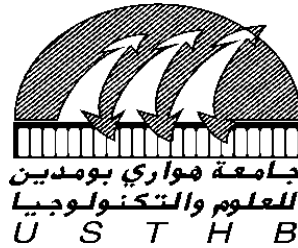


N° d'ordre : 250 / 2025-C / GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté De Génie Mécanique Et de Génie Des Procédés



**THESE DE DOCTORAT**

Présentée pour l'obtention du grade docteur

**En : GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS**

**Par : ELBEY Samira**

**Sujet**

Production de biocarburants liquides à partir  
de la biomasse

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

M. BERRAMA Tarek	Professeur à l'USTHB	Président
Mme BENTURKI Oumessaad	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M. KHIARI Karim	Maître de Conférences /A à l'EMP	Examinateur
Mme OUNNAR Amel	Maître de Recherche /A au CDER	Examinatrice
Mme BOURENANE Karima	Maître de Conférences /A à l'USTHB	Examinatrice
Melle RIHANI Rachida	Professeur à l'USTHB	Directrice de Thèse
M.ZERROUKI Souhaib	Maître de Conférences /A à l'ENSB/Constantine	Invité

*DÉDICACES*

*JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À :*

*MES CHERS PARENTS,*

*MES FRÈRES,*

*TOUTE MA FAMILLE*

*TOUS MES AMIS*

*TOUS CEUX QUI M'ONT SOUTENU DE PRÈS OU DE LOIN.*

*SAMIRA*

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Phénomènes de Transferts, LPDT, de la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Mme R. RIHANI, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) qui m'a guidée avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail de thèse de doctorat, pour ses conseils, ses encouragements, son aide si précieuse, ses orientations et aussi ses critiques qu'elle m'a prodiguées durant toute la période de la réalisation de la thèse ce qui m'a permis de découvrir un domaine de recherche passionnant, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques. Merci encore.

Je voudrais aussi témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur BERRAMA Tarek, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance. Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères aux membres de jury qui ont accepté d'examiner mon travail de thèse, Madame BENTURKI Oumessaad, Professeur à l'USTHB, Monsieur KHIARI Karim, Maître de Conférences à l'EMP, Madame OUNNAR Amel, Maître de Recherche au CDER, Madame BOURENANE Karima, Maître de Conférences à l'USTHB, et enfin, Monsieur ZERROUKI Souhaib, Maître de Conférences à l'ENSB/Constantine.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années d'études et de préparation de la thèse

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION GENERALE

01

### CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	04
I.2. Biocarburants	04
I.2.1. Bioéthanol	05
I.2.2. Utilisation en tant que carburant	07
I.2.2.1. Utilisation direct	07
I.2.2.2. Incorporation de l'éthanol aux carburants conventionnels	07
I.2.3. Production mondiale de biocarburants	08
I.2.3.1. Bioéthanol	08
I.2.3.2. Biodiesel	09
I.2.4. Situation et coûts des biocarburants dans le monde	10
I.2.4.1. Consommation mondiale de bioéthanol	11
I.2.5. Avantages et inconvénients du bioéthanol	12
I.2.5.1. Avantages	12
I.2.5.2. Inconvénients	13
I.3. Matières premières renouvelables pour la production de bioéthanol	14
I.3.1. Filière de première génération	14
I.3.2. Filière de deuxième génération	15
I.3.3. Filières de troisième et quatrième génération	16
I.4. Procédés de production de bioéthanol	17
I.4.1. Procédés de production de bioéthanol à partir des plantes saccharifères	17
I.4.2. Procédés de production à partir de plantes céréalières	19
I.4.3. Procédés de production à partir de matières lignocellulosiques	20
I.5. Législation et normes d'incorporation de biocarburants	22
I.5.1. Compatibilité du biocarburant aux carburants conventionnels	23
I.5.2. Compatibilité aux moteurs	23
I.6. Culture de levures dans les bioréacteurs	24
I.6.1. Concept de fermentation	24
I.6.2. Culture des levures en fermentation éthanolique	25
I.6.2.1. Mode discontinu « batch »	25
I.6.2.2. Mode semi-continu (Fed-batch)	26
I.6.2.3. Mode continu	27

I.6.2.4. Cultures à cellules immobilisées	28
I.7. Facteurs influençant la fermentation alcoolique	29
I.7.1. Température	29
I.7.2. Potentiel hydrogène (pH)	30
I.7.3. Temps d'incubation	31
I.7.4. Concentration initiale du substrat	31
I.7.5. Concentration en microorganismes	32
I.7.6. Vitesse d'agitation	32
I.7.7. Concentration de l'éthanol dans le milieu	32
I.8. Modélisation	35
I.8.1. Modèle de Gompertz modifié	35
I.8.2. Modèle de Monod	36
I.8.3. Modèle Logistique	36
I.9. Techniques d'extraction de bioéthanol	36
I.9.1. Distillation fractionnée	37
I.9.2. Déshydratation de bioéthanol	38
I.9.2.1. Distillation azéotropique	38
I.9.2.2. Déshydratation de l'éthanol par adsorption	39
I.9.2.2.1. Adsorption de l'eau en phase vapeur	40
I.9.2.2.2. Adsorption d'eau en phase liquide	41
I.9.2.2.3. Avantages et inconvénients du procédé d'adsorption	42
I.10. Caractérisation des biocarburants	42
I.10.1. Indice d'octane	42
I.10.2. Pouvoir calorifique	44
I.10.3. Point d'éclair (Norme NF EN ISO 13736)	45
I.10.4. Distillation ASTM (ASTM D86)	46
I.10.5. Tension de vapeur (ASTM D5191)	47
I.10.6. Densité (ASTM D4052/Norme EN 228)	48
I.10.7. Masse moléculaire	48
I.10.8. Facteur de caractérisation (Kuop)	48
I.10.9. Teneur en soufre (EN 228/ ASTM D4814)	49
I.11. Travaux antérieurs	50
I.12. Conclusion	56

## **CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES**

II.1. Introduction	57
II.1.1. Dispositif expérimental de fermentation	57
II.1.2. Matières premières	57
II.1.3. Hydrolyse chimique-enzymatique	60
II.2. Méthodes d'analyses	60
II.2.1. Dosage des sucres totaux.	60
II.2.2. Dosage des sucres (xylose et glucose)	60
II.2.3. Dosage du taux de solides solubles (°Brix)	61
II.2.4. Dosage de la concentration d'éthanol	61
II.2.5. Mesure des paramètres physico-chimiques	61
II.2.6. Détermination de la matière sèche (MS)	61
II.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II.3. Déshydratation de bioéthanol	62
II.3.1. Distillation Azéotropique	62
II.3.2. Tamis moléculaire (zéolitheA4)	63
II.4. Les essences	64
II.5. Addition de composés oxygénés	64
II.6. Degré d'alcool	65
II.7. Caractérisation des biocarburants	65
II.7.1. Distillation ASTM : (ASTM D86)	65
II.7.2. Tension de vapeur REID (ASTM D323)	66
II.7.3. Teneur en soufre Selon (ASTM D 2622)	66
II.7.4. Test de corrosion par la lame de cuivre (ASTM D130)	66
II.7.5. Indice d'octane ASTM D2700	66
II.8. Conclusion	67

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Introduction	68
III.2. Caractérisation des matières premières	69
III.2.1. Composition des sous-produits	69
III.2.2. Prétraitement chimique des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles	70
III.2.3. Fermentation éthanolique des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles	72

III.2.3.1. Effet des sucres naturels sur l'évolution du potentiel hydrogène durant la fermentation	73
III.2.3.2. Évolution des sucres totaux durant la fermentation des différents mélanges de biomasses	74
III.2.3.3. Évolution de la conductivité durant la fermentation des différents mélanges de biomasses	76
III.2.3.4. Évolution des sucres simples (glucose, saccharose, fructose, xylose)	77
III.2.3.5. Evolution du dioxyde de carbone durant la fermentation éthanolique	81
III.3. Modélisation de la production de bioéthanol durant le procédé de fermentation	82
III.4. Prétraitements des tiges de dattes (hydrolyse enzymatique des tiges de dattes)	85
III.4.1. Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose	85
III.4.2. Extraction des sucres des tiges de dattes insolubles dans l'eau	87
III.4.2.1. Hydrolyse des tiges de dattes par des agents chimiques	87
III.4.2.2. Hydrolyse enzymatique des tiges de dattes	88
III.4.3. Saccharification enzymatique des tiges de dattes prétraité à l'acide	91
III.5. Caractérisation de l'éthanol biocarburant	92
III.5.1. Distillation fractionnée	92
III.5.2. Déshydratation du bioéthanol via des solvants chimiques	94
III.5.3. Purification par tamis moléculaire A4	94
III.5.3.1. En absence d'agitation	94
III.5.3.2. En présence d'agitation	95
III.6. Caractéristiques physico-chimiques du bioéthanol	100
III.7. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges éthanol-essences/ETBE-essences	103
III.7.1. Aspect	103
III.7.2. Densité	103
III.7.3. Tension de vapeur	104
III.7.4. Distillation ASTM	107
III.7.5. Masse moléculaire	111
III.7.6. Facteur de caractérisation Kuop	112
III.7.7. Teneur en soufre, corrosion à la lame de cuivre	113
III.7.8. Indice d'octane	115
III.8. Conclusion	117
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	118
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	120
<b>Annexe</b>	

**NOMENCLATURE**  
**LISTE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS**

Å	Ångström
AFNOR	Association Française de Normalisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
B7	B7 "biodiesel," "7" le pourcentage de biodiesel dans le mélange.
BETO	Bioenergy Technologies Office
CEN	Comité Européen de Normalisation
CFR	Cooperative Fuel Research
CO	Monoxyde de carbone
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CO <sub>2</sub> /GHG	CO <sub>2</sub> /Greenhouse Gases
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
d	Densité
DDGS	Distillers Dried Grains with Solubles
E5, E10, E15, E20	Mélange d'essence et d'éthanol à des fractions de 5, 10, 15, 20 %
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
EMAG	Esters Méthylques d'Acide Gras
ESP	Essence sans plomb
ES	Essence super
ETBE	Ether éthyle tertiobutyle
EtOH	Ethanol
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture
FFV	Fuel Flexible Véhicules
FPU	Unités de filtre-papier
FID	Détecteur à ionisation de flamme
HCl	Chlorure d'hydrogène
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
ISO	International Organization for Standardization
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
GES	Gaz à effet de serre
GranBio	<b>Gran</b> grande, <b>Bio</b> biotechnologie ou à la bioénergie.
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Potassium dihydrogène phosphate
Kuop	Facteur de caractérisation
LHW-Alkali	Liquid Hot Water-Alkali
MEB	Microscopie électronique à balayage
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfate de magnésium heptahydrate
MON	Motor Octane Number

MS	Matière sèche
NA	Norme Algérienne
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NBN	Bureau de Normalisation-Belgique
NEA	China's National Energy Administration
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	L'ion ammonium
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate d'ammonium
NO	Nombre d'Octane
NO <sub>x</sub>	Oxyde d'azote
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
pH	Potentiel d'hydrogène
PM <sub>2.5</sub>	Particules de diamètre égal ou inférieur à 2,5 micromètres
PM <sub>10</sub>	Particules de diamètre égal ou inférieur à 10 micromètres.
PNPB	Programme Nationale de Production de Biodiesel (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel)
RMSE	Erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error)
RFA	Renewable Fuels Association
RON	Research Octane Number
TVR	Tension de vapeur REID
UFC/mL	Unités Formant Colonies par millilitre
U.O.P	Société Universal Oil Products
USD/LEE	Dollar des États-Unis/ litre d'équivalent essence
USD/hl	Dollar des États-Unis/Hectolitre
VDA-Alkali	Very Dilute Acid-Alkali
XRF	X-ray Fluorescence

## LISTE DE FIGURES

- Figure I.1.** La molécule d'éthanol.
- Figure I.2.** Production mondiale de bioéthanol (Renewable Fuels Association., 2023).
- Figure I.3.** Production mondiale de biodiesel (OCDE-FAO., 2019).
- Figure I.4.** Production de bioéthanol à partir de plantes saccharifères (Zabed et al., 2016).
- Figure I.5.** Schéma du procédé de production d'éthanol broyé à sec à partir d'amidon Kim et al., 2008).
- Figure I.6.** Production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique (Zabed et al., 2016).
- Figure I.7.** Modes de fermentation dans les bioréacteurs.
- Figure I.8.** Réacteur à lit fixe pour la production de l'éthanol.
- Figure I.9.** Schéma d'une distillation azéotropique.
- Figure I.10.** Variation du nombre d'octane en fonction du facteur de caractérisation (Wuithier., 1972).
- Figure I.11.** Pouvoir calorifique supérieur des carburants liquides (Wuithier., 1972).
- Figure I.12.** Evolution du point d'éclair en fonction de l'ASTM10 (Wuithier., 1972).
- Figure I.13.** Courbe de distillation ASTM (Wuithier., 1972).
- Figure II.1.** Dispositif Expérimental.
- Figure II.2.** Tiges de dattes (Région de Biskra).
- Figure II.3.** Tamis moléculaire de type A4.
- Figure III.1.** Evolution temporelle du pH au cours de la fermentation éthanolique pour différents mélanges de biomasses.
- Figure III.2.** Effet de l'ajout de différentes biomasses agricoles à la biomasse lignocellulosique sur les l'évolution des sucres totaux.
- Figure III.3.** Evolution temporelle de la conductivité du milieu durant la fermentation des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.
- Figure III.4.** Cinétique des sucres simples des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.
- Figure III.5.** Accumulation de CO<sub>2</sub> généré durant la fermentation de différents mélanges de biomasses.
- Figure III.6.** Effet des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles sur la production de bioéthanol.
- Figure III.7.** Evolution de la concentration de glucose en fonction du temps d'incubation et d'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes prétraitées au peroxyde d'hydrogène.
- Figure III.8.** Evolution de la concentration de glucose en fonction du temps d'incubation et d'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes prétraitées à l'acide.
- Figure III.9.** Évolution temporelle de l'extraction du glucose à différents niveaux de Cellulase.
- Figure III.10.** Evolution du degré alcoolique en fonction du nombre de cycles..
- Figure III.11.** Evolution temporelle du degré alcoolique via les tamis moléculaires.
- Figure III.12.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour

différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 15 g d'adsorbant

- Figure III.13.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 15 g d'adsorbant.
- Figure III.14.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 20 g d'adsorbant.
- Figure III.15.** La variation de degré alcoolique en fonction de fraction massique d'éthanol pour une durée de 5h. pour des masses de tamis moléculaire m=10g, 15g 20g.
- Figure III.16.** Bioéthanol issu des tiges de dattes.
- Figure III.17.** Tension de vapeur des essences incorporées d'éthanol.
- Figure III.18.** Tension de vapeur des essences incorporées d'ETBE.
- Figure III.19.** Distillation ASTM de l'essence super incorporée de bioéthanol.
- Figure III.20.** Distillation ASTM de l'essence sans plomb incorporée de bioéthanol.
- Figure III.21.** Distillation ASTM de l'essence super incorporée de l'ETBE.
- Figure III.22.** Distillation ASTM de l'essence sans plomb incorporée de l'ETBE.
- Figure III.23.** Courbe de distillation ASTM d'essence super incorporée de 5% de bioéthanol et de 5% d'ETBE.
- Figure III.24.** Courbe de distillation ASTM d'essence sans plomb incorporée de 5% de bioéthanol et de 5% d'ETBE.
- Figure III.25.** Corrosion à la lame de cuivre.

## LISTE DE TABLEAUX

- Tableau I.1.** Caractéristiques physico-chimiques de l'éthanol (Walker., 2011).
- Tableau I.2.** Consommation mondiale du bioéthanol OCDE dans (Hugo., 2012).
- Tableau I.3.** Rendements en bioéthanol de certaines biomasses de première et de deuxième génération.
- Tableau I.4.** Température optimale de croissance de levures et d'enzymes.
- Tableau I.5.** pH optimal pour différents types de microorganismes.
- Tableau I.6.** Facteurs influençant la production de bioéthanol.
- Tableau I.7.** Structure chimique et caractéristiques des solvants.
- Tableau II.1.** Températures d'ébullition des solvants.
- Tableau II.2.** Caractéristiques de la zéolithe A4.
- Tableau II.3.** Propriétés des essences.
- Tableau II.4.** Caractéristiques de l'éthanol et de l'ETBE.
- Tableau III.1.** Différents essais expérimentaux
- Tableau III.2.** Caractéristiques des sous-produits de dattes, betterave et figue.
- Tableau III.3.** Composition élémentaire des tiges de dattes.
- Tableau III.4.** Caractéristiques des différentes biomasses pour 100 g de matière sèche.
- Tableau III.5.** Paramètres des constantes cinétiques du modèle de Gompertz modifié.
- Tableau III.6.** Composition chimique des tiges de dattes avant et après prétraitements.
- Tableau III.7.** Degré alcoolique des tiges de dattes additionnées de différentes biomasses.
- Tableau III.8.** Paramètres physico-chimiques des bioéthanols issus des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.
- Tableau III.9.** Densité des différents carburants purs et incorporés d'éthanol et d'ETBE.
- Tableau III.10.** Masses moléculaires des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE.
- Tableau III.11.** Facteur de caractérisation Kuop des différentes essences.
- Tableau III.12.** Teneur en soufre, corrosion à la lame de cuivre pour les mélanges des essences.
- Tableau III.13.** Indice d'octane des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE.

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إنتاج البيو إيثانول من مزيج من الكتلة الحيوية اللينوسليلوزية/الكتل الحيوية الزراعية، والكتل الحيوية المختارة هي: سيقان التمر، التمر، بنجر السكر والتين. خضعت الكتلة الحيوية اللينوسليلوزية لمعالجات كيميائية وإنزيمية، وتخمير بيولوجي باستخدام خميرة السكر وميسيس سيريفيسيا، وتجفيف المزيج المعقد من البيو إيثانول عبر المناخل الجزيئية، ثم توصيف خليط الوقود المدمج مع البيو إيثانول و إيثيل ثلاثي بوتيل إيثر وفقاً لمعايير ASTM. وقد أظهرت هذه الدراسة أن أعلى تركيز للإيثانول تم الحصول عليه عند استخدام مزيج مكون من سيقان التمر و20% من التمر، حيث بلغ 19,38 غرام /لتر وذلك بعد 72 ساعة من التخمير عند درجة حرارة 35 درجة مئوية، بالإضافة إلى ذلك، سمحت عملية التحلل الإنزيمي لسيقان التمر بتحقيق تركيز للجلوكوز بلغ 11,90 غرام /لتر وذلك بعد 72 ساعة من التحلل في حمض مخفف (0,1%) عند درجة حرارة 170 درجة مئوية ومدة حضانة 30 دقيقة. إن إضافة المركبات الأوكسجينية إلى الوقود التقليدي تساهم في تحسين رقم الأوكتان.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية اللينوسليلوزية/الزراعية، إيثانول، إيثيل ثلاثي بوتيل إيثر، معالجة إنزيمية، تجفيف، السكر وميسيس سيريفيسيا، رقم الأوكتان.

## Résumé

L'objectif principal de cette étude est la synthèse de bioéthanol à partir de mélanges de biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles, les biomasses sélectionnées sont : les tiges de dattes, les dattes, la betterave sucrière et les figues. La biomasse lignocellulosique a subi des prétraitements chimiques et enzymatiques, des fermentations par voie biologique en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae*, la déshydratation du mélange complexe de bioéthanol via les tamis moléculaires, puis la caractérisation des mélanges de carburants incorporés de bioéthanol et d'ETBE selon les normes ASTM. Il ressort de ce travail que la concentration de l'éthanol la plus élevée est obtenue lors de l'utilisation du mélange composé de tiges de dattes et 20% de dattes, elle est de 19,38 g/L et ce après 72h de fermentation à une température de 35°C. En outre, l'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes a permis d'atteindre une concentration en glucose de 11,90 g/L et ce après 72h d'hydrolyse à l'acide dilué (0,1%) à une température de 170°C et un temps d'incubation de 30 min. L'ajout de composés oxygénés dans les carburants conventionnels contribuent à améliorer l'indice d'octane.

**Mots clés :** Biomasse lignocellulosique/agricole, Ethanol, ETBE, Prétraitement enzymatique, Déshydratation, *Saccharomyces Cerevisiae*, Indice d'octane.

## **Abstract**

The main objective of this study is the synthesis of bioethanol from mixtures of lignocellulosic biomass/agricultural biomass. The selected biomasses are date palm stems, dates, sugar beets, and figs. The lignocellulosic biomass underwent chemical and enzymatic pretreatments, biological fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* yeast, dehydration of the complex bioethanol mixture via molecular sieves, followed by the characterization of fuel mixtures incorporating bioethanol and ETBE according to ASTM standards. The study shows that the highest ethanol concentration is achieved using the mixture of date palm stems and 20% dates, yielding 19,38 g/L after 72 hours of fermentation at a temperature of 35°C. Additionally, the enzymatic hydrolysis of date palm stems resulted in a glucose concentration of 11,90 g/L after 72 hours of hydrolysis in diluted acid (0,1%) at a temperature of 170°C and an incubation time of 30 minutes. The addition of oxygenated compounds to conventional fuels helps improve the octane rating.

