

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES DEPARTEMENT DE
CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE
FILIÈRE : CHIMIE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

MÉMOIRE DE MASTER

THÈME

*Optimisation de l'hydrolyse de la cellulose issue de grignon d'olive
en sucre*

Présenté par : HAMMI Massiva SAIDI Nessrine

Soutenu publiquement : 12/07/2023

Devant le jury composé de :

Mme BOZETINE Hakima	M.C.A	UMMTO Président
Mme HATEM Rokia	M.A.A	UMMTO Encadrant
Mme BEKDA Hamida	M.C. A	UMMTO Co- encadrant
Mr. LATEB Yacine	M.A.A	UMMTO Examineur

Session :2022/2023

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique(**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. On tient à remercier toute l'équipe du laboratoire de recherche des sous-produits oléicoles.

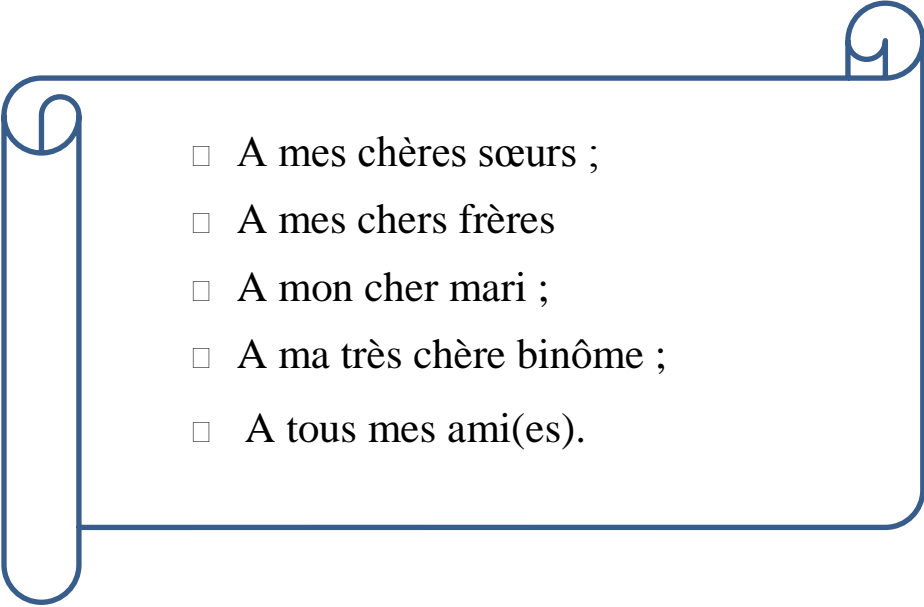
On adresse nos remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet de fin d'études.

On tient à exprimer nos plus vifs remerciements à notre encadreur, Madame **R. HATEM** maître-assistante classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour tout le temps précieux qu'elle nous a consacré ainsi que Madame **H. IBOUKHOULEF** maître de conférences classe A ; Madame **H. BOZETINE** maître de conférences classe A, Monsieur **Y. LATEB**, Maître- assistant classe A à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son soutien ; et son effort à mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires pour le bon déroulement de ce travail.

On adresse l'expression de mes sincères gratitudees à Monsieur **R. MOUSSAOUI**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou et Monsieur **A. ELIAS** Professeur à l'université de Tizi-Ouzou.

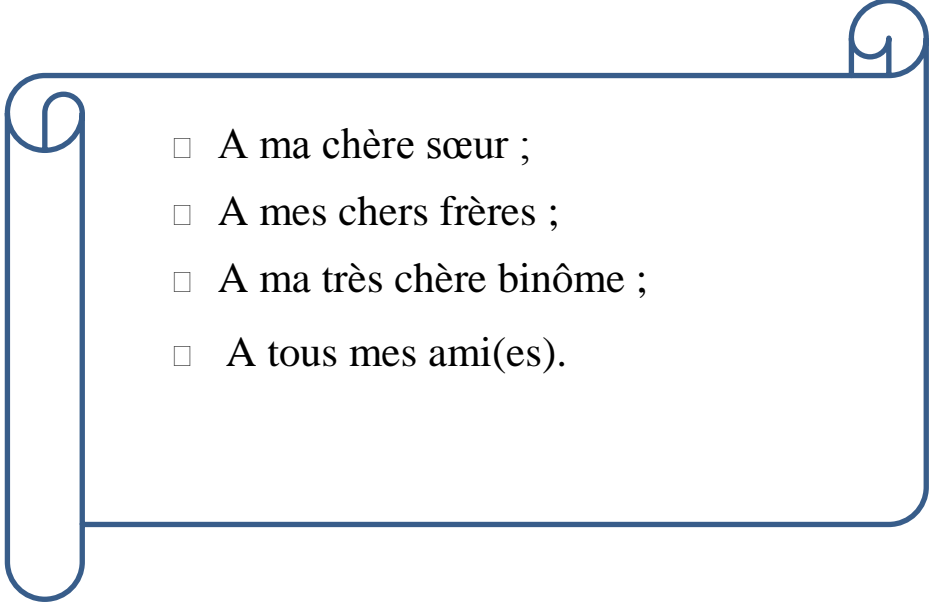


Dédicaces

- 
- A mes chères sœurs ;
 - A mes chers frères
 - A mon cher mari ;
 - A ma très chère binôme ;
 - A tous mes ami(es).



Dédicaces

- 
- A ma chère sœur ;
 - A mes chers frères ;
 - A ma très chère binôme ;
 - A tous mes ami(es).

Liste des tableaux

Tableau I: Composition chimique indicative des différents types de grignons	5
Tableau II: Caractéristiques des grignons bruts issus de divers procédés d'extraction de l'huile	6
Tableau III: La composition de grignon d'olive en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature.....	6
Tableau IV: Teneur en cellulose, hémicellulose et lignine de diverses biomasses lignocellulosiques.....	10
Tableau V: Domaine expérimental des facteurs.....	25
Tableau VI: Caractéristiques des grignons d'olive.....	26
Tableau VII: Matrice et plan d'expérience.....	33
Tableau VIII :Analyse statistiques des coefficients.....	36
Tableau IX: Analyse statistique appliqué aux points tests.....	36
Tableau X : Estimations et statistiques des coefficients avec les points tests	37
Tableau XI: Analyse de la variance.....	39
Tableau XII: Conditions optimales	39

Liste des figures

Figure 1: Carte oléicole d'Algérie	3
Figure 2: structure de fruit d'olive	4
Figure 3 : Constitution de la biomasse lignocellulosique	11
Figure 4: Structure d'une chaîne de cellulose	12
Figure 5: Présentation de l'hémicellulose.....	12
Figure 6: présentation de la lignine.....	13
Figure 7: Schéma des étapes de la conversion de la cellulose.....	14
Figure 8: Illustration de l'effet du prétraitement sur la BLC.....	16
Figure 9: Représentation d'une fibre de cellulose	19
Figure 10: Mécanisme détaillé de l'hydrolyse acide de la cellulose.....	19
Figure 11: Grignon broyé.....	20
Figure 12: Cellulose purifiée à l'eau de javel.....	24
Figure 13: Taux d'humidité du grignon d'olive.....	26
Figure 14: Droite d'étalonnage du glucose.....	27
Figure 15: MEB grignon d'olive brute.....	28
Figure 16: MEB grignon d'olive après prétraitement.....	29
Figure 17: MEB grignon d'olive après lavage avec l'acide.....	30
Figure 18: MEB des grignons d'olive après hydrolyse.....	31
Figure 19: Variation de la fonction de variance (T = 80°C).....	35
Figure 20: Répartition des résidus.....	37
Figure 21: Y_{exp} en fonction de Y_{the}	37

Table des matières

Remerciements

Introduction générale	1
------------------------------	---

Partie I

Synthèse bibliographique	2
1. Généralités sur les sous-produits oléicoles	2
1.1 Oléiculture dans le monde	2
1.2 Composition de l'olive	3
1.3 Les sous-produits oléicoles	4
1.4 Types des grignons d'olives	5
1.5 Caractéristiques physiques du grignon	5
1.6 Caractéristiques chimiques du grignon	6
1.7 Valorisation du grignon d'olive	7
1.8 Pollution du grignon d'olive	8
1.9 Biodégradabilité du grignon d'olive	8
2. La biomasse lignocellulosique (BLC)	9
2.1 Définition et ressource de la biomasse lignocellulosique	9
2.2 Caractéristiques du substrat lignocellulosique	10
2.3 Composition de la biomasse lignocellulosique	11
2.3.1 Cellulose	12
2.3.2 Hémicellulose	12
2.3.3 La lignine	13
2.3.4 Les Extractibles	13
3. Procédés de conversion de la biomasse lignocellulosique en sucre	14
3.1 Facteurs influant sur la digestibilité de la cellulose	15
3.1.1 La teneur en lignine	15
3.1.2 Teneur en hémicellulose	15
3.2 Prétraitement de la biomasse lignocellulosique	16
3.2.1 Prétraitement physique	16
3.2.2 Prétraitement chimique	16
3.3 Hydrolyse de la biomasse lignocellulosique	17
3.3.1 Hydrolyse chimique	17
3.3.2 Hydrolyse enzymatique	18
4. Mécanisme de l'hydrolyse	18

PARTIE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Prétraitement physique des grignons d'olives.....	20
1.1 Séchage.....	20
1.2 Broyage.....	20
2. Caractéristiques chimiques des grignons d'olives.....	21
2.1 Teneur en eau (humidité).....	21
2.2 Teneur en cendre.....	21
2.3 Teneur en matières grasses.....	22
2.4 Teneur en sucres.....	22
3. Prétraitement chimique des grignons d'olive.....	23
3.1 Extraction des matières grasses résiduelles (Déshuilage).....	23
3.1.1 Séparation de l'hémicellulose.....	23
3.1.2 Séparation de la lignine.....	24
3.1.3 Purification de la cellulose - Lavage à l'eau de javel.....	24
4. Hydrolyse chimique de la cellulose.....	24
5. Technique de caractérisation des grignons d'olive.....	25
5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25

PARTIE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	26
1. Analyse et caractérisation.....	26
1.1 Caractérisation du grignon.....	26
1.2 Analyse des sucres – dosage.....	27
1.3 Microscopie électronique à balayage.....	28
1. Optimisation de l'hydrolyse de la cellulose en glucose.....	31
2.1 Matrice et plan d'expérimentation.....	32
2.2 Modèle mathématique.....	34
1.3 Critères d'optimalité.....	34
2.4 Résultats et discussion.....	35
2.5 Validation du modèle sans les points tests.....	36
2.6 Validation du modèle Avec les points tests.....	36
2.7 Analyse des résidus.....	37
2.8 Analyse de variance (ANOVA).....	38
2.9 Détermination de l'optimum.....	39

Introduction générale

Arbre typique de la région sèche et chaude, l'olivier constitue une composante familière des pays du bassin méditerranéen et représente pour beaucoup d'entre eux, une des principales cultures traditionnelles [1]

La diminution des ressources en fuels et la croissance de leur demande ont mené à la recherche d'une ressource d'énergie alternative. La biomasse lignocellulosique constituée par des résidus agricoles (grignon d'olive) et forestiers, offre des perspectives intéressantes, elle représente une source d'énergie renouvelable et rapidement disponible. La production de bioéthanol de deuxième génération est actuellement perçue comme étant la filière la plus prometteuse des biocarburants et suscite un grand intérêt dans de nombreux pays à travers le monde. En effet, la biomasse, dans sa grande majorité, est constituée de lignine, de cellulose et hémicellulose.

Par ailleurs la valorisation des grignons d'olive comme biomasse lignocellulosique dans la production de sucre fermentescibles et leur bioconversion semble être une alternative intéressante. En effet, la cellulose, constituant majeur de cette biomasse et substance fondamentale des issus végétaux peut être valorisé en tant que polymère dans l'industrie des dérivés de la cellulose, ou bien après hydrolyse chimique ou enzymatique, fournit du glucose qui constitue une matière première importante dans l'industrie chimique.

L'objectif de ce travail consiste à optimiser cette étape d'hydrolyse pour produire du sucre à partir d'une biomasse lignocellulosique (grignon d'olive).

Le travail consiste dans une première étape à des tests préliminaires qui nous ont permis de recenser les différents facteurs susceptibles d'influer sur la réponse. Trois facteurs ont été identifiés : la concentration en acide, le temps et la température [2].

Ces facteurs sont ensuite optimisés par la méthodologie de surface de réponses (RSM) en utilisant une matrice composite centrée afin de déterminer les conditions optimales.

Ce travail est structuré comme suit ;

Une première partie, qui englobe une synthèse bibliographique sur le grignon d'olive ainsi que les procédés de conversion de la biomasse. La deuxième partie développe les matériels et méthodes alors que la troisième partie est consacrée aux résultats de l'optimisation et à leurs interprétations. Une conclusion générale sera dégagée à la fin de ce travail.

Partie I

Synthèse bibliographique

1. Généralités sur les sous-produits oléicoles

1.1 Oléiculture dans le monde

Le patrimoine oléicole mondial compte environ 930 millions d'oliviers [3]. Plus de 70 % de ces arbres se trouvent en Europe méditerranéenne, 13 % se situent au Proche-Orient, 13 % en Afrique du nord et 3 % en Amérique Latine (Chili, Argentine, Brésil, Uruguay, Pérou) et aux Etats Unis d'Amérique [4]. Les oliveraies sont de l'ordre de 10 millions d'hectares soit une densité moyenne de 80 oliviers par hectare [5].

La production d'huile d'olive a toujours été concentrée dans les pays du pourtour méditerranéen [6] : Espagne, Portugal, Italie, Grèce, Turquie, Tunisie, Maroc et Algérie. A eux seuls ces pays représentent plus de 80 % de la production mondiale.

