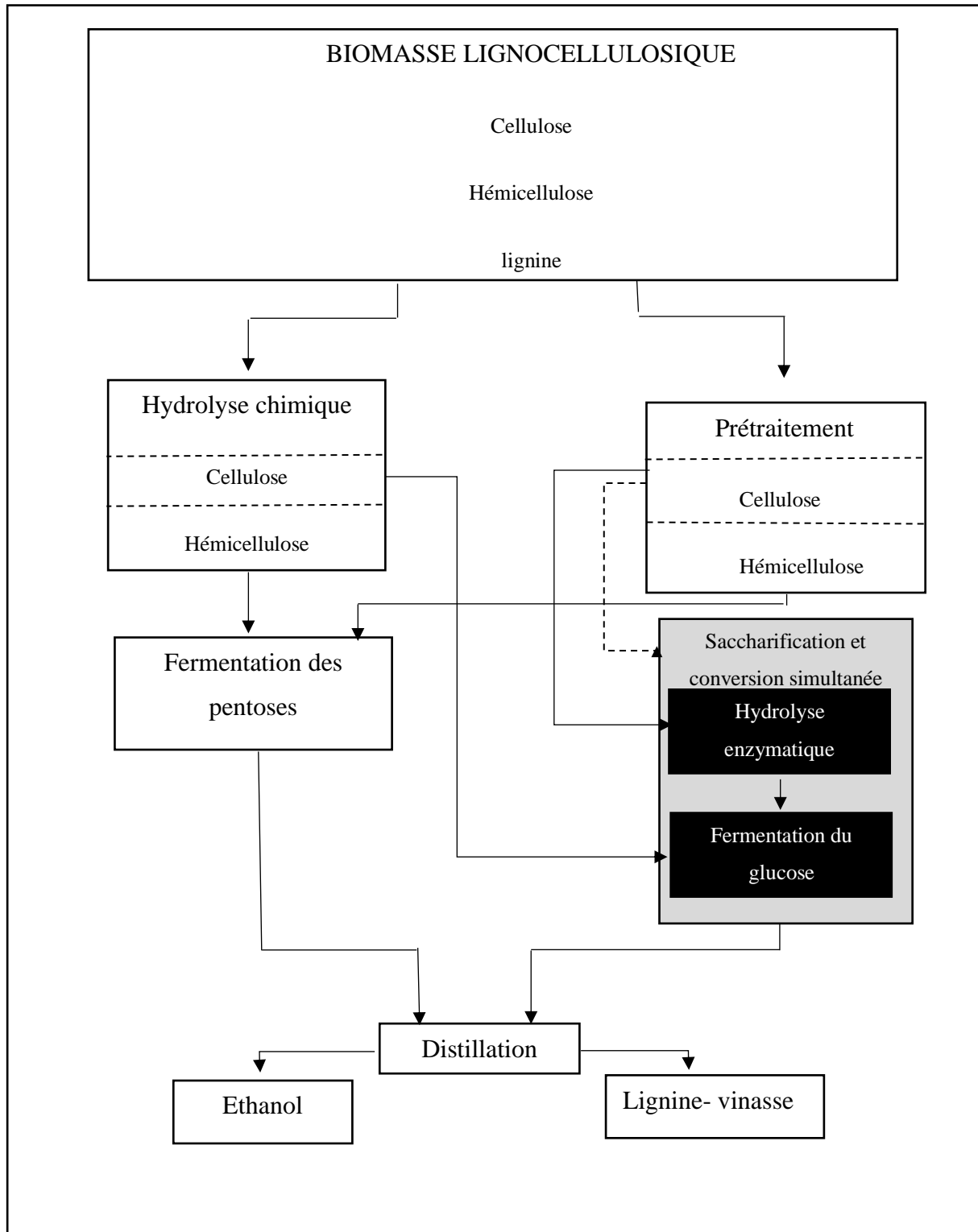


Figure I.6. Schéma simplifié de la production de l'éthanol à partir de la biomasse lignocellulosique [21]

I.6 Fermentation alcoolique

La fermentation est utilisée pour transformer le glucose en éthanol elle peut se faire en présence de la levure *Saccharomyces cerevisiae* [9]. D'autres levures, bactéries ou champignon filamenteux peuvent également être utilisées telles que, *Zymomonas Mobilis*, *Zymomonas anaërobia*, *Eschërichia coli*, ou *Klebsiella oxytaca*. Le rendement théorique maximal est de 0,51 kg d'éthanol et 0,49 kg de dioxyde de carbone par kg de glucose et de xylose. L'équation stœchiométrique de la fermentation du glucose en éthanol s'écrit [10] :



I.6.1 Levure *Saccharomyce Cerevisiae*

La *Saccharomyce Cerevisiae* (*S.Cerevisiae*) est une levure intensément utilisée par l'Homme. Elle est exploitée depuis longtemps dans la fabrication de boissons alcoolisées, comme la bière, ainsi que dans la confection de pain, c'est pourquoi elle est appelée communément levure de bière ou levure de boulangerie. Cette levure est utilisée pour la fermentation d'éthanol de première génération.

S. cerevisiae est utilisée pour la synthèse de l'éthanol de première génération parce qu'elle présente de nombreux avantages comparés aux autres microorganismes. Elle est capable de résister à de fortes concentrations en éthanol (180 g/L) ainsi qu'en sucres et en ions, elle est robuste et peut fermenter à des pH acides (3 à 4). Ce dernier point est important car beaucoup de microorganismes ne peuvent pas se développer à de tels pH. L'utilisation de *S. cerevisiae* dans de telles conditions permet ainsi de limiter le risque de contamination. Il est également possible d'effectuer un lavage à l'acide sulfurique des levures avant de les introduire, toujours pour éviter toute contamination du milieu. De plus, la taille de la levure permet de la séparer facilement du milieu de fermentation, par filtration ou centrifugation, et ainsi de la recycler pour une nouvelle fermentation. Enfin, dernier avantage non négligeable est que la *S. cerevisiae* est considérée comme non dangereux pour la santé humaine.

L'un de ses principaux défauts est de ne fermenter que les hexoses, et non les pentoses. Il est cependant possible, par modifications génétiques de la levure, de lui faire accepter comme substrat la plupart des pentoses et hexoses [4].

I.6.2 Paramètres de la fermentation alcoolique

La température et le pH sont des paramètres importants. La température optimale pour *S. cerevisiae* est de 30—35°C. Au-delà de 38°C et en dessous de 30°C, les rendements diminuent. De plus, la fermentation étant exothermique (1,2 MJ/kg d'éthanol produit), la température peut devenir problématique pour les grandes installations. Par ailleurs, une température élevée augmente le caractère inhibiteur de l'éthanol.

S. cerevisiae peut fermenter à un pH de 3,5 minimum. Cependant, un pH supérieur à 5 est optimal, diminuant la durée de la phase de latence et permettant un développement optimal de la levure. Ceci est d'autant plus vrai quand le milieu de fermentation contient des espèces inhibitrices. Cette situation se rencontre dans la fabrication d'éthanol de deuxième génération, il est primordial d'utiliser des gammes de températures et de pH optimales [4].

I.7 distillation

La distillation permet de séparer du moût fermenté l'alcool et les autres composés secondaires désirés produits lors de la fermentation, et de les concentrer [11].

Le principe de la distillation est de récupérer des vapeurs riches en constituants les plus volatils du mélange de départ. Le mélange de départ n'est pas un binaire eau-éthanol, même s'il représente l'essentiel, mais un mélange complexe où viennent s'ajouter des produits secondaires issus eux aussi de la fermentation comme des aldéhydes, des esters, du méthanol ou encore des alcools dits supérieurs possédant plus de deux carbones [16].

A la fin de la fermentation, l'éthanol est récupéré par distillation, la température de distillation est comprise entre 78 à 80°C [5].

I.8 Utilisation de l'éthanol

I.8.1 Utilisation en tant que carburant

L'éthanol peut être utilisé directement en tant que carburant. Il s'agit de la voie la plus directe et la plus écologique car il n'est ni transformé ni mélangé à des produits pétroliers. Cependant l'éthanol pur pose des problèmes de démarrage à froid et de lubrification. Cela nécessite donc des adaptations des moteurs. Néanmoins, les capacités d'un moteur utilisant

l'éthanol sont bien supérieures à celles d'un moteur essence car la puissance est augmentée à tous les régimes, la diminution de la consommation en décélération est plus efficace, l'efficacité thermique du carburant est meilleure et le couple moteur est augmenté [16].