**Keywords :** Lignocellulosic/agricultural biomass, Ethanol, ETBE, Enzymatic pretreatment, Dehydration, *Saccharomyces cerevisiae*, Octane rating.

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Ces dernières années, les statistiques sur les réserves en énergies fossiles ont révélé que ces ressources fossiles risquent de s'épuiser au cours du temps en raison de leurs consommations accrues (Vohra *et al.*, 2014). De surcroît, une véritable prise de conscience mondiale marquée par deux défis majeurs à savoir : les changements climatiques et la sécurité énergétique. Ces défis sont liés aux enjeux majeurs d'une société moderne caractérisée par l'encouragement de la communauté scientifique et industrielle à la recherche d'autres sources d'énergies alternatives et respectueuses de l'environnement. L'avantage principal de ces énergies est leur contribution au développement des énergies durables, car, elles sont à zéro émission nette. Contrairement aux énergies fossiles dont la combustion génère le plus souvent des émissions importantes de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ce qui affectent grandement la santé humaine et l'environnement (Vanhala *et al.*, 2016 ; Abnisa *et al.*, 2013).

Le bioéthanol est parmi l'un des biocarburants oxygénés le plus prometteur par comparaison aux carburants fossiles, comme l'essence, il est considéré comme respectueux de l'environnement, car il peut être produit à partir d'une variété de sources renouvelables riches en glucides. Le bioéthanol contient une teneur en oxygène estimée à 34,70 % alors que l'essence est sans oxygène. Quant à l'efficacité de sa combustion, elle est de 15% supérieure à celle de l'essence (Kar *et Deveci.*, 2006), ce qui contribue à la réduction des émissions de particules et d'oxydes d'azote. Le choix de ce type de biocarburant repose essentiellement sur ses nombreuses propriétés, parmi lesquelles, nous citons à titre d'exemple, sa chaleur de vaporisation qui est élevée (840 kJ/kg) par comparaison à celle de l'essence qui est seulement de 305 kJ/kg. Dans ce cas, l'efficacité des mélanges carburant-éthanol est supérieure à celle de l'essence pure, ce qui entraîne une augmentation de la puissance (Lynd., 1996). En outre, ses propriétés de combustion sont améliorées, en effet, l'éthanol a un indice d'octane allant de 106 à 110, alors que l'essence a un indice d'octane qui varie de 91 à 96 (Nigam *el Singh.*, 2011), il brûle à des taux de compression élevés pendant de courtes durées, réduisant ainsi le cognement du moteur.

De nombreux pays comme les États-Unis, le Brésil, la Chine, le Canada et certains États membres de l'UE ont intensifié leurs recherches dans le domaine de la bioénergie, notamment, dans la production de bioéthanol, c'est pourquoi, plusieurs initiatives et organismes internationaux ont été mis en place, nous citons à titre d'exemple, le programme national de production et d'utilisation du biodiesel (PNPB) au Brésil, ainsi que des organismes comme le

bureau des technologies bioénergétiques (BETO) aux États-Unis et l'administration nationale de l'énergie de la Chine (NEA), etc

Ces initiatives ont été lancées afin que ces pays puissent réduire leur dépendance aux combustibles fossiles (Renewable Fuels Association, 2016).

En 2023, la production mondiale d'éthanol a été largement dominée par les États-Unis et le Brésil. Les États-Unis ont produit environ 15,62 millions de gallons, suivis du Brésil avec une production de 8,26 millions de gallons. La Chine, bien qu'éloignée des deux premiers pays, a atteint environ 950 millions de gallons, tandis que le Canada a produit environ 460 millions de gallons. Quant à l'Union Européenne, sa production a été d'environ 1,44 million de gallons (Alternative Fuels Data Center., 2023 ; Renewable Fuels Association., 2023).

Par ailleurs, plusieurs ressources renouvelables peuvent être utilisées pour produire le bioéthanol, elles sont largement divisées en sucres, en amidon, en biomasse lignocellulosique et en microorganismes photosynthétiques. L'éthanol issu des fruits, des légumes et de l'amidon est appelé bioéthanol de première génération. La biomasse lignocellulosique et les algues, quant à elles, produisent respectivement du bioéthanol de deuxième et de troisième génération. Il est à noter que la production de bioéthanol de troisième génération à partir des algues est toujours au stade de la recherche dans les laboratoires, alors que d'autres types de biomasses, telles que les céréales comme le maïs, le blé et le sorgho, sont largement utilisées pour produire du bioéthanol, notamment aux États-Unis et au Brésil, ces cultures ont démontré leur potentiel à produire du bioéthanol à l'échelle commerciale.

Quant à la conversion des matières de base (sucres issus des fruits et légumes, l'amidon et la biomasse lignocellulosique) en bioéthanol, elle diffère de manière significative, en particulier, durant l'opération de récupération de l'hydrolysate. Dans ce cas, les procédés de prétraitements de la biomasse jouent un rôle primordial dans l'opération d'extraction des sucres fermentescibles, ce qui permet de convertir par exemple, l'amidon en monomères de sucres. Nous citons quelques techniques de prétraitements, le prétraitement thermique, le prétraitement chimique, le prétraitement enzymatique, etc. C'est pourquoi, la biomasse lignocellulosique subit le plus souvent des opérations de prétraitements afin de la rendre accessible aux attaques enzymatiques.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser du bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique, en particulier, les tiges de dattes, et d'optimiser différents mélanges de biomasse lignocellulosique/ biomasses agricoles qui permettent de produire l'éthanol à plus

haut degré alcoolique. Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique par voie chimique a été réalisé et l'hydrolysat obtenu a été converti en éthanol. L'incorporation du bioéthanol à différentes fractions (5-20) aux carburants conventionnels a été réalisée. La caractérisation physico-chimique et thermique des mélanges obtenus permet d'établir une fiche technique des mélanges et de vérifier si les mélanges obtenus peuvent être incorporés dans les moteurs à combustion interne ou pas.

La thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre concerne une synthèse bibliographique des différents travaux de la littérature, il comporte des définitions sur les biocarburants, les matières premières et les micro-organismes utilisés ainsi que les conditions de culture en bioréacteur. Le chapitre se termine par les travaux antérieurs qui ont attiré à la production de bioéthanol à partir de différentes biomasses.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques d'extraction d'éthanol et l'étude des caractéristiques physico-chimiques et thermiques des biocarburants, notamment, le bioéthanol comme additif améliorant la qualité des carburants conventionnels.

Le troisième chapitre présente la méthodologie analytique employée pour effectuer ce travail purement expérimental. Une présentation du dispositif expérimental est décrite dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre de ce travail est dédié à la présentation et à la discussion des résultats de prétraitement des tiges de dattes, de l'opération de fermentations de l'hydrolysat puis la caractérisation des différents mélanges de biocarburants.

En conclusion, nous résumons les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, et soulignons les perspectives qui peuvent être envisagées à l'issue de ce travail.

**CHAPITRE I**

**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.1. Introduction**

Face aux tensions liées aux guerres et à la hausse constante de la consommation de produits pétroliers, l'intérêt pour les carburants alternatifs devient essentiel. Les biocarburants apparaissent comme une solution prometteuse, car ils réduisent la dépendance au pétrole, notamment dans le secteur des transports, tout en limitant les émissions de gaz à effet de serre, contribuant ainsi à la lutte contre le réchauffement climatique et ses conséquences.

Dans son rapport, la commission européenne de Bruxelles a rapporté que les biocarburants sont à 35 % moins polluants que les carburants conventionnels (Scarwell., 2013). Ils comprennent plusieurs types à savoir : le biogaz, le biométhanol, le bioéthanol, le biodiesel, etc. La différence d'un biocarburant à un autre réside dans le type de la matière première utilisée ainsi que le procédé de production. Parmi ces biocarburants, le bioéthanol est le carburant le plus utilisé dans le monde, il peut être utilisé comme substitut aux essences ou en mélange dans les moteurs à allumage commandé. Il peut être produit à partir de sources naturelles, de matières végétales, telles que : les plantes sucrières, les plantes céréalières, les plantes énergétiques, les résidus agricoles ou forestiers, etc.

Ce chapitre présente les concepts de base relatifs aux biocarburants, les matières premières les plus couramment utilisées, leurs caractéristiques, les techniques de prétraitement de la biomasse lignocellulosique, ainsi que les techniques de production de biocarburants, et les propriétés des biocarburants : physico-chimiques, thermiques, de pollution, etc. Les paramètres caractérisés sont donc la densité, la viscosité, l'indice d'octane, la teneur en soufre, etc. Souvent, le contrôle de ces caractéristiques fait l'objet d'essais normalisés, tels que l'ASTM, l'AFNOR, l'ISO et le CEN. À la fin de ce chapitre, nous aborderons les travaux de la littérature qui abordent la production de bioéthanol à partir de différentes biomasses.

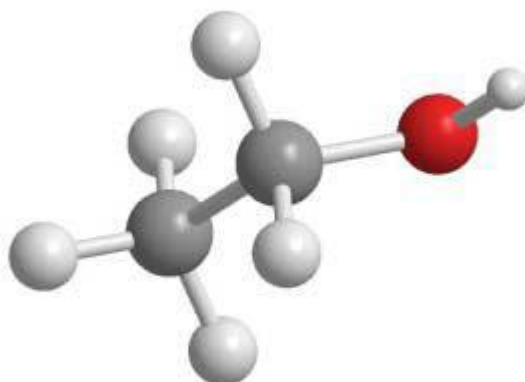
## **I.2. Biocarburants**

Les biocarburants constituent une source alternative prometteuse aux combustibles fossiles, qui peuvent être produits à partir de diverses sources renouvelables riches en hydrates de carbone, d'origine organique, telles que : la graisse animale, les déchets agricoles, les déchets agro-industriels, les déchets alimentaires, etc. Les biocarburants reposent essentiellement sur la valorisation des ressources non alimentaires, comme les sous-produits agricoles, les cultures dédiées, ils servent à produire de l'électricité, le chauffage, etc. Ils se trouvent selon trois filières énergétiques à l'état gazeux, liquide ou solide.

Les filières liquides comprennent plus précisément l'éthanol qui peut être incorporé aux essences, le biodiesel au gasoil, et le biofuel au kérosène. Ces carburants sont les plus commercialisés dans le secteur du transport. Il est à noter que le bioéthanol est destiné au fonctionnement des moteurs à allumage commandé (véhicules propulsés à l'essence), et les huiles extraites de plantes, par exemple, le colza, le tournesol, le soja, etc., qui sont destinées au fonctionnement des moteurs à allumage par compression, communément appelés « moteurs Diesel », et le kérosène destiné au fonctionnement des turboréacteurs des avions. Quant à la filière gazeuse, elle comprend le biométhane carburant pour les véhicules roulant au gaz naturel, GNV (Scarwell., 2013).

### I.2.1. Bioéthanol

L'éthanol ou encore l'alcool éthylique de formule moléculaire,  $C_2H_5OH$  (Figure I.1). Le bioéthanol est de l'éthanol obtenu par transformation biologique de matières premières alcooligènes. Il peut être produit à partir de plantes sucrières (la canne à sucre, la betterave, etc), les plantes céréalières (l'amidon, les tubercules, le maïs, etc), les plantes lignocellulosiques (résidus agricoles, forestiers, etc). Lorsque les sucres présents dans la biomasse se trouvent sous forme de polymères de sucres, un processus de prétraitement est souvent indispensable pour les hydrolyser en monomères de sucres fermentescibles avant de les convertir en éthanol. Outre, la fermentation, les opérations de distillations et de déshydratation permettent de déshydrater l'alcool et d'améliorer son indice d'octane qui peut atteindre la valeur de 110 (Zabed *et al.*, 2016), et par conséquent, une meilleure combustion dans les moteurs. Le bioéthanol est un carburant oxygéné écologique, il contient 34,70 % d'oxygène, il peut être exploité comme une source d'énergie prometteuse par rapport à l'essence en raison de ses nombreuses propriétés avantageuses, comme, sa faible teneur en soufre et une enthalpie d'évaporation élevée (1177 kJ/kg à 60 °C) (Zabed *et al.*, 2016). Selon certains chercheurs (Demirbas *et al.*, 2010), l'utilisation de bioéthanol peut réduire les émissions de  $CO_2$  jusqu'à 7%. Le bioéthanol peut être incorporé directement ou en mélange dans les moteurs à allumage commandé (Riess., 2012). La gamme de mélange rencontré varie de 5 à 85%. A titre d'exemple, le E5 (5% d'éthanol et 95% d'essence), le superéthanol, E85 (85% éthanol et 15% essence). Les caractéristiques physico-chimiques de l'éthanol sont données dans le tableau I.1. Il ressort que l'éthanol est soluble dans l'eau et même dans les solvants polaires et apolaires. C'est un solvant volatil, son point d'éclair est de 12,80 °C. Son pouvoir calorifique inférieur est de 21,090 kJ/kg. Son indice de réfraction est de 1,36. Son aptitude à la combustion est élevée, elle est de 99 (Walker., 2011).



**Figure I.1.** La molécule d'éthanol.

**Tableau I.1.** Caractéristiques physico-chimiques de l'éthanol (Walker., 2011).

Propriétés	Valeurs (Unité)
Masse moléculaire	46,07 g/mol
Solubilité dans l'eau	$\infty$ (miscible)
Densité	0,789 kg/L
Température d'ébullition	78,50 °C (173°F)
Point de congélation	-117°C
Point d'éclair	12,80 °C
Température d'inflammation	425°C
Limites d'explosion	Moins de 3,5% (v/v) plus de 19% (v/v)
Pression de vapeur à 38 °C	50 mm Hg
Pouvoir calorifique supérieur (à 20 °C)	29,80 kJ/kg
Pouvoir calorifique inférieur (à 20 °C)	21,09 kJ/kg
Chaleur de vaporisation	840 kJ/kg
Acidité (pKa)	15,90
Viscosité	1,20 mPa·s (20°C)
Indice de réfraction (nD)	1,36 (25°C)
Indice d'octane	99

## **I.2.2. Utilisation en tant que carburant**

Il y a deux façons d'utiliser le bioéthanol dans les moteurs : la première approche est son utilisation directe comme carburant alternatif aux combustibles fossiles, car il ne contient pas de molécules complexes, la deuxième approche consiste à utiliser le bioéthanol en mélange avec les essences.

### **I.2.2.1. Utilisation directe**

L'éthanol pur peut être utilisé directement sans aucune transformation ou aucun mélange avec les combustibles fossiles. Cette utilisation risque de causer des problèmes au moteur, en particulier, au démarrage à froid et aussi au circuit de lubrification, ce qui nécessite des modifications ou réglages de certains circuits des moteurs. Les matériaux utilisés sont des matériaux composites, conçus pour les pièces les plus délicates, telles que les conduites et les réservoirs, etc. L'avantage de ces matériaux est qu'ils présentent une bonne capacité à la dilatation et à la résilience. De plus, ils ne retiennent pas l'humidité ce qui empêche la corrosion des équipements. Ces moteurs sont adaptés à fonctionner dans les véhicules polycarburants, connu par véhicules Flexfuel qui fonctionnent à l'essence, ou le bioéthanol ou le mélange des deux à des proportions allant de 0 à 100% en volume. Ces moteurs sont conçus de matériaux capables d'adapter automatiquement leurs comportements à différents ratios d'essence et d'éthanol pur. Il est à souligner que cette technologie est basée sur l'installation de capteurs automatiques sur les véhicules qui détectent la concentration de l'alcool hydraté dans le mélange essence-éthanol (Delgado *et al.*, 2007).

### **I.2.2.2. Incorporation de l'éthanol aux carburants conventionnels**

Le mélange éthanol-essence peut se faire avec de l'éthanol pur directement mélangé à l'essence ou encore il peut réagir avec l'isobutène pour former l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) qui à son tour peut être mélangé à l'essence (IFP., 2006). Le mélange d'essence et d'éthanol doit avoir les mêmes propriétés que les carburants fossiles (Easterly *et al.*, 2007). En Argentine, les taux d'incorporation autorisés sont fixés à 10 % pour le biodiesel et à 12 % pour l'éthanol (Mosier *et Ileleji.*, 2014).

Dans la majorité des pays, le bioéthanol est incorporé à l'essence à raison de 2 à 10 %. Cependant, l'essence utilisée au Brésil contient jusqu'à 20 à 25 % d'éthanol (E20, E25)

(Walker., 2010). Les constructeurs automobiles garantissent que leurs moteurs peuvent utiliser en toute sécurité des mélanges d'essences biphasés contenant jusqu'à 10 % d'éthanol (E10).

Il est à noter que l'ajout d'éthanol comme additif dans les carburants conventionnels nécessite que l'éthanol soit anhydre afin de limiter les phénomènes de déphasage au sein de la chambre de combustion.

### I.2.3. Production mondiale de biocarburants

#### I.2.3.1. Bioéthanol

Les principaux pays producteurs d'éthanol dans le monde sont les États-Unis et le Brésil (Djeghri, 2018 ; Kim *et* Dale, 2004). En 2023, les États-Unis se trouvent au premier rang du classement mondial avec une production de 53 %, suivis du Brésil avec une production de 28 % puis vient l'Europe au troisième rang, avec une proportion de 5 % (Figure I.2). L'Inde se trouve au quatrième rang, bien qu'elle soit le deuxième plus grand producteur de la canne à sucre au monde, cependant, sa production de bioéthanol ne représente que 5 % de la production mondiale. Suivie de la Chine avec une production estimée à 3 %. D'autres pays, produisent le bioéthanol à des proportions plus faibles, nous citons à titre d'exemple, le Canada, la Thaïlande, l'Argentine, avec des productions estimées à 2 ; 1 ; 1% respectivement (RFA., 2023).

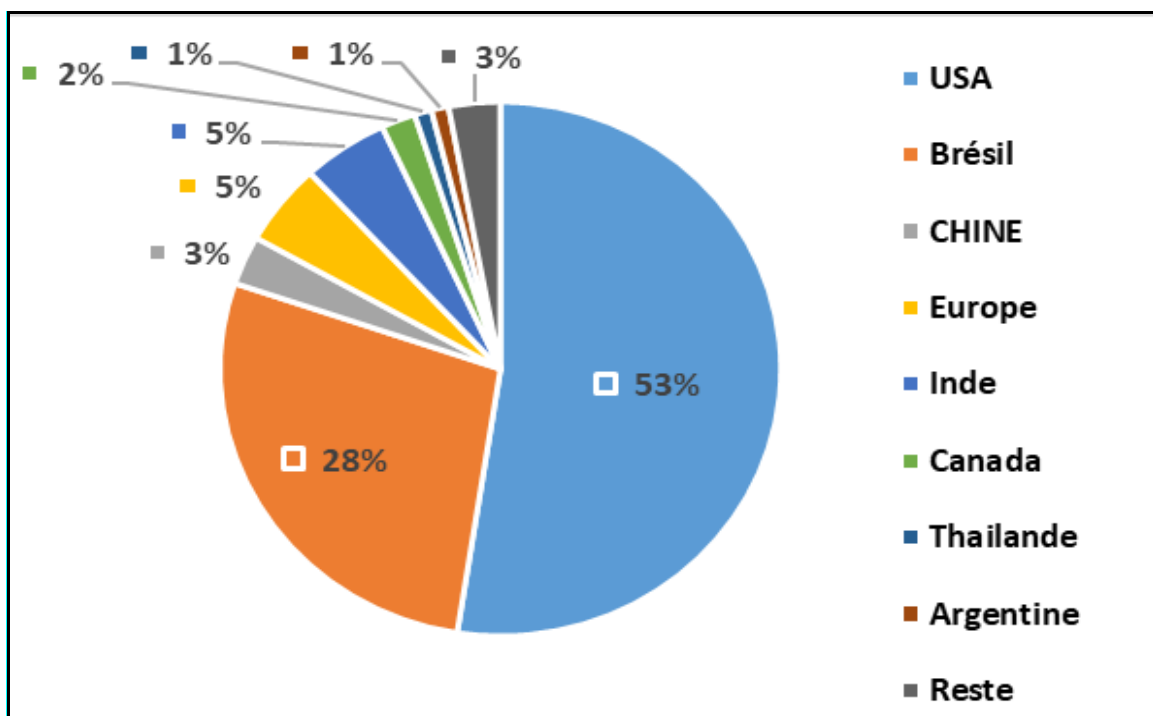


Figure I.2. Production mondiale de bioéthanol (Renewable Fuels Association., 2023) .