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est plus propice à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Union Européenne, Tunisie, Turquie, Syrie et Maroc qui sont par ordre d'importance, soit 94,5 % du patrimoine oléicole mondial (COI, 2015). L'olivier est principalement cultivé dans les zones côtières du pays. Les principaux et les plus anciens vergers oléicoles se trouvent dans les régions montagnardes et les collines recouvrant une surface de 195.000 hectares, ainsi que dans les plaines occidentales du pays (Mascara, Relizane etc...) et dans les vallées comme la Soummam. Cette superficie a bien nettement augmenté par la mise en place d'un programme national pour le développement de l'oléiculture intensive dans les zones steppiques, présahariennes et sahariennes (Msila, Biskra, Ghardaïa, etc...) [7] (fig. 1).

La superficie oléicole en zones sahariennes commence depuis plus d'une quinzaine d'années à évoluer à la faveur des réformes qu'a connu le secteur de l'agriculture, en plus de l'engouement des agriculteurs pour cette filière stratégique, ce qui a permis d'atteindre en 2015, une superficie de 12.973 hectares répartis sur le territoire de différentes wilayas du Sud, notamment, Biskra, El-Oued, Ghardaïa, Laghouat, Bechar et Ouargla.

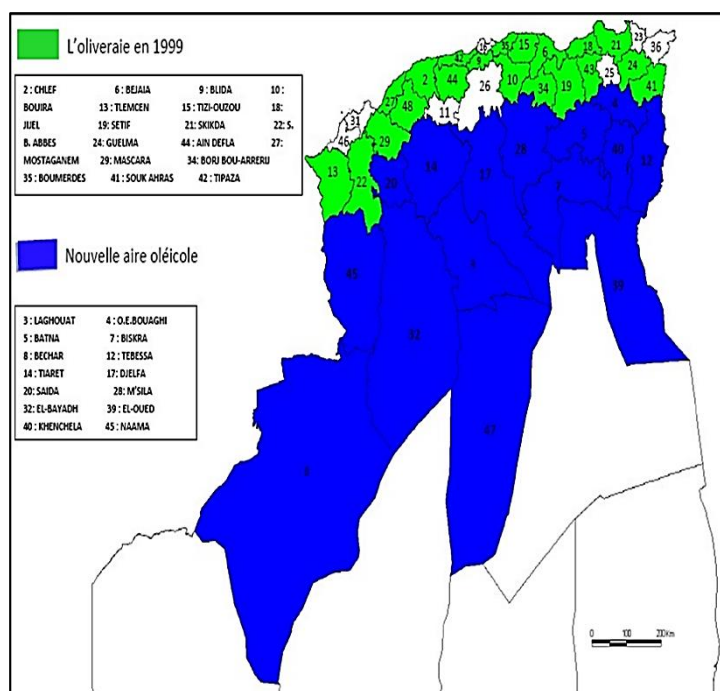


Figure 1 Carte oléicole d'Algérie [7].

1.2 Composition de l'olive

L'olive est le fruit de l'olivier, arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. Sur le plan botanique, c'est une drupe de forme ovoïde (figure 2), à peau lisse, à enveloppe charnue riche en matière grasse, renfermant un noyau très dur, osseux, qui contient une graine. La couleur de l'olive, d'abord verte, vire au noire à pleine maturité. L'olive est composée de trois parties : la cuticule (épicarpe), la pulpe (mésocarpe) et le noyau (endocarpe). La pulpe (mésocarpe) contient la majeure partie de l'huile d'olive [8].

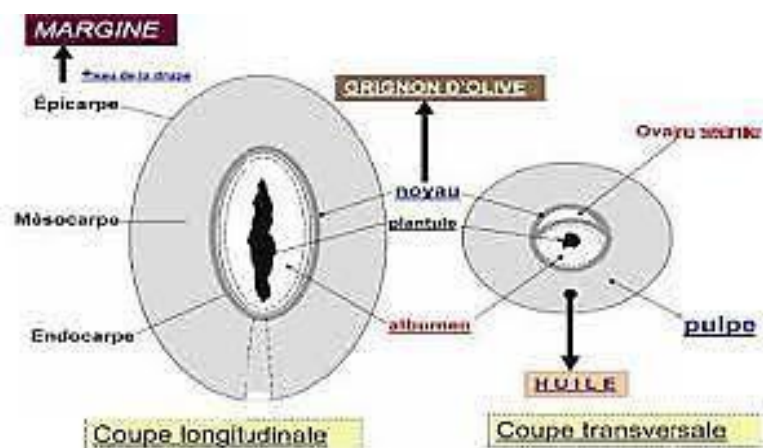


Figure 2: Structure de fruit d'olive [9]

1.3 Les sous-produits oléicoles

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, laisse deux principaux résidus : l'un liquide appelé margine et l'autre solide appelé grignon d'olive. Les grignons et les margines constituent les principaux sous-produits des huileries d'olive. Chaque année, les pays oléicoles enregistrent des volumes importants de ces deux sous-produits.

1.3.1. Margine

L'eau végétative se présente comme un liquide résiduel aqueux d'aspect trouble, de couleur brun rougeâtre à noir, selon l'état de dégradation des composants phénoliques et de leurs olives d'origine. Ce liquide n'a plus la même composition que l'eau métabolique du fruit, mais est dilué avec l'eau de lavage [10].

Les margines sont des eaux usées acides très polluées du fait de la richesse en matière organique. Ils posent un sérieux problème de pollution, et leurs effets nocifs proviennent principalement de leur teneur en polyphénols, qui inhibe la croissance des micro-organismes.

1.3.2 Grignons d'olive

Ce sous-produit résulte de l'extraction de l'huile d'olives. Il renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive. Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Ils sont formés de la pulpe et noyaux d'olives, elles représentent environ un tiers du poids des olives fraîches triturées [11].

1.4 Types des grignons d'olives

1.4.1 Grignon brut

C'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau et en huile favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'aire libre [12].

1.4.2 Grignon épuisé

C'est le résidu obtenu après déshuilage de grignon d'olive brut par un solvant ; qui est généralement l'hexane [12].

1.4.3 Grignon partiellement dénoyauté

Il résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation [12].

Tableau I: Composition chimique indicative des différents types de grignons [13].

% de la Matière sèche					
Composition chimique Type	Matière Sèche	Matières minérales	Mat. Azoté. totales	Cellulose brute	Matières grasses
Grignon brut	75–80	3–5	5–10	35–50	8–15
Grignon gras partiellement Dénoyauté	80–95	6–7	9–12	20–30	15–30
Grignon épuisé	85–90	7–10	8–10	35–40	4–6
Pulpe grasse	35-40	5-8	9-13	16-25	26-33

1.5 Caractéristiques physiques du grignon

Le grignon brut est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive. Il renferme la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée, environ 24.3 % d'eau et 42.4 % de noyaux secs et encore une certaine quantité d'huile (9.1 %) [13].

D'après Kontas [14], La teneur en matières grasses des grignons est de 7-10%

Pour les grignons provenant d'une huilerie équipée de presse hydraulique, et ceux provenant d'une huilerie utilisant des centrifugeuses contiennent 5 à 6%.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés pour permettre le processus de l'extraction.

Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés.

La pulpe est le résidu de l'extraction de l'huile obtenue dans les huileries modernes qui dénoyautent les fruits avant tout autre traitement. La pulpe d'olive, vierge ou épuisée est composée exclusivement de la pellicule et de la chair des fruits. Elle est riche en eau (60% environ).

1.6 Caractéristiques chimiques du grignon

La composition chimique du grignon d'olive varie dans de très larges proportions, non seulement d'un produit à un autre mais également d'un échantillon à l'autre pour un même sous-produit. Elle dépend des facteurs inhérents au fruit (variété, stade de maturité, au procédé de l'extraction de l'huile et aussi de l'épuisement par solvant) [15]

Tableau II: Caractéristiques des grignons bruts issus de divers procédés d'extraction de l'huile [16].

Paramètres	Extraction par	Système continu a	
	Pressage	3-phases	2-phases
Humidité (%)	27,2	50,23	56,8
Cendre (%)	2,36	1,7	1,42
Sucres totaux(%)	1,38	0,99	0,83

Les procédés technologiques modifient les proportions relatives des différents composants des grignons (épicarpe, mésocarpe, endocarpe et amandon) qui ont des compositions chimiques différentes.

Tableau III: La composition de grignon d'olive en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature.

Auteurs	Hemicellulose(%)	Cellulose %	Lignine%
Demirbas.2004	23,6	24	48,4
Jauhiainen Et al.2005	44	44	45
Garcia-ibanez et al.2006	21,5	24,3	38

1.7 Valorisation du grignon d'olive

Le résidu de l'extraction de l'huile est constitué principalement de grignons d'olives, la majorité de cette production en Algérie est abandonnée sur place ou brûlée. Pour cette raison, la valorisation des sous-produits oléicoles constitue une source potentielle de revenus complémentaires qui pourraient contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles. [17],

On cite :

□ **Extraction d'huile de grignon**

L'huile de grignon est obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques des grignons d'olive. Elle est destinée au raffinage en vue de son utilisation dans l'alimentation humaine ou destinée à des usages techniques [17].

□ **Le compostage**

Il a été prouvé que le compostage des déchets oléicoles donne un compost de très bonne qualité. Il s'agit d'une dégradation de la matière organique dans des conditions contrôlées en présence d'oxygène, avec une température et une humidité optimale.

Le compost est un produit riche en composés humiques, stabilisés. Lors d'un compostage, il faut différencier deux phases bien distinctes, la première, la phase de dégradation de la matière organique en compost frais sous l'action des bactéries, puis la seconde, la phase de maturation du compost frais en compost mûr sous l'action de champignons [17].

□ Aliment du bétail

Le grignon d'olive est de nature hautement lignocellulosique, qui a une dégradabilité très lente [19]. Les valeurs maximales atteintes ne sont que de 32% après un séjour de 72 heures dans le rumen [19-20]. Ceux qui peuvent entraîner un ralentissement de la croissance de l'animal.

□ Charbon actif

Les grignons d'olive peuvent être valorisés en les transformant, par voie thermochimique, en charbon actif et cela en utilisant de l'acide phosphorique comme agent d'activation [18].

□ Production de métabolites

Il existe d'autres filières de valorisation des grignons d'olives comme ;

la production de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique. En effet, la fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux produit une panoplie de composés [21].

La production du méthane par la fermentation anaérobie des lisiers de vaches avec des grignons d'olives (57 - 65% du biogaz produit). Ce méthane est utilisé comme une source d'énergie pour le chauffage de l'eau (direct) et en production d'électricité à usage domestique (indirect) [22].

1.8 Pollution du grignon d'olive

La majorité des grignons sont rejetés dans la nature et sont une source de pollution soit parce qu'ils sont contaminés par des champignons, soit parce qu'ils rejettent des substances toxiques dans l'environnement. Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et l'environnement. Certaines sources d'eau ont été polluées.

1.9 Biodégradabilité du grignon d'olive

Le grignon d'olive est très hautement ligno-cellulosique et présente une dégradabilité très lente [20]. La lignine est l'un des principaux composants et la fraction la plus résistante dans les produits du compostage. Elle est étroitement associée aux fibres de cellulose et entrave la dégradation des polysaccharides [23]. D'autre part, la dégradabilité des matières azotées

contenues dans le grignon est très faible. Ceci s'explique par le fait que 70 à 80% de l'azote est lié à la fraction lignocellulosique entraînant une faible solubilité de l'azote [24].

2. La biomasse lignocellulosique (BLC)

2.1 Définition et ressource de la biomasse lignocellulosique

La lignocellulose est le matériau composant la paroi cellulaire des plantes. Cette biomasse est une ressource renouvelable extrêmement abondante [25-26].

Les ressources exploitables proviennent :

- Des déchets agricoles ; pailles de céréales, cannes à sucre...etc.
- Des déchets d'exploitation forestière,
- Des déchets de l'industrie du bois et du papier (papiers usagés, liqueurs noires

Tableau IV: Teneur en cellulose, hémicellulose et lignine de divers biomasses lignocellulosiques

BLC	Lignine%	Hémicellulose(%)	Cellulose(%)	Références
Feuillus	18-25	24-40	40-55	[27]
Résineux	25-35	25-35	45-50	[27]
Sorgho Sucré	21	27	45	[28]
Paille de riz	9,8±5,5	26,7±4,9	35,3±4,5	[29]
Rafles de maïs	15	35	45	[30]
Paille deblé	16-21	26-32	29-35	[27]
Bagasse	23,33	16,52	54,87	[31]
Résidus de banana	14	14,8	13,2	[32]
Coque De Cacahuètes	16	36	38	[33]
Miscanthus	20,4± 4,8	25,4±2,2	44,0±4,8	[29]
Fibre De Maïs	7,3±1,6	27,4±1,2	38± 3,8	[29]
Ecorce de pin maritime	44	15	24	[34]

2.2 Composition et caractéristique

Les substrats lignocellulosiques contiennent plusieurs composants, dont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ainsi que de petites quantités de pectine, de protéines, de cendres et d'extraits comme les sucres, la chlorophylle et les cires. Les glucides à valeur significative sont classés en deux catégories : la cellulose et l'hémicellulose. Leurs combinaisons donnent l'holocellulose. Les molécules non sucrées constituent la fraction lignine. Les matières premières lignocellulosiques sont une source principale de sucres fermentescibles en C6 et C5, la cellulose et l'hémicellulose étant les principaux contributeurs. La cellulose se trouve

principalement dans la paroi cellulaire secondaire et fait partie d'une structure fibreuse ordonnée. Au niveau moléculaire, il s'agit d'un polymère de glucose linéaire composé d'unités d'anhydroglucose liées par des liaisons glycosidiques -1-4. Le nombre d'unités de glucose dans la molécule de cellulose varie de 250 à 10 000 selon la source et le prétraitement [35-36].