I.8.2 L'éthanol utilisé comme additif

Dans la plupart des pays l'éthanol a été introduit sur le marché directement mélangé avec l'essence. Pour ce faire les raffineurs de pétrole ont dû modifier leur essence de base afin d'en diminuer la pression de vapeur afin de garder les mêmes propriétés du carburant. En effet l'ajout d'éthanol dans l'essence augmente cette pression de vapeur. La plupart des constructeurs automobiles garantissent que leurs voitures peuvent utiliser un mélange essence-éthanol contenant jusqu'à 10 % d'éthanol (E10) sans dommage. Cependant, l'Union Européenne n'autorise que 5 % d'éthanol s'il n'y a pas d'avertissement auprès du consommateur, afin de prévenir tout risque sur le parc automobile. L'E10, quant à lui, peut être commercialisé s'il est clairement affiché qu'il contient 10 % d'éthanol. Le Brésil autorise la distribution d'essence mélangée avec jusqu'à 25 % d'éthanol. Afin d'augmenter les proportions d'éthanol dans le mélange, les véhicules Flex-fuel ont été créés. Ils permettent l'utilisation d'une gamme de mélange de carburant contenant de 0 à 85 % d'éthanol. Les autres véhicules peuvent aussi utiliser des carburants contenant jusqu'à 85 % d'éthanol mais cela nécessite des modifications d'injection. Cependant en Juillet 2012 il y avait en France moins de 350 points de distributions ouverts d'E85 contre environ 7000 pour le SP95 (sans plomb95). Pour effectuer les mélanges essence-éthanol, l'éthanol doit être anhydre afin de limiter les phénomènes de séparation de phases. Ce qui impose aux distilleries une étape supplémentaire de déshydratation. Ces mélanges sont effectués avant distribution par « splash blending » et non pas en raffinerie afin d'éviter la séparation de phase [16].

I.8.3 Utilisation dans la synthèse d'éthyle tertio butyle éther

L'ETBE est un composé produit en raffinerie par réaction entre l'éthanol (47 % m/m) et l'isobutène (53 % m/m), ce dernier étant un produit de l'industrie pétrolière. L'ETBE est donc moins respectueux de l'environnement que l'éthanol pur ou en mélange. De plus cette transformation implique une filière plus longue ne favorisant ni les consommateurs ni les producteurs d'éthanol. Les seuls avantages sont d'ordre technique. Le mélange ETBE-essence présente les avantages de limiter les séparations de phase, de ne pas être corrosif et de moins

provoquer de problème de démarrage à froid lors de son utilisation dans les moteurs actuels conçus pour l'essence. L'ETBE permet, tout comme l'éthanol, un gain d'indice d'octane. Celui-ci peut être mélangé, avec l'essence, jusqu'à 22 % [16].

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

II. PARTIE EXPERIMENTALE- MATERIELS ET METHODES

Cette partie est consacrée à la description de la méthodologie et les protocoles adoptés dans l'étude de la synthèse du bioéthanol à partir des déchets lignocellulosiques. Le bioéthanol peut être utilisé comme substituant au carburant d'origine fossile et au additifs toxiques destinées à l'amélioration du pouvoir antidétonant des essences.

Les expériences ont été effectuées au niveau du laboratoire centrale de NAFTAL via un appareillage étalonné et en respectant les normes et les consignes du HSE (hygiène sécurité et environnement).

Certaines analyses spectroscopiques ont été réalisées aussi au laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'UMMTO.

Le choix de la matière première lignocellulosique est porté sur les déchets de pailles vu sa disponibilité et son abondance dans la nature. Le déchet de paille utilisé est récupéré des champs de culture de blé dans la région de Baghlia-Boumerdes durant le mois de mai 2021 (saison de moisson).

Pour des raisons pratiques, dans le traitement et dans les analyses, la paille de blé a été broyée mécaniquement, comme illustré dans la figure II.1.



Figure II.1. Paille et paille broyée

II.1 Procédure de séparation de la cellulose à partir de la paille

Les étapes de séparation de la cellulose des autres constituants de la paille (hémicellulose, lignine...etc.) sont décrites dans les paragraphes suivants.

II.1.1 Séparation de l'hémicellulose en milieu acide dilué

Les hémicelluloses sont les premiers des constituants de la biomasse à réagir durant le prétraitement acide, 25g de la poudre de paille a été immergée dans 200ml d'une solution de H₂SO₄ à 2 % (m/m) (cette dernière est préparée en diluant une solution commerciale d'acide sulfurique de 96% (m/m)), puis le mélange a été mis en bas d'un dispositif de chauffage à reflux à 100°C, sous agitation continue pendant 2h [21].

Une fois le temps écoulé, et après refroidissement du mélange, deux phases ont été observées (solide, liquide).La phase liquide contenant l'hémicellulose est évacuée par filtration tandis que la phase solide (résidu) est rincée à l'eau distillée, afin de subir d'autres phases de traitement.

II.1.2 Séparation de la lignine de la cellulose en milieu basique

La séparation de la lignine du résidu solide obtenu précédemment est réalisé en mettant en contact sous agitation ce dernier à une solution de NaOH à 15 % (m/m) à reflux (T=100°C) pendant 2h [21]. Après refroidissement deux phases (solide, liquide) ont été obtenues. La phase solide composée de cellulose, est récupérée par filtration puis rincé à l'eau distillée. La lignine est transférée dans la phase liquide (filtrat).

II.1.3 Purification de la cellulose séparée

Le résidu (cellulose) du traitement basique, caractérisé par une couleur jaunâtre, est mis en contact avec 100ml d'une solution javellisée à 2 % (m/m) . Ce traitement permet en général la désinfection et la décoloration des matières .

La cellulose (résidu), séparée par filtration de la solution javellisée, est de couleur blanchâtre (figure II.2).



Figure II.2. Cellulose avant(gauche) et après (droite) traitement à l'eau de javel.

II.2 Hydrolyse chimique de la cellulose- étude paramétrique

La cellulose, est une structure cristalline de polysaccharides. Afin de réduire ces derniers en sucres monomères, la cellulose obtenue nécessite une hydrolyse, on en distingue deux voies principales ; enzymatique et chimique.

Vu les coûts onéreux de l'enzyme « cellulase », on a opté pour une hydrolyse purement chimique de la cellulose obtenue.

Dans notre étude nous avons eu recours à plusieurs essais, et protocoles afin d'aboutir à un rendement optimal en sucre, et ce en faisant varier plusieurs paramètres influençant l'hydrolyse chimique, notamment la température, le temps d'agitation ainsi que le type et la concentration des acides. Les différents protocoles sont cités ci-dessous, la mesure de °Brix a été effectuée via un appareil étalonné , la valeur est déduite par une simple injection de l'échantillon au sein de la cellule de mesure de l'appareil.

- **Protocole [A]**

- ✓ Hydrolyse à l'acide chlorhydrique à 72 % (m/m) (en diluant une solution mère HCl 97% (m/m)) de la cellulose obtenue, à une température ambiante, pour une durée de 30 minutes, sous agitation continue [15].
- ✓ Correction du pH à la fin de l'hydrolyse acide avec une solution de [KOH]= 15 N, pour obtenir une solution de pH=4.5 .
- ✓ Mesure du °Brix via un densimètre Anton Paar DMA 35 .

- **Protocole [B]**

- ✓ La cellulose subit d'abord une pré-hydrolyse à l'acide sulfurique H_2SO_4 à 85 % (m/m), sous agitation continue, sans chauffage, pour un temps de séjour de 5 minutes [17].
- ✓ La cellulose amorphe récupérée par filtration, est hydrolysée par la suite avec 200 ml d'acide H_2SO_4 dilué, d'une concentration de 4.4 % (m/m), dans un dispositif muni d'un chauffage à reflux, $T = 100^\circ C$, sous agitation pendant 1h [15].
- ✓ A la fin de la première hydrolyse, et après refroidissement, on constate la non solubilisation totale de la cellulose, alors le mélange est séparé par centrifugation, la phase non dissoute est hydrolysée une seconde fois avec l'acide H_2SO_4 à 85 % (m/m), à froid sous agitation pendant 5 min.
- ✓ L'hydrolysats obtenu lors de la première hydrolyse et celui de la seconde sont mélangés, et neutralisés jusqu'à obtenir un hydrolysats de $pH = 4.5$ avec une solution de $[NaOH] = 10N$.
- ✓ Après le refroidissement du mélange (réaction exothermique), on a mesuré la concentration en sucre via l'appareil « densimètre Anton Paar DMA » (voir chapitre II.6.2) la valeur de cette dernière est exprimé en °Brix.

- **Protocole [C]**

- ✓ Dans le but de fragiliser la cellulose et la rendre amorphe (figure II.3), on l'a rincé à l'acide sulfurique H_2SO_4 à 40 %, par la suite on l'a rincé intensivement à l'eau [17].
- ✓ La cellulose amorphe est hydrolysée avec 250ml d'acide H_2SO_4 à 8 % (m/m) pendant 1h à une température de $100^\circ C$ (chauffage à reflux), sous agitation continue [17].
- ✓ Centrifugation du mélange après hydrolyse ; ainsi deux phases sont obtenues.
- ✓ Récupération de la phase liquide.
- ✓ 2^{ème} hydrolyse de la phase non dissoute (phase solide), avec l'acide H_2SO_4 à une concentration de 60 % (m/m) (ajout du volume jusqu'à émersion), sans chauffage (à température ambiante), sous agitation continue pendant 15min.
- ✓ Mélange des deux hydrolysats issus de la première et la seconde hydrolyse.