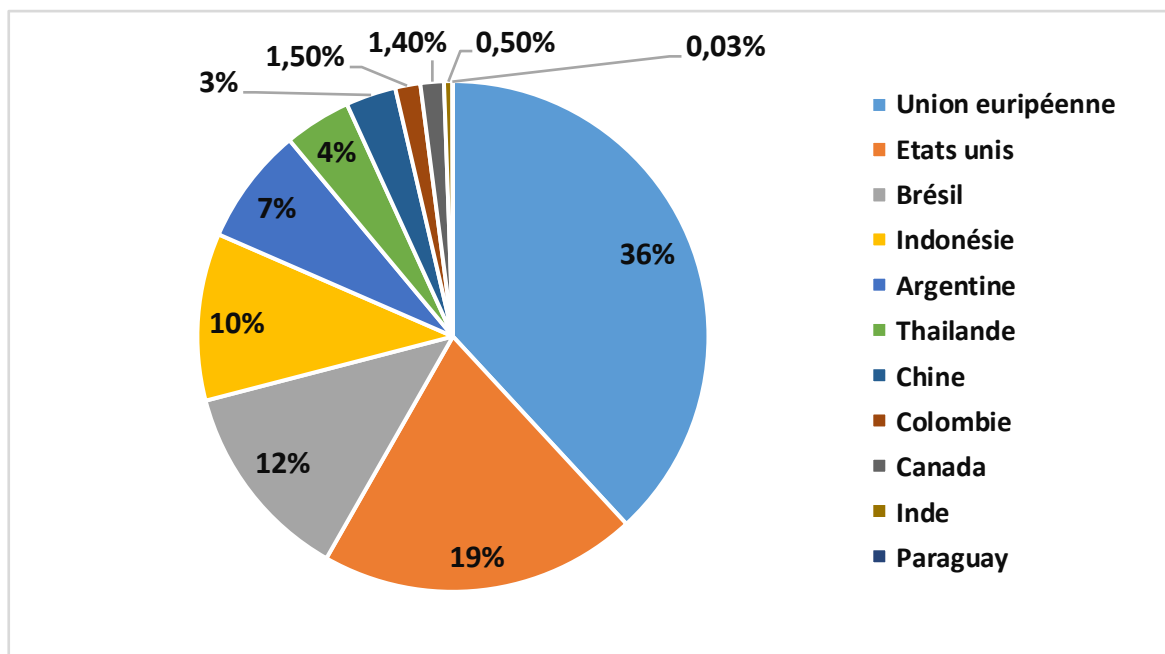
Parmi les pays européens producteurs de bioéthanol, nous citons à titre d'exemple, la France, l'Allemagne et l'Espagne, leur production dépend en partie du type et de l'abondance de la matière première utilisée. En Espagne la production du bioéthanol repose sur l'utilisation des céréales comme matière première, basée principalement sur le blé. Alors que la Chine et les États-Unis utilisent des produits alimentaires à base d'amidon, comme le maïs. Quant au Brésil, sa production repose principalement sur le saccharose extrait de la canne à sucre. Il est à noter que la production actuelle d'éthanol à base de maïs et d'amidon peut ne pas être avantageuse en raison de leur valeur nutritive et leur utilisation à des fins alimentaires. Selon Kim et Dale (2004), 442 milliards de litres de bioéthanol peuvent être produits à partir de la biomasse lignocellulosique et que les résidus de récoltes peuvent produire annuellement jusqu'à 491 milliards de litres de bioéthanol, qui est supérieure d'environ 16 fois par rapport à la production mondiale réelle de bioéthanol (Kim *et* Dale., 2004).

L'Algérie, en particulier sa région saharienne, a lancé des initiatives pour produire du bioéthanol à partir des déchets de dattes, une ressource locale abondante. Une unité pilote a été installée à Adrar pour expérimenter la production de bioéthanol à partir de dattes de faible valeur marchande. Cette installation comprend une cuve de fermentation d'une capacité de 500 litres, équipée de dispositifs modernes permettant de contrôler les paramètres clés du processus, tels que la température, le pH et le temps de fermentation. Elle est également dotée d'un système de distillation pour purifier l'éthanol produit, atteignant une concentration d'environ 90°.

### **I.2.3.2. Biodiesel**

Le biodiesel ou biogazole est un biocarburant utilisé comme alternative renouvelable au carburant pour moteur à compression. Les huiles végétales, ou les graisses animales ou les huiles de cuisson après extraction et purification peuvent être incorporées directement ou en mélanges aux gazoles dans les moteurs Diesel. Les matières premières les plus fréquemment utilisées pour produire le biodiesel sont : les huiles végétales (l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza), les huiles de cuisson usagées, etc. Selon l'organisation de coopération et de développement économique et l'organisation pour l'alimentation et l'agriculture (OCDE-FAO., 2019), le classement des pays producteurs de biodiesel se présente comme suit : l'Union européenne occupe la première position avec 36 % de la production mondiale, principalement à partir d'huiles usagées et d'huile de colza, les États-Unis suivent avec 19 %, utilisant principalement l'huile de soja et d'autres huiles, le Brésil et l'Indonésie se positionnent

respectivement à 12 % et 10 %, reposant sur l'huile de soja pour le premier et l'huile de palme pour le second, les autres producteurs incluent l'Argentine (7 %), la Thaïlande (4 %), la Chine (3 %), la Colombie (1,5 %), le Canada (1,4 %), l'Inde (0,5 %) et le Paraguay (0,03 %). OCDE / FAO (2019). Ces données sont illustrées dans la Figure I.3.



**Figure I.3.** Production mondiale de biodiesel (OCDE-FAO., 2019).

Aux États-Unis, il existe des bus et des camions qui roulent au biodiesel, B20. Cependant, l'utilisation du biodiesel pur est limitée à cause de sa sensibilité au froid. Les estimations de production mondiale de biodiesel selon les pays pour l'année 2022 est comme suit : 30,70 % pour l'Union européenne, 18,40 % pour les États-Unis, 7,50 % pour l'Indonésie, 13,10 % pour le Brésil et 3,60 % pour l'Argentine.

#### I.2.4. Situation et coûts des biocarburants dans le monde

Ces dernières années, le monde a été confronté à une demande croissante en énergies fossiles, principalement stimulée par le secteur des transports, qui reste largement tributaire de ces ressources fossiles. Cette consommation accrue en carburants a impacté significativement les prix des biocarburants sur le marché mondial. En effet, le coût du biodiesel a été estimé à 150, 190 et 147 USD/hl, durant les trois dernières années, c'est-à-dire, 2021, 2022 et 2023, respectivement (OCDE/FAO., 2022, OCDE/FAO., 2023). Alors que le prix de la matière première était de 99,40 USD/hl en 2023. En parallèle, le bioéthanol a été vendu en moyenne à 67,30 USD/hl, 70,80 USD/hl et 55,50 USD/hl au cours de la même période, tandis que, le coût

de la matière première utilisée pour sa production s'élevait en moyenne à 74,60 USD/hl, 71,60 USD/hl et 62,60 USD/hl durant la même période (OCDE/FAO., 2023). C'est pourquoi, le biodiesel reste le plus demandé par rapport aux carburants conventionnels, car les producteurs d'éthanol ont vu leurs bénéfices s'éroder, en particulier, le Brésil. Il est à souligner que certains pays, à savoir le Brésil, les États-Unis et l'Union européenne, étaient en faveur de la production de biocarburants, c'est pour cela, ils ont adopté des systèmes de taxes différentielles ou de subventions.

En réalité, le coût réel des biocarburants est basé sur le coût d'investissement, d'évolution des coûts du marché des matières premières (huiles végétales, sucre brut et maïs), des coûts de fonctionnement du procédé et de son entretien, des cours du pétrole brut. Souvent, le coût de production de bioéthanol repose essentiellement sur le coût de la matière première utilisée, comme les cultures sucrières et l'amidon. Ce sont ces matières premières de première génération qui contribuent de façon significative dans la production de biocarburant utilisé dans le secteur du transport. En effet, en 2019, 154 milliards de litres de bioéthanol ont été produits à l'échelle mondiale (IEA, 2019). Le coût de l'éthanol synthétisé aux États-Unis en 2019 à partir du maïs étaient compris entre 0,61 et 0,70 USD par litre d'équivalent essence (LEE) et de l'éthanol brésilien de la canne à sucre entre 0,70 et 0,78 USD/LEE (IEA., 2019).

#### **I.2.4.1. Consommation mondiale de bioéthanol**

La consommation mondiale de bioéthanol est passée de 7,10 milliards de litres en 2007, à 10,60 milliards de litres en 2011 (Hugo., 2012) puis jusqu'à 126 milliards de litres en 2021 (OCDE/FAO., 2022). Les principaux pays exportateurs du bioéthanol dans le monde sont le Brésil et l'Argentine, leur consommation a atteint en 2011, 23,60 % et 0,3%, respectivement. Quant aux États-Unis, ils comptent parmi les gros consommateurs de l'éthanol, leur consommation a fluctué entre 44,50 à 50,10 % (Tableau I.2). De même, la consommation de l'Union Européenne est passée de 7,10 % de la consommation mondiale en 2007 à 8,70 % en 2011.

**Tableau I.2.** Consommation mondiale du bioéthanol (Hugo., 2012).

	2007	2009	2011
Canada	1,60 %	1,50 %	2,10 %
l'Union Européenne	7,10 %	7,60 %	8,70 %
Etats-Unis	44,50 %	50,10 %	49,50 %
Argentine	0,20 %	0,20 %	0,30 %
Brésil	26,40 %	23,50 %	23,60 %

### I.2.5. Avantages et inconvénients du bioéthanol

Malgré le développement des recherches menées sur la production de biocarburants de première et de deuxième génération ainsi que les procédés mis en œuvre pour la fabrication d'un substitut aux combustibles fossiles, tel que, le bioéthanol, il existe encore des limitations dans les technologies de sa fabrication ou de son utilisation. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation de bioéthanol sont donnés ci-après :

#### I.2.5.1. Avantages

- Les biocarburants sont des combustibles écologiques, renouvelables et durables (Suganya *et al.*, 2016 ; Zhang *et al.*, 2018), disponibles en abondance (Zhang *et al.*, 2013), ils peuvent être produits localement via l'utilisation de ressources énergétiques locales (Zhang *et al.*, 2017),
- Les biocarburants sont moins polluants car ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Selon Zhang *et al.* (2016), les biocarburants émettent des teneurs quasiment nulles de SO<sub>x</sub> (Zhang *et al.*, 2016), et de faibles teneurs en NO<sub>x</sub> (Zhang *et al.*, 2018). De plus, ils sont neutres en termes de CO<sub>2</sub>/GHG (Zhang *et al.*, 2012),
- L'éthanol issu de la biomasse lignocellulosique a un meilleur bilan énergétique et environnemental par comparaison à l'éthanol de première génération. Le bioéthanol peut être facilement produit par l'infrastructure et la technologie déjà mises en place.
- Le bioéthanol améliore les propriétés physico-chimiques et thermiques du carburant, et par conséquent, les performances de combustion dans les moteurs à allumage commandé grâce aux molécules d'oxygène contenues dans l'éthanol (Ghadikolaei., 2016),
- Sur le plan économique, la production du bioéthanol peut être réalisée à un coût de production bas par rapport aux énergies fossiles, ce qui contribue au développement de

l'économie des pays et aussi des zones rurales, tout en améliorant les moyens locaux de substitution (Ghobadian., 2012). Elle offre aussi des opportunités d'emploi à la population rurale en stimulant le développement agricole et l'investissement dans les zones rurales (Alaswad et al., 2015 ; Pradhan *et* Mbohwa., 2014), et elle permet de réduire l'utilisation des réserves fossiles (Russo *et al.*, 2012).

#### **I.2.5.2. Inconvénients**

- Le principal inconvénient relatif à l'utilisation du bioéthanol comme carburant concerne sa corrosivité vis-à-vis de certaines pièces métalliques et d'autres matériaux, ce qui nécessite des adaptations des circuits d'alimentation et du réservoir de stockage de l'essence des moteurs qui utilisent le bioéthanol,
- La présence d'eau dans le mélange éthanol-essence pose des problèmes car la densité d'eau étant plus lourde que les autres composés du mélange, elle descend par gravité jusqu'à atteindre le fond du réservoir, ce qui peut provoquer l'arrêt du moteur lorsque l'eau est pompée vers le système d'injection.
- L'éthanol constitue probablement l'une des solutions pour anticiper un changement climatique brutal, seulement, il n'est pas aussi consistant que l'essence comme carburant pour automobiles,
- Le coût d'extraction de l'éthanol de certaines cultures, telles que : le maïs, le panic raide, etc., est onéreux. Afin de rendre l'industrie de l'éthanol compétitive, le prix de l'éthanol devra être inférieur par rapport au prix actuel de l'essence.
- La matière première utilisée pour produire le bioéthanol de première génération rentre en concurrence avec les produits alimentaires. De plus, sa disponibilité saisonnière reste le principal facteur limitant son utilisation, sans omettre qu'il affecte le prix des produits alimentaires.
- Le coût du bioéthanol de deuxième génération est élevé en raison de la rigidité de la paroi cellulaire de la biomasse lignocellulosique, qui nécessite des prétraitements pour rendre les polymères de sucres plus simples et fermentescibles (Peabody, 2007).
- Le bioéthanol de deuxième génération nécessite de grandes superficies de terres pour produire les matières premières, ce qui peut poser des problèmes quant à l'utilisation de terres agricoles pour les cultures vivrières ou bien les plantes énergétiques (Guo *et al.*, 2015), leur surexploitation entraîne le risque de déforestation, d'érosion ce qui réduit la qualité des sols.

- Les bioéthanol de troisième et quatrième génération sont toujours en phase de recherche et développement. De plus, la matière première est difficile à récolter et à traiter, ce qui rend son coût élevé.

### **I.3. Matières premières renouvelables pour la production de bioéthanol**

Les matières premières renouvelables peuvent être classées en trois filières principales à savoir : la filière de première génération, la filière de deuxième génération et la filière de troisième et quatrième génération.

#### **I.3.1. Filière de première génération**

##### **I.3.1.1. Source de sucres**

Les cultures sucrières, en particulier, les fruits font partie de la filière de première génération, nous citons à titre d'exemple, les raisins, les dattes, les melons et les pommes. D'autres cultures peuvent être considérées, telles que : la canne à sucre, la betterave sucrière, le sorgho doux, la mélasse de la canne à sucre et la mélasse de la betterave (Nwufo *et al.*, 2016). Il se trouve aussi les fruits raffinés, tels que : les ananas qui peuvent être utilisés pour la production de bioéthanol (Upadhyay *et al.*, 2013). Il est à noter que les fruits qui sont éliminés à la récolte et au moment de la commercialisation en raison de leur mauvaise qualité font partie de cette filière. Ces derniers peuvent fermenter facilement en présence de levures sans recourir aux étapes de prétraitements complexes.

Les rendements atteints dépendent de la concentration du sucre dans la biomasse qui varie d'une biomasse à une autre selon le type de la matière première, le degré de maturité, la période de la récolte et les conditions climatiques de croissance de la biomasse (Marx *et al.*, 2016).

##### **I.3.1.2. Source d'amidon**

Les matières premières céréalières, telles que : le maïs, le blé et l'orge, etc., dont les sucres sont présents sous forme de polymères complexes. Le pourcentage d'amidon varie d'une matière première à une autre, à titre d'exemple, dans les tubercules et les racines, il est de 90%, de 70% dans les fruits verts et non mûrs et de 25% dans les légumineuses comme les pommes de terre (Santana *et Meireles.*, 2014).

La disponibilité de cette source dans le monde et son hydrolyse en monomères de sucres via des agents chimiques ou enzymatiques font d'elle une excellente source de bioéthanol. Certains pays utilisent l'amidon comme matière première pour la fabrication de l'éthanol, comme les États-Unis, la Chine et le Canada.

### **I.3.2. Filière de deuxième génération**

Cette filière comporte les récoltes non-alimentaires lignocellulosiques, telles que : les résidus agricoles, les résidus forestiers (Ballerini., 2011), parmi lesquelles nous citons à titre d'exemple : les pailles de céréales, les tiges de coton, de blé et de riz, les épis de maïs, les coquilles de noix de coco, la colle de jute, et la cosse de riz, ou les pertes municipales de sylviculture comprenant les déchets de bois, la sciure, et l'écorce de bois. La lignocellulose comprend principalement la cellulose (40 - 60% du poids sec total), l'hémicellulose (20-40%), et la lignine (10-25%) (Kang *et al.*, 2014).

La cellulose se compose de longues chaînes de monomères de  $\beta$ -glucose emballés dans des paquets de microfibrilles, qui sont attachés entre eux par les hémicelluloses grâce à des liaisons hydrogène. L'hémicellulose dont le poids moléculaire est inférieur à la cellulose se compose principalement de pentoses (xylose, arabinose, etc.) et d'hexoses (comme le mannose, le glucose, et le galactose) (Wertz, 2011).

Les hémicelluloses sont liées à la lignine par des liaisons covalentes. Les lignines sont des composés phénoliques issus de la polymérisation de trois types de monomères (p-coumaryl, coniferyl, et les alcools de synapyl) qui sont responsables de fournir la rigidité à la paroi cellulaire et la résistance contre l'attaque microbienne (Godin *et al.*, 2010).

La nature cristalline des fibrilles de cellulose la rend de haute résistance à la digestion enzymatique et la cellulose sous sa forme non cristalline est plus susceptible à l'hydrolyse enzymatique. D'ailleurs, la lignine peut irréversiblement adsorber des enzymes ce qui empêche leur action sur les chaînes de la cellulose, souvent ce processus est rapide aux températures élevées (Ravindran *et Jaiswal.*, 2016).

Par ailleurs, une unité industrielle de production d'éthanol lignocellulosique est implantée au Canada et elle est fonctionnelle depuis 2004 (Iogen Corporation), elle produit jusqu'à 4 millions litres d'éthanol/an en réalisant l'hydrolyse enzymatique et la fermentation simultanée des sucres en C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub> (Hantson *et Thomas.*, 2010). Globalement, cette filière est intéressante parce qu'elle n'entre pas en compétition avec les produits comestibles.

Le tableau I.3 récapitule les rendements en bioéthanol de certaines biomasses de première et de deuxième génération. Il ressort que le rendement en bioéthanol dépend fortement de la matière première utilisée. Selon le rapport de l'INRA de 2002, la paille présente un rendement de 183 L/t, la betterave sucrière de 100 L/t, tandis que, le blé affiche un rendement plus important, il est de 350 L/t. Quant à la canne à sucre et le sorgho sucrier, ils ont des rendements plus faibles, ils sont de 83 et 8 L/t, respectivement (Ballerini *et al.*, 2006).

**Tableau I.3.** Rendements en bioéthanol de certaines biomasses de première et de deuxième génération.

Matière première	Rendement en Bioéthanol (L/tonne)	Références
Paille	183	INRA, 2002
Betterave sucrière	100	
Blé	350	
Tige de maïs	225,74	(Demirba., 2005)
Maïs	350	(Novak., 2004)
Canne à sucre	83	(Ballerini et al., 2006)
Sorgho sucrier	8	
Orge	320	
Herbe	150	(Schaller., 2003)
Mélasse	300	

### I.3.3. Filières de troisième et quatrième génération

La filière de troisième génération exploite les capacités de microorganismes photosynthétiques pour améliorer la production de biocarburants. Il existe une grande diversité de microalgues qui semblent être d'excellentes candidates pour la production de biocarburants, les espèces les plus étudiées sont : la *Chlorella*, la *Dunaliella*, la *Chlamydomonas*, la *Scenedesmus* et la *Spirulina*. Ces espèces peuvent être riches en amidon, en glycogène, en acides gras ou autres. Cependant les technologies de production de biocarburants à partir de la biomasse algale sont au stade du développement et de la recherche (Behera *et al.*, 2015). Quant

à la quatrième génération, elle est obtenue en améliorant la qualité et la productivité des microalgues et ce sur la base de modifications génétiques. Une microalgue comprend des lipides, des protéines, des carbohydrates et des acides nucléiques (Demirbas *et* Demirbas., 2011). Parmi les composants biochimiques des microalgues, les lipides contiennent le niveau d'énergie le plus élevé ( $37,60 \text{ kJ g}^{-1}$ ) ; par conséquent, l'obtention d'une teneur élevée en lipides à partir de la biomasse algale joue un rôle clé dans l'efficacité de la production de biocarburants de 4<sup>ème</sup> génération (Nwokoagbara *et al.*, 2015).

Généralement, trois stratégies différentes sont souvent utilisées pour la production de lipides à partir de souches microalgales : biochimiques, génétiques et transcriptions. Il est à noter que l'efficacité de la stratégie choisie dépend fortement de la pertinence des espèces microalgales utilisées à cette fin. Les facteurs de transcription traite la régulation des voies métaboliques au sein des cellules entières. Elle est réalisée en contrôlant l'abondance des enzymes ciblée qui favorisent la production d'un constituant désiré dans les microalgues (Capell *et* Christou., 2004). Ces biocarburants sont aussi au stade de la recherche et leur coût est élevé.