2.3 Composition de la biomasse lignocellulosique

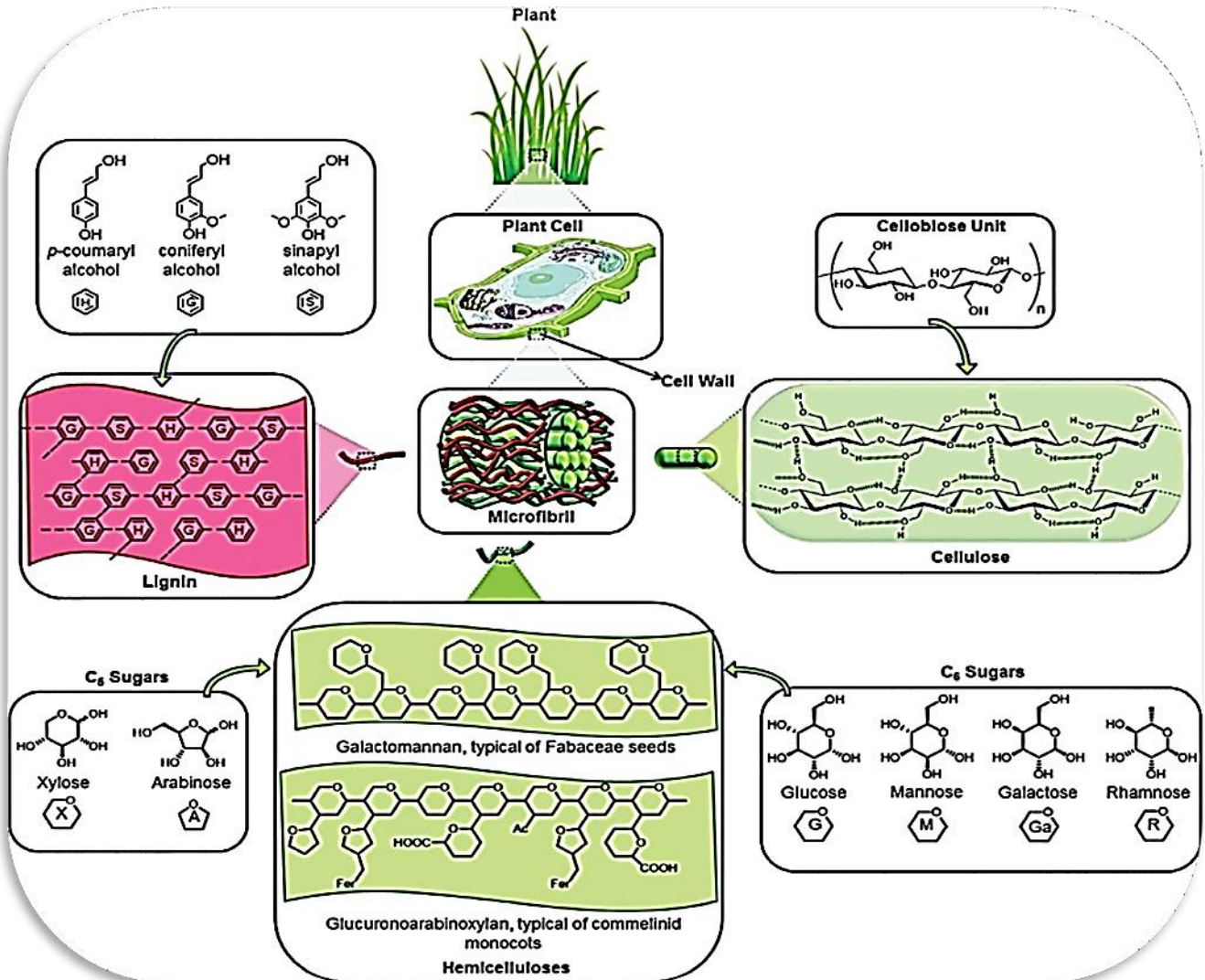


Figure 3 : Constitution de la biomasse lignocellulosique [37]

2.3.1 Cellulose

La cellulose est le biopolymère principal des plantes terrestres qui permet d'assurer une partie de leur rigidité et de se dresser (avec la lignine), par la structure en fibrillaire multiéchelle. la cellulose possède pour motif de répétition le dimère cellobiose (ou β -D-glucopyranosyl- (1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose), qui est constitué de deux molécules de glucose (formule brute $C_6H_{12}O_6$) liées par une liaison glycosidique β -(1 \rightarrow 4). [38].

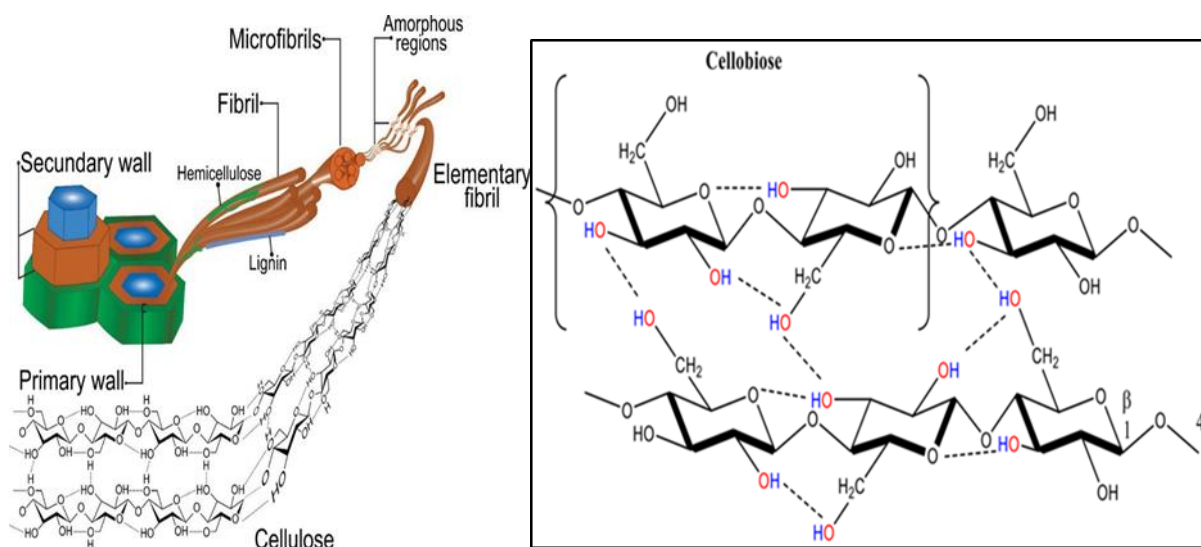


Figure 4: Structure d'une chaîne de cellulose [39-40].

2.3.2 Hémicellulose

La structure chimique de l'hémicellulose est constituée de polymères de $n(C_5H_8O_4)$ -xylose. L'hémicellulose est définie comme un polysaccharide non cellulosique présent dans les parois cellulaires des plantes. Ces macromolécules présentent des structures très diverses [38].

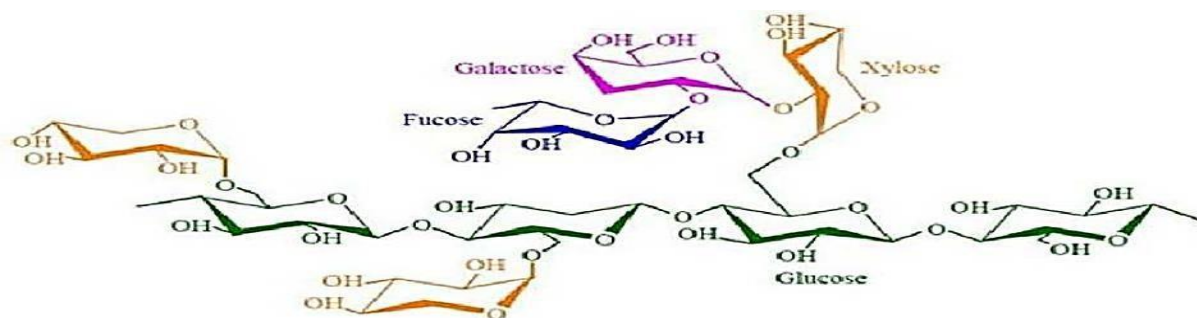


Figure 5: Présentation de l'hémicellulose[41]

2.3.3 La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel formé d'éléments de phénylpropanes assemblés pour former une grosse molécule complexe. Ces polymères sont déposés principalement dans les parois secondaires des cellules, les rendant rigides et imperméables. La lignine est généralement polymérisée à partir de trois monomères phénylpropanoïdes, les alcools *p*-coumarylique, coniférylique et sinapylique qui sont aussi connus comme les monolignols H, G et S respectivement.

Après une série des réactions d'oxydation et de polymérisation, les trois monomères phénylpropanoïdes H, G et S donnent une forme complexe, sa complexité provient de l'association des trois monolignols par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné ni répétitif [38].

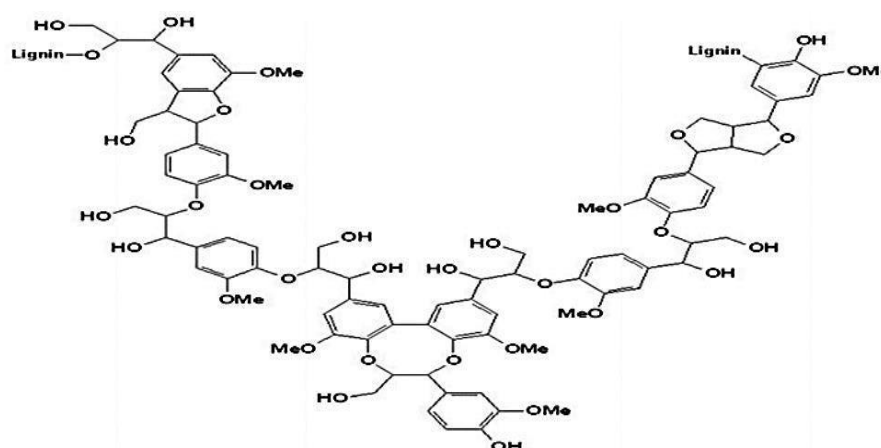


Figure 6: Présentation de la lignine

2.3.4 Les extractibles

Les extractibles sont des molécules de faible poids moléculaire qui confèrent de nombreuses caractéristiques au bois comme sa couleur, son odeur, sa durabilité ou encore sa résistance à la lumière. Ce sont des alcaloïdes, des quinones, des graisses, des huiles, des saponines, des terpènes, des cires et un grand nombre de composés aromatiques et phénoliques [42]. Ils sont présents, surtout, dans les nœuds du bois, qui sont des zones de blessure, assurant ainsi une protection accrue contre les agressions extérieures au niveau de ces zones fragilisées [43].

3. Procédés de conversion de la biomasse lignocellulosique en sucre

La chaîne de production de sucre est une chaîne biochimique dont le principe est la Conversion de la cellulose et l'hémicellulose en sucres en utilisant l'hydrolyse acide ou enzymatiques. Cependant, ce dernier a un coût élevé, ce qui en fait un facteur important de marketing. Le processus comprend les étapes suivantes :

- Préparation de la matière première : une étape de préparation de la biomasse lignocellulosique est nécessaire. Cela nécessite plusieurs opérations comme le broyage, le séchage, etc.
- Un prétraitement de la biomasse tel que le sablage à la vapeur ou le traitement à l'acide est recommandé. En effet, l'utilisation de la cellulose et de l'hémicellulose est inhibée par la présence de lignine.
- Hydrolyse d'acides concentrés ou dilués.
- Hydrolyse enzymatique : réalisée à une température de 45-50 °C et un pH intermédiaire. 4.8 et 4.5 [44].

Après prétraitement et hydrolyse avec des acides dilués et des enzymes, les sucres résultants sont fermentés par un processus de fermentation alcoolique pour produire de l'éthanol. Cette fermentation est réalisée par la levure, un micro-organisme du genre *Saccharomyces*.

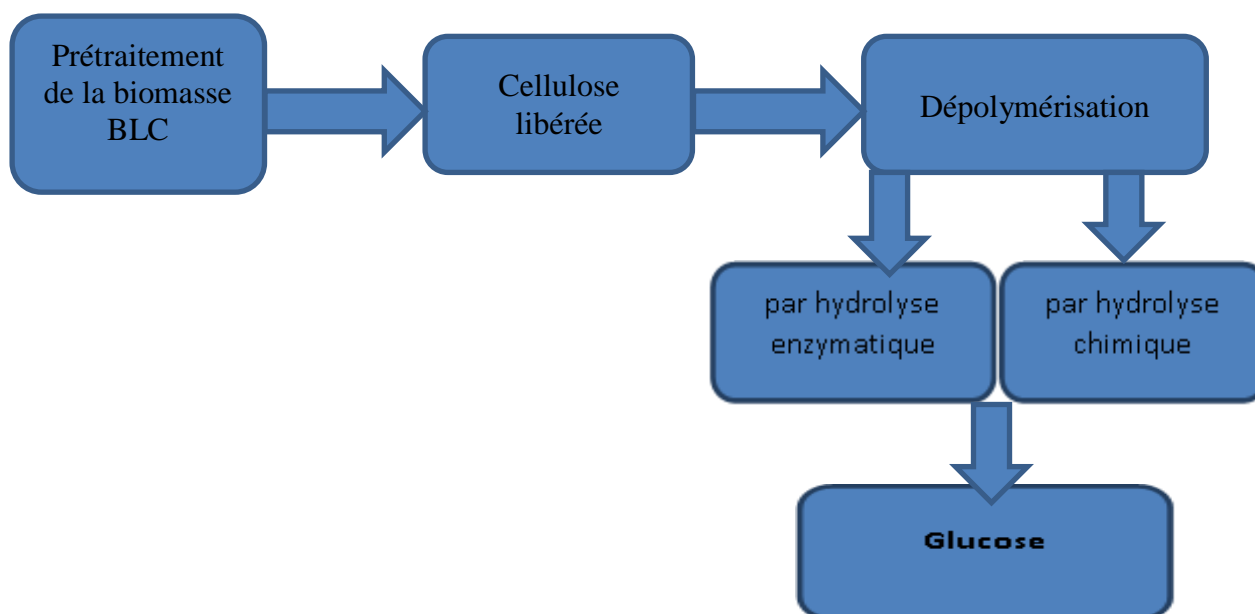


Figure 7: Schéma des étapes de la conversion de la cellulose

3.1 Facteurs influant sur la digestibilité de la cellulose

La biomasse cellulosique contient généralement entre 55 et 75% en poids de cellulose et d'hémicelluloses. Le paramètre clé pour produire du sucre est la digestibilité de la biomasse, les différents facteurs affectant la digestibilité de la biomasse sont discutés ci-dessous.