- ✓ Ajuster le pH de l'hydrolysat à une valeur de pH= 4.5 par addition d'une solution de [NaOH]=10N .
- ✓ Mesure de la concentration en sucre (°Brix) via l'appareil « densimètre Anton Paar DMA ».



Figure II.3. Mout final obtenu après hydrolyse et neutralisation.

II.3 Fermentation des solutions hydrolysées

La levure *Saccharomyce Cerevisiae* est choisie pour fermenter les solutions riches en sucre (mouts) obtenue. L'activation de la levure est effectuée en introduisant une quantité de 10g de celle-ci dans une petite quantité (100ml) du mout, dans un bécher stérilisé à 120°C, le mélange est mis sous agitation continue pour une durée de 15min, en anaérobie (absence d'oxygène). Une fois la levure activée, le mélange obtenu est introduit dans la totalité de l'hydrolysat riche en sucres, pour une fermentation qui dure 72h en condition anaérobie et une température comprise entre 28°C-30°C [8].

Cette procédure de fermentation a été appliquée sur l'ensemble des hydrolysats obtenus par les différents protocoles appliqués (A,B et C).

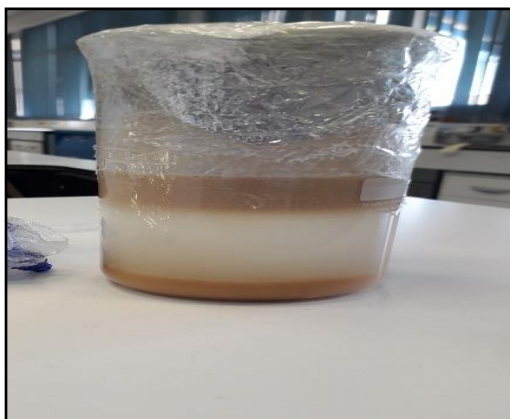


Figure II.4. Mout riche en sucre pendant la fermentation.

II.4 Distillation de l'alcool

Une distillation des solutions fermentées, issues des différents protocoles élaborés lors de l'hydrolyse chimique s'impose afin d'isoler, le bio-alcool produit, ce dernier est récupéré via un dispositif de distillation atmosphérique à sa température d'ébullition 78°C.

Afin de déshydrater et purifier d'avantage le bio alcool synthétisé, celui-ci est distillé trois fois à sa température d'ébullition 78°C, car l'éthanol-eau est un mélange azéotropique.

L'alcool récupéré est analysé, sa pureté et sa densité sont mesurées via un appareil densimètre Anton Paar DMA 35 étalonné; les résultats sont présentés dans le chapitre suivant .

II.5 Méthodes d'analyses

II.5.1 Spectroscopie Infra-Rouge

Cette technique a permis d'analyser les échantillons de paille broyée et de cellulose séchée.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (400 à 4000cm^{-1}) par l'échantillon à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le principe de la technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde du faisceau correspond à l'énergie de vibration de la liaison.

L'appareil utilisé est un spectromètre FT IR de type IRAffinity-1S. Sa gamme spectrale s'étend de 7800 à 350 cm^{-1} et la résolution maximale est de 0.5 cm^{-1} .

II.5.2 Densimètre Anton Paar DMA 35



Figure II.5. Densimètre Anton Paar DMA 35

DMA 35 Basic est un densimètre portable qui prélève des échantillons directement à partir du récipient de stockage à l'aide de la pompe intégrée et permet d'effectuer des mesures sur site. Cet appareil permet de mesurer la concentration en sucre exprimé en °B des

hydrolysats obtenus dans les différents protocoles A,B et C. Ainsi que de mesurer la pureté et la densité de l'alcool obtenu après distillation. Les résultats sont exprimés en masse volumique ou en concentration, tel que le °Brix, %v/v d'alcool ou %w/w H₂SO₄.

L'échelle de Brix sert à mesurer en degré Brix (°B ou °Bx) la fraction de sucre dans un liquide.

Un degré Brix équivaut 1 gramme de saccharose pour 100 g de solution analysée.

II.5.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Des analyses d'échantillon de référence du méthanol et d'éthanol (pureté) ont été effectuées préalablement afin de déterminer les temps de rétention correspondants. Les échantillons de bioéthanol de synthèse ont été aussi analysés dans les mêmes conditions citées ci-dessous.

Les analyses par CPG sont effectuées sur un appareil de type SHIMADZU 2010 plus doté d'un auto injecteur AOC 20i

D'une colonne : HP-1 50 m de longueur, de 0.2 mm de diamètre intérieur et de 0.5 µm d'épaisseur de film.

Les conditions d'analyses sont :

Température de l'injecteur :220 °C

Température de détecteur :220 °C

Température de four : isotherme 100°C pendant 10 mn

Mode d'injection : Split 69 :1

Volume d'injection :1 µL

Débit de gaz vecteur : 0.25 ml/mn

II.5.4 Spectroscopie UV-Visible

Les échantillons de bioéthanol de synthèse ont été aussi analysés et dosés par spectroscopie UV-Visible.

La procédure consiste à diluer l'échantillon de bioéthanol dans l'hexane et d'analyser la solution obtenue à la longueur d'onde de $\lambda \approx 195$ nm.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil de type Spectromètre UV-1601 SHIMADZU.

Les dosages des échantillons de bioéthanol ont été effectués à partir d'une droite d'étalonnage, préalablement établie, en suivant la procédure des ajouts dosés.

- *Méthode des additions connues (méthodes des ajouts)*

- i) Procédure*

Le principe de cette méthode consiste à faire plusieurs prélèvements identiques de volume V_x (5ml) de l'échantillon à doser (bioéthanol) dont la concentration en analyte C_x (à déterminer).

Chaque prélèvement est mis dans une fiole de 10 ml auquel on ajoute :

- des quantités **connues** de volume **V variable** d'une solution de référence de concentration **C (19.72 g/L)** en **analyte étalon** (éthanol Biochem, 96 %, $d = 0.778$)
- de l'hexane de dilution jusqu'à un volume total V_t (10 ml) pour l'ensemble des échantillons à analyser.

Chaque solution préparée, de volume V_t et de concentration C_t , est analysée par spectroscopie UV-visible afin de déterminer son absorbance A_t qui est exprimée par l'équation:

$$A = \varepsilon.l.C_t$$

Équation 1

C_t : est la concentration totale en analyte (éthanol) dans chaque fiole.

Car les solutions préparées sont des mélanges de l'échantillon à doser et de la solution de référence, ainsi :

La concentration en analyte dans chaque solution **préparée**, est:

$$C_t = \frac{(C.V + C_x.V_x)}{V_t}$$

L'absorbance correspondant est: $A = \epsilon.l.C_t = \frac{\epsilon.l.(C.V + C_x.V_x)}{V_t}$

$$A = \frac{(\epsilon.l.C / V_t).V + \epsilon.l.C_x.V_x}{V_t}$$

Les termes: $\frac{\epsilon.l.C}{V_t}$ et $\frac{\epsilon.l.C_x.V_x}{V_t}$ sont constants. Ils sont notés, respectivement **a** et **b**.

L'absorbance va s'écrire: $A = a.V + b$

La relation: A en fonction de V, est représentée alors par une droite de:

Pente: $a = \frac{\epsilon.l.C}{V_t}$ et d'ordonnée à l'origine: $b = \frac{\epsilon.l.C_x.V_x}{V_t}$

Les valeurs de **a** et **b** seront déterminées à partir de la droite d'étalonnage $A = f(V)$.

Le rapport $\frac{b}{a} = \frac{C_x.V_x}{C}$

Ainsi, la concentration **Cx** en analyte dans l'échantillon à doser est: $C_x = \frac{b.C}{a.V_x}$

La ligne de base a été tracée avec la solution d'hexane qui est utilisée comme solvant.

Les valeurs des absorbances dans chaque fiole en fonction du volume d'éthanol de référence (V) ajouté sont données dans le tableau suivant :

V(ml)	0	2	4
Abs	0.6	0.8	1

II.1 Application du bio-éthanol de synthèse comme additif à l'essence sans plomb

L'efficacité du bioéthanol synthétisé a été vérifiée par son emploi en tant qu'additif pour l'amélioration du pouvoir antidétonant du carburant essence, en remplacement des additifs toxiques habituels, PTE, MTBE . En effet une proportion de 5% de notre bio-additif a été mélangé à de l'essence sans plomb, la mesure du pouvoir antidétonant a été effectuée via le moteur (CFR) les résultats sont présentés et discutés dans la partie résultats et discussion de ce mémoire.



Figure II.6. Moteur CFR.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Séparation de la cellulose de la paille brute

La cellulose est séparée de la paille brute (en poudre) après deux étapes successives de traitement acide puis basique, permettant de transférer dans ces phases aqueuses, l'hémicellulose puis la lignine, respectivement. Le résidu solide de ces opérations est constitué essentiellement de la cellulose qui est lavée en dernière étape à l'eau de javel et à l'eau distillée.