#### **I.4. Procédés de production de bioéthanol**

Le biocarburant est un carburant issu de la décomposition biologique de la biomasse et des déchets agricoles. Il est principalement utilisé dans le secteur des transports. Sa production nécessite des technologies variées qui dépendent principalement des matières premières utilisées et des rendements ciblés. Trois procédés sont souvent utilisés pour produire le bioéthanol en utilisant des plantes saccharifères, céréalières et lignocellulosiques.

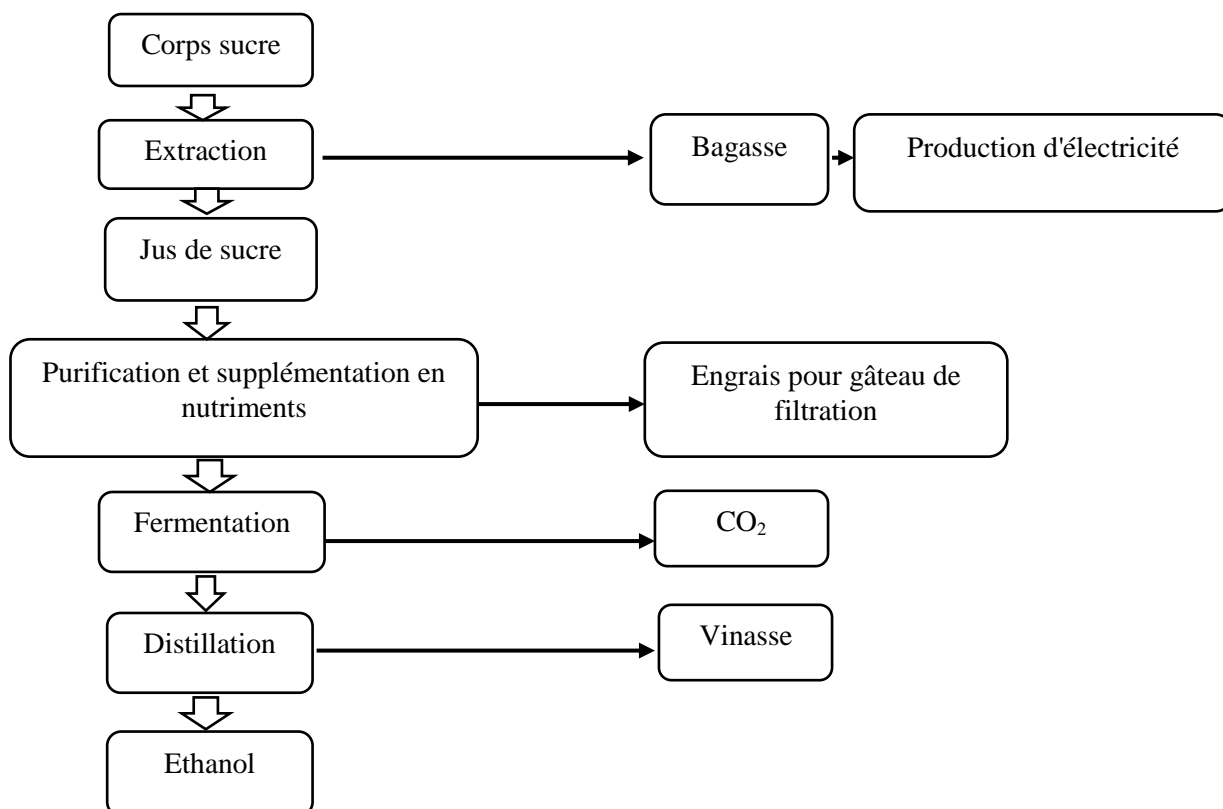
##### **I.4.1. Procédés de production de bioéthanol à partir des plantes saccharifères**

La production d'éthanol à partir de plantes saccharifères comme la betterave sucrière et la canne à sucre est un procédé connu depuis des années. L'éthanol produit à partir de la canne à sucre est appelé bioéthanol Brésilien car 79 % de la canne à sucre est utilisée. Le coproduit de la canne à sucre est la bagasse qui constitue une source d'électricité et de chaleur et peut être utilisé pour produire l'éthanol lignocellulosique

La figure I.4. Illustre les différentes étapes des procédés de production de l'éthanol à partir de plantes saccharifères.

La première étape consiste à broyer et à presser ces plantes saccharifères afin d'extraire du jus sucré. Ensuite, la purification du jus est réalisée en utilisant la chaux (l'hydroxyde de calcium) ou le saccharate de calcium afin de réduire les colorants présents dans le jus brut, et de neutraliser les acides organiques contenus dans le jus, ceci est possible grâce à la formation de précipités de phosphate de calcium qui facilite leur élimination via les procédés de sédimentation et de filtration (Dionisi *et al.*, 2008).

Les résidus de filtration sont appelés "gâteaux filtrés". Le filtrat obtenu sera évaporé afin de concentrer le sirop qui sera enrichi par des nutriments de source azotée et de sulfate d'ammonium. Il est à noter que le pH et la température sont ajustés selon le type de levures utilisées durant l'étape de fermentation. Les résidus de distillation, les vinasses, le gâteau de filtration peuvent être utilisés comme engrais écologique dans le domaine agricole, ou bien valorisés pour l'alimentation des animaux ou bien dans les procédés de méthanisation (Walker., 2010). La bagasse peut être utilisée comme matière première pour produire l'éthanol lignocellulosique, et aussi peut être utilisé comme source d'électricité.



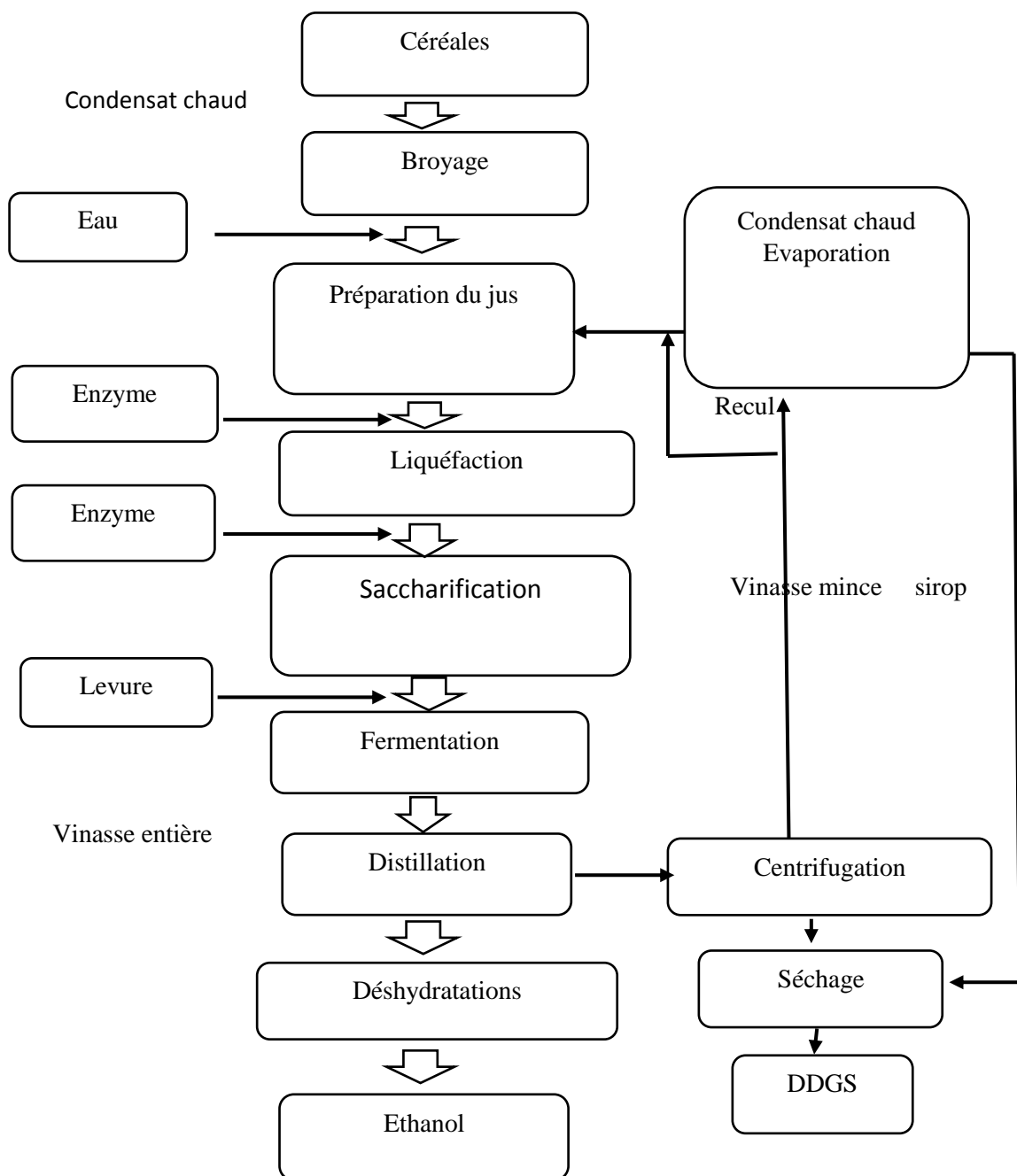
**Figure I.4.** Production de bioéthanol à partir de plantes saccharifères (Zabed *et al.*, 2016).

#### I.4.2. Procédés de production à partir de plantes céréalières

Les cultures d'amidon passent le plus souvent par une étape d'hydrolyse afin de convertir l'amidon en glucose via les capacités des enzymes amylolytiques. L'étape de prétraitement de la biomasse rend la production d'éthanol coûteuse. Selon des données de la littérature, le rendement en éthanol à partir de matières féculentes peut atteindre jusqu'à 60 % du rendement total par comparaison aux sources sucrées, qui est seulement de 40% (Mussatto *et al.*, 2010 ; Johnston *et* McAloon., 2014). La production d'éthanol à partir de féculents est réalisée selon deux voies : le broyage à sec et humide. La principale différence entre les deux méthodes est que les grains entiers ou moulus sont utilisés, tandis que, les composants individuels sont d'abord séparés des matières premières et que seul l'amidon est utilisé dans la méthode par voie humide (Figure I.5).

Bien que les deux procédés soient utilisés pour produire l'éthanol, la majorité des usines utilisent la méthode de rectification à sec. Elle sert à produire l'éthanol sur une petite échelle utilisant ainsi moins d'équipements et d'investissements. Quant à la méthode par voie humide, elle génère de grandes quantités d'éthanol et de nombreux coproduits comme les huiles, les protéines, les fibres ou les glutens mais exige des équipements connexes et des investissements élevés (Sanchez *et* Cardona., 2008). Il est à souligner que la méthode de broyage à sec consiste à préparer la bouillie en mélangeant la farine de maïs à l'eau, ensuite elle sera cuite puis liquéfiée par l'enzyme  $\alpha$ -amylase afin de décomposer les molécules d'amidon en dextrine. La boue liquéfiée obtenue est ensuite saccharifiée pour convertir la dextrine en glucose à l'aide de l'enzyme glucoamylase. La fermentation du glucose permet sa transformation en éthanol qui sera récupéré grâce à la distillation. Il est à noter que la vinasse obtenue après la distillation est séparée en deux fractions, l'une mince et l'autre épaisse. En effet, la fraction mince est réutilisée comme flux qui circule à contre-courant dans le processus et l'autre fraction est condensée dans la vinasse épaisse (sirop).

La croissance de l'industrie de l'éthanol de maïs aux États-Unis a été réalisée principalement dans les usines de broyage à sec, qui produisent entre 70 et 86 % de l'éthanol (Mueller., 2010 ; Mosier *et* Ileleji., 2014).



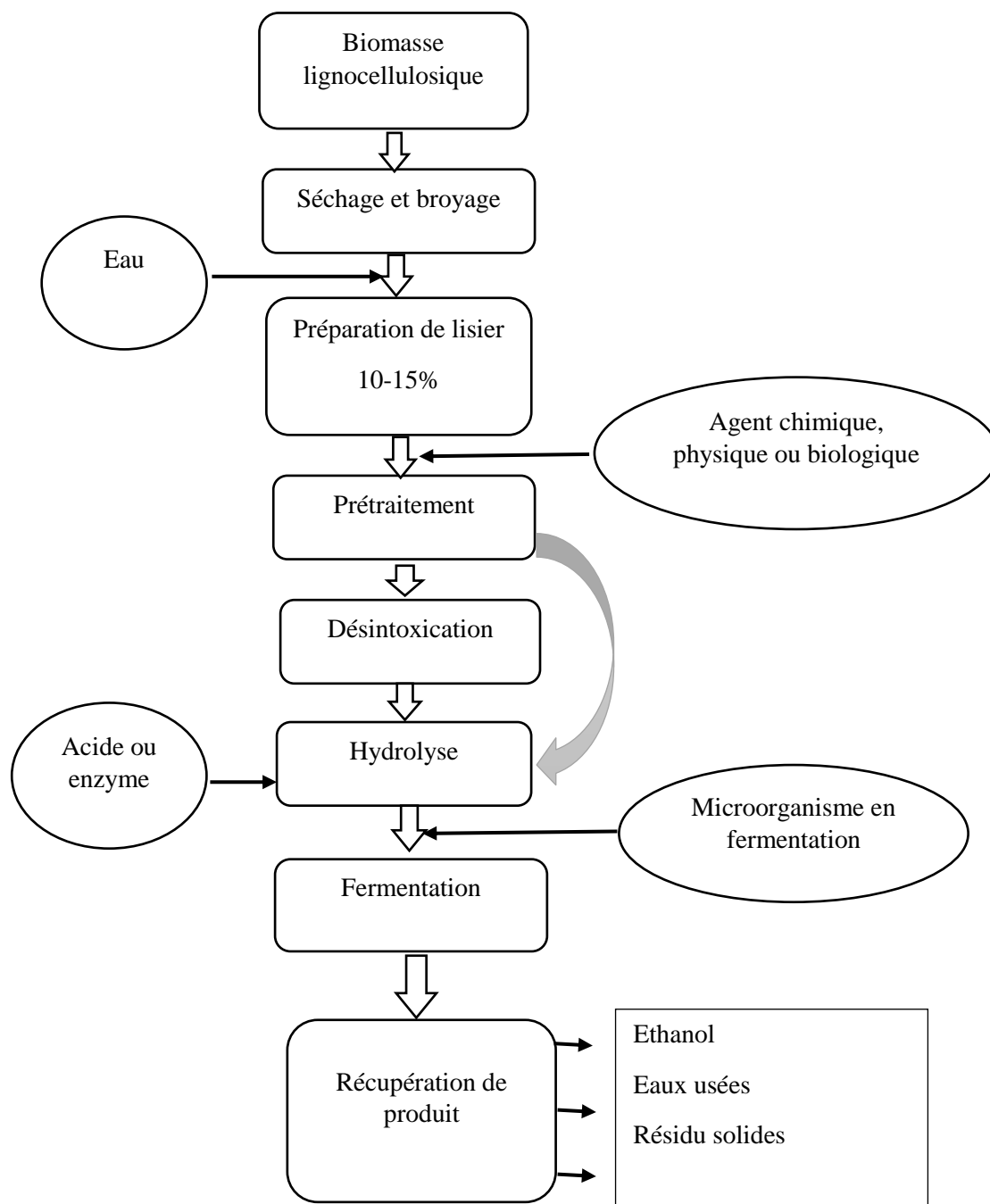
**Figure I.5.** Schéma du procédé de production d'éthanol broyé à sec à partir d'amidon (Kim *et al.*, 2008).

### I.4.3. Procédés de production à partir de matières lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement constitués de divers polymères complexes, tels que : la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine. La cellulose joue un rôle essentiel dans la structure des parois cellulaires, ce qui offre à la plante une résistance mécanique et assure une stabilité chimique. La paroi cellulaire de la plante contient aussi les hémicelluloses, qui sont des copolymères de structure C<sub>5</sub> à C<sub>6</sub> (Kang *et al.*, 2019). Quant à la

lignine, c'est une couche composée d'aromatiques servant à protéger la paroi de la plante. En outre, il est possible de trouver des quantités infimes de protéines, de minéraux et d'autres éléments dans la composition de la biomasse lignocellulosique. La composition de la lignocellulose varie considérablement selon sa provenance et le type de matière première utilisée. Par ailleurs, la production de bioéthanol repose sur les étapes suivantes : le prétraitement physique, le prétraitement chimique, l'hydrolyse via le procédé de saccharification, la fermentation et la récupération du bioéthanol (Fig. I.6.).

La première étape de la production de bioéthanol à partir de matériaux lignocellulosiques consiste à réaliser un prétraitement physique où la biomasse est lavée puis broyée afin de réduire la taille des particules. Ensuite, elle sera mélangée à l'eau pour obtenir une boue contenant une charge sèche initiale allant de 10 à 15%. Suivie d'un prétraitement chimique pour hydrolyser la matière lignocellulosique. Il est à noter que ces prétraitements peuvent être effectués à l'aide de solutions acides ou basiques. Il existe aussi l'hydrolyse par les prétraitements biologiques et parmi lesquels, nous citons à titre d'exemple, la saccharification par les microorganismes et les enzymes qui sont souvent utilisés (Rabemanolontsoa *et al.*, 2016). En effet, les molécules de cellulose et d'hémicellulose libérées sont alors hydrolysées en sucres solubles par l'intermédiaire d'enzymes, comme la cellulase, la  $\beta$  glucosidase. Outre, les prétraitements de la biomasse lignocellulosique, elle doit subir une fermentation en présence de levures telles que : la *Saccharomyces cerevisiae*, la *Zymonas mobilis*, etc., pour convertir les sucres en éthanol, le moût produit est récupéré pour subir une opération de purification ce qui permet d'obtenir de l'éthanol à un degré de ~ 96% v/v et par conséquent, il peut être classé dans la catégorie des carburants. Il est à noter que les conditions optimales de conversion de la matière première varient selon le type de la biomasse utilisée. Quant à la lignine résiduaire du procédé de distillation, elle peut être brûlée et convertie en électricité et chaleur.



**Figure I.6.** Production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique (Zabed *et al.*,2016).

### I.5. Législation et normes d’incorporation de biocarburants

Le cadre juridique des biocarburants dans le secteur des transports comporte deux aspects : celui qui vise à faciliter l’incorporation des biocarburants et celui qui concerne la compatibilité avec les moteurs actuellement utilisés dans le secteur du transport.

L'établissement de normes est essentiel pour garantir la qualité des carburants ainsi que l'état des moteurs qui les utilisent. Les directives européennes sur la qualité des carburants sont données dans la directive 2003/17/CE du parlement Européen et du conseil de 3 mars 2003.

Les normes en vigueur pour l'essence (NBN EN 228) et le Diesel (NBN EN 590) autorisent l'ajout de 5% (vol) d'éthanol ou de 15%(vol) d'ETBE et de 5% (vol) de Biodiesel. Dans ce cas, les mélanges sont appelés E5 et B5. L'éthanol et les esters méthyliques d'acides gras(EMAG) sont également couverts par les normes définies par le comité Européen de normalisation, à savoir : la NBN EN 15376 et la NBN EN14214, respectivement, mais ne s'appliquent pas aux huiles végétales pures. Il est à souligner que les consultations avec le secteur de l'industrie automobile ont abouti à la norme B7 qui semble acceptable, tandis que, le document relatif à l'utilisation de E10 semble être gelé (Hantson *et* Thomas., 2010). Globalement, les enjeux à prendre en considération lors de l'utilisation des biocarburants dans les moteurs conventionnels sont souvent d'ordre technique et environnemental, c'est pour cela, il faut s'assurer de la compatibilité du carburant avec les carburants conventionnels et aussi de sa compatibilité au moteur.

### **I.5.1. Compatibilité du biocarburant aux carburants conventionnels**

Lorsque l'éthanol est mélangé à l'essence, il se produit un mélange immiscible qui peut endommager les moteurs des véhicules. C'est pourquoi, le moteur nécessite une protection du réseau de distribution contre la présence de l'eau, le retard d'injection de l'éthanol lors du chargement du camion, et l'incorporation d'un ratio maximum de 25 % d'éthanol anhydre (Hantson *et* Thomas., 2010). De surcroît, la compatibilité des matériaux utilisés pour les réservoirs et les joints doit être vérifiée, en particulier, lors de l'incorporation d'EMAG qui est miscible avec le Diesel. Quant à l'ETBE, il est miscible en toutes proportions avec l'essence.

La vérification de la compatibilité des carburants est réalisée sur la base de plusieurs méthodes essentielles à savoir : l'analyse chimique et physique de la composition des carburants, les tests sur les matériaux, et les tests de performance du moteur. Des essais de durabilité sont aussi réalisés pour vérifier la longévité des moteurs avec le nouveau carburant.