3.1.1 La teneur en lignine

La lignine est en grande partie concentrée entre les couches extérieures des fibres de cellulose et l'hémicellulose, offrant une rigidité structurelle. Une partie de la lignine est liée à la cellulose et aux hémicelluloses. De plus, la lignine assure une protection contre la dégradation microbienne des fibres par l'effet inhibiteur des phénols. Par conséquent, sa teneur affecte de manière significative l'hydrolyse de la biomasse. Il a été démontré que les structures chimiques et physiques de la lignine jouent un rôle important dans la détermination de l'ampleur de l'inhibition qu'elle contribue à l'hydrolyse et que la structure de la lignine dépend fortement des conditions de traitement préalable du substrat [45].

3.1.2 Teneur en hémicellulose

L'élimination des hémicelluloses peut améliorer considérablement l'hydrolyse de la cellulose. En outre, l'hydrolyse des hémicelluloses elle-même peut améliorer le rendement en sucre disponible pour la production d'éthanol. Par conséquent, les conditions de prétraitement sont optimisées pour éliminer la lignine et les hémicelluloses tout en maximisant le rendement en sucre. Les produits de dégradation des hémicelluloses furfural et hydroxy- méthyl furfural inhibent la fermentation ultérieure. Le furfural et l'hydroxy méthyl furfural sont le résultat de la dégradation des pentoses et des hexoses, respectivement. Le furfural peut réagir davantage pour donner de l'acide formique. Avec l'optimisation des procédés, il est possible de diminuer les composés inhibiteurs et augmenter les concentrations en sucre total. En fin de compte, c'est l'hydrolyse de la cellulose qui fournit la plus grande partie du glucose nécessaire à la production d'éthanol. L'augmentation de la récupération totale de sucres tout en minimisant la production d'inhibiteurs doit être comparée à l'effet négatif de l'hémicellulose du substrat [45- 46].

3.2 Prétraitement de la biomasse lignocellulosique

3.2.1 Prétraitement physique

Les prétraitements physiques tels que le concassage et le broyage sont principalement utilisés pour réduire et augmenter la surface de la biomasse. Des tentatives ont été faites pour modifier une ou plusieurs propriétés structurales de la cellulose pour favoriser l'hydrolyse en utilisant des procédés non mécaniques tels que des températures élevées, des cycles de congélation/décongélation et une irradiation. Cependant, la plupart de ces méthodes ont une efficacité limitée et sont souvent coûteuses [47-49-50].

3.2.2 Prétraitement chimique

Les méthodes de prétraitement chimique utilisent des acides ou des bases pour fractionner les composants de la biomasse (figure (8), augmenter la surface et le volume des pores et gonfler la cellulose. Il existe deux types de gonflement de la cellulose : (1) inter cristalline, qui peut être affectée par l'eau, et (2) intra cristalline, qui peut être affectée par l'utilisation d'agents chimiques pour la rupture des liaisons hydrogène. Certaines des méthodes de prétraitement les plus couramment utilisées sont discutées ci-dessous [47-49-50].

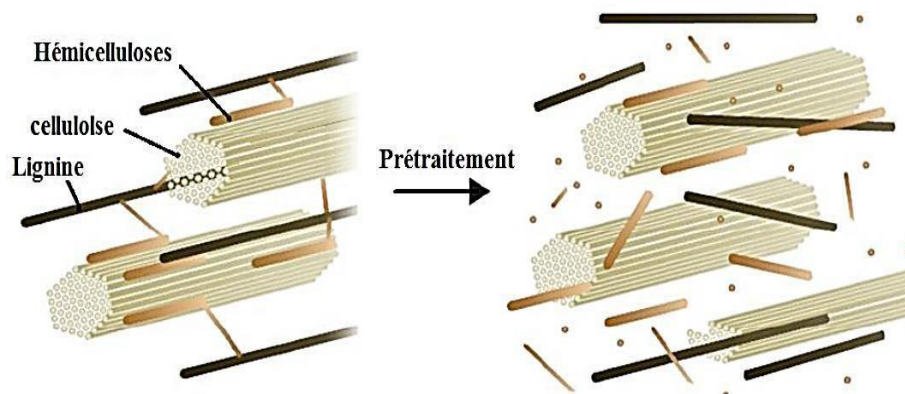


Figure 8: illustration de l'effet du prétraitement sur la BLC

□ Prétraitement catalysé par un acide

Divers acides tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique ont été utilisés dans le processus de prétraitement. Le prétraitement à l'acide dilué élimine principalement le composant hémicellulose de la lignocellulose.

L'élimination de l'hémicellulose augmente la porosité de la biomasse et donc l'accessibilité des enzymes à la fraction cellulosique. L'acide dilué est une méthode de prétraitement efficace pour la plupart des matières premières lignocellulosiques.

Deux approches sont utilisées pour le prétraitement avec de l'acide dilué à haute température (>

160 ° C) dans un réacteur à flux continu à faible chargement en solide. Une autre approche utilise un traitement par lots à basse température et à haute teneur en solide.

En fonctionnement discontinu, la biomasse est trempée dans de l'acide dilué pendant environ 4 heures puis chauffée en injectant la vapeur souhaitée. En fonctionnement à flux continu, l'acide dilué chaud est pompé à travers un lit de biomasse.

L'acide sulfurique dilué (0,5 à 1,5 %) au-dessus de 160 °C s'est avéré le plus approprié pour une utilisation industrielle, et cette méthode clive la majorité de l'hémicellulose (75 à 90 %) [47-49-50].

□ **Prétraitement catalysé par la soude**

Un prétraitement avec du NaOH dilué rompt les liaisons lignine-glucide, gonfle la cellulose et élimine la lignine et l'hémicellulose. Ceci est probablement dû au mécanisme de la saponification des liaisons ester intermoléculaires qui réticulent l'hémicellulose et la lignine. La quantité optimale est de 5 à 8 g de NaOH pour 100 g de substrat. L'efficacité du prétraitement dépend du type de substrat [48-50].

3.3 Hydrolyse de la biomasse lignocellulosique

L'hydrolyse est le processus par lequel la cellulose est décomposée pour produire des monomères de sucres élémentaires (principalement du glucose et certains pentoses). Tous les sucres obtenus par hydrolyse peuvent être utilisés dans divers procédés industriels. Une fois purifiés, ils peuvent être utilisés pour produire du fructose par un procédé d'isomérisation pour l'industrie alimentaire ou utilisés comme substrats dans des procédés de fermentation pour produire de l'éthanol, de la biomasse microbienne, des biopolymères, du butanol et même de l'acétone [51].

Il existe deux grands types d'hydrolyse : l'hydrolyse acide et l'hydrolyse enzymatique. L'hydrolyse acide est la plus utilisée [52].

3.3.1 Hydrolyse chimique

L'hydrolyse acide est une réaction chimique utilisant des catalyseurs acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide formique, etc., seuls l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont utilisés à l'échelle industrielle. Bien que ces acides soient des agents efficaces pour l'hydrolyse de la cellulose, ils sont dangereux du fait de leur toxicité et de leur corrosivité, nécessitant ainsi l'utilisation de réacteurs très résistants à la corrosion. De plus, l'acide doit être récupéré en fin de réaction pour rendre le

procédé plus écologique et économique [53]. A noter qu'il existe deux types d'hydrolyse acide : l'hydrolyse acide diluée et l'hydrolyse acide concentrée [54].

3.3.2 Hydrolyse enzymatique :

L'hydrolyse enzymatique de la cellulose est une réaction catalysée par une série d'enzymes, généralement appelées cellulases, produites par des champignons ou des bactéries. Ces enzymes dégradent la cellulose, cassant ses chaînes complexes en monomères simples. Les cellulases fongiques sont les plus étudiées car elles peuvent produire de grandes quantités d'enzymes. Contrairement à l'hydrolyse acide, l'hydrolyse enzymatique est spécifique. Les enzymes, appelées hydrolases, attaquent donc spécifiquement des liaisons spécifiques dans la molécule. L'hydrolyse enzymatique de la cellulose implique trois hydrolases [55] :

- La β -glucosidase hydrolyse le cellobiose et la cellodextrine en glucose.
- L'endo- β -glucanase décompose la cellulose dans les régions amorphes pour produire de la cellulose

Ceci termine la nouvelle chaîne

- L'exo- β -glucanase agit sur les extrémités libres des chaînes cellulosiques libérées du glucose, du cellobiose et de la cellodextrine. Ces trois hydrolases agissent en synergie dans l'hydrolyse de la cellulose. Cette synergie peut se résumer ainsi : Les endoglucanases attaquent les régions amorphes de la cellulose, créant un espace pour que les exo glucanases migrent vers les régions cristallines. Enfin, la β -glucosidase complète l'hydrolyse pour former des accumulations de cellobiose qui inhibent finalement les endoglucanases et les exoglucanases [56].

4. Mécanisme de l'hydrolyse

La cellulose est constituée de parties amorphes et de parties cristallines. L'hydrolyse de la cellulose comprend d'abord la dépolymérisation de ces parties amorphes, puis la décroissance des parties cristallines, suivie de la dépolymérisation en glucoses des parties décroissées.

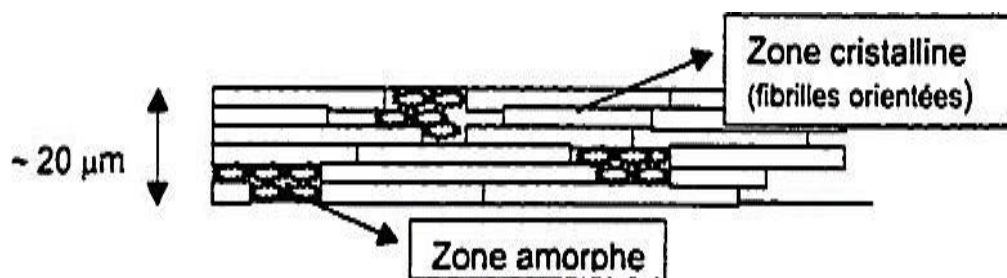


Figure 9: Représentation d'une fibre de cellulose [57]

Selon une étude, l'hydrolyse acide de la cellulose est réalisée en trois étapes selon un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1) [58] :

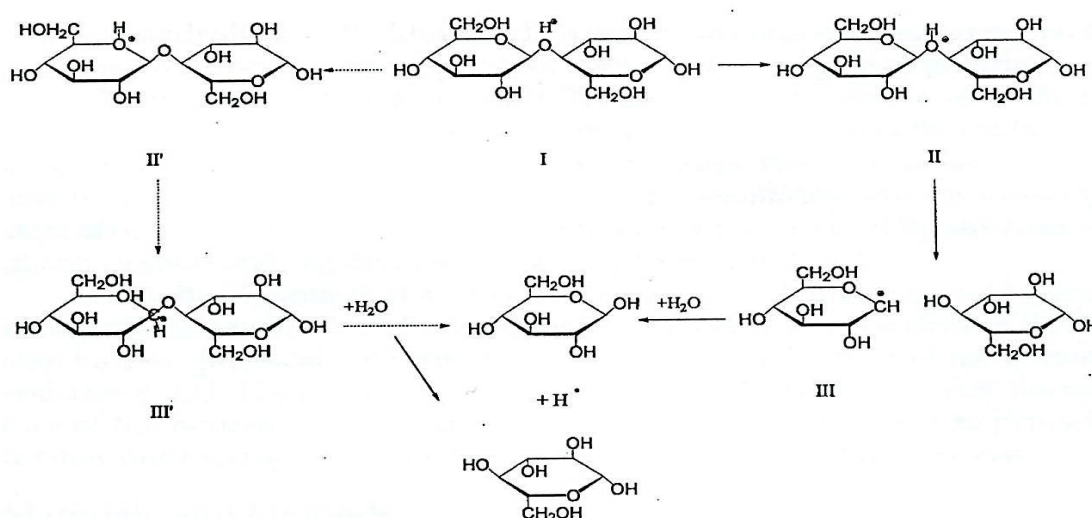


Figure 10: Mécanisme détaillé de l'hydrolyse acide de la cellulose

Premièrement, les protons de l'acide interagissent avec la liaison acétale reliant les deux unités de sucre, affaiblissant la liaison C-O-C et polarisant le carbone de la liaison acétale (I). Ensuite, selon le mécanisme SN1, la liaison C-O est rompue, ce qui est en partie le goulot d'étranglement cinétique, et l'acide conjugué est transformé en un carbocation cyclique (II).

Ensuite, une molécule d'eau est ajoutée, libérant le glucose et les protons acides (III). Par conséquent, l'acide agit comme un catalyseur et la réaction globale d'hydrolyse acide de la cellulose est la suivante : $\text{cellulose} + n(\text{HO}) \rightarrow n(\text{glucose})$.

L'hydrolyse de la cellulose consiste donc à perturber efficacement le réseau des liaisons hydrogène et à hydrolyser ses liaisons β -1,4-glycosidiques. Ceci affecte significativement ses propriétés physico-chimiques surtout son degré de polymérisation (DP) et sa cristallinité, ainsi que la formation de nouveaux groupements fonctionnels est envisagée [59].



PARTIE II
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique de l'UMMTO.

L'objectif de ce travail consiste en l'optimisation de l'hydrolyse de la cellulose issue du grignon d'olive en glucose. Le grignon d'olive est récupéré en mois de mars 2023 d'une huilerie moderne de la région de Beni Douala, wilaya de Tizi Ouzou.