Les spectres infrarouges de la poudre de paille brute et de la cellulose sont présentés dans les figures suivantes :

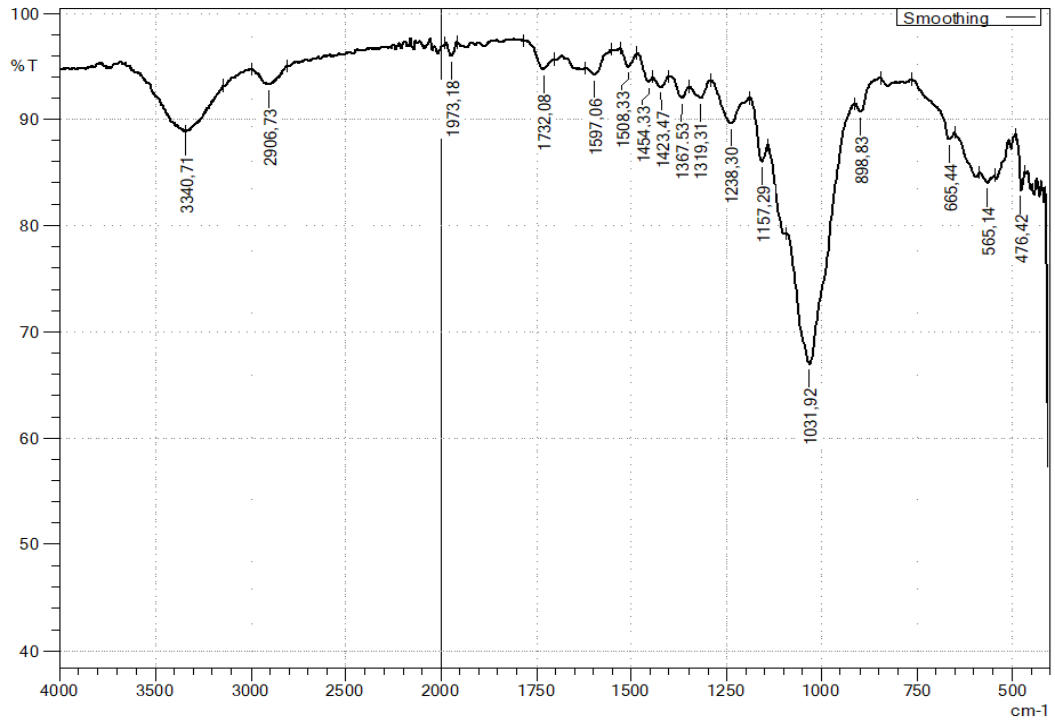


Figure III.1. Spectre de la poudre de paille brute

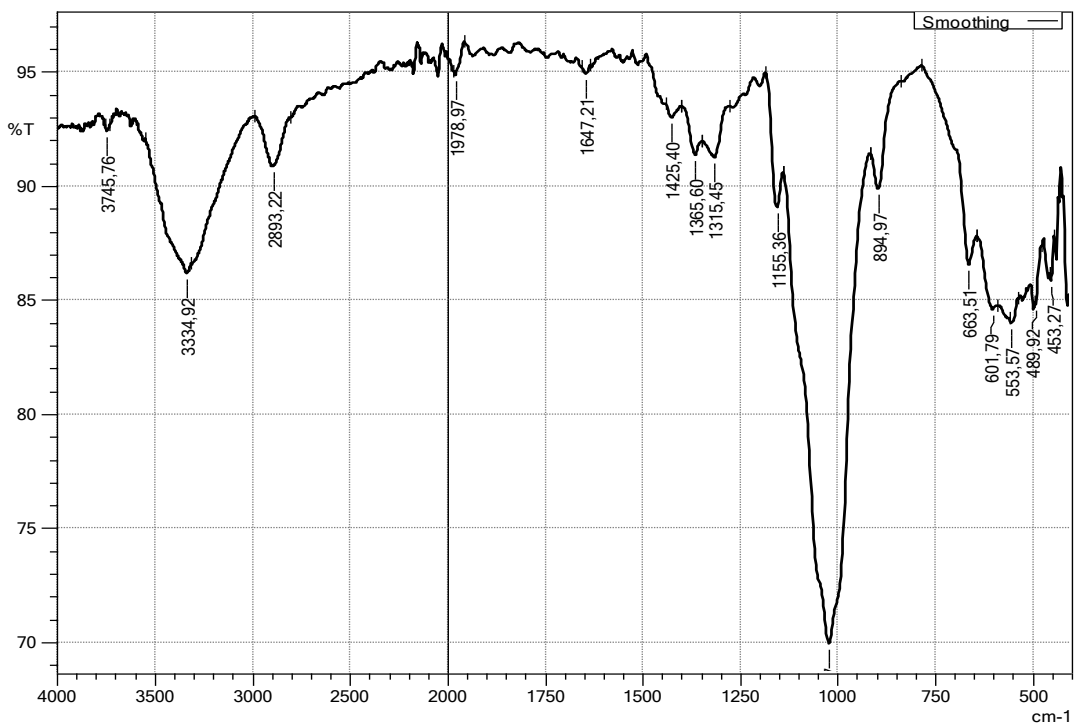


Figure III.2. Spectre de la poudre de cellulose séparée

Les spectres infrarouges des poudres de paille et de cellulose présentent des bandes d'absorptions très caractéristiques des liaisons chimiques constituant les structures de ces matières.

- La bande large et intense, centrée à 3334 et 3340 cm^{-1} est attribuée aux allongements des liaisons O-H de la cellulose, l'hémicellulose, de la lignine, l'eau absorbée principalement, mais aussi des liaisons -C-H (aromatique) de la lignine, des acides phénoliques et allongement des liaisons N-H des protéines, ... et les allongement C-O-H des lipides... etc. On remarque cependant que cette bande est assez fine dans l'échantillon de cellulose séparée et elle est nettement loin de la valeur de 3000 cm^{-1} . Par contre dans le spectre de la poudre de paille, cette bande est très large en raison du chevauchement d'un nombre important de bandes correspondant aux vibrations des liaisons précitées. Cela montre la séparation de composés dont les liaisons adsorbent au-dessus de 3300 cm^{-1} , comme : N-H, = C-H et même C - O - H des acides .
- Les bandes centrées aux environs de 2893 et 2906 cm^{-1} sont attribuées aux allongements des liaisons -C-H des groupement CH_2 et CH_3 des constituants précités.
- La bande à 1732 cm^{-1} dans la poudre de paille particulièrement peut être attribuée aux allongements des liaisons carboxyles C = O dans les lipides, les acides phénoliques et les protéines. Cette bande n'est pas visible dans la cellulose séparée dans les phases aqueuses de traitement acide et basique.
- Les bandes à 1454, 1508 et 1597 cm^{-1} dans le spectre de la poudre de paille peuvent être attribuées aux allongement C = C des cycles aromatiques de la lignine et aux autres constituants mineurs comme les acides phénoliques et à l'allongement N-H des protéines.
Ces bandes ne sont plus visibles dans le spectre de la cellulose séparée. Cela est dû probablement au transfert de ces composés dans les phases aqueuse du traitement .
- Les bandes entre 1300 et 1425 cm^{-1} observées dans les deux échantillons correspondent aux déformations dans les plans des groupement CH_2 et CH_3 .

III.2 Etude de l'hydrolyse de la cellulose

Les résultats de l'hydrolyse chimique de la cellulose par les 3 protocoles suivis sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Les résultats de l'hydrolyse chimique de la cellulose par les 3 protocoles suivis

Protocole d'hydrolyse	Degré Brix(°B) et observation
[A] : Hydrolyse par HCl à 72% (m/m) à la température ambiante (30 min).	57.7°B Obtention de deux phases : Liquide : de couleur marron foncé. Solide : cristaux de couleur blanche.
[B] : -pré-hydrolyse par H ₂ SO ₄ 85 % (m/m) , Température ambiante , 5 min. - Hydrolyse H ₂ SO ₄ 4.4 % (m/m), 100° C , (1h) . - 2 ^{ème} hydrolyse 85 % (m/m), Température ambiante, 5 min	53.7 °B Obtention de deux phases : Liquide : de couleur marron Solide : précipité cristallin de couleur blanche.
[C] : - Rinçage H ₂ SO ₄ à 40 % (m/m), Température ambiante. -Hydrolyse : H ₂ SO ₄ 8 % (m/m) , 1h, 100°C. -2 ^{ème} Hydrolyse : H ₂ SO ₄ 60 % (m/m) , 15 min, Température ambiante.	61.44°B Obtention d'une seule phase liquide jaunâtre claire.

- Le protocole A d'hydrolyse chimique basé sur l'utilisation de l'acide chlorhydrique a permis l'obtention d'une solution riche en sucre ;ce protocole est

réalisé en un temps réduit et sans chauffage. Cependant ; la phase liquide de l'hydrolysate obtenu est caractérisée par une coloration marronne très foncée, due vraisemblablement aux réactions de dégradations des sucres. Elle semble saturée en sucre car une quantité non négligeable, non dissoute de solide a été constaté.