### **I.5.2. Compatibilité aux moteurs**

Le biocarburant doit garantir les performances du moteur ainsi que sa longévité. De nouvelles contraintes liées à l'utilisation de récents systèmes d'injection doivent être prises en

considération (haute température, haute pression, etc.). Dans les moteurs Diesel, les problèmes potentiels sont liés à des différences dans la viscosité et la volatilité. C'est pour cela, les fabricants automobiles déconseillent l'utilisation directe d'huiles végétales. Quant aux moteurs à allumage commandé, la volatilité et l'indice d'octane sont des propriétés critiques importantes, qui assurent respectivement, le fonctionnement à froid et la combustion. Quant à l'ETBE, il possède des propriétés plus intéressantes que l'éthanol, notamment, un indice d'octane supérieur, une pression de vapeur inférieure et une résistance totale à l'eau supérieure. Pour les dérivés de l'éthanol produits par fermentation ou synthèse, les risques de corrosion doivent également être pris en compte.

Cependant, son utilisation directe dans les véhicules repose sur le respect des spécifications imposées aux carburants conventionnels. La transformation des huiles végétales en esters pour la filière Diesel et la transformation de l'éthanol en ETBE (éthyl tertio-butyl éther) pour les moteurs à essence doit répondre à la question de compatibilité des mélanges, tant du point de vue distribution des carburants que de leur utilisation. Il est à souligner que plus de 10% du parc automobiles à allumage commandé est incompatible à l'incorporation de plus de 5% d'éthanol, et plus de 90% du parc diesel est incompatible à plus de 7% vol d'EMAG. Il existe des véhicules conçus pour utiliser un mélange riche en biocarburants, mais en Europe, ils restent marginaux. Depuis 2003, le Brésil a développé la filière Fuel Flexible Véhicules (FFV), proposée par des constructeurs européens et nord-américains. Ces véhicules peuvent fonctionner à des mélanges allant de 25 à 95% d'éthanol et permettent l'utilisation de l'éthanol hydraté.

## **I.6. Culture de levures dans les bioréacteurs**

### **I.6.1. Concept de fermentation**

Le processus fermentaire de production d'éthanol par voie biologique est mené par l'action de microorganismes, de levures et de bactéries. Pour ces microorganismes, l'éthanol n'est qu'un produit généré grâce à leur production d'énergie contenue dans une molécule organique (Gaillard *et al.*, 1995). Parmi les microorganismes les plus performants pour la production de bioéthanol, nous citons, la levure boulangère *Saccharomyces cerevisiae*, qui hydrolyse les disaccharides en monosaccharides par l'action des enzymes et assimile en anaérobie les principaux sucres issus de l'hydrolyse, tels que : le saccharose, le glucose et le fructose, mais pas les pentoses, en alcools et en dioxyde de carbone (Sarris *et Papanikolaou.*,

2014). *Saccharomyces cerevisiae* peut également hydrolyser certains polysaccharides en disaccharides avant de les convertir en monosaccharides.

La fermentation peut parfois se poursuivre en présence de l'oxygène (Tortora *et al.*, 2003). La conversion de glucose en éthanol par procédé de fermentation s'effectue selon la réaction suivante :



Au cours de la fermentation alcoolique, 95% des sucres solubles sont convertis en éthanol et en CO<sub>2</sub>, 1% est converti en matière cellulaire, et 4% sont convertis en d'autres sous-produits solubles, tels que : le glycérol (Boulton *et al.*, 1999). Il est à souligner que les micro-organismes possédant naturellement des enzymes ne peuvent fermenter certains sucres, comme le pentose, le xylose et l'arabinose. Alors que les souches de levures, *Pachysolen tannophilus*, *Pichia stipitis*, *Kluyveromyces marxianus* et *Candida shehatae* convertissent le xylose durant le procédé de fermentation (Delgenes *et al.*, 1986), même si le taux d'absorption d'oxygène de ces souches peut agir comme facteur limitant la conversion du xylose en éthanol (Slininger *et al.*, 1991 ; Delgenes *et al.*, 1989).

## I.6.2. Culture des levures en fermentation éthanolique

La fermentation éthanolique peut être réalisée selon trois modes de cultures à savoir : le mode discontinu (Batch), le mode semi-continu et le mode continu (Oliveira *et al.*, 2016) (Figure I.7). Le choix du mode de fermentation dépend des propriétés cinétiques des micro-organisme et des propriétés des biomasses utilisées. Il est à noter que l'aspect économique du procédé doit être pris aussi en considération (Thomas *et al.*, 1996).

### I.6.2.1. Mode discontinu « batch »

C'est le mode de fonctionnement le plus utilisé en Amérique du nord, 38% d'éthanol est produit en utilisant des systèmes de cultures qui fonctionnent en discontinus (Durante., 2003). En effet, le fermenteur est alimenté par tous les éléments nécessaires à la fermentation au stade initial et l'inoculum de levure est ajouté à ce milieu avant le début de la fermentation. Ces systèmes ne nécessitent aucun ajout dans le milieu, sauf des solutions acides ou basiques pour l'ajustement du pH pendant la fermentation. Ce sont des cultures en milieu non renouvelé en flacons ou en bioréacteurs. Elles peuvent être utilisées pour la production de biomasse et ou de

métabolites. Dans ces systèmes, la croissance levurienne dépend des espèces utilisées et elle comprend les phases classiques : la phase de latence, la phase d'accélération, la phase exponentielle, la phase de ralentissement, la phase stationnaire et la phase de déclin. Durant la phase de croissance, les cellules de levures ont une capacité de reproduction maximale, elles sont en concurrence pour les quantités de nutriments limitées dans le milieu et finissent par entrer en phase stationnaire lorsque les nutriments sont épuisés (Balat., 2011).

C'est le mode le plus simple pour la fermentation en bioréacteur, les micro-organismes travaillent à des concentrations en biomasses suffisantes au stade initial, alors qu'elles doivent montrer leurs activités en présence de fortes concentrations en éthanol à la fin de la fermentation (Olsson *et* Hahn-Hägerdal.,1996).

#### **I.6.2.2. Mode semi-continu (Fed-batch)**

La culture Fed-batch est appelée aussi bioréacteur en mode semi-continu, elle a été introduite dans la communauté scientifique par (Yoshida *et al.*, 1973). Ce mode de fonctionnement consiste à apporter de façon séquentielle d'autres éléments et ce au fur et à mesure du déroulement de la fermentation. Dans ce cas, le réacteur est alimenté par un débit contrôlé en boucle fermée. Une certaine quantité du milieu de fermentation est prélevée du système d'alimentation Fed-batch à des intervalles réguliers, et la partie restante est utilisée comme inoculum pour d'autres cultures. Les cellules levuriennes se développent à de faibles concentrations de substrats tout en produisant des quantités intéressantes de bioéthanol durant le procédé de fermentation. Quant aux dilutions du milieu, elles sont assurées au moyen d'une pompe doseuse, elle sert à alimenter la culture en milieu neuf et elle est asservie à un régulateur équipé d'une cellule photoélectrique qui indique la turbidité de la culture. Cette technique permet de travailler à un taux de croissance élevé proche de  $\mu_{\max}$  en évitant tout risque de lessivage.

Les systèmes de culture en Fed-batch sont technologiquement prometteurs car ils combinent le mode de fermentation discontinu et continu. De plus, ils sont largement exploités pour la production de l'éthanol commercial (Gnansounou *et* Dauriat., 2005).

La comparaison entre le système semi-continu et discontinu montre que le système semi-continu offre plusieurs avantages, parmi lesquels : le nombre de cellules viables est élevé avec une durée de vie de cellules plus longue, le temps de fermentation est court, la concentration résiduelle des sucres est faible, la productivité en éthanol est élevée, ce qui permet d'éviter l'inhibition par la concentration en substrat et la limitation en éléments nutritifs

(Basso *et al.*, 2011), la teneur en oxygène dissous est élevée dans le milieu de fermentation avec une toxicité faible des cellules (Roukas., 1994). De plus, les paramètres physico-chimiques (température, pH, oxygène dissous) sont maintenus à des niveaux spécifiés (Balat, 2011). Globalement, dans ce mode de fermentation les concentrations en éthanol peuvent atteindre jusqu'à 19% (v/v) (147 g.L<sup>-1</sup>) en présence de *Saccharomyces cerevisiae* et après 48 h de fermentation (Alfenore *et al.* 2002),

### I.6.2.3. Mode continu

La fermentation en mode continu ou ouvert est le mode le plus largement employé à grande échelle. Dans ce type de culture, il n'y a plus d'arrêt de la culture. L'épuisement en substrat nutritif lié à la croissance des microorganismes est compensé par un apport régulier et continu en milieu nutritif, cet apport se fait à débit constant et sous agitation continue. Simultanément, la même quantité de milieu de fermentation contenant la biomasse et les métabolites peut être récoltée, de telle sorte que le volume reste constant.

La productivité en éthanol est plus élevée en mode continu par comparaison aux autres modes de fonctionnement des bioréacteurs (Batch et Fed-batch) (Brethauer *et Wyman*, 2010), la productivité moyenne est de 12,70 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (Bayrock *et Ingledew*, 2005).

Dans certains cas, il est intéressant de réinjecter une fraction du flux de sortie du fermenteur, ce système est appelé bioréacteur à recyclage cellulaire (Lee *et Chang.*, 1987 ; Nishiwaki *et Dunn.*, 1999).

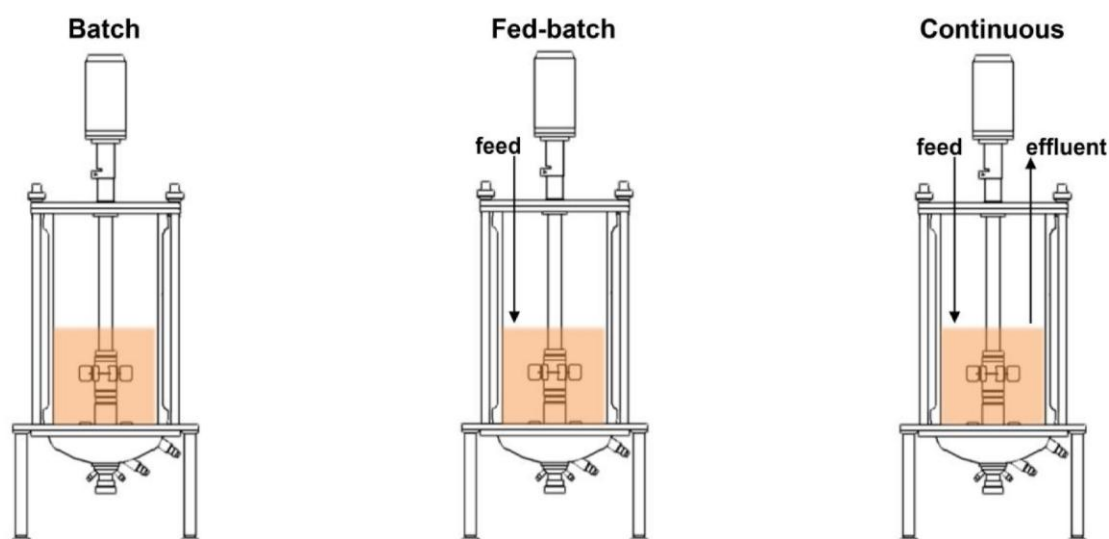


Figure I.7. Modes de fermentation dans les bioréacteurs.

#### I.6.2.4. Cultures à cellules immobilisées

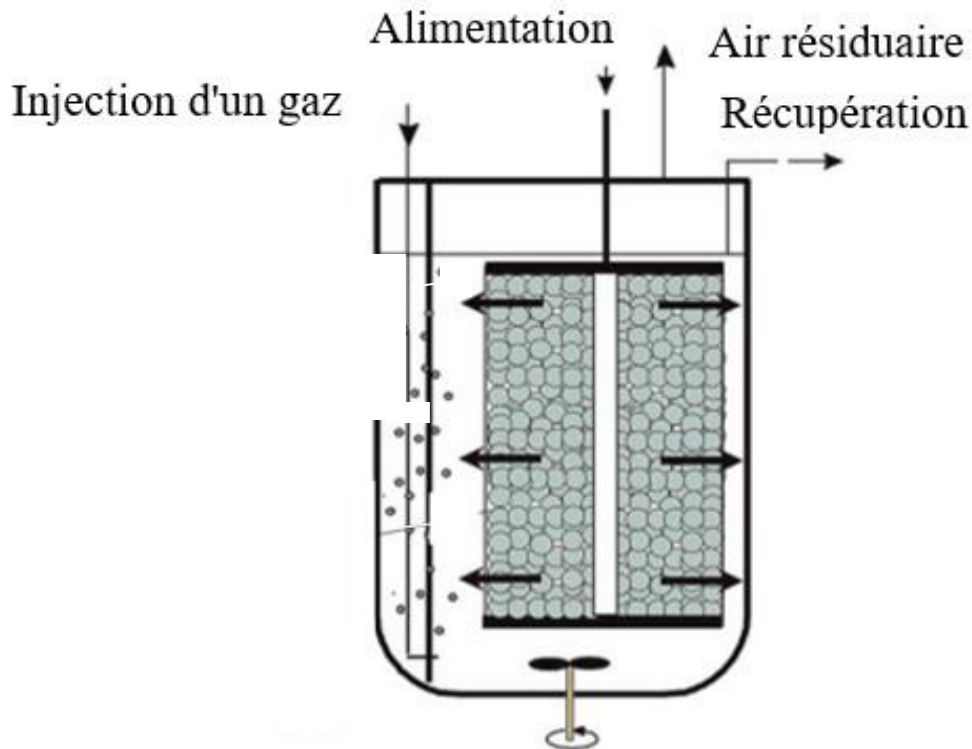
Souvent les systèmes de culture en batch et en continu sont destinés pour la production de biomasse et/ou de métabolites. C'est dans ce dernier cas que les cellules immobilisées sont recommandées. Elles sont particulièrement intéressantes dans la mesure où elles constituent l'unique voie de synthèse possible. Les cultures à cellules libres présentent des limitations en termes de croissance cellulaires, inhibition des cellules en raison des substrats et des produits dans le milieu de fermentation. Afin d'améliorer la tolérance des cellules à l'éthanol, les cultures à cellules immobilisées ont été proposées (Figure I.8).

La comparaison des systèmes à cellules immobilisées par rapport aux cellules libres montre que l'immobilisation cellulaire offre certains avantages, nous citons les plus importants : stabilité cellulaire prolongée, tolérance accrue aux fortes concentrations des substrats, augmentation du rendement en éthanol, réduction du risque de contamination due à une densité cellulaire élevée, consommation énergétique moindre, réduction des coûts de traitement grâce à la récupération continue du produit, réutilisation possible des cellules au cours du temps, protection des cellules envers les substances toxiques et inhibitrices (Kourkoutas *et al.*, 2004 ; Nikolić *et al.*, 2010).

Le principe de la méthode consiste à piéger les levures sur un support ou par auto-flocculation, il existe divers supports qui peuvent être utilisés à savoir : les morceaux de pommes, le gel de k-carraghénane, le gel polyacrylamide, la gamma-alumine, le chrysotile, l'alginate de calcium, la canne à sucre, la gaine de feuille de bananier et la peau d'orange (Zabed *et al.*, 2014). Le support le plus couramment utilisé en fermentation éthanolique, c'est l'alginate de calcium (Duarte *et al.*, 2013) en présence de la levure *Saccharomyces cerevisiae*, il existe aussi les supports d'alginate de sodium et de magnésium par différentes techniques (adsorption, inclusion, etc.) (Tian *et al.*, 2016). Dans ces systèmes, le moût est mis en contact avec les levures immobilisées et à la fin de la fermentation puis il est soutiré par simple pompage ou par gravité.

L'auto-flocculation des levures est une agrégation cellulaire où les levures adhèrent les unes aux autres en formant des flocs (Stratford., 1989). Elle est techniquement simple et économiquement compétitive, elle peut éliminer complètement la contamination, elle permet aux cellules de se développer sans être affectées par les facteurs environnementaux. Elle est plus prometteuse par comparaison à l'immobilisation sur un support du fait qu'elle offre la

possibilité de contrôler la concentration souhaitée dans les réacteurs et la récupération des cellules se fait par un système de purge placé dans les réacteurs (Bai *et al.*, 2008).



**Figure I.8.** Réacteur à lit fixe pour la production de l'éthanol.

## **I.7. Facteurs influençant la fermentation alcoolique**

Chaque microorganisme ou enzyme nécessite des conditions opératoires adéquates pour se développer, c'est pourquoi, de nombreux facteurs influencent la croissance instantanée des espèces levuriennes à savoir : la température, le pH, les nutriments, l'agitation, le temps d'incubation, la charge initiale en solide et en levure, l'oxygène dissous...etc (Zabed *et al.*, 2016).

### **I.7.1. Température**

La température est le facteur le plus important durant les procédés d'hydrolyse et de fermentation, car elle influe sur le taux de croissance spécifique des cellules et le rendement des produits générés (Imtiaz *et al.*, 2013 ; Charoenchai *et al.*, 1998).

La plage de température idéale pour la fermentation se situe entre 20 et 35 °C, une température élevée provoque un stress cellulaire des levures (Cot *et al.*, 2007). Ce phénomène se traduit par l'induction de protéines suite au choc thermique, et par conséquent, le ribosome de la cellule sera inactiver (Phisalaphong *et al.*, 2006). La température influe sur toutes les réactions métaboliques, généralement la température optimale de croissance de levures ou d'enzymes varie selon le procédé utilisé et les espèces sélectionnées (Tableau I.4). Il ressort de ce tableau que la fermentation optimale de *Saccharomyces cerevisiae* est proche de 30 °C, par contre, les fermentations en présence de cellules immobilisées nécessitent des températures légèrement supérieures, en raison de leur capacité de transfert de chaleur de la surface des particules à l'intérieur des cellules (Liu et Shen., 2008).

**Tableau I.4.** Température optimale de croissance de levures et d'enzymes.

Procédé	Température (°C)	Cellule
Hydrolyse de la cellulose	50	<i>Cellulase</i>
Fermentation	28-32	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Fermentation	< 37	<i>Zymomonas mobilis</i>

### I.7.2. Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est l'un des facteurs clés de la fermentation éthanolique, il influe de façon notable sur le développement des cellules ainsi que les réactions biologiques (Kasemets *et al.*, 2007). Le pH optimal de croissance des levures est spécifique à l'espèce et au substrat utilisés. Il peut être régulé par les acides ou les bases. Le tableau I.5 récapitule le pH optimal de différents types de microorganismes durant le procédé de fermentation éthanolique.

Selon certains auteurs (Lin *et al.*, 2012) lorsque le pH de fermentation dépasse la limite maximale il va y avoir génération d'intermédiaires solubles, tels que : le glycérol et l'acide acétique, ce qui réduit la production d'éthanol (Lin *et al.*, 2012). Globalement, la plage de pH optimale pour la fermentation éthanolique varie entre 4,0 à 5,0 en présence de *Saccharomyces cerevisiae* (Lin *et al.*, 2012). Lorsque le pH est inférieur à 4,0, une période d'incubation plus longue est nécessaire, mais la concentration de l'éthanol sera réduite de façon significative. De même, lorsque le pH est supérieur à 5,0, la concentration d'éthanol diminue (Staniszewski *et al.*, 2007).

**Tableau I.5.** pH optimal pour différents types de microorganismes.

Microorganisme	pH	Référence
$\alpha$ -amylase	5 à 8	(Carlsen <i>et al.</i> , 1996)
Glucoamylase	4 à 5	(Lee <i>et al.</i> , 2012)
<i>Cellulase</i>	4,5 à 5	(Limayem <i>et Ricke.</i> , 2012)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4-5	(Lin <i>et al.</i> , 2012)
<i>Z. mobilis</i>	5-6	(Onsoy <i>et al.</i> , 2007)

### I.7.3. Temps d'incubation

Le temps d'incubation est un autre facteur qui influence grandement l'hydrolyse enzymatique de la biomasse (Szymanowska-Powalowska *et al.*, 2014). En général, les temps d'incubation extrêmement courts ou longs affectent à la fois la teneur en sucres et en éthanol. En effet, un temps d'incubation court interrompt le processus d'hydrolyse et conduit à une conversion incomplète des glucides en raison de la limitation de la croissance en microorganismes. Par contre, en mode batch lorsque le temps d'incubation est long la croissance des levures peut être affectée en raison de la forte concentration en éthanol et formation d'intermédiaires solubles (Srichuwong *et al.*, 2009). Globalement, la fermentation éthanolique idéale s'effectue entre 48 et 72h (Inglelew., 1998). Il est à noter qu'une fermentation complète peut être obtenue à une température inférieure à 30°C et pour une durée de fermentation de 3 jours, cela signifie que dans ces conditions, les micro-organismes responsables de la fermentation ont suffisamment de temps pour convertir la plupart des sucres en éthanol. Cependant, cette combinaison de température basse et de durée prolongée peut entraîner un rendement en éthanol plus faible par rapport aux conditions optimales où la température et le temps de fermentation sont ajustés pour favoriser une production maximale d'éthanol (Mohd Azhar *et al.*, 2017 ; Zabed *et al.*, 2014).