1. Prétraitement physique des grignons d'olives

1.1 Séchage

Une fois récupérés, les grignons d'olive ont été étalés puis séchés à l'air libre sans exposition au rayons solaires pendant une semaine et cela pour ramener l'humidité à un taux inférieur à 10%.

1.2 Broyage

Après séchage, pour augmenter la surface spécifique et la réactivité au cours de l'hydrolyse, les grignons d'olives ont été broyés à l'aide d'un broyeur électrique modèle SAMAP 68280 Andolsheim type F 100 jusqu'à atteindre une granulométrie plus au moins fine. Afin d'éviter des granulés de tailles inégales et hétérogène, les grignons ont été tamisés à travers un tamis dont l'ouverture de maille est de 1 mm. L'objectif de cette opération est d'obtenir un échantillon avec une granulométrie la plus homogène possible et de déterminer la distribution de la taille des particules.



Figure 11: grignon broyée

2. Caractéristiques chimiques des grignons d'olives

2.1 Teneur en eau (humidité)

La teneur en eau est déterminée par des échantillons de grignon brut collectés directement de l'huilerie. Elle est déterminée aussi pour des échantillons séchés à l'air libre à température ambiante. Ces échantillons sont ceux utilisés pour la suite des expériences. La teneur en eau est déterminée par la relation suivante :

$$\text{Teneur en eau} = 100 \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad (1)$$

Tapez une équation ici.

Avec :

m_0 : masse du creuset vide,
 m_1 : masse du creuset avec du grignon, m_2 : masse du grignon après séchage.

Mode opératoire

- Peser 10 g de grignon dans un creuset préalablement séché,
- Mettre à l'étuve à 102° C,
- Peser le grignon séché chaque deux heure jusqu'à stabilisation de la masse (m_2),
- Effectuer 03 essais.

2.2 Teneur en cendre

Elle permet de connaître le taux de matière organique dans les grignons d'olive. La teneur en cendre a été déterminée en utilisant la méthode analytique, elle est exprimée en pourcentage de résidu restant après incinération d'un échantillon. La teneur en cendre est calculée sur la base de l'échantillon séché à l'air libre par

$$\text{Teneur en cendre (\%)} = \frac{m_1 - m_{cr}}{m_2 - m_{cr}} \cdot 100 \quad (2)$$

Avec :

m_1 : la masse du creuset et du grignon (g).

m_2 : la masse du creuset et des cendres (g).

m_{cr} : la masse du creuset en gramme (g).

Mode opératoire

- Prendre un creuset propre, et sec
- Peser le plus précisément possible le creuset vide et noter la masse,
- Placer environ 5 g de broyat dans le creuset et l'étaler en une couche uniforme,
- L'extrait sec est calciné puis incinéré dans un four électrique SCHNELLVERASCHER type SVR /E à 600°C pendant quatre heures.

2.3 Teneur en matières grasses

Mode opératoire

- Mettre dans un bêcher 100 g de grignon d'olive,
- Ajouter 300 ml d'hexane et laisser sous agitation magnétique et sous température ambiante pendant 24 heures,
- Filtrer et distiller le filtrat liquide à 69°C et récupérer l'huile à la fin qui sera utilisée pour déterminer le taux de gras.

2.4 Teneur en sucres

La teneur en sucres a été déterminée par la méthode utilisant les réactifs phénol - acide sulfurique. La détermination de la masse en sucres est basée sur l'absorbance à 490 nm d'un composé aromatique formé entre le phénol et le carbohydrate. La teneur en sucre (mg) a été déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage tracée avec Excel

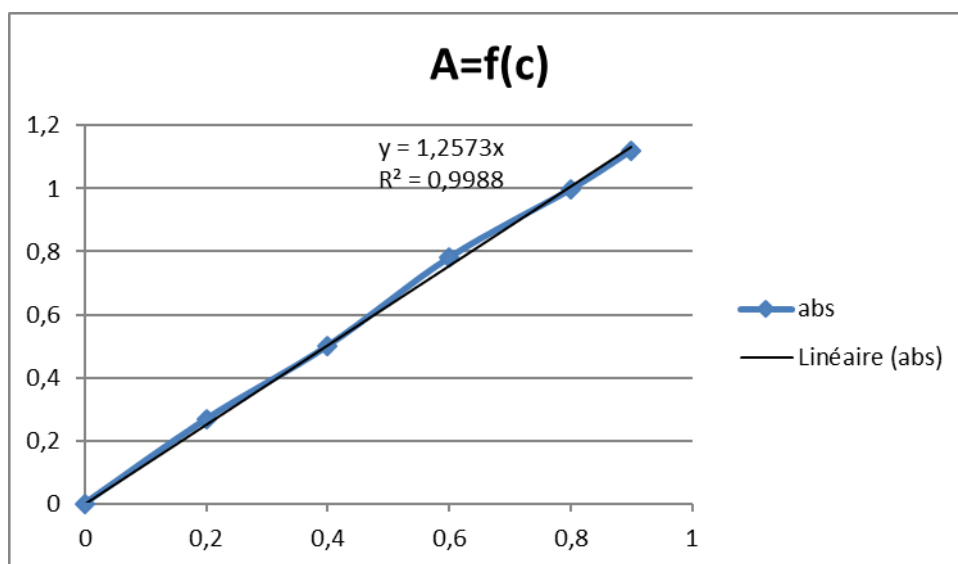


Figure 14: droite d'étalonnage du glucose

Les échantillons des solutions riches en sucre prélevés des moûts, ainsi que les

solutions de glucose préparées ont été analysés dans les mêmes conditions avec un dispositif de spectroscopie UV-visible de type Spectromètre UV-1800 SHIMADZU UV SPECTROPHOTOMETER. Le dosage des sucres apportés après l'opération de traitement d'hydrolyse a été réalisé par la méthode acide sulfurique/phénol [29], pour laquelle une droite d'étalonnage a été établie, comme le montre la partie expérimentale, dont la forme est représentée sur la figure XIII.

3. Prétraitement chimique des grignons d'olive

3.1 Extraction des matières grasses résiduelles (Déshuilage)

On mélange dans un réacteur 100 g de grignon d'olive avec 300 ml d'hexane à température ambiante. Après une heure, le filtrat liquide est distillé à 69°C pour récupérer l'huile. La phase solide subit les prétraitements suivants :

3.1.1 Séparation de l'hémicellulose

Cette étape permet la séparation de l'hémicellulose, elle se fait par un prétraitement par l'acide sulfurique dilué à 2 %

- Dans un réacteur, immerger 50 g de grignon d'olive préalablement déshuilé dans 400 ml d'une solution de H₂SO₄ à 2 % (m/m),
- Le mélange est chauffé à 100°C pendant deux heures sous agitation continue.
- Après deux heures de chauffage à reflux, éteindre la plaque chauffante, laisser le mélange refroidir puis filtrer.

Pour cela, nous avons utilisé du papier filtre JOAN LAB 12.5 cm MICRON SIZE 1-3 µm durant toutes les étapes. L'hémicellulose est récupérée dans la phase liquide, le résidu solide est rincé à l'eau distillée afin de subir d'autres traitements.

3.1.2 Séparation de la lignine

Cette étape permet la séparation de la lignine, elle se fait par prétraitement en milieu basique avec la soude :

- Immerger le résidu solide dans une solution de NaOH à 15 % (m/m) puis chauffer à reflux à 100°C pendant 2 heures sous agitation continue.
- Après refroidissement, filtrer puis récupérer la phase solide composée de cellulose et la rincer à l'eau distillée,
- La lignine est transférée dans la phase liquide.

3.1.3 Purification de la cellulose- Lavage à l'eau de javel

Le résidu cellulosique issu du traitement basique de couleur marron est mis en contact avec 100 ml d'eau de javel commercial, ce traitement permet la désinfection (stérilisation) et la décoloration du résidu cellulosique, la cellulose séparée par filtration est de couleur jaune claire.



Figure 12: cellulose purifiée à l'eau de javel

4. Hydrolyse chimique de la cellulose

Vu les coûts onéreux de l'enzyme, nous avons opté pour une hydrolyse purement chimique de la cellulose obtenue.

- Prendre 10 g du grignon prétraité,
- Laver avec de l'acide sulfurique à 40%,
- Ajouter 60 ml de l'acide sulfurique a une concentration précise,
- Ajouter 30 ml de $ZnCl_2$ (0.5mol/l) et chauffer à reflux sous agitation continue à des températures(C) et temps (mn) variables.

En se basant sur la bibliographie, sur l'ensemble des facteurs pouvant influencer la production du glucose à partir des biomasses cellulosiques, nous avons choisi la concentration d'acide, le temps et la température. Le niveau bas et haut, le centre et le pas de variation de chaque facteur sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V: Domaine expérimental des facteurs

Facteur	Symbole	Unité	Niveau bas	Niveau haut	Pas de variation	Centre
[Acide]	X1	% (m/m)	2	10	6.00	4.00
Temps	X2	mn	60	120	90.00	30.00
Température	X3	°C	30	160	95.00	65.00

5. Technique de caractérisation des grignons d'olive

5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des grignons d'olive a été évaluée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'acquisition d'images de topographie de surface en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons de haute énergie.



**PARTIE III RESULTATS ET
DISCUSSION**

1.1 Caractérisation du grignon

Les résultats des analyses effectuées sur le grignon d'olive de Tizi-Ouzou sont presque similaires à ceux rapportées par la littérature.

Tableau VI: Caractéristiques des grignons d'olive

Caractéristique		% massique	Valeurs dans la littérature
Humidité	Grignon brute	51,4%	50,2
	Grignon séché	5,1 %	-
Taux de cendres		2,2 %	1,7
Taux de matière volatile		97,7%	-
La matière grasse		3,0%	3,8

Les teneurs élevées en cendres nous permettent de conclure qu'ils sont riches en minéraux, les valeurs de la matière grasse sont élevées ceci permet de conclure que les systèmes d'extraction de l'huile n'arrivent pas à extraire totalement la matière grasse des olives, le grignon d'olive utilisé dans cette étude a été obtenu par un procédé d'extraction d'huile centrifuge (moderne) caractérisé par une perte d'huile négligeable par rapport aux procédés plus anciens. La matière volatile est prépondérante (97,79%), ce qui explique la nature organique du grignon.

1.2 Microscopie électronique à balayage

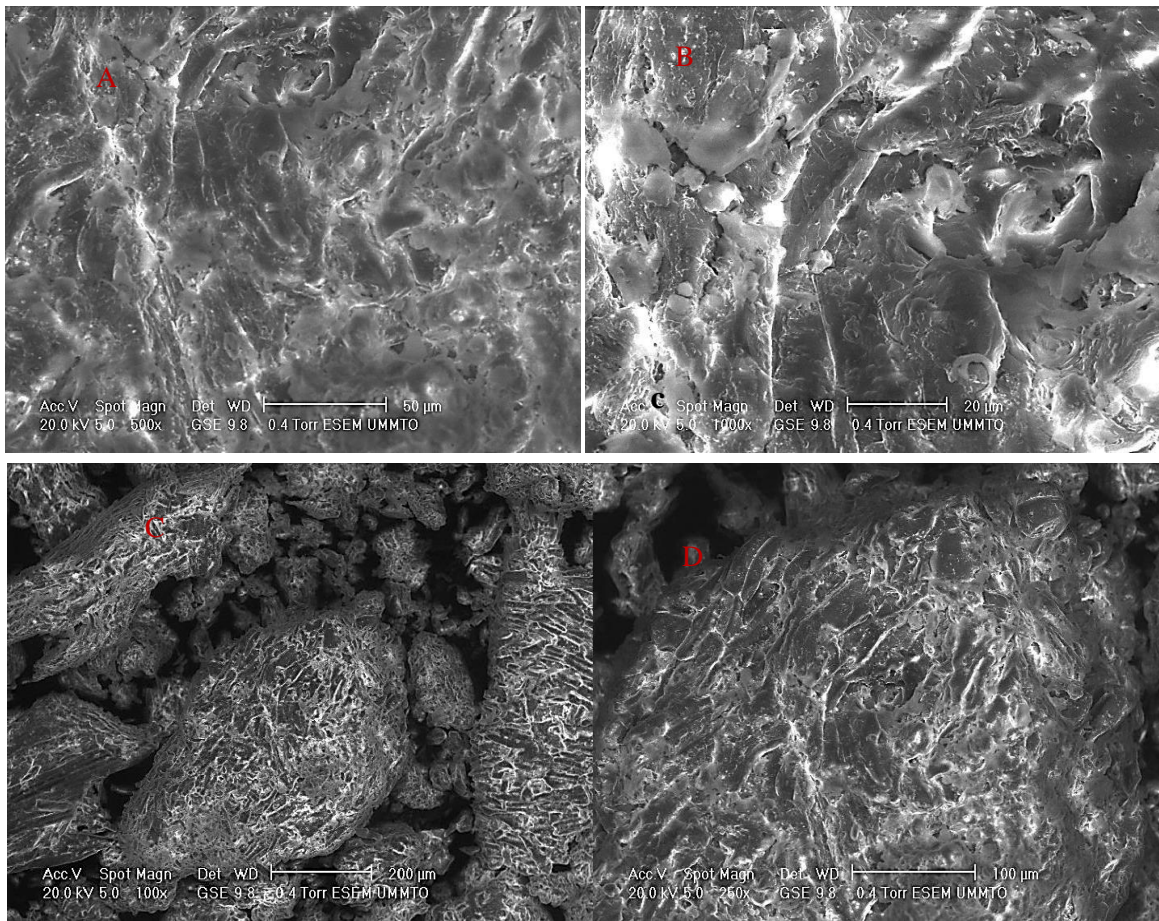


Figure 15: Micrographie de grignon d'olive brute

Les images MEB présentées à la figure 15 ont été prises à différents grossissements pour observer la morphologie de surface du grignon d'olive. La surface du matériau présente une morphologie hétérogène (Figure 15a et 15b). La figure 15c, et 15d montre une rugosité élevée avec des cavités creuses tubulaires de tailles différentes.