- Une pré-hydrolyse à l'acide sulfurique concentré de la cellulose a été adoptée lors du protocole B avant de subir une hydrolyse à l'acide dilué, tandis qu'un taux de sucre relativement moins important a été obtenu. Une phase liquide de couleur marron et une phase solide sont aussi observées, comme dans le premier protocole. Cela est dû respectivement aussi à la dégradation des sucres et à la saturation de la phase liquide.
- Le protocole C, fruit de plusieurs essais des paramètres influençant l'hydrolyse chimique de la cellulose a procuré une solution d'un taux de Brix le plus élevé. Le rinçage de la cellulose à l'acide fort suivi, d'un minutieux rinçage à l'eau a permis l'obtention d'une masse friable et fragile, ce qui a permis une hydrolyse presque totale de la cellulose lors de la première l'hydrolyse (H_2SO_4 à 8 % (m/m)), la phase cristalline négligeable a totalement disparue par une dernière hydrolyse de H_2SO_4 à 60 % (m/m), notre solution est caractérisée par une couleur claire, et une odeur caractéristique sucrée . Ce protocole semble le plus approprié pour l'hydrolyse de la cellulose.

III.3. Distillation et analyse du bioéthanol de synthèse

L'éthanol-eau est un mélange azéotropique, de ce fait la première distillation du bioéthanol de synthèse a donné un distillat ne contenant que 26.3 % (V/V) d'éthanol. Deux autres distillations successives ont permis d'obtenir un distillat contenant 78 % (V/V) d'éthanol. Comme c'est indiqué par les résultats de l'analyse par densimètre DMA 35 Basic (tableau III.2).

Tableau III.2. Densité et pureté de l'éthanol de synthèse et commercial.

Echantillon	Densité	Pureté(% v/v)
Ethanol	0.805-0.812	96
Bio-éthanol	0.8634	78%



Figure III.3. Pureté et de densité du bioéthanol de synthèse

Ce bio alcool est caractérisé par un aspect clair et limpide (figure III.4).



Figure III.4. Aspect du bioéthanol purifié

Cependant, sa pureté reste encore assez faible en raison de la présence d'autres impuretés qui ne sont pas séparées par distillation. Cela est confirmé aussi par les analyses de chromatographie en phase gazeuse (figure III.5 et figure III. 6).

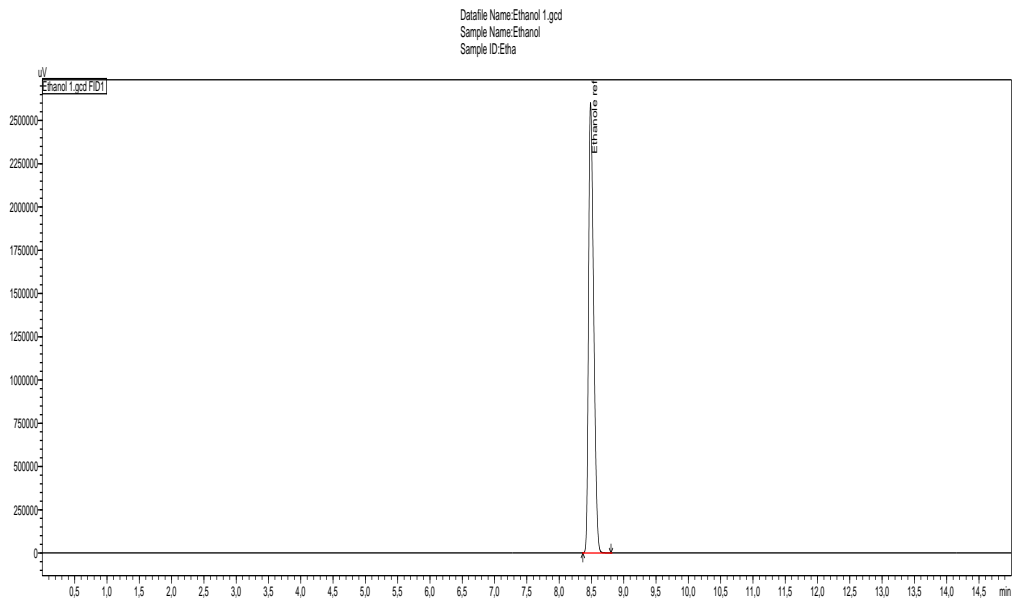


Figure III.5. Chromatogramme de l'échantillon de l'éthanol de référence.

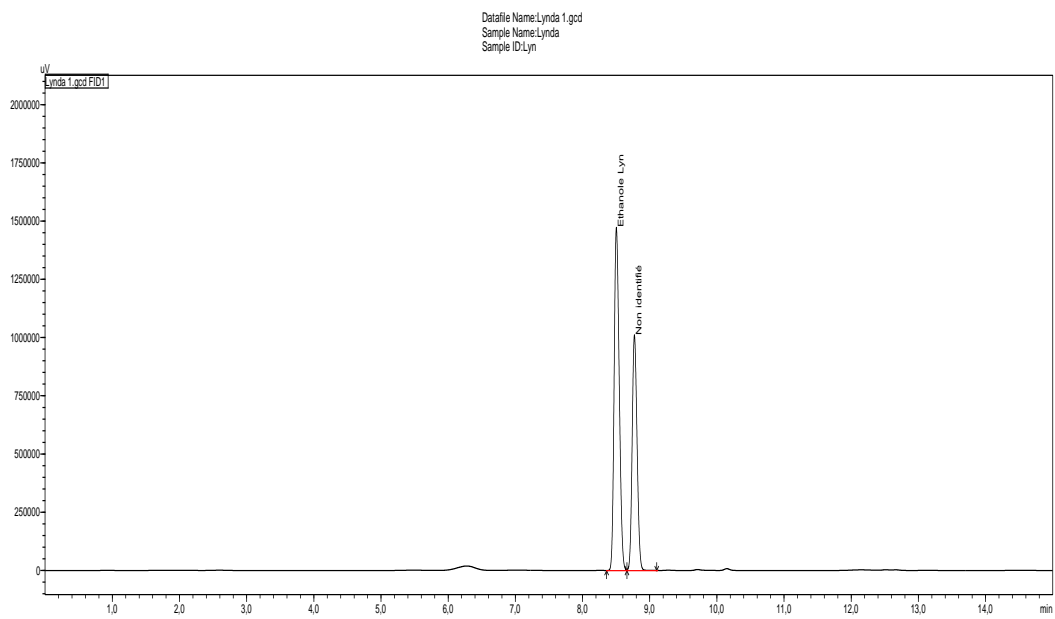


Figure III.6. chromatogramme de l'échantillon de bioéthanol.

Tableau III.3. Résultats d'analyses du bioéthanol par chromatographie

Nom	Temps de rétention (min)
Ethanol de référence	8.427
Bioethanol	8.504
Non identifié	8.773

Le chromatogramme de l'échantillon du bioéthanol de synthèse révèle deux pics :

- L'un correspond à l'éthanol, élué à un temps de rétention de 8.504 min identique au pic observé dans le chromatogramme de l'échantillon de l'éthanol de référence.
- Le 2^{ème} pic correspond à un constituant non identifié dont le temps de rétention est de 8.77 min. La présence de ce pic montre que l'échantillon de synthèse n'est pas pur.

III.3.1 Analyse UV-Visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible d'un échantillon de bioéthanol, dilué dans l'hexane, a révélé la présence d'une bande à $\lambda \approx 195\text{nm}$, comme c'est indiqué par le spectre de la figure III.8.

Cette bande apparait à $\lambda = 195.01\text{ nm}$ relative aux transitions $n \longrightarrow \sigma^*$ du groupement O – H très caractéristique des alcools.

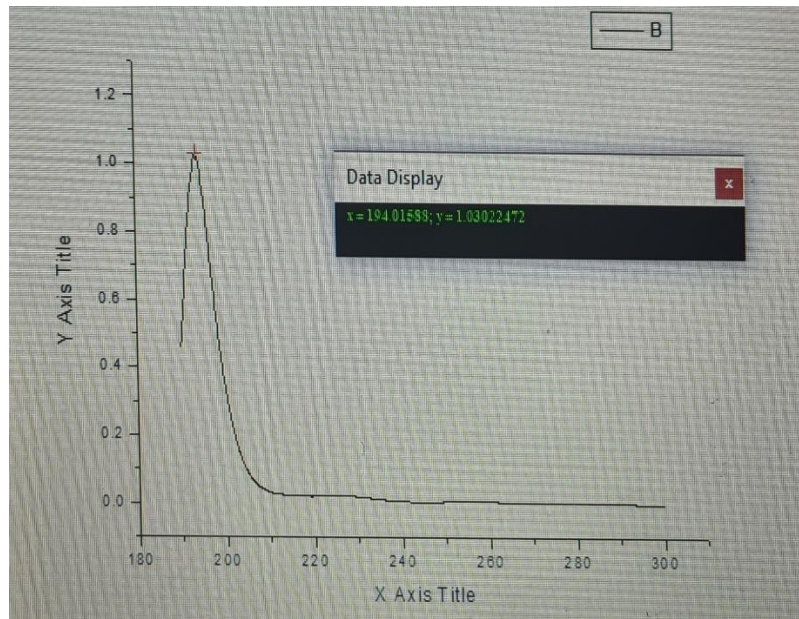


Figure III.7. spectre UV-Visible de l'éthanol de référence .