### I.7.4. Concentration initiale du substrat

La concentration initiale de substrat influe de façon significative sur la croissance cellulaire ainsi que sur le taux d'hydrolyse et de fermentation (Li *et al.*, 2015). En effet, le taux de fermentation (la quantité de sucre convertie en produits de fermentation ) augmente avec l'augmentation de la concentration de sucres dans le moût jusqu'à un certain niveau, la concentration limite étant entre 150 et 300 g/L (15 à 30% en poids) (Lemuz *et al.*, 2009) qu'il ne faut pas dépasser, car l'excès en concentration initiale du substrat peut entraîner l'inhibition

des enzymes, en raison de la présence d'une teneur élevée en sucres dans le moût qui dépasse la capacité des cellules à l'absorber, conduisant à un état de fermentation stable, et à une conversion incomplète des glucides (Mojović *et al.*, 2006).

#### **I.7.5. Concentration en microorganismes**

La concentration des microorganismes n'influe pas sur la concentration de l'éthanol durant le procédé de fermentation, mais plutôt, sur le taux d'assimilation des sucres ainsi que sur la productivité en éthanol (Laopaiboon *et al.*, 2007). Un nombre de cellules initiale allant de 10<sup>4</sup> à 10<sup>8</sup> cellules/mL permet d'améliorer la production d'éthanol (Zabed *et al.*, 2014), cette augmentation est accompagnée d'une diminution du temps de fermentation en raison de la croissance cellulaire rapide et de la conversion instantanée des sucres en éthanol (Lee *et al.*, 2012). Certains auteurs Mojović *et al.* (2006) et Breisha. (2010) ont montré que le temps d'hydrolyse de la farine de maïs a diminué lorsque la concentration de la levure est passée de 1 à 2 % et de 3 à 6 %, en passant de 48 à 32 h, et de 72 à 48 h respectivement.

#### **I.7.6. Vitesse d'agitation**

C'est un facteur très important puisqu'elle gère l'homogénéité des cellules et du milieu de fermentation ce qui permet d'éviter les gradients de concentration dans les bioréacteurs ainsi que la sédimentation de la levure au fond du bioréacteur. De plus, elle améliore la vitesse de déplacement des cellules et le contrôle du transfert des nutriments du moût de fermentation vers l'intérieur des cellules, et aussi l'excrétion de l'éthanol de la cellule vers le moût de fermentation. L'éthanol produit varie proportionnellement avec la vitesse d'agitation, plus la vitesse est rapide plus l'assimilation des sucres est favorisée et l'inhibition des cellules par l'éthanol est réduite. La gamme de vitesse d'agitation la plus couramment utilisée durant la fermentation éthanolique se situe entre 150 tr/min et 200 tr/min.

#### **I.7.7. Concentration de l'éthanol dans le milieu**

Des concentrations élevées en éthanol durant le procédé de fermentation risquent d'être toxiques sur la croissance cellulaire, elles peuvent l'inhiber. La sensibilité à l'éthanol dépend à la fois du potentiel génétique de la souche (Abe *et al.*, 2009 ; Hou *et al.*, 2009), du milieu de culture (Ansanay-Galeote *et al.*, 2001), de la température et du procédé de fermentation (Lima-Costa *et al.*, 2012). Parmi les problèmes rencontrés par la forte présence d'éthanol dans le milieu de fermentation, nous citons les plus importants :

- Diminue la vitesse de croissance et la viabilité cellulaire,
- Réduit la capacité fermentaire (réduction de la capacité des micro-organismes (les levures ou les bactéries) à fermenter les substrats),
- Inhibe le transport du glucose et de l'azote du milieu de fermentation vers l'intérieur de la cellule. (Ansanay-Galeote *et al.*, 2001),
- Déstabilise la membrane plasmique et augmente la perméabilité membranaire.

Par ailleurs, à de faibles concentrations en éthanol comprises entre 4 et 6% (v/v), il y a apparition de substances protéiques appelées « heat shock proteins » (protéine de choc thermique) en raison du stress subi par la levure (Ansanay-Galeote *et al.*, 2001). Cependant, les effets inhibiteurs apparaissent lorsque l'éthanol produit atteint des concentrations comprises entre 10 et 13% (v/v) (Ingledeew *et al.*, 2009). Le tableau I.6 regroupe les facteurs qui influencent la production de l'éthanol pour différents substrats. Il ressort que l'amidon de cassave est riche en sucres et la productivité atteinte est de 2,10 g/L/h et ce après 66 h de fermentation en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae*, genre CHY1011.

**Tableau I.6.** Facteurs influençant la production de bioéthanol.

Matière première	Souche de levure	Modes de culture	Volume de l'inoculum (%)	Productivité d'éthanol	Références
Amidon de cassave	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> CHY1011	T= 32 °C, pH =4,50 t =66 h C sucres =195 g/L V agitation=120 tr/min	5 %	Taux = 2,10 (g/L/h) C éthanol =89,10 g/L	Choi <i>et al.</i> , (2010)
Paille de maïs	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ZU-10	T= 30 °C, pH = 5,50 t =72 h C sucres =99 g/L V agitation=120 tr/min	5 %	Taux = 0,57 (g/L/h) C éthanol =41,20 g/L	Zhao <i>et Liu.</i> , (2010)
Bois	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	T= 30 °C, pH =5,50 t =16 h C sucres =37,47 g/L V agitation=250 tr/min	5 %	Taux = 1,16 (g/L/h) C éthanol =18,52 g/L	Gupta <i>et al.</i> , (2009)
Roseau	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC#24858	T= 30 °C, pH =5 t =96 h C sucres =123 g/L V agitation=150 tr/min	10 %	Taux = 0,57 (g/L/h) C éthanol =55 g/L	Li <i>et al.</i> , (2009)
Effluent papetier	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> GIM-2	T= 33 °C, pH =0 t =16 h C sucres =27,80 g/L V agitation=60 tr/min	6 %	Taux = 0,59 (g/L/h) C éthanol =9,50 g/L	Peng <i>et Chen.</i> , (2011)

## I.8. Modélisation

La modélisation des procédés mettant en œuvre les capacités des microorganismes constitue un outil souvent utilisé pour l'analyse, l'optimisation et l'extrapolation des procédés. Elle consiste à simuler la variation des différents composés impliqués dans les milieux de fermentation. En outre, afin de pouvoir être employé pour optimiser et extrapoler le procédé, il est essentiel que le modèle puisse simuler la réaction microbienne dans diverses conditions de fermentation. Dans ce cas, il est important qu'il tienne compte des paramètres les plus pertinents du processus et leurs effets et de les représenter sous forme d'équations mathématiques.

### I.8.1. Modèle de Gompertz modifié

La modélisation de la production de l'éthanol peut être réalisée en utilisant le modèle de Gompertz modifié (Chohan *et al.*, 2020), selon l'équation suivante :

$$B(t) = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (\text{I.1})$$

où B(t) est la concentration de bioéthanol produit pendant le temps de fermentation t (en g/L), P le potentiel de concentration de bioéthanol (en g/L), R<sub>m</sub> le taux maximal de production de bioéthanol (en g/L/h), et λ la durée de la phase de latence (en heures).

Les performances du modèle ont été évaluées à l'aide de paramètres statistiques. Le coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) qui peut être calculé selon l'équation (2) (Zerrouki *et al.*, 2021).

$$RMSE = \left( \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left( \frac{d_j}{y_j} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.2})$$

où m est le nombre de paires de données, j est j-ièmes valeurs, y est les valeurs mesurées et d est les écarts entre les valeurs mesurées et prédites. Les constantes cinétiques de P, λ et R<sub>m</sub> ont été estimées par régression non linéaire à l'aide du logiciel Matlab R2014b.

### I.8.2. Modèle de Monod

Le modèle de Monod est souvent utilisé pour décrire la croissance microbienne en fonction de la concentration en substrat. Il est particulièrement utile dans les processus de fermentation où la concentration du substrat limite la croissance des microorganismes (Salakkam *et al.*, 2023), selon l'équation suivante :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{(K_S + S)} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\mu$  est le taux de croissance spécifique (en  $\text{h}^{-1}$ ),  $\mu_{\max}$  est le taux de croissance spécifique maximal (en  $\text{h}^{-1}$ ),  $S$  est la concentration en substrat (en  $\text{g/L}$ ),  $K_S$  est la constante de demi-saturation (en  $\text{g/L}$ ), représentant la concentration en substrat à laquelle le taux de croissance est la moitié de  $\mu_{\max}$ .

### I.8.3. Modèle Logistique

Le modèle logistique décrit une croissance microbienne qui commence de façon exponentielle, mais qui est ensuite freinée par des facteurs limitants, tels que : la disponibilité des nutriments ou l'accumulation de produits toxiques, selon l'équation suivante :

$$C(t) = \frac{C_{\max}}{1 + \left(\frac{C_{\max}}{C_0} - 1\right)e^{-\mu t}} \quad (\text{I.4})$$

Où  $C(t)$  est la concentration en biomasse à un temps  $t$  (en  $\text{g/L}$ ),  $C_{\max}$  est la concentration maximale en biomasse (en  $\text{g/L}$ ),  $C_0$  est la concentration initiale en biomasse (en  $\text{g/L}$ ),  $\mu$  est le taux de croissance spécifique (en  $\text{h}^{-1}$ ).

## I.9. Techniques d'extraction de bioéthanol

Une fois que la fermentation éthanolique est complète, l'éthanol se trouve dans un mélange composé principalement de l'eau, de composés issus de la décomposition de la biomasse, de nutriments ajoutées au milieu de fermentation, ainsi que d'autres molécules produites par la levure, notamment, les alcools supérieurs. La concentration de l'éthanol dans le moût varie généralement de 5 à 12 %. L'obtention de biocarburant ayant un degré alcoolique élevé se fait selon différentes étapes de distillation et de rectification. Ensuite, l'éthanol

anhydre est obtenu par le procédé de déshydratation. Ces méthodes d'extraction sont aujourd'hui efficaces et rentables, ayant fait leurs preuves au fil des années. Toutefois, il convient d'examiner leur impact sur la rentabilité. Bien que les méthodes de distillation et de déshydratation soient efficaces, elles entraînent des coûts énergétiques et opérationnels élevés. Il est essentiel d'évaluer si ces coûts réduisent la rentabilité globale de la production d'éthanol. Des innovations technologiques pourraient améliorer cette rentabilité en diminuant ces coûts.

Lorsque la concentration en éthanol atteint 95,60 %, un azéotrope se forme en présence d'eau. À pression atmosphérique, cet azéotrope a une température d'ébullition de 78,20 °C, qui est légèrement inférieure à celle de l'éthanol pur, qui est de 78,40 °C. Bien qu'il soit techniquement possible d'obtenir de l'éthanol pur par distillation sous une pression très basse de 0,11 atmosphères, cette méthode s'avère coûteuse (Huang *et al.*, 2008).

Par conséquent, une approche plus économique consiste à réaliser un processus en deux étapes, la première est une distillation classique fractionnée, et la seconde est une distillation azéotropique. Il existe aussi les procédés membranaires, cette option est la plus attrayante en raison de sa faible consommation énergétique.

### **I.9.1. Distillation fractionnée**

La distillation fractionnée consiste à séparer de façon séquentielle les composants d'un mélange d'eau et d'éthanol ayant des points d'ébullition différents. Le chauffage de la colonne de distillation permet d'extraire en tête de la colonne des distillats (aldéhydes, acétate d'éthyle, etc.) dont les points d'ébullition sont inférieurs à 78,30 °C alors que le point d'ébullition de l'eau est de 100°C. La distillation fractionnée est généralement utilisée pour des mélanges qui génèrent plus d'une fraction. L'étape suivante consiste à concentrer l'alcool et à éliminer les impuretés (alcools supérieurs). Ensuite, le méthanol est éliminé, à mesure que la température augmente, le méthanol commence à s'évaporer en premier à cause de son point d'ébullition qui est plus bas par comparaison à l'éthanol, soit 64,70 °C.

L'alcool obtenu peut être utilisé comme carburant ou incorporé aux carburants conventionnels. Sa concentration est d'environ 92%, c'est pourquoi, une déshydratation supplémentaire est nécessaire pour obtenir de l'éthanol avec un degré alcoolique élevé (Cardona *et Sánchez.*, 2007).

## I.9.2. Déshydratation de bioéthanol

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer l'eau de l'alcool, telles que la distillation azéotrope, la distillation extractive, l'adsorption, la séparation à l'aide de tamis moléculaires ou la pervaporation.

### I.9.2.1. Distillation azéotrope

Dans la distillation azéotrope, un solvant entraîneur est utilisée afin de produire un azéotrope ternaire dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'azéotrope eau-éthanol. Cette opération unitaire conduit à l'obtention de l'éthanol anhydre, avec une concentration dépassant les 99%, en sortie de la colonne de distillation (Figure I.9).

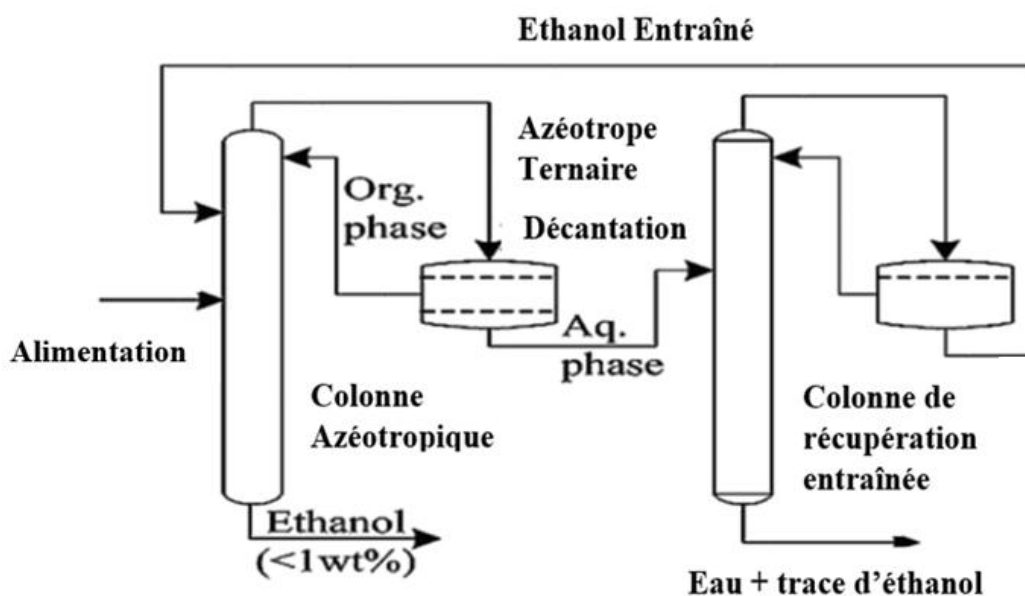


Figure I.9. Schéma d'une distillation azéotrope.

L'eau, l'éthanol et le solvant extracteur constituent le distillat, qui est séparé en deux phases par décantation. Phase organique (l'éthanol et le solvant extracteur) est envoyée à la colonne de distillation azéotrope, tandis que, la phase aqueuse est traitée dans la colonne de récupération du solvant extracteur. Les solvants les plus couramment employés pour rompre les azéotropes éthanol-eau, nous citons à titre d'exemple, le cyclohexane, le diéthyler, le benzène et le toluène (Ballerini *et al.*, 2006 ; Huang *et al.*, 2008). Les caractéristiques de ces solvants sont données dans le tableau I.7. Il apparaît que le toluène et le benzène sont denses

mais leurs températures d'ébullition sont différentes. Cependant, ces deux solvants aromatiques ne sont plus utilisés en raison de leur toxicité, le cyclohexane étant privilégié

Par ailleurs, cette technologie n'est pas préférée par rapport aux autres techniques car elle est consommatrice d'énergie, d'une part, et de son utilisation de solvants dangereux, cancérigènes et inflammables, d'autre part. Afin de pallier ce problème à l'échelle industrielle, les tamis moléculaires sont souvent recommandés. Ainsi, l'éthanol peut être séparé de l'eau grâce à la différence de taille des deux molécules.

**Tableau I.7.** Structure chimique et caractéristiques des solvants.

Solvant	Formule chimique	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g·mL <sup>-1</sup> )
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	80,75	0,779
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	0,879
Toluène	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	111	0,867
Ether diéthylique	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	35	0,713

La technique de distillation extractive repose sur l'utilisation d'un troisième composant qui peut agir sur les températures relatives d'ébullition du mélange. Ainsi, la température d'ébullition de l'azéotrope n'est plus la température la plus basse. Il est à noter que ce troisième composant peut-être liquide, comme l'éthylène glycol ou l'essence, un sel comme l'acétate de potassium, l'acétate de sodium, etc., ou un liquide ionique ou des polymères (Huang *et al.*, 2008). Le recyclage de ce troisième composant nécessite une étape supplémentaire de séparation et de purification pour le récupérer et le réutiliser dans le processus.

### I.9.2.2. Déshydratation de l'éthanol par adsorption

Ces dernières années, le procédé de déshydratation de l'éthanol sur tamis moléculaire est couramment utilisé afin d'économiser l'énergie et d'éviter l'utilisation de solvants toxiques par comparaison aux procédés simples de distillation azéotropique (Ballerini *et al.*, 2006). Les tamis moléculaires sont des zéolites, dont les pores ont un diamètre nominal de 0,30 nm. Ces tamis retiennent en revanche les molécules d'éthanol, d'un diamètre d'environ 0,44 nm, tandis que, les molécules d'eau, plus petites, de diamètre 0,28 nm, peuvent traverser les pores (Huang *et al.*, 2008).

La séparation de l'éthanol-eau peut être réalisée au moyen de membranes via la pervaporation. Elles peuvent être hydrophiles ou hydrophobes, comme la membrane sélective en polydiméthylsiloxane. Il est possible d'utiliser ce procédé durant la fermentation éthanolique pour extraire en continu l'éthanol ce qui permet de réduire son pouvoir inhibiteur.

Dans ce cas, deux types d'adsorption sont impliqués dans la séparation du mélange éthanol-eau à savoir : l'adsorption en phase liquide de l'eau contenue dans le moût de fermentation et l'adsorption en phase vapeur de l'eau provenant du flux de traitement sortant de la colonne de distillation (Beery *et Ladisch.*, 2001).

#### **I.9.2.2.1. Adsorption de l'eau en phase vapeur**

Les agents adsorbants les plus prometteurs pour adsorber la vapeur d'eau à partir des mélanges contenant l'éthanol et l'eau, comportent des adsorbants inorganiques, tels que : les tamis moléculaires, le chlorure de lithium, le gel de silice, et l'alumine activée, ainsi que des adsorbants organiques, comme le gruau de maïs (Huang *et al.*, 2008).

##### **➤ Adsorbants inorganiques**

Les tamis moléculaires zéolitiques de type 3A et 4A destinés essentiellement à éliminer l'humidité des matériaux liquéfiés et gazeux, jouent un rôle important dans l'élimination de l'eau du mélange binaire éthanol-eau (Carmo *et al.*, 2004). Al-Asheh *et al.* (2004) ont testé différents tamis moléculaires pour la déshydratation du mélange eau-éthanol, en particulier les types 3A, 4A et 5A. La zéolithe 3A a une ouverture de pore de 3 angströms (0,30 nm), ce qui permet aux petites molécules comme l'eau (diamètre de 0,28 nm) de pénétrer, tout en empêchant les molécules plus grosses comme l'éthanol (diamètre de 0,44 nm) de passer. Elle est particulièrement efficace car elle adsorbe sélectivement l'eau, laissant l'éthanol pratiquement pur. Cela permet d'atteindre des niveaux de pureté très élevés pour l'éthanol, ce qui est crucial pour des applications industrielles et de laboratoire. La zéolithe 4A a une ouverture de pore de 4 angströms (0,40 nm), elle permet l'adsorption de molécules légèrement plus grandes que l'eau, mais pas suffisamment pour laisser passer l'éthanol. Elle est aussi utilisée pour la déshydratation de l'éthanol, mais son efficacité peut être légèrement inférieure à celle de la zéolithe 3A en raison de sa capacité à adsorber d'autres petites molécules en plus de l'eau. Cependant, elle reste une option viable pour de nombreux procédés de purification de solvants. La zéolithe 5A a une ouverture de pore de 5 angströms (0,50 nm), ce qui permet d'adsorber des molécules légèrement plus grandes. Bien que moins sélective que les zéolithes 3A et 4A pour la

déshydratation stricte des mélanges eau-éthanol, la zéolithe 5A est utile pour la séparation de mélanges gazeux et liquides complexes où la sélectivité et la taille des pores peuvent être exploitées pour diverses applications telles que la séparation de molécules linéaires et ramifiées.