Richard et Faugeras ont présenté dans leurs travaux des images MEB d'un matériau lignocellulosique comparables avec celles trouvées pour les grignons d'olive. Ces auteurs ont discuté cette morphologie par la présence de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine. Les chaînes de cellulose s'assemblent entre elles pour former des microfibrilles, à leur tour les microfibrilles s'assemblent en microfibrilles, cimentées par les hémicelluloses et les lignines.

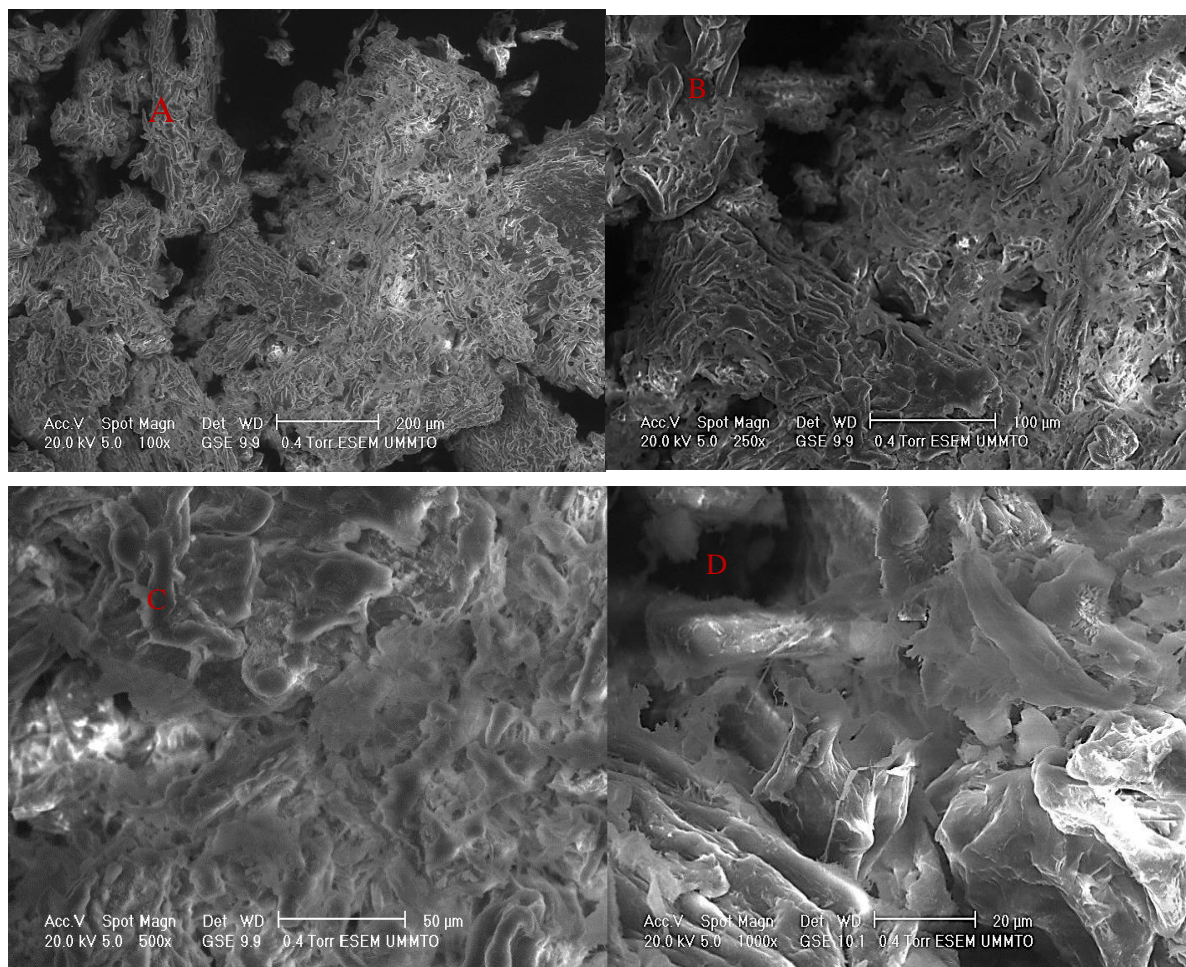
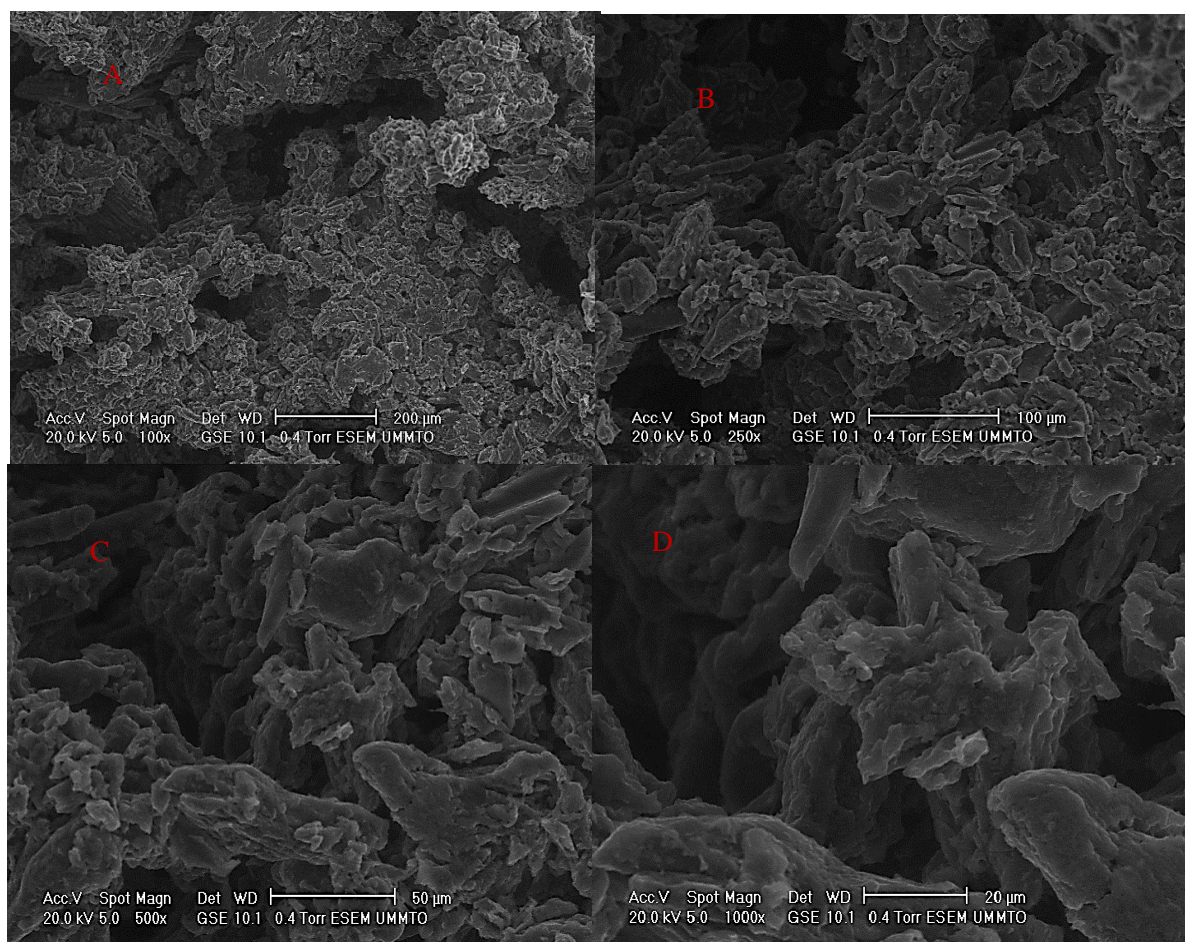


Figure 16: micrographie de grignon d'olive après prétraitement

Nous remarquons dans la figure 16a et 16b une augmentation importante de la porosité du grignon d'olive traité avec l'acide ceci est due à la baisse de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat. Ainsi l'augmentation de la surface spécifique pour qu'elle soit plus accessible (figure 16c et 16d).

Figure 17: MEB grignon d'olive après lavage avec l'acide

L'étape du traitement avec l'acide concentré de la cellulose est aussi nommée gonflement de la cellulose, puisque les chaînes de cellulose s'espacent les unes des autres pendant cette étape grâce à l'acide sulfurique, engendrant un gonflement visible de la cellulose (figure 17) et facilitant son hydrolyse.



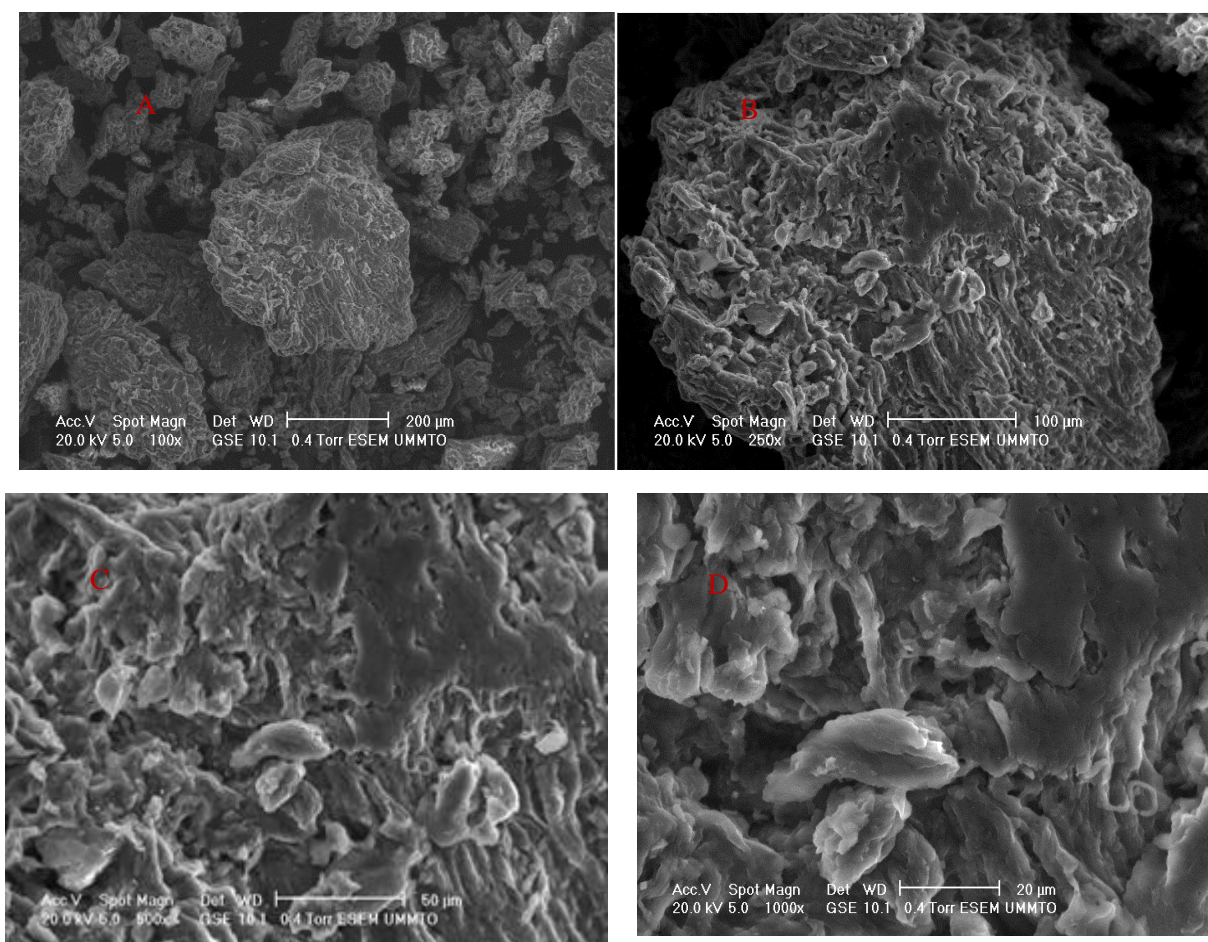


Figure 18 : Micrographie des grignons d'olive après hydrolyse

Les images de MEB (figure 18) réalisées sur le grignon d'olive après hydrolyse de la cellulose avec l'acide sulfurique montre la formation d'agrégats composés de microfibrilles plus courtes avec un diamètre réduit.

1. Optimisation de l'hydrolyse de la cellulose en glucose

L'étude des surfaces de réponse permet de calculer en chaque point du domaine expérimental la valeur de la réponse avec une précision au moins égale à celle qu'on obtiendrait si l'on faisait l'expérience. Cette partie consiste à optimiser les facteurs influents sur la réponse puis modéliser la masse en glucose dans le domaine expérimental choisi. Nous avons choisi la méthodologie des surfaces de réponse basée sur la matrice composite centrée à trois niveaux.

Ce modèle comprend 10 termes : 01 terme constant, 03 termes linéaires, 03 termes quadratiques et 03 termes d'interaction.

2.1. Matrice et plan d'expérimentation

La matrice d'expérience choisie est la matrice composite centrée. Le domaine expérimental est cubique.

Le nombre d'expériences à réaliser est donné par la relation :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0$$

Le nombre de facteur est de 3, nous aurons :

$$N_f = 2^3 = 8 \text{ factoriels,}$$

$$N_\alpha = 2 \times 3 = 6 \text{ points axiaux,}$$

$$N_0 = 4 \text{ points au centre du domaine.}$$

Le nombre d'expériences à réaliser sera : $N = 2^3 + 2 \times 3 + 4 = 18$ expériences.

Afin de vérifier la validité du modèle, nous avons ajouté à cette matrice cinq autres points (points tests) qui permettront de tester le modèle en des points particuliers du domaine expérimental d'intérêt. Dans l'ensemble, nous aurons 22 expériences à réaliser. La matrice d'expérience, le plan d'expérimentation, la matrice et la quantité de glucose obtenue après hydrolyse sont donnés dans le tableau VII.