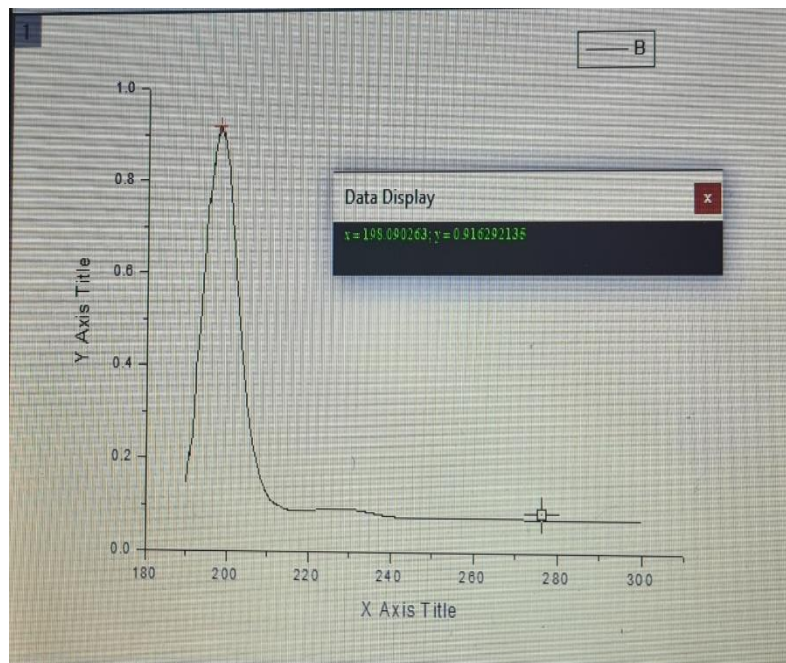


Figure III.8. Spectre UV- Visible du bioéthanol de synthès

Le dosage du bioéthanol de synthèse par la méthode des ajouts est réalisé en se basant sur la droite d'étalonnage. $A_t = f(V)$

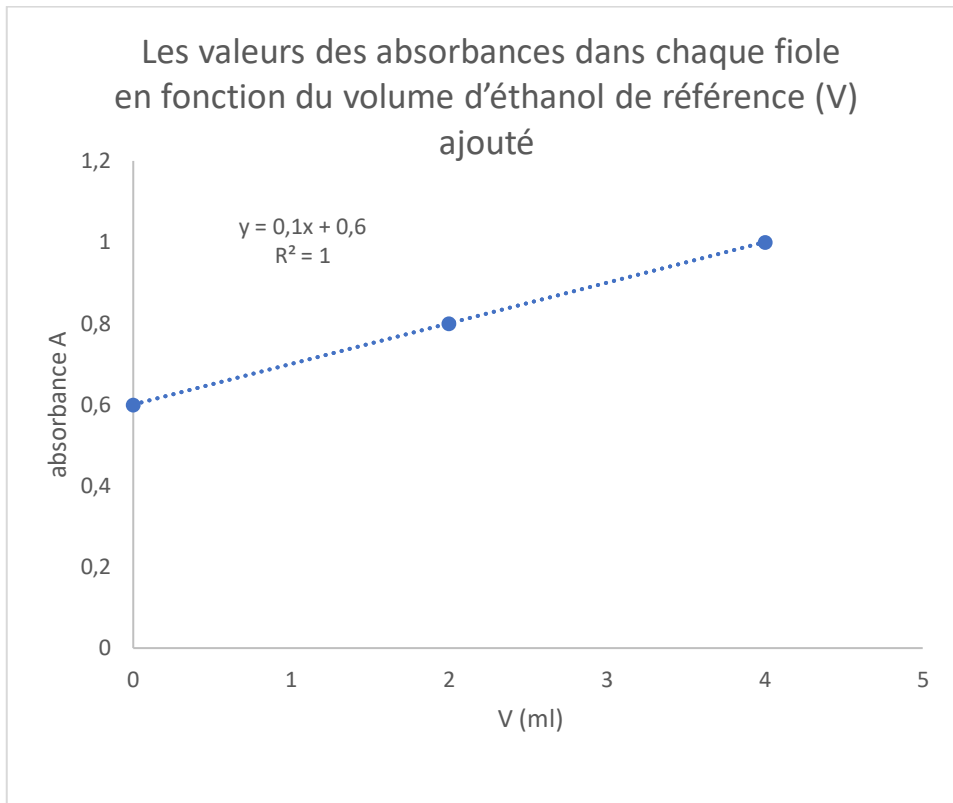


Figure III.9. Droite d'étalonnage A_t en $f(V)$.

A noter qu'au-delà de l'absorbance $A_t > 1$ la loi de Beer-Lambert n'est pas suivie ; de ce fait, la droite $A = f(V)$ s'arrête aux valeurs donnant $A \leq 1$.

V : volume d'éthanol de référence rajoutés dans chaque fiole.

A_t : les absorbances des solutions analysées.

a : la pente de la droite $A_t = f(V)$; $a = 0.1$

b : l'ordonnée à l'origine de la droite $A_t = f(V)$; $b = 0.6$

D'où l'équation de la droite est donnée par la relation suivante : $A_t = 0.1V + 0.6$

Ainsi la valeur de la concentration de l'éthanol dans la solution de bioéthanol est donnée par l'équation : $Cx = \frac{b.C}{a.Vx}$

C : la concentration de la solution d'éthanol de référence : 19.72 g/L .

Vx : volume de la solution de bioéthanol dans chaque fiole ; $Vx = 5$ ml .

Ainsi $Cx = 23.65$ g d'éthanol pur / litre de solution de bioéthanol dosée.

Cependant un litre de bioéthanol dosée ne contient réellement que 27.54 g de bioéthanol de synthèse .

Donc le pourcentage massique de l'éthanol pur dans le bioéthanol de synthèse est de :

$$Rm = \frac{23.65}{27.54} = 85.88 \% \text{ (m/m)}$$

Le pourcentage volumique de l'éthanol pur dans le bioéthanol de synthèse est :

$$Rv = \frac{\frac{23.65}{\rho_{\text{éthanol}}}}{27.54/\rho_{\text{bioéthanol}}} = \frac{23.65/0.79}{27.54/0.86} = 94.93 \% \text{ (V/V)}$$

III.4 Evaluation du pouvoir antidétonant du mélange essence et bio-éthanol

Carburant	Essence sans pb	Essence super	éthanol	Essence et bioéthanol
Indice d'octane	95	98	102-130	99.3

On constate d'après la mesure de l'indice d'octane via le moteur CFR une amélioration remarquable à savoir : son passage de NO=95 à NO = 99.3 , un gain en pouvoir antidétonant meilleur que celui apporté par l'incorporation du PTE et le MTBE (essence super) cette

augmentation de 4.3 NO est exprimé au niveau des centre d'exploitation en 43 points

(0.1NO=1 point).

Ce résultat confirme d'avantage l'intérêt du bio-éthanol et son efficacité comme additif.

Conclusion

Conclusion

Cette étude a montré essentiellement :

- Que de nombreux constituants sont séparés de la cellulose grâce au traitement acide pour éliminer l'hémicellulose et le traitement basique pour éliminer la lignine.
- Que le protocole C est meilleur pour l'hydrolyse chimique, à savoir le rinçage par H₂SO₄ 40 % (m/m) , chauffage à reflux par H₂SO₄ 8 % (m/m) , et enfin traitement par H₂SO₄ 60 % (m/m) à température ambiante de la phase non hydrolysée lors de la première hydrolyse.
- L'étape de la fermentation de l'hydrolysate a permis d'obtenir du bioéthanol.
- Les caractéristiques du bioéthanol purifié par plusieurs distillations sont proches de celles de l'éthanol commerciale, à savoir : l'apparence incolore , l'odeur, la densité (0.83 à 15°C), le temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse(8.504 min) , la bande en spectroscopie UV($\lambda \approx 190$ nm).
- Les rendements en bioéthanol est assez important 78% (V/V) mais reste relativement plus faible que l'éthanol commerciale. Cela est dû pertes au cours de distillation et de fermentation. Une étude paramagnétique et d'optimisations est nécessaire pour améliorer les caractéristiques et les rendements en bioéthanol.
- L'incorporation de 5 % du bioéthanol d'origine lignocellulosique à une essence non additivé amélioré son indice d'octane d'une façon surprenante, voir son passage de 95 NO à 99.3 NO. Cette addition donne de meilleurs résultats que ceux obtenus avec les additifs commerciaux (PTE et MTBE), connus par leur nuisance à l'environnement.

L'implantation d'une bio-industrie alimentée par des déchets forestiers serait donc une perspective future très prometteuse dans le cadre des énergies renouvelables et développement.