Les tamis moléculaires, le chlorure de lithium et le gel de silice sont des adsorbants inorganiques déjà employés comme agents de déshydratation dans les installations de production d'éthanol par fermentation.

#### ➤ **Adsorbants organiques**

Les adsorbants organiques se divisent en deux catégories : les adsorbants à base d'amidon, comme la semoule de maïs et la crête de maïs, et les adsorbants lignocellulosiques, comme la paille de riz, la bagasse les copeaux de bois, la paille de blé (Chang *et al.*, 2006). Selon certains auteurs (Ladisich *et Dyck.*, 1979), la biomasse amylicée et cellulosique peut servir d'adsorbant pour capter sélectivement l'humidité du mélange de vapeur, ce qui permet d'atteindre une concentration en poids d'éthanol supérieure à 99,50 (w/w) %. Cependant, l'efficacité de l'utilisation de matériaux lignocellulosiques est influencée par la présence de groupes hydroxyles des glucides et de la lignine durant le procédé d'adsorption (Huang *et al.*, 2008).

La technique d'adsorption de la vapeur d'eau consiste à envoyer les vapeurs d'éthanol provenant de la colonne de distillation à travers un lit de gruau de maïs, ou d'un autre adsorbant organique. Dans ce processus, le gruau de maïs adsorbe toute l'eau, et par conséquent, l'éthanol obtenu est anhydre (Beery *et Ladisich.*, 2001). La capacité d'adsorption de l'eau est souvent influencée par divers facteurs, tels que : la vitesse de la vapeur qui circule à travers le lit, la température du lit et la distribution de l'adsorbant.

#### **I.9.2.2.2. Adsorption d'eau en phase liquide**

Les agents adsorbants les plus étudiés pour adsorber l'eau en phase liquide des mélanges binaires éthanol-eau, sont des matériaux à base d'amidon et de cellulose, tels que : le gruau de maïs blanc, le gruau de maïs jaune modifié par l'amylase, l'adsorbant synthétisé à base de polysaccharides et l'adsorbant synthétisé à base de polysaccharides légèrement gélifié. Il est à noter que le gruau de maïs est retenu comme l'adsorbant organique le plus performant pour des applications industrielles, bien que d'autres matériaux organiques existent, nous citons à titre d'exemple, la cellulose et l'hémicellulose qui possèdent aussi des propriétés d'adsorption intéressantes. Ces adsorbants organiques permettent d'éliminer l'eau grâce aux groupes

hydroxyles qui se sont établis à la surface du matériau adsorbant et la molécule d'eau (Beery *et* Ladisch., 2001).

Par ailleurs, l'enzyme  $\alpha$ -amylase peut être utilisée pour modifier la porosité et les caractéristiques de surface de l'amidon, ce qui conduit à des matériaux dont la capacité de rétention d'eau est plus élevée par comparaison à l'amidon naturel, elle peut atteindre jusqu'à environ 0,90 g d'eau par gramme d'amidon (Wang *et* Zhu., 2007). Globalement, les adsorbants à base d'amidon ont une capacité d'élimination de l'eau qui varie de 1 à 20% (Huang *et al.*, 2008).

### **I.9.2.2.3. Avantages et inconvénients du procédé d'adsorption**

Les avantages et les inconvénients du procédé d'adsorption sont donnés ci-après :

- L'adsorption en phase vapeur a l'avantage de consommer moins d'énergie par comparaison au procédé de distillation, car elle requiert une seule vaporisation.
- Les tamis moléculaires de type zéolite se distinguent par leur grande sélectivité, mais, ils ont une affinité considérable à l'eau, ce qui signifie que leur régénération nécessite des conditions opératoires spécifiques : température élevée, pression basse (Huang *et al.*, 2008). En plus, ils sont plus coûteux par rapport aux adsorbants organiques et biologiques.
- Les adsorbants organiques ont une capacité de séparation inférieure à celle des tamis moléculaires, mais ils peuvent être régénérés à des températures bien inférieures à celles nécessaires pour les tamis moléculaires.

## **I.10. Caractérisation des biocarburants**

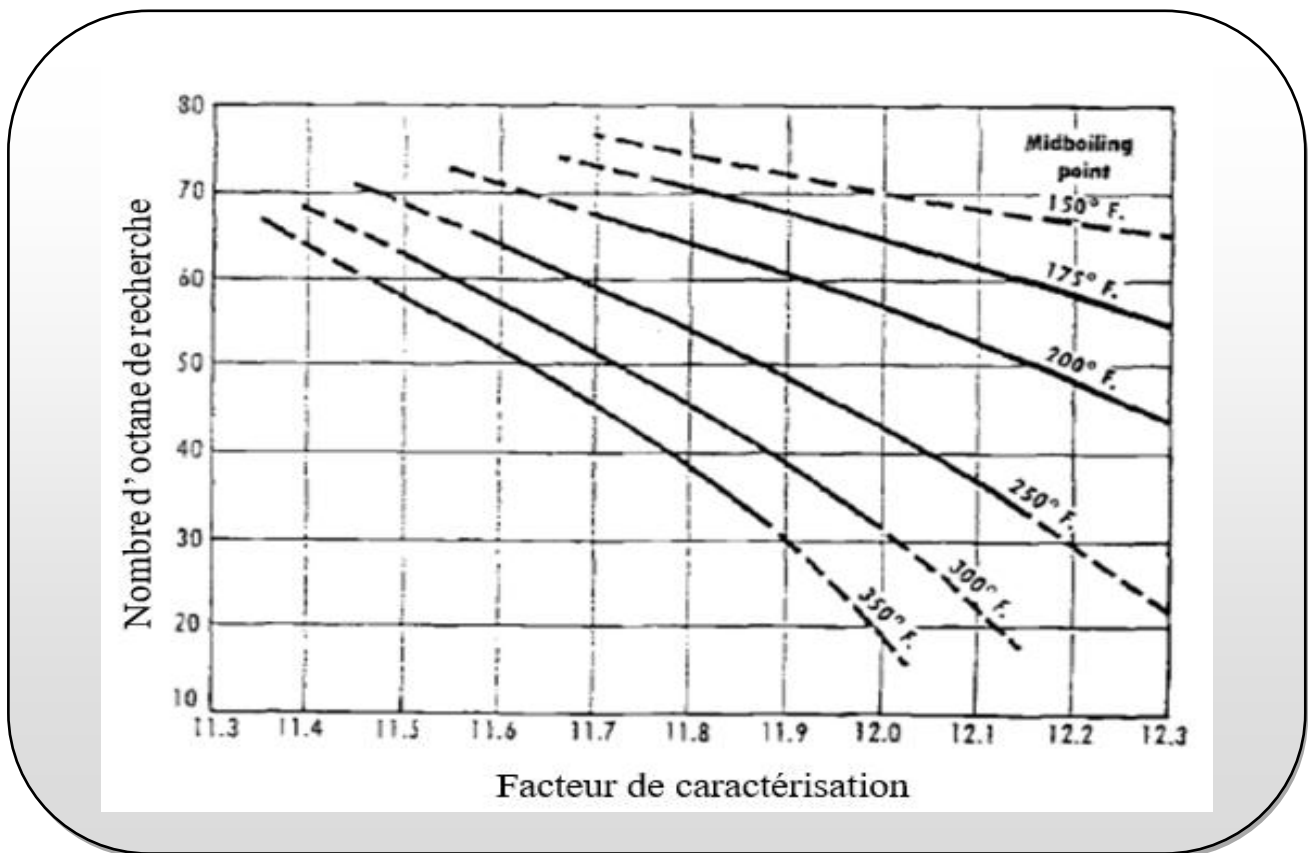
### **I.10.1. Indice d'octane**

L'indice d'octane est une caractéristique importante qui détermine la qualité des carburants de types essences et les conditions de conduite optimales dans les moteurs à allumage commandé. En outre, il est lié au rendement thermodynamique du moteur qui augmente avec l'augmentation du taux de compression, mais il existe une limite à l'accroissement du taux de compression, au-delà de laquelle le rendement décroît avec apparition d'un bruit métallique, appelé cliquetis « KONCK » et échauffement du moteur.

Afin d'évaluer la résistance au cliquetis d'un carburant spécifique, un moteur normalisé a été développé par la "COOPERATIVE FUEL RESEARCH" (C.F.R.). Il s'agit d'un moteur monocylindrique à taux de compression variable qui permet le déplacement de l'ensemble cylindre-culasse. Généralement, deux méthodes sont considérées à savoir : la Motor Méthode (Motor Octane Number, MON) et la Research Method (Research Octane Number, RON).

L'éthanol possède un indice d'octane particulièrement intéressant. Lorsque l'éthanol est incorporé à l'essence dans des proportions allant de 5 à 10 % en volume, il présente un indice d'octane qui varie de 120 à 125 pour le RON et de 95 à 100 pour le MON. Ce point constitue un avantage significatif et démontre la valeur que peut ajouter l'éthanol lors de son utilisation comme carburant. Un indice d'octane élevé demeure un atout majeur (Ballerini *et al.*, 2006).

Un biocarburant à indice d'octane élevé est caractérisé par sa résistance à l'auto-inflammation, il peut être déterminé aussi via l'abaque de la figure I.10 qui relie le RON au facteur de caractérisation et ce pour différentes températures d'ébullition des fractions moyennes.



**Figure I.10.** Variation du nombre d'octane en fonction du facteur de caractérisation (Wuithier., 1972).

### I.10.2. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un carburant correspond à l'énergie libérée lors de sa combustion dans un milieu riche en oxygène. Deux types de pouvoir calorifique sont distingués : le pouvoir calorifique inférieur (PCI) et le pouvoir calorifique supérieur (PCS). La différence entre les deux pouvoirs réside dans la prise en compte de l'énergie de condensation de l'eau libérée, ce qui conduit à une valeur moindre pour le PCI. Le PCI et le PCS sont mesurés au moyen d'une bombe calorimétrique. A partir d'un bilan thermique, ces pouvoirs calorifiques peuvent être estimés. Il est à noter que le calcul du PCS peut être effectué à partir de l'abaque présenté sur la figure I.11.

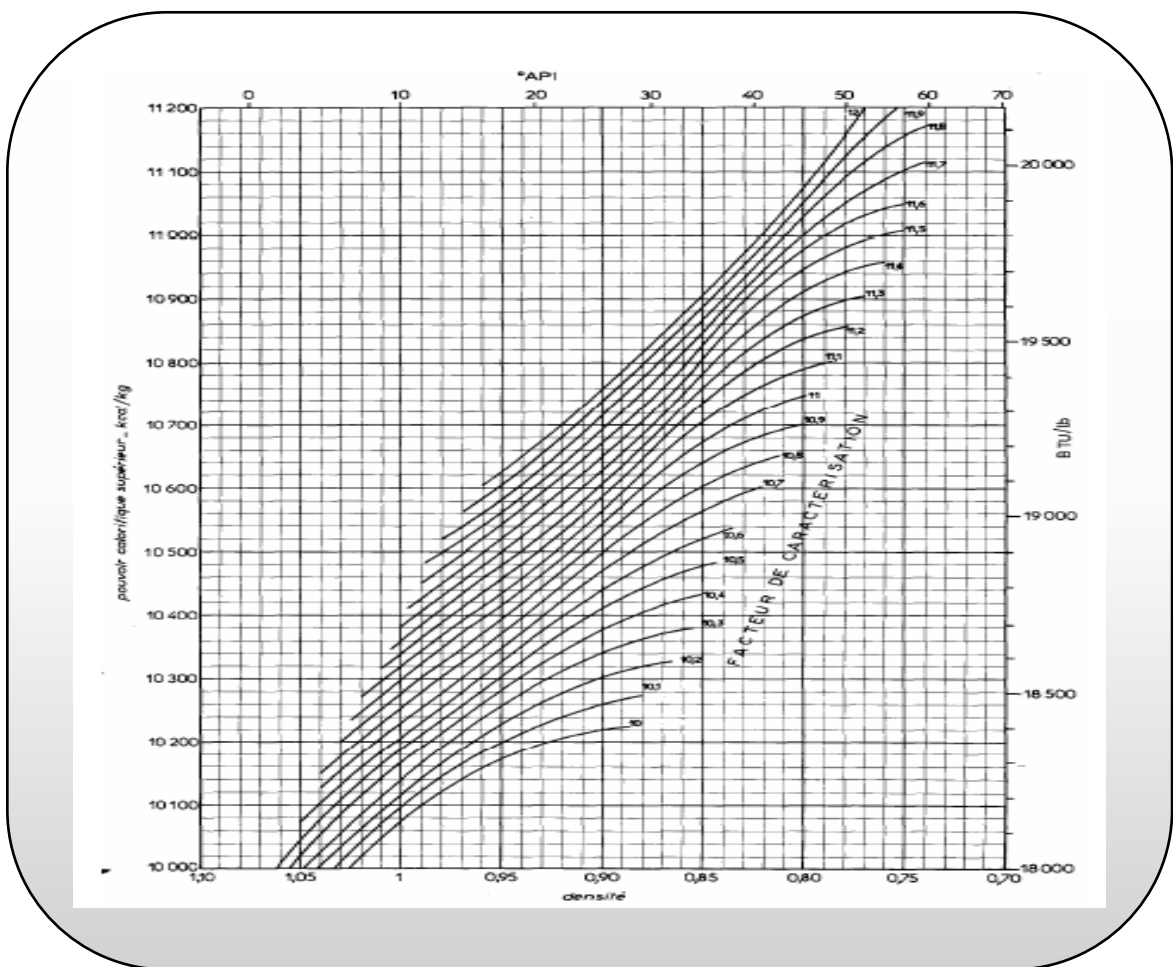


Figure I.11. Pouvoir calorifique supérieur des carburants liquides (Wuithier., 1972).

Le pouvoir calorifique inférieur peut être relié au pouvoir calorifique supérieur, c'est pourquoi, il est essentiel de connaître la teneur massique en hydrogène du carburant,  $W_H$ . La relation est donnée par l'équation suivante :

$$PCI = PCS - (10/2) W_H M_{H_2O} \Delta H \quad (I.5)$$

Où

PCI, PCS : pouvoir calorifique inférieur et supérieur, respectivement, exprimés en (kJ / kg).

$W_H$  : teneur massique en hydrogène %

$M_{H_2O}$  : masse molaire de l'eau, g/mol

$\Delta H$  : l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 25 °C, soit 2 358 kJ.kg<sup>-1</sup>

### I.10.3. Point d'éclair (Norme NF EN ISO 13736)

Le point d'éclair, aussi connu sous le nom de *flash point*, correspond à la température à laquelle un carburant liquide, lorsqu'il est chauffé, se vaporise et provoque l'inflammation des éléments volatils lorsqu'une flamme est approchée. Il est important de contrôler la volatilité des carburants afin de garantir le bon fonctionnement du moteur dans toutes les circonstances. Lorsque la volatilité est trop faible, le moteur risque d'avoir des difficultés au démarrage par temps froid. En revanche, si la température est trop élevée, le moteur risque de caler ou rencontrer des problèmes de redémarrage pendant les périodes chaudes. L'éclair correspond à une légère explosion dans le mélange d'hydrocarbures. Le point d'éclair peut être déterminé selon l'expression suivante :

$$T_{ECL} = K T_{eb} \quad (I.6)$$

Où

$T_{ECL}$  : température d'éclair, °C

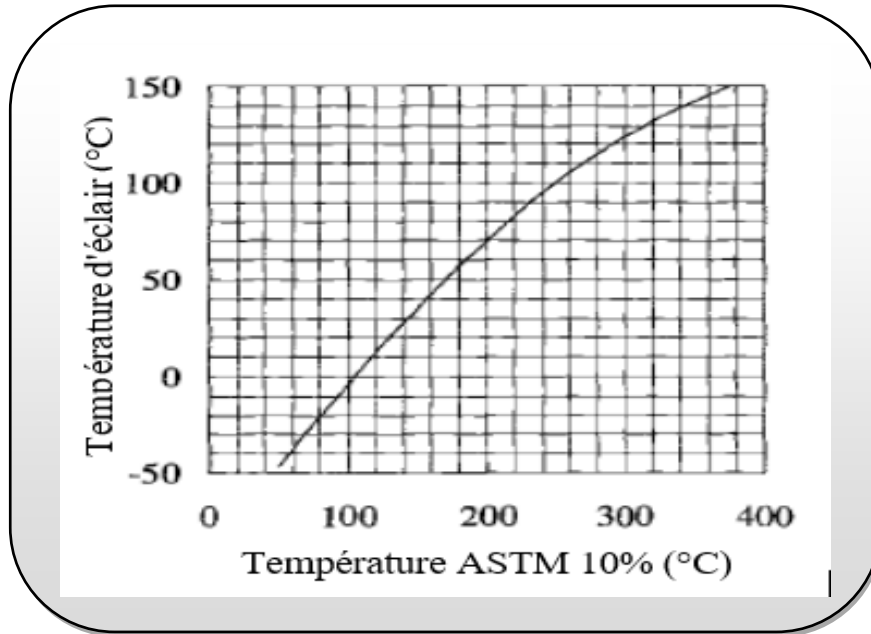
$T_{eb}$  : température d'ébullition, °C

$K$  : constante homologuée (= 0,736).

Lorsque la pression atmosphérique lors de l'essai est inférieure à 760 mmHg, le point d'éclair est corrigé en utilisant la relation suivante :

$$PE \text{ corrigé} = T_0 + 0,033(760-P) \quad (I.7)$$

Où  $P$  est la pression relative, en millimètres de mercure (mmHg),  $T_0$  est le point d'éclair observé, en degrés Celsius (°C). Il est également possible de l'estimer à l'aide de l'abaque présenté sur la figure I.12.



**Figure I.12.** Evolution du point d'éclair en fonction de l'ASTM<sub>10</sub> (Wuithier., 1972).

#### I.10.4. Distillation ASTM (ASTM D86)

L'ébullition du carburant fournit des renseignements sur sa composition, ses caractéristiques et son comportement lors du stockage et l'utilisation. Il est important de connaître la composition des carburants afin de comprendre leur comportement dans les moteurs à savoir : le démarrage à froid, le fonctionnement à plein régime et l'usure. C'est pour cela, la distillation (ASTM) est utilisée pour repérer la distribution des différentes fractions d'hydrocarbures dans un carburant, d'une part, et pour faciliter aux opérateurs le réglage de la température des colonnes de distillation, ce qui permet de régler les températures de soutirage et de condensation.

L'essai de distillation ASTM consiste à distiller le mélange d'hydrocarbures et à relever les températures correspondantes aux volumes de distillats recueillis. Généralement, cet essai est utilisé pour fournir les spécifications de distillation des produits pétroliers sauf aux gaz de pétrole liquéfiés et aux bitumes fluxés (Belghoul *et* Guerram., 2006). La courbe de distillation ASTM de la figure I.13 donne les températures en fonction des volumes distillés. De cette figure apparaît les points caractéristiques suivants :

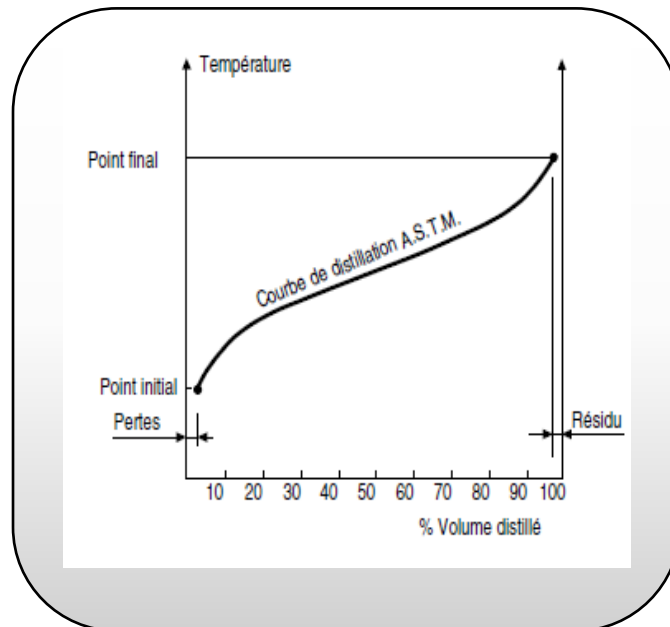
Point initial (PI) : température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat.

Le point 10% de distillation ASTM caractérise la richesse en hydrocarbures légers, plus ce point est bas, plus le carburant est riche en produits légers ;

Le point 50%, caractérise le niveau moyen de la volatilité de la coupe ;

Le point 90% ou le point final, caractérise la richesse en hydrocarbures lourds aux points d'ébullition élevés.

Point final (PF) : température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat.