Tableau VII: matrice et plan d'expérience

N°	Variables réelles			Variables codées			Masse
	[Acide] (%)	Temps (mn)	Température (°C)	X1	X2	X3	(mg)
1	2	60	30	-1	-1	-1	4.16
2	10	60	30	1	-1	-1	5.13
3	2	120	30	-1	1	-1	6.09
4	10	120	30	1	1	-1	6.49
5	2	60	160	-1	-1	1	3.60
6	10	60	160	1	-1	1	5.80
7	2	120	160	-1	1	1	6.23
8	10	120	160	1	1	1	6.66
9	2	30	65	-1	0	0	4.07
10	10	30	65	1	0	0	4.16
11	6	60	65	0	-1	0	5.00
12	6	120	65	0	1	0	6.42
13	6	30	30	0	0	-1	5.95
14	6	30	160	0	0	1	6.52
15	6	30	65	0	0	0	5.65
16	6	30	65	0	0	0	5.81
17	6	30	65	0	0	0	5.72
18	6	30	65	0	0	0	5.95
19	4.37	8.79	49.17	-0.41	-0.24	-0.17	5.02
20	7.63	8.79	49.17	0.41	-0.24	-0.17	5.40
21	6	72.43	49.17	0	0.47	-0.17	6.02
22	6	30	112.50	0	0	0.5	6.00

2.2 Modèle mathématique

Le modèle mathématique utilisé avec le plan composite centré est un modèle polynomial du second degré :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Avec :

b_0 : la moyenne des réponses,

b_1 ; b_2 ; b_3 les effets linéaire de X_1 ; X_2 ; X_3 ,

b_{11} ; b_{22} ; b_{33} les effets quadratiques,

b_{12} , b_{13} , et b_{23} les effets interactions.

1.3 Critères d'optimalité

Pour réaliser un plan de surface de réponse, avant de passer à l'expérimental, il faut satisfaire deux critères d'optimalité (30)

1.3.1 Qualité de prédiction

Considérons un point A du domaine expérimental, soit X_A , la matrice du modèle au point A. La fonction de variance au point A (d_A) dépend seulement des coordonnées du point A, de la matrice d'expérience et du modèle postulé. Cette fonction de variance est donnée par :

$$d_A = X_A^t (X_A^t X_A)^{-1} X_A$$

X_A : matrice du modèle au point A.

Une matrice d'expérience est dite de prévision acceptable si elle conduit à une fonction de variance maximale de la réponse $d_{max} \leq 1$ dans tout le domaine expérimental. Il est très utile de connaître la valeur de d_{max} pour juger si on peut passer à l'expérimentation. Cette valeur a été calculée par Nemrodw software (Mathiew et al.).

Dans notre cas $d_{max} = 0.79 < 1$

2.3.2 Isovariance par rotation

La fonction de variance dépend des coordonnées du point pour lequel la valeur de la réponse est calculée. Nous ne pouvons pas comparer les valeurs calculées au point A et au point B si les variances en ces points sont différentes.

Une première approche consiste à rendre l'erreur de prédiction identique pour tous les points situés à égale distance du centre du domaine, c'est -à-dire rendre la fonction de variance indépendante de l'orientation. Cette propriété est appelée isovariance par rotation. On parle d'une isovariance par rotation lorsque les réponses calculées avec le modèle aient une erreur de

prévision identique pour des points situés à la même distance du centre du domaine d'étude. Donc la propriété Isovariance par rotation est bien assurée comme le montre la figure(19). Les deux critères sont respectés, nous pouvons passer à l'expérimentation.

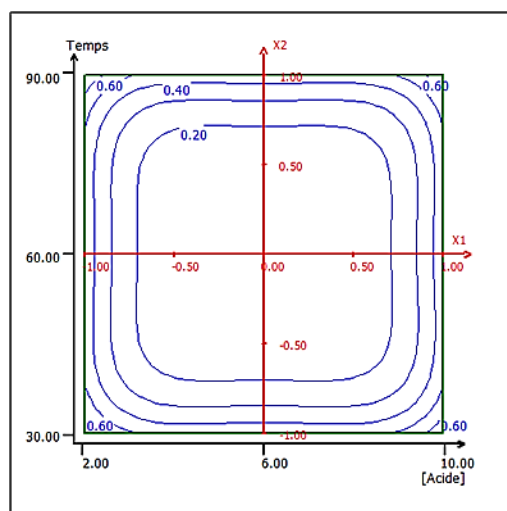


Figure 19: Variation de la fonction de variance - T = 80°C

2.4 Discussion et résultats

L'examen des résultats consignés dans le tableau VII montre que la masse en glucose passe de 3.60 à 6.66mg. Cette variation confirme l'influence significative des facteurs choisis sur l'hydrolyse.

Les coefficients du modèle b_1 , b_2 et b_3 sont positifs, on conclut que la masse en glucose augmente quand le facteur passe du niveau bas au niveau haut des trois facteurs ; plus on augmente la concentration en acide, le temps et la température plus la masse en glucose récupérée après hydrolyse est conséquente.

La présence d'acide sulfurique a un effet important sur le rendement de la réaction, [tableau VIII]. Une concentration (%) d'acide plus importante semble un facteur déterminant pour augmenter la masse en glucose.

L'analyse statistique des résultats expérimentaux repose sur le calcul des coefficients du modèle, leur signification par rapport à l'erreur expérimentale, le calcul des résidus et l'analyse de la variance de la régression. Tous ces calculs statistiques ont été effectués en utilisant le logiciel Nemrodw. Nous allons étudier la validité des résultats sans les points test puis avec les points tests.

2.5 Validation du modèle sans les points tests :

Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le tableau VIII. Les valeurs de coefficients de détermination (R^2) et de détermination ajusté (R^2) obtenues sont respectivement 0.93 et 0.881, ce qui indique que l'ajustement est acceptable [Goupy].

Tableau VIII : Analyse statistiques des coefficients

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	5.599	0.097	57.65	< 0.01 ***
b1	0.409	0.094	4.35	0.0950 ***
b2	0.819	0.094	8.69	< 0.01 ***
b3	0.107	0.094	1.13	28.0
b1-1	-1.286	0.181	-7.12	< 0.01 ***
b2-2	0.306	0.181	1.69	11.6
b3-3	0.851	0.180	4.73	0.0490 ***
b1-2	-0.293	0.107	-2.74	1.80 *
b1-3	0.157	0.107	1.47	16.7
b2-3	0.025	0.107	0.24	81.7

* : significatif au niveau de confiance 95 %, ** *: significatif au niveau de confiance 99.9%

2.6 Validation du modèle avec les points tests :

Pour valider le modèle, nous avons réalisé des expériences en des points tests de telle façon qu'ils soient les plus éloignés possible des points expérimentaux. Le résultat des tests statistiques appliqués à la différence ($Y_{cal} - Y_{exp}$) en ces points permettent de dire que les points tests sont bien représentés par le modèle (tableau IX).

Tableau IX: Analyse statistique appliqué aux points tests

N ^o EXP	Y _{exp}	Y _{cal}	Différence	t.exp.	Ddl	Ecart- Type	Signif. %
19	5.020	5.022	-0.002	-0.017	3	0.139	98.8
20	5.400	5.391	0.009	0.064	3	0.139	95.3
21	6.020	6.049	-0.029	-0.210	3	0.140	84.7
22	6.000	5.848	0.152	1.088	3	0.140	35.6

Les résultats de l'analyse des résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau X.

Les valeurs des coefficients de détermination R^2 et R^2 sont respectivement 0.93 et 0.85.
L'ajustement est acceptable.

Tableau X : Estimations et statistiques des coefficients avec les points tests

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	5.587	0.051	109.71	< 0.01 ***
b1	0.409	0.041	9.99	0.213 **
b2	0.820	0.041	20.03	0.0272 ***
b3	0.099	0.041	2.42	9.4
b1-1	-1.277	0.079	-16.24	0.0508 ***
b2-2	0.318	0.079	4.04	2.72 *
b3-3	0.843	0.079	10.72	0.174 **
b1-2	-0.292	0.046	-6.39	0.776 **
b1-3	0.157	0.046	3.44	4.12 *
b2-3	0.025	0.046	0.55	62.3

* : significatif au niveau de confiance 95 %, ** *: significatif au niveau de confiance 99.9%

Le modèle mathématique affiné est donné par :

$$Y=5.587+ 0.409X_1 + 0.820X_2 -1.277X_1^2 +0.318X^2 + 0.843X_3^2 -0.292X_1X_2 + 0.157X_1X_3$$

2.7 Analyse des résidus

Les résidus correspondent à l'écart entre les masses expérimentale et théorique calculée avec le modèle postulé. Le diagramme des résidus (figure 20) ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites (calculées) et les résidus car les points semblent disposés aléatoirement. En outre, le tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs théoriques (figure 21) montre que l'ensemble des points se situe autour de la première bissectrice.

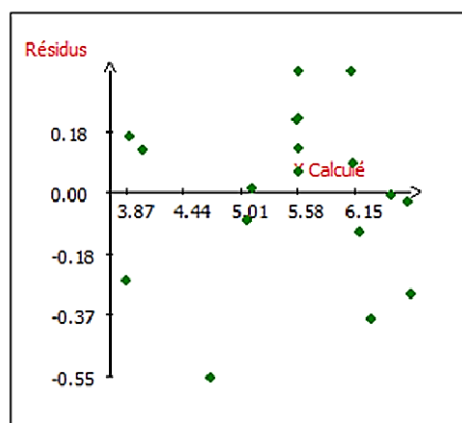


Figure 20: Répartition des résidus

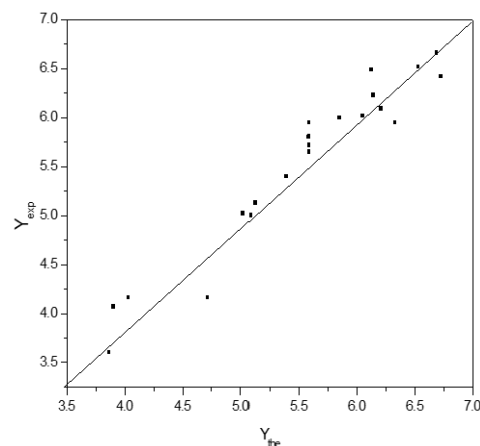


Figure 21: Yexp en fonction de Ythe

2.8 Analyse de variance (ANOVA)

Afin de procéder à une analyse de l'importance statistique du modèle élaboré sur l'hydrolyse de la biomasse cellulosique en glucose, il existe un outil appelé test-F (ou F-ratio), du nom de Test de Fisher, qui est utilisé pour confirmer la validité du modèle. La variation est considérée comme significative sur la réponse si la valeur de son F-ratio est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher. La valeur de F-ratio est calculée suivant la relation donnée. L'analyse de variance (ANOVA) a été appliquée aux données expérimentales avec un niveau de confiance de 95 %, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XI.

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences et si cela aide la comparaison de la variance attribuable à la régression de la variance résiduelle, au moyen du test de Fisher, pour ce faire, on calcule ainsi :

$$F = \frac{SS_{reg} / V_{reg}}{SS_{res} / V_{res}}$$

Avec Y valeur moyenne des réponses mesurées,

V_{reg} : nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression,

V_{res} : nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus

SS_{res} : la somme des carrés des résidus.

SS_{reg} : la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression,

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95% $F_{0,05}(V_{reg}, V_{res})$ pour que la régression soit significative.

Dans notre cas $F_{0,05}(V_{reg}, V_{res}) = F_{critique 0,05}(9;8) = 3.3881$ et $F_{calculé} = 11.78$

La valeur de $F_{calculé} = 11.78$ est supérieure à la valeur critique $F_{critique 0,05}(9;8) = 3.3881$ donnée par la table de Fischer.

On conclut que le modèle est validé.

Tableau XI: Analyse de la variance

Source de variation	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	14.3007	9	1.5890	94.8163	< 0.01 ***
Résidus	1.0785	8	0.1348		
Validité	1.0282	5	0.2056	12.2711	3.28 *
Erreur	0.0503	3	0.0168		
Total	15.379	17			

L'ensemble des résultats (analyse statistique, les résidus et l'ANOVA) indiquent que le modèle obtenu décrit parfaitement le phénomène d'hydrolyse de la biomasse cellulosique en glucose dans les conditions choisies, il sera donc exploité pour la détermination de l'optimum.

2.9. Détermination de l'optimum

L'optimisation a été effectuée à l'aide de la fonction de désirabilité, qui est l'une des approches les plus utilisées lors de l'optimisation simultanée de plusieurs réponses (Harrington, 1965 ; Derringer et Suich, 1980). Les valeurs des fonctions de désirabilité (d_i) sont comprises entre 0 et 1. Une désirabilité de 0 appelée aussi « désirabilité élémentaire » prenant la valeur nulle, représente une solution inacceptable pour l'objectif choisi ; alors qu'une désirabilité prenant la valeur 1 indique la performance maximale souhaitée donc aucune amélioration n'est plus possible. Dans notre cas, l'objectif est de maximiser le rendement de glucose.

La fonction de désirabilité appliquée aux modèles affinés a montré que les conditions optimales conduisant aux meilleurs rendements sont : une concentration en $[H_2SO_4]$ de 8.10% pendant un temps de 113.74min à température de 152.15°C. Quatre expériences ont été faites dans ces conditions. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XII.

Les résultats regroupés dans ce tableau montrent que les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs prédites par le modèle. L'écart observé de 2.48% est inférieur à 5%, nous constatons que le modèle élaboré est validé.