Liste des références

Listes des références

- [1] Dayma, G. (2003). *Étude de l'oxydation et de la combustion de précurseurs de suies* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [2] Maamri, R. (2014). *Modélisation et expérimentation des moteurs à combustion fonctionnant avec différents carburants de substitution et mélanges* (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [3] https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/%C3%A9nergie_renouvelable/87381
- [4] Boucher, J. (2014). *Etude des possibilités de production d'éthanol hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière* (Doctoral dissertation, Grenoble).
- [5] Djeddou, S., Boutemak, K., Cheknane, B., Hadj-Ziane, A., & Ayoub, F. M. (2018). Etude de la production de bioéthanol de deuxième génération à partir d'un déchet agroalimentaire. *Journal of Renewable Energies*, 21(3), 385-390.
- [6] Hugues, P. (2015). *Stratégies technologique et réglementaire de déploiement des filières bioénergies françaises* (Doctoral dissertation, Paris, ENMP).
- [7] Nag, A. (2008). *Raffinage et performances des biocarburants*. Éducation McGraw-Hill
- [8] Chniti, S. (2015). *Optimisation de la bioproduction d'éthanol par valorisation des refus de l'industrie de conditionnement des dattes* (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [9] Rocha-Meneses, L., Raud, M., Orupöld, K., & Kikas, T. (2017). Production de bioéthanol de deuxième génération : une revue des stratégies de valorisation des déchets. *Recherche agronomique*, 15 (3), 830-847.
- [10] Obame, S. N. (2020). *Optimisation du prétraitement par explosion à la vapeur des coproduits de l'industrie du bois d'okoumé : vers une production d'éthanol cellulosique* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

Listes des références

[11] Talebnia, F., Karakashev, D., & Angelidaki, I. (2010). Production de bioéthanol à partir de paille de blé : un aperçu sur le prétraitement, l'hydrolyse et la fermentation. *Technologie des bioressources*, 101 (13), 4744-4753.

[12] BNDES/CGEE Coord., 2008, Bioéthanol de canne à sucre .livre énergie pour le développement durable, Rio de Janeiro, BNDES-CGEE.1ere édition ,316 pages.

[13] Hantson, A. L., & Thomas, D. (2010). Enjeux technologiques et écologiques majeurs des biocarburants. *Congrès Français de Thermique, SFT2010*, 5.

[14] Zoubiri, FZ, El-bey, S., Rihani, R., & Bentahar, F. (2020). Étude de l'hydrolyse chimique de la biomasse lignocellulosique. *Revue algérienne des sciences et technologies de l'environnement*, 6 (4).

[15] Abdou Alio, M. (2020). *Production de bioéthanol à partir d'une biomasse lignocellulosique multi-ressources locale par prétraitement Organosolv et hydrolyse enzymatique* (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne).

[16] Riess, J. (2012). *Intensification de la brique «fermentation alcoolique» de substrats betteraviers (et autres substrats) pour la production d'éthanol* (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).

[17] Ogier, J. C., Leygue, J. P., Ballerini, D., Pourquie, J., & Rigal, L. (1999). Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(1), 67-94.

[18] Chambon, F. (2011). *Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I)

[19] Couhert, C. (2007). *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse* (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).

Liste des références

[20] Hugues, P. (2015). *Stratégies technologique et réglementaire de déploiement des filières bioénergies françaises* (Doctoral dissertation, Paris, ENMP).

[21] Wertz, J. (2016). Prétraitements de la biomasse lignocellulosique. *ValBiom.*, 1-58.

Annexe

Annexe I : Moteur à allumage commandé

Par définition, un moteur thermique à allumage commandé est un moteur alternatif à combustion interne permettant de produire un travail mécanique, sous forme de rotation du vilebrequin, à partir de la combustion d'un mélange carburé (air-essence) à l'intérieur d'un cylindre, dont lequel se déplace un piston en mouvement alternatif. Le déplacement du piston s'effectue entre deux limites appelées respectivement le Point Mort Haut (PMH) et le Point Mort Bas (PMB). Le volume balayé par ce déplacement de piston est la cylindrée unitaire du moteur.

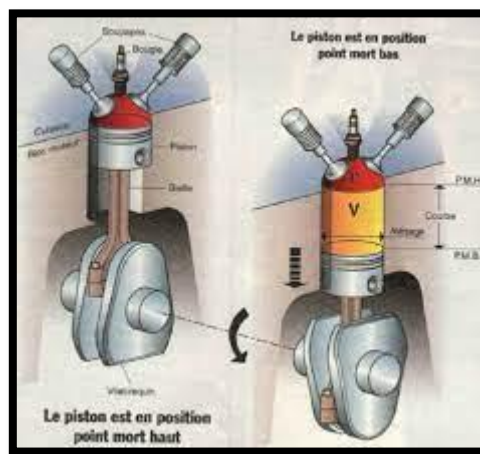


Figure A- III.10:moteur thermique à allumage commandé

Le dimensionnement des différents éléments mécaniques du moteur est déterminant pour les performances globales du moteur. Par exemple, le rapport volumétrique de compression (ou taux de compression défini comme étant le rapport entre le volume total d'un cylindre (V_{v+}) et le volume mort v) est judicieusement fixé par les constructeurs entre 9 et 12 sur les moteurs actuels. Les variantes essentielles dans les moteurs thermiques à allumage commandé concernent le cycle de fonctionnement (deux temps ou quatre temps) ainsi que les modes d'alimentation et de combustion. En effet, le mélange carburé est réalisé, soit avant son introduction dans les cylindres (injection indirecte) soit dans les cylindres (injection directe). Dans notre cas, on s'intéressera principalement au moteur thermique 4-temps à allumage commandé à injection indirecte montre les quatre temps d'un cycle de fonctionnement de ce type de moteur.

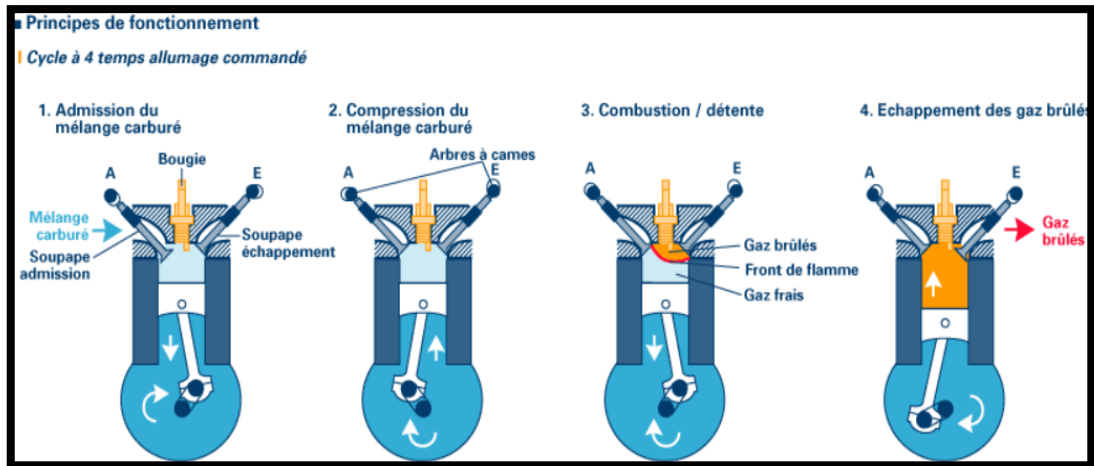


Figure A- I -2: fonctionnement d'un moteur thermique 4-temps à allumage commandé [2].

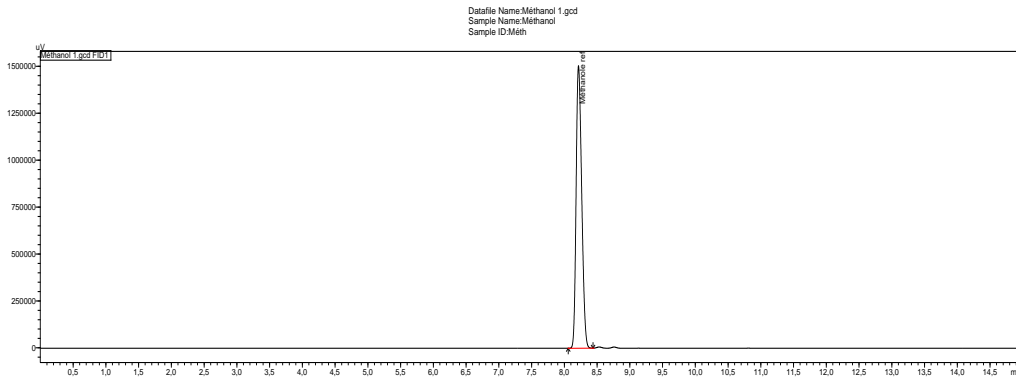
Par ordre, ces quatre temps sont :

- 1er temps : l'admission, qui correspond au remplissage du cylindre. La soupape d'admission est ouverte et le piston descend et aspire le mélange air-essence.
- 2e temps : la compression, le piston remonte comprimant ainsi le mélange air-essence. Une étincelle est générée par la bougie d'allumage pour enflammer le mélange.
- 3e temps : la combustion et la détente, c'est pendant ce temps que la combustion se développe pour transformer l'énergie chimique contenue dans le mélange air-essence en énergie mécanique. Avec l'expansion des gaz brûlés, le piston est repoussé vers le bas.
- 4e temps : L'échappement, qui correspond à la vidange des gaz brûlés du cylindre. La soupape d'échappement est alors ouverte. Le piston remonte et évacue les gaz brûlés.

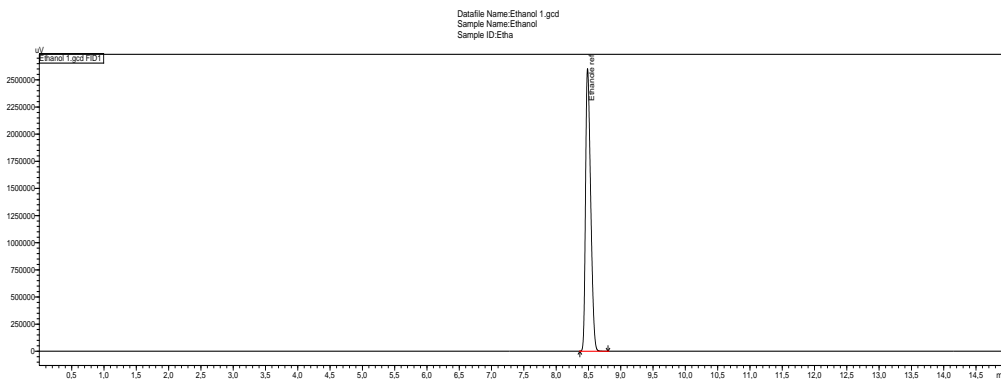
L'admission d'essence de ces moteurs est réalisée, de plus en plus, par des injecteurs à commande électronique. Quant à l'admission d'air, elle est modulée par une vanne papillon motorisée, placée en général à l'entrée de la conduite d'admission. Le travail produit par le moteur est alors directement lié au remplissage des cylindres en air, d'où l'utilité d'un ajout de systèmes de suralimentation pour améliorer les performances du moteur[2]

Annexe

Annexe II : résultats d'analyses par chromatographie phase gazeuse (méthanol de référence, éthanol de référence et bioéthanol synthétisé).

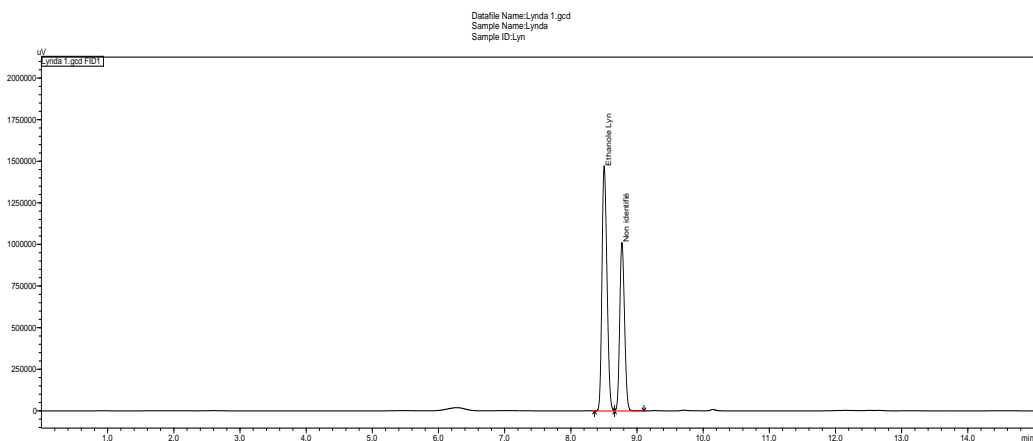


Peak#	Name	Ret. Time	Area
1	Méthanole ref	8,217	8894494
Total			8894494

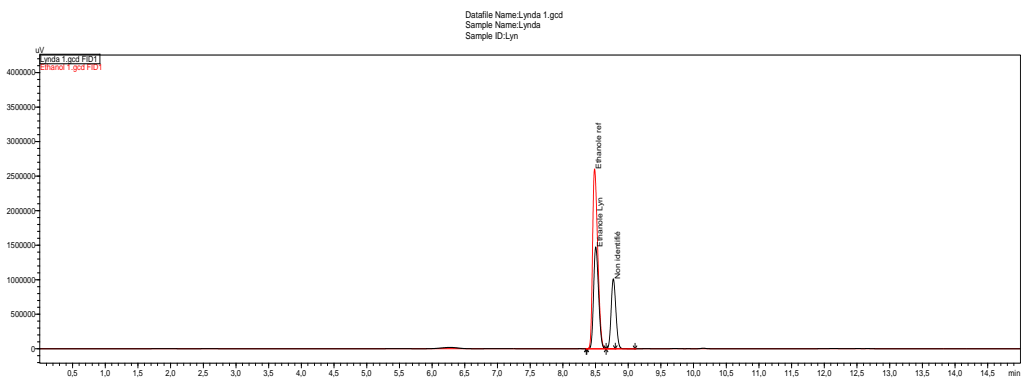


Peak#	Name	Ret. Time	Area
1	Ethanole ref	8,487	14337298
Total			14337298

Annexe



ID#	Name	Ret. Time	Area	Height	Area%
1	Bioethanol	8,504	7777060	1471331	60,336
2	Non identifié	8,773	5112458	1011373	39,664



Résumé

Le présent travail consiste en une série d'essais concernant la synthèse du bioéthanol à partir de la paille.

Plusieurs opérations de traitement de la paille ont été réalisées dont le but est de séparer la cellulose des autres constituants, notamment : l'hémicellulose, la lignine et autres composés, ceci est fait respectivement en milieu acide puis basique . La cellulose séparée est ensuite hydrolysée par voie chimique, en suivant différents protocoles.

Les solutions hydrolysées, riche en sucres, ont subi une fermentation pour former du bioéthanol, ce dernier est récupéré et purifié par distillation ; puis caractérisé par différentes techniques d'analyses.

Abstract

The present work consists of a series of tests concerning the synthesis of bioethanol from straw.

Several straw treatment operations have been carried out, the purpose of which is to separate the cellulose from the other constituents, in particular: hemicellulose, lignin and other compounds, this is done respectively in an acidic and then in a basic medium. The separated cellulose is then hydrolyzed chemically, following different protocols.

The hydrolyzed solutions, rich in sugars, have undergone fermentation to form bioethanol, the latter is recovered and purified by distillation; then characterized by different analysis techniques.

الملخص

يتكون العمل الحالي من سلسلة من الاختبارات المتعلقة بتركيب الإيثانول الحيوي من القش.

تم إجراء العديد من عمليات معالجة القش، والغرض منها هو فصل السليلوز عن المكونات الأخرى، على وجه الخصوص: الهيميسليلوز واللجنين ومركبات أخرى، ويتم ذلك على التوالي في وسط حمضي ثم في وسط أساسي. ثم يتم تحلل السليلوز المنفصل كيميائيًا، باتباع بروتوكولات مختلفة.

خضعت المحاليل المتحللة، الغنية بالسكريات، للتخمير لتكوين إيثانول حيوي، ويتم استرجاع الأخير وتنقيته بالتقطير؛ ثم تتميز بتقنيات تحليل مختلفة.

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : *CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT*

THEME

Synthèse du bioéthanol à partir de déchets de paille-valorisation en tant qu'additif à l'essence

Présenté par : *Melle FERRI Lynda*

Soutenu, le 21 octobre 2021 devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme. BOUKHOULEF Hamida</i>	<i>Maitre de conférences A (MCA)</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M. LATEB Yacine</i>	<i>Maitre-assistant classe A (MAA)</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. ELIAS Abdelhamid</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Mme. BOUTALEB Imane</i>	<i>Ingénieur</i>	<i>Laboratoire Central NAFTAL</i>	<i>Co-promotrice</i>

Remerciements

Merci Allah le tout puissant pour la force, le courage, la santé et la volonté tout au long de mon parcours d'apprentissage jusqu'à arriver à réaliser ce modeste travail.

*Au terme de ce modeste travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à :
Mon promoteur Monsieur ELIAS Abdelhamid de m'avoir donné l'opportunité sous sa direction, pour ses précieux conseils et son aide*

Ma co-promotrice Madame BOUTALEB Imane je ne trouverai jamais les mots les plus appropriés pour exprimer la reconnaissance que je lui porte pour tous ses précieux conseils, pour ses encouragements et pour toutes les fois qu'elle a trouvé le temps nécessaire pour m'écouter

*Je remercie l'entreprise NAFTAL de m'avoir ouvert ses portes et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que ce modeste travail ait lieu.
Un grand merci à toute l'équipe du Laboratoire Central NAFTAL pour leurs accueil et leurs aides.*

J'exprime ma profonde reconnaissance, et un grand remerciement à Madame IBOUKHELEF Hamida Pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Monsieur LATEB Yacine trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de participer au jury de soutenance

*Je tiens également à remercier
Tous mes enseignants du département chimie .
Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail.*

« Dédicaces »

A ma très chère Mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

A mes très chères sœurs et à mon frère.

A Tout(e)s mes cher(e)s ami(e)s qui m'ont soutenue durant toute mon épreuve universitaire

Lynda