Tableau XII: Conditions optimales

Les facteurs	Symbole	Valeurs Codée	Valeurs réelles	valeur expérimentale	Valeur donnée par le modèle
[acide]	X_1	0.525	8.10 %	7.07 mg	7.25 mg
Temps	X_2	0.930	113.74 min		
température	X_3	0.917	152.16 °C		

La composition de grignon d'olives, qui est un mélange de peau, de pulpe et de noyaux d'olives, a indiqué que la cellulose est le composant prédominant. Cette étude a montré que l'hydrolyse de la cellulose issue de grignon d'olive en sucre est un processus complexe qui dépend de nombreux paramètres tels que la température, le temps de réaction et la concentration en acide sulfurique. Les résultats obtenus ont permis d'optimiser ces paramètres afin d'obtenir un rendement maximal en glucose. Cette optimisation a été réalisée en utilisant la méthode de surface de réponse. Les résultats ont montré que la température optimale était de 152.15°C, le temps de réaction optimal était de 113.74 minutes et la concentration en acide sulfurique optimale était de 8.10% .ces condition ont permis d'obtenir en sucre de 7.07mg

Annexes



Annexe 1 : Dispositif montage à reflux



Annexe 2 : l'huile récupéré



Annexe 3: broyeur



annexe 4 : four



Annexe 5: dispositif de l'hydrolyse

Mode opératoire

- Dans 4 tubes à essais introduire 2 ml de la solution sucrée,
- Ajouter 1ml de phénol à 5%,
- Ajouter 5ml d'acide sulfurique concentrée,
- Laisser les tubes au repos pendant 2 minutes, puis agiter et mettre à l'étuve pendant 10 à 20 minutes à une température de 30°C,
- Mesurer l'absorbance a une longueur d'onde de 490 nm.
- Déterminer la concentration en sucre à l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue par la procédure suivante :
- Préparer une solution de glucose (0,9 g de glucose dans 100 ml d'eau distillée),
Préparer des solutions filles de concentrations 0,2mg /l ; 0,4mg /l ; 0,6mg/l ; 0,8mg /l et 0,9 mg/L.
- Prélever 2 ml de chaque solution sucrée dans des tubes.
- Ajouter 1 ml de solution de phénol à 5%.
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentrée.

- Laisser les tubes 2 minutes au repos, puis agiter et placer dans une étuve portée à 30°C pendant 10 à 20 minutes. Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde 490 nm pour l'ensemble des solutions filles préparées.
 - ❖ Pour Le blanc : on met 2 ml d'eau distillée avec 1 ml de solution de phénol à 5 % et Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentrée.

- [1] **Journal El watan** (19 décembre 1995), L'olivier, un arbre béni des dieux, [6] **huile d'olive, (2004)**, les évolutions *OCL (Oléagineux, Corps gras, Lipides)*, vol. 11, no 3, p. 153-236,
- [2] [**Abdessemed A I ADEOGUN, B E AGBOOLA, M A IDOWU, T A SHITTU** (2019) *Journal of Bioresources and Bioproducts.*, 4(3): 149–158
- [3] **Faostat-FOO**. (2001) Base de données agricoles
- [4] **Amoretti MC, Comet G.** (1985). Le livre de l'olivier. EDISUD
- [5]. **Conseil oléicole international**, (2000), Le marché mondial de l'huile d'olive. *Olivae*, 102 :14 – 16.
- [7] **Oléiculture et S, Abdessemed A, Boudchicha RH et Benbouza H**,(2018): Caractérisation et identification de quelques écotypes d'olivier *Olea europaea* en Algérie . Biannual journal, edited by Ferhat ABBAS University, Sétif 1. *Agriculture Journal* 8(2) : 26-43
- [8] **AJANA H., El ANTARI A. and HAFIDI A.**, (1999), Evolution of biometric parameters and Chemical composition of olives from the Moroccan *Picholine* variety during fruit ripeness. *Grasas y Aceites*, 50 (1): 1-6.
- [9] **Zarrouk M**, (2010). L'olivier et l'huile d'olive. Ed. Maison de France. Tunisie : pp 9-10.
- [10] **M. Hamdi**, (1993), Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olive : l'utilité de la microbiologie industrielle. *Revue Olivae*, 46, 20-24.
- [11] **BOUHANK S.** Élaboration de matériaux composites PVC/fibres de Genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations. Thèse de doctorat. Domaine: Sciences et Technologie. Filière: Génie des procédés. Option : Matériaux Polymères. Université Ferhat ABBAS –Sétif 1. Sétif, 2017.
- [12] **Nefzaoui. A.**, (Janvier 1987), « contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits », *OLIVAE IV* Tunisie,
- [13] **Direction de la Production Végétale (DPV)**, (2009), Département lié au ministère de l'agriculture, Rabat, Maroc.
- [14] **A. S. Konstas**, (1986), Les grignons d'olive et leurs carbonisations. *Revue Oléagineux*, 41(1), 31-33.

- [15] **Dr Ahmed TRIGUI**, (*Décembre 2008*), « Etude en vue de l'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous-produits de l'oliveraie tunisienne ».
- [16] **Sebban, A. Bahloul, M. Saadoune, A. Ait Kassi, M. Berrada, J.-L. Pineau, S. Kitane**, (2004) REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE - N° 34, école nationale de l'industrie minérale, Rabat,
- [17] **Sebban, A. Bahloul, M. Saadoune, A. Ait Kassi, M. Berrada, J.-L. Pineau, S. Kitane**, (2004) REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE - N° 34.
- [18] **TOUATI L**, (2013), valorisation des grignons d'olive Etude de cas : Essai de valorisation en biocarburants. Mémoire de Magister. Faculté des Sciences de l'Ingénieur. Université M'Hamed Bougara-Boumerdes,
- [19] **Nefzaoui, A.** (1983), Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. FAO Animal Production and Health Division, Rome
- [20] **Kademi, A, Ismaili-Alaoui, M, Houde, A.** (2003), Des arômes synthétiques...au naturel. Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, Québec.
- [21] **Hammad, M, Badarneh, D, Tahboub, K,** (1999), Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energ. Converse. Manage.*40. P: 1463-1475.
- [22] **Hall, P,** (1980), Enzymatic transformation of lignin: *Enzyme and Microbial Technology.* p: 170-176.
- [23] **Nefzaoui, A,** (1991), Valorisation des sous-produits de l'olivier. *Option méditerranéennes.* Série n 16.p : 101-108.
- [24] **Rubin E. M,** (2008), *Genomics of cellulosic biofuels*, volume 454, numéro 7206, p. 841-845, London, United Kingdom
- [25] **Larouche, R,** (1993), Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche *Picea glauca* (Moench) voss, *Maîtrise en ressources renouvelables*, Université du Québec à Chicoutimi.
- [26] **Malherbe, S, Cloete, T,** (2002), Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(2), page: 105–114
- [27] **Kim, M., Day D. F,** (2011), Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(7) p: 803–807.
- [28] **Godin, B, Ghysel, F, Agneessens, R, Schmit, T, Gofflot, S., Lamaudière, S, Sinnaeve, G, Goffart, J.-P, Gerin, P. A, Stilmant, D. et Delcarte, J,** (2010), détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures

lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, p. 12.

[29] **Prasad, S, Singh, A. et Joshi, H**, (2007), Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues, *Resources, Conservation and Recycling*, 50(1), p: 1–39.

[30] **Guimarães, J. L, Frollini, E, da Silva, C. G, Wypych, F. et Satyanarayana, K. G**, (2009), Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil, *Industrial Crops and Products*, 30(3), p: 407–415.

[31] **Sanchez-Acuna J. C, Granados-Gomez M. M, Navarrete-Rodríguez, L. F, Rangel-Peraza J. G. et Bustos-Terrones Y. A**, (2018), Obtaining Bioethanol through Hydrolytic Treatment of Agro-Industrial Banana Residues, *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 7(1), p: 60–72.

[32] **Nyachaka C., Yawas D., and Pam G**, (2013) , Production and performance evaluation of bioethanol fuel from groundnuts shell waste, *Am. J. Eng. Res.* 2(12), p : 303–312.

[33] **Fradinho D. M, Neto C. P, Evtuguin D, Jorge F, Irle M. A, Gil M. H et Pedrosa de Jesus J**, (2002), Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal, *Industrial Crops and Products*, 16(1), p: 23–32.

[34] **Reeta Rani Singhania**, (2009), *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*, chapter Cellulolytic Enzymes, pages 370–381. Springer.

[35] **Jørgensen Henning; Kristensen Jan Bach; Felby Claus Felby**, (2007), Enzymatic conversion of lignocelluloses into fermentable sugars : Challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1 :119–134.

[36] **F. H. Isikgor and C. R. Becer**, (2015) “Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 25, pp. 4497–4559.

[37]P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46.

[38] **J. Rojas, M. Bedoya, and Y. Ciro** (2015) “World’ s largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications,” *Cellul. Asp. Curr. Trends*, pp. 193–228.

[39] **Sebastien Ngwa Obame**, (2020), Optimisation du prétraitement par explosion à la vapeur des coproduits de l’industrie du bois d’okoumé : vers une production d’éthanol cellulosique. *Matériaux*. Université de Lorraine.

[45] **Scheller H.V, Ulvskov P**, (2010), Hemicelluloses, *Annu Rev Plant Biol*, 61,

- [46] **Windeisen E, et Wegener G**, (2009), Significance, Analysis and Potential of Utilization of Extractives from Wood: Different Aspects and Examples, *Mater. Sci. Forum*, 599, p: 79–106.
- [47] **Kebbi-Benkeder Z, Colin F, Dumarçay S, et Gérardin P**, (2009), Quantification and characterization of knotwood extractives of 12 European softwood and hardwood species, *Ann. For. Sci*, 72, p : 277–284.
- [48] **Derbali.M**, (2012) « conception d'une bioraffinerie de seconde génération » ; Mémoire master académique ; Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [49] **Jørgensen Henning; Kristensen Jan Bach; Felby Claus Felby**, (2007) Enzymatic conversion of lignocelluloses into fermentable sugars: Challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1 :119–134.
- [50] **Chandra R. P, Bura R, Mabee W. E, Berlin A, Pan X, Saddler J. N**, (2007), Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 108 :67–93.
- [51] **Laxman R.S, Lachke A.H**, (2008), *Handbook of Plant-Based Biofuels.*, chapter Bioethanol from lignocellulosic biomass. Part 1: Pretreatment of the substrates, pages 121–139. CRC Press.
- [52] **Ram B. Gupta; Ayhan Demirbas**, (2010) *Gasoline Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. Cambridge University Press.
- [53] **Tanveer Bilal Pirzadah; Bisma Malik; Manoj Kumar; Reiaz Ul Rehman** (2014), *Biomass and Bioenergy*, chapter Lignocellulosic Biomass: As Future Alternative for Bioethanol Production, pages 145–163.
- [54] **Seema Devi; Anil Dhaka; Joginder Singh**, (2016), Acid and alkaline hydrolysis technologies for bioethanol production: an overview. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Sciences*, 4(6) :94–106.
- [55] **Macarron, M.** (1992). Purificación y Caracterización de Endoglucanasa de *Trichoderma reesei*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Biológicas, Département de Biochimie et Biologie Moléculaire.
- [56] **Negro, M.** (1991). *Degradación Enzimática de la Biomasa de Onopordum nervosum bois*. Madrid : Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia.
- [57] **Romano, S, Gonzales, E, & Laborde, M.** (2005). *Combustibles Alternativos*.

Nuevas Tecnologías para la obtención de Biocombustibles. Buenos Aires : Ediciones Cooperativas.

[58] **Negro, M.** (1991). Degradación Enzimática de la Biomasa de *Onopordum nervosum* bois. Madrid : Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia.

[59] **Montenecourt, B, & Eveleigh, D.** (1979). Production and characterization of high yielding cellulase mutants of *Trichoderma reesei*. Atlanta: TAPPI.

[60] **Béguin, P.** (1990). Molecular Biology of cellulose degradation.

[61] **D'Amour, R.** (2001). Modèle réactionnel de la dépolymérisation hydrolytique de la cellulose en cellulose microcristalline. 1-94 p

[62] **Xiang, Q., Lee, Y. Y., Pettersson, P. O. et Torget W., R.** (2003). Heterogenous Aspects of Acid Hydrolysis of a Cellulose. Applied Biochemistry and Biotechnology, volume 107, numéro 1-3, p. 505-514.

[63] **L. Fan, M. M. Gharpuray, and Y.-H. Lee,** (1987), "Acid Hydrolysis of Cellulose BY - Cellulose Hydrolysis," Chemistry and Materials Science, pp. 121–148.

[64] **Richard C,** (2018), « Caractérisation chimique des fibres d'asclépiade et l'effet de différents traitements sur son comportement », SCA 730 Activité de recherche et mémoire, Université de Sherbrooke

[65] **Faugeras P.A,** (2012), « Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier », Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières.

Résumé

De nombreux sous-produits de l'industrie agroalimentaire sont rejetés dans la nature et constituent de ce fait un facteur de pollution de par leur grande quantité, ainsi que leur charge en matières organiques et en produits toxiques.

Notre étude porte sur la valorisation de ses déchets agroalimentaires de la biomasse lignocellulosique (grignon d'olive) en sucre simple fermentescible selon les étapes suivantes : prétraitement physique, prétraitement chimique et l'hydrolyse chimique.

L'objectif de ce travail consiste à optimiser l'hydrolyse pour produire du sucre à partir d'une biomasse lignocellulosique (grignon d'olive) ceci afin de déterminer les valeurs optimales permettant d'obtenir le meilleur rendement en glucose.

Mots clés : grignon d'olive, hydrolyse chimique, cellulose, optimisation.

Abstract

Many by-products from the agri-food industry are released into nature and therefore constitute a factor of pollution due to their large quantity, as well as their load of organic matter and toxic products.

Our study focuses on the recovery of its agri-food waste from lignocellulosic biomass (olive pomace) into simple fermentable sugar according to the following steps: physical pretreatment, chemical pretreatment and chemical hydrolysis.

The objective of this work is to optimize hydrolysis to produce sugar from lignocellulosic biomass (olive pomace) in order to determine the optimal values for obtaining the best glucose yield.

Keys words: olive pomace, chemical hydrolysis, cellulose, optimization