**Figure I.13.** Courbe de distillation ASTM (Wuithier., 1972).

#### I.10.5. Tension de vapeur (ASTM D5191)

La pression, également connue sous le nom de tension de vapeur, mesure la pression des molécules pour quitter la phase liquide et former la phase vapeur en équilibre thermodynamique, et ce dans une bombe normalisée à une température de 37,80 °C (100°F). Cet essai concerne principalement les carburants injectés dans les voitures. L'essai consiste à utiliser une cuve à échantillon, une chambre à air environ quatre fois le volume de la cuve, un bain thermostatique à 100°F, et un manomètre. Le système est agité de manière appropriée, avec un manomètre placé au sommet de la chambre à air fournissant une indication de la pression qui se stabilise à l'équilibre. La valeur limite de cette pression mesure la tension de vapeur Reid de l'essence, exprimée en g/cm<sup>2</sup> ou en psi (Wuithier., 1972). L'essai de la tension de vapeur est très important, il indique d'une manière indirecte, la teneur en produits très légers qui influencent la sécurité pendant le transport, les pertes lors du stockage et la volatilité des essences (ENSPM., 2006).

### I.10.6. Densité (ASTM D4052/Norme EN 228)

La densité est définie comme étant le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique de l'eau. Elle est exprimée par un nombre sans unité selon la formule suivante :

$$d = \frac{\rho (\text{biocarburant})}{\rho (\text{eau})} \quad (\text{I.8})$$

Dans l'industrie pétrolière, la densité relative est employée, c'est le rapport du poids d'un volume spécifique d'échantillon à une température T par rapport au poids du même volume d'eau à une température standard. L'utilisation de l'état standard à 4 °C facilite l'identification des valeurs utilisées pour mesurer la densité et la masse volumique (ENSPM., 2006). La densité légale, mesurée à l'échelle internationale, est établie à 20 °C et est symbolisée par :

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^{\circ}\text{C}}{\text{poids d'un volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}} \quad (\text{I.9})$$

Dans les pays anglo-saxons, la mesure de la densité se rapporte souvent à la specific gravity, sp.gr ou sp.gr.60 /60, elle est définie pour deux températures standard identiques, soit 60°F.

### I.10.7. Masse moléculaire

C'est l'une des caractéristiques physico-chimiques essentielles des mélanges complexes des hydrocarbures, la mesure de la masse moléculaire donne une valeur moyenne en fonction de ses composants. Pour un corps pur ou un mélange de corps purs, la masse moléculaire peut s'écrire :

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{\sum x_i} \quad (\text{I.10})$$

Avec  $x_i$  et  $M_i$ , la fraction molaire et la masse moléculaire du constituant  $i$  respectivement.

### I.10.8. Facteur de caractérisation (Kuop)

Les carburants peuvent être caractérisés par un facteur de caractérisation, imaginé par Nelson, Watson, Murphy, ce facteur a été introduit par les chercheurs de la société (Universal

Oil Products (U.O.P)), ce facteur  $K_{UOP}$  donne une information sur la nature chimique d'un carburant :

- $K_{UOP} = 13$  correspond aux carburants contenant des hydrocarbures paraffiniques ;
- $K_{UOP} = 12$  correspond aux carburants contenant des hydrocarbures mixtes ;
- $K_{UOP} = 11$  correspond aux carburants contenant des hydrocarbures naphthéniques ;
- $K_{UOP} = 10$  correspond aux carburants contenant des hydrocarbures aromatiques.

Le facteur de caractérisation  $K_{UOP}$  peut être déterminé théoriquement par la relation suivante :

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T(^{\circ}Ra)}}{d} \quad (I.11)$$

T : Température d'ébullition exprimée en Rankine.

d : Densité du carburant prise à 60°F, avec  $d = Spgr_{60/60}$ .

#### I.10.9. Teneur en soufre (EN 228/ ASTM D4814)

Les composés soufrés contenus dans les produits pétroliers sont les principaux responsables de problèmes de pollution atmosphérique et de corrosion. En effet, les carburants qui contiennent des composés sulfurés acides peuvent causer la corrosion des réservoirs ou des récipients qui les renferment, en plus, ils sont malodorants. En outre, la combustion du soufre contenu dans les carburants conduit à la formation de dioxyde de soufre gazeux ( $SO_2$ ). Ce processus de combustion peut générer jusqu'à environ 60 millions de tonnes de  $SO_2$  chaque année dans le monde (Brimblecombe., 2011), dépassant ainsi la production naturelle provenant des volcans et des océans. Les inconvénients du soufre varient selon l'utilisation du produit :

- Le soufre présent dans les carburants est converti en dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) lors de la combustion, et en une faible proportion en trioxyde de soufre ( $SO_3$ ). Ce gaz est soluble dans l'eau, formant ainsi de l'acide sulfurique, une substance extrêmement corrosive.
- Les acides formés par la combustion de soufre peuvent corroder les composants des moteurs et des systèmes d'échappement, réduisant ainsi la durée de vie des véhicules et augmentant les coûts de maintenance et de réparation.
- La combustion de carburants contenant du soufre peut entraîner la formation de particules fines ( $PM_{2.5}$  et  $PM_{10}$ ), qui sont nocives pour la santé humaine. Elles

peuvent pénétrer profondément dans les poumons et même passer dans le sang, causant divers problèmes de santé, tels que des maladies cardiovasculaires et respiratoires.

La teneur maximale en soufre dans les essences est généralement fixée à 10 ppm (parties par million) dans de nombreux pays, conformément aux normes Euro 5 et Euro 6 en Europe. Par ailleurs, les fours et les chaudières utilisant des combustibles à forte teneur en soufre doivent être évacués à l'air atmosphérique et à une température suffisamment élevée pour éviter la condensation de la vapeur d'eau présente dans les fumées et donc la formation de l'acide sulfurique.

### I.11. Travaux antérieurs

**Altınışık et al. (2024)** se sont intéressés à la production de bioéthanol à partir de la mélasse, un sous-produit du traitement de la betterave sucrière, en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae* et en appliquant la méthodologie de surface de réponse (RSM) pour optimiser les conditions de fermentation. L'étude a porté essentiellement sur l'influence de certains paramètres, tels que : la concentration en sucres (comprise entre 150 et 250 g/L), la température (comprise entre 30 et 38 °C) et le pH (compris entre 4,50 et 5,50), ainsi que le temps (compris entre 48 et 96 h) sur le rendement de la fermentation. Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximal de bioéthanol atteint est de 84 % pour une concentration initiale en sucres de 200 g/L, un pH de 5, une température de 35 °C et un temps de fermentation de 72 heures. Cette étude souligne l'efficacité de l'utilisation de la mélasse comme matière première potentielle pour la production de bioéthanol, offrant une alternative durable aux combustibles fossiles. En résumé, ce travail montre l'application réussie de la RSM pour maximiser la production de bioéthanol à partir de résidus de sucre tout en optimisant les paramètres clés.

**Lemoine et al. (2023)** ont mené une étude approfondie sur la production de bioéthanol à partir de biomasses lignocellulosiques, notamment celles disponibles dans la région de la Nouvelle-Aquitaine, située dans le sud-ouest de la France. Les résidus utilisés sont les tiges de maïs et les pailles de blé. Ces biomasses ont été prétraitées par hydrolyse enzymatique, effectuée à une température de 50°C, avec un pH de 4,80 et une charge enzymatique de 15 FPU/g de cellulose, afin de libérer les sucres fermentescibles. A l'issue de ce travail, ils ont montré que les tiges de maïs présentent une teneur élevée en matière sèche (92,50 %) et en cellulose (43,80 %), tandis que, les pailles de blé étaient particulièrement riches en hémicellulose (32,40 %). La comparaison entre les différentes souches, notamment

*Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marxianus*, et *Pichia stipitis*, a révélé que la souche *Saccharomyces cerevisiae* pouvait atteindre un rendement de conversion des sucres en éthanol de 85,70 % pour les tiges de maïs, et de 78,30 % pour les pailles de blé.

**Zoubiri et al. (2022)** ont prétraité chimiquement des sous-produits d'abricot et de figue de barbarie afin de synthétiser du bioéthanol-biocarburant de 2<sup>ème</sup> génération. L'hydrolyse d'une fraction de 10% en masse de la biomasse lignocellulosique a été effectuée en milieu acide, alcalin et oxydé. A l'issue de ce travail, l'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique en milieu acide dilué en utilisant une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,50 %, leur a permis d'extraire jusqu'à 93,05g/L de sucres totaux, tandis que, l'hydrolyse via l'utilisation d'une solution basique de NaOH à 1% a permis d'atteindre une concentration en éthanol de 88,17g/L.

**Kemassi et al. (2020)** ont caractérisé des sous-produits lignocellulosiques issus des industries agro-alimentaires de valorisation des dattes de la région de Ouargla. Les rebuts de dattes de la variété de tefeziwin ont été utilisées comme matière première pour la production de moût de dattes par voie technologique (effet de la chaleur) et du vinaigre par procédé biotechnologique (effet des microorganismes). Différentes analyses physico-chimiques et biochimiques ont été réalisées à savoir : le pH, la matière sèche, les sucres totaux, les sucres réducteurs, le saccharose, la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les protéines, les lipides, etc. A l'issue de leur travail, ils ont constaté que le moût de dattes de la variété tefeziwin destinée à produire le vinaigre était riche en matière sèche, la valeur obtenue est de 94,30 %, quant à celle destinée à produire le moût par voie biotechnologique, elle contenait jusqu'à 36,20 %. La comparaison de l'hydrolyse acide et alcaline de la biomasse lignocellulosique a montré que l'hydrolyse acide est performante lors de la production du vinaigre alors que l'hydrolyse alcaline est performante durant la production du moût, les rendements atteints sont de l'ordre de 59,49% et de 42,12%, respectivement.

**Muanda Lutete et al. (2019)** ont étudié les performances d'un moteur à allumage commandé, Renault 4 de type Billancourt des années 80 en injectant un mélange binaire composé de bioéthanol et de l'essence comme carburant. Les proportions des mélanges utilisés étaient le E0 et le E10. Le bioéthanol a été déshydraté avant son incorporation à l'essence (E0) et utilisé dans le moteur, son degré alcoolique était de 99,80 %. Il est à noter que les propriétés physico-chimiques et thermiques des carburants ont été déterminées selon les normes ASTM. Il ressort que l'augmentation de la teneur en éthanol diminue le pouvoir calorifique et augmente l'indice d'octane des carburants. En outre, lorsque le moteur atteint sa

pleine charge, une hausse du couple, de la puissance et du rendement est observée, accompagnée d'une réduction de la consommation spécifique des carburants. Ces auteurs ont constaté que l'utilisation du carburant E10 ne nécessite aucune modification du moteur. En somme, l'injection du carburant E10 dans les moteurs à essence assure des performances satisfaisantes.

**Sabanci et Buyukkileci. (2018)** ont comparé deux techniques de prétraitements de la biomasse de noisetier, à savoir : la technique thermique et chimique. Pour cela, ils ont prétraité la biomasse à l'eau chaude à une température de 170°C pendant 60 minutes, et à l'acide sulfurique très dilué à une concentration de 0,50 % (w/v), à une température de 120°C pendant 45 minutes, et à une solution alcaline, l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une température de 150°C pendant 90 minutes, ce qui permet d'améliorer la digestibilité enzymatique de la cellulose. Il ressort que les prétraitements à l'eau chaude et à l'acide très dilué sont plus efficaces pour la solubilisation de l'hémicellulose et la conversion de la cellulose en glucose par comparaison au traitement alcalin. La conversion de la cellulose a augmenté de 60%, ce qui a permis d'atteindre des concentrations en glucose allant de 32 à 36 g/L dans le cas du prétraitement à l'acide sulfurique très dilué et des prétraitements à l'eau chaude. Quant au traitement alcalin, une délignification partielle de 45% a été obtenue, avec une extraction de glucose faible par rapport aux autres traitements, atteignant seulement 15 g/L. Afin de combiner les étapes de délignification et de solubilisation de l'hémicellulose de la biomasse sélectionnée, deux prétraitements ont été effectués simultanément : traitement LHW-Alkali (Liquid Hot Water-Alkali) et VDA-Alkali (Very Dilute Acid-Alkali). Cette combinaison de prétraitements a permis d'améliorer l'opération d'extraction de cellulose contenue dans la phase solide, la valeur obtenue est de 70%, mais pas la quantité de glucose libérée lors de la digestion enzymatique. En somme, l'hémicellulose était la principale barrière qui ralentissait la conversion de la cellulose en glucose dans la biomasse traitée par LHW (Liquid Hot Water) et VDA (Very Dilute Acid), et aussi le glucose qui se trouvait dans le milieu d'hydrolyse a conduit à l'inhibition de l'activité de la cellulase, ce qui n'a pas permis une conversion complète de la cellulose.

**Karimi et al. (2018)** ont étudié la production d'éthanol à partir de déchets ménagers et de jardin et de biogaz à partir de résidus de bioéthanol. Afin d'optimiser le rendement de production de bioéthanol, ces déchets ont subi des prétraitements à l'acide sulfurique dilué à 0,05M, Différentes températures ont été sélectionnées (120, 150 et 180°C) pour différents temps d'incubation (0, 10, 30 et 60 min). Puis une détoxification à la chaux à une concentration

de 0,5% (w/v) suivie d'une hydrolyse enzymatique à une charge de 15 FPU (unités de filtre-papier) ont été réalisées afin d'éliminer les inhibiteurs et d'hydrolyser l'amidon. Les fermentations éthanoliques ont été menées en utilisant des champignons zygomycètes hautement tolérantes aux inhibiteurs, plus précisément, la souche, *Mucor indicus*. Il ressort qu'après prétraitement des déchets à une température de 150°C pendant 30 min et en l'absence de l'étape de détoxification et d'hydrolyse de l'amidon, le rendement en éthanol atteint est de 75,90 % alors que le rendement en l'absence de l'étape d'hydrolyse d'amidon est nettement supérieur, il est de 94,20 %. Ce rendement a été obtenu lors de l'utilisation des résidus de bioéthanol prétraités et détoxifiés, et en l'absence de l'opération d'hydrolyse de l'amidon. Globalement, les traitements combinés améliorent l'efficacité de la production de biocarburants. Les quantités maximales d'équivalent essence variaient entre 162,10 L et 120,60 L, respectivement.

**Sabba et al. (2018)** ont valorisé la pulpe des fruits de neem (*Azadirachta indica*) pour la production de l'éthanol par voie biologique. Sa caractérisation physico-chimique a montré qu'elle renferme une fraction de 74% en sucres totaux, ce qui la rend prometteuse pour la synthèse de bioéthanol. Des fermentations ont été menées à différents pH à savoir : 4,30 ; 4,50 ; 4,70 et 5,40, et en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Il ressort que les fermentations menées à un pH de 5,40 ont permis d'obtenir une production maximale de bioéthanol, avec une valeur de 5,10 mL/100g de MS et ce, après 5 jours de fermentation.

**Mounir et al. (2016)** ont identifié de nouvelles souches de levures d'intérêt industriel à partir de produits agricoles et de sous-produits de l'industrie agro-alimentaire où 54 types de levures ont été isolées et identifiées, puis seulement les espèces YS-DN1 et YS-M appartenant à la famille *Saccharomyces cerevisiae* ont été isolées respectivement à partir des dattes et de la mélasse en raison de leurs performances de fermentation dans le jus de dattes de variété Bouslikhane, Deux autres souches, YS-OPM et YS-G ont été isolées des olives et des raisins appartenant respectivement aux espèces *Kluyveromyces marxianus*, avec 78% d'homologie et *Candida utilis* à 89% d'homologie. Ces auteurs ont constaté que la souche YS-DN1 est la plus performante durant le procédé de fermentation éthanolique par comparaison aux autres souches industrielles de référence, elle peut atteindre une production en éthanol d'environ 7,90 % (v/v) et ce après 12 h de fermentation. De plus, la levure YS-DN1 était l'unique souche capable de croître à une température allant de 35 à 40° C en présence d'un milieu dont le degré alcoolique est élevé (4 et 6% (v/v)) et sous une pression osmotique sévère. La production cellulaire optimale a été obtenue pour un pH de 4,15, une température de 29,75°C et un Brix

égal à 15,70 %, elle est de  $8,40 \cdot 10^8$  UFC/ml. Globalement, la souche sélectionnée s'adapte aussi pour la production industrielle du vinaigre de fruits.

**El-Hadi *et al.* (2016)** ont étudié la production de bioéthanol à partir de deux variétés de dattes à savoir : le rebut de Deglet-Nour (Hchef) et une autre variété de moindre qualité Hamraya. La fermentation des variétés sélectionnées a été réalisée dans un ballon tricol de capacité 1L et à une température de  $30 \pm 2$  °C. Les paramètres suivis durant la fermentation sont : le pH, la concentration en glucose, le degré alcoolique, etc. Les résultats obtenus ont montré que le pH de Hamraya est de  $6,03 \pm 0,01$  et celui de Rebut de Deglet Nour est de  $5,90 \pm 0,01$ , c'est pourquoi, l'acidification du milieu de fermentation a été réalisée en ajoutant au milieu le jus de citron. Quant aux sucres contenus dans les variétés sélectionnées, elles sont riches en sucres, leurs fractions étaient de 23,20 et 25,60% pour la Hamraya et les Rebut de Deglet Nour, respectivement. A la fin de la fermentation, leur assimilation est quasiment totale, elle est de 2,70 % pour la Hamraya et de 1,57% lors de l'utilisation de Rebut de Deglet Nour. Ces auteurs ont obtenu un degré alcoolique de 14 % pour la variété Deglet Nour et de 18 % pour les rebut de Hamraya.

Une comparaison entre les propriétés physico-chimiques et de combustion des mélanges de l'éthanol industriel et de bioéthanol à 5% avec les carburants conventionnels a été effectuée. Il ressort que l'indice d'octane des essences reformulées au bioéthanol est de 90,50 qui est légèrement inférieur à celui des essences reformulées à l'éthanol industriel qui est de 92.

**Ould El Hadj *et al.* (2012)** ont étudié la production d'éthanol à partir de trois variétés de dattes à savoir: Degla Beida, Tacherwit et Hamraya, réparties en dattes sèches, demi-molles, et molles, respectivement. Pour cela, les fermentations ont été menées dans un fermenteur en verre de capacité 4,50 L, plongé dans un bain marie, afin de maintenir la température à  $30 \pm 2$ °C. Des prélèvements quotidiens ont été effectués pour suivre l'évolution de : la levure, le pH, les sucres totaux, le degré alcoolique. Ils ont constaté que la teneur moyenne en sucres totaux des moûts des trois cultivars, va de  $(11,00 \pm 0,21\%)$  pour la variété Hamraya à  $(11,61 \pm 0,26\%)$  pour la variété Degla Beida. En outre, la nature des sucres dans les milieux de culture est en relation étroite aux classes de dattes sélectionnées. En effet, la variété Degla Beida qui est une datte sèche, renferme plus de saccharose  $(6,21 \pm 1,21\%)$ , alors que la variété Hamraya qui est une datte molle est riche en sucres réducteurs  $(9,77 \pm 1,15\%)$  et pauvres en disaccharides  $(1,23 \pm 1,08\%)$ . Quant au rendement alcoolique, le rendement le plus élevé a été atteint lors de l'utilisation des dattes appartenant à la classe sèche (Degla Beida), il est de  $(81,82 \pm 4,50\%)$ ,

suivi de  $(71,30 \pm 2,97\%)$  et de  $(70,90 \pm 3,69\%)$  pour des dattes demi molle (Tacherwit) et des dattes molles (Hamraya), respectivement. Globalement, la nature et la composition des différentes variétés de dattes influent sur le rendement en alcool. Selon ces auteurs, ce rendement dépend en particulier de la teneur en saccharose dans les dattes.

**Alrumman. (2016)** a étudié la saccharification enzymatique et la fermentation de déchets cellulosiques, en particulier, ceux issus du palmier-dattier en glucose et en acide lactique. Les déchets ont été broyés et prétraités selon deux méthodes : prétraitement alcalin et prétraitement à la vapeur acide. Le prétraitement alcalin s'est avéré efficace pour augmenter le pourcentage de saccharification. Cette dernière a été effectuée en anaérobie durant 24h à un pH égal à 5 et une température de 50°C en présence de l'espèce bactérienne *Geobacillus stearothermophilus* Y-1 comme source de *Cellulase*. Les résultats obtenus ont montré qu'après 24 heures de saccharification le rendement de glucose atteint est de 31,56 mg/mL avec un degré de saccharification de 71,03%. Ce dernier peut passer à 94,88% et ce par élimination de l'hydrolysate grâce à une hydrolyse en deux étapes.

**Mansouri et al. (2016)** ont optimisé des mélanges composés de raisins et de dattes à différentes proportions à savoir : 70% de dattes + 30% de raisins ; 100% de dattes ; 100% de raisins ; 30% de dattes + 70% de raisins et 50% de dattes + 50% de raisins, et ce pour la synthèse de bioéthanol. Pour cela, différents paramètres ont été suivis à savoir : la concentration en éthanol, les sucres totaux, l'azote ammoniacal, la viabilité des levures etc. A l'issue ce travail, la proportion composée de 70% de dattes et 30% de raisins à un pH optimal de 4,50 et à une température de 30°C, a permis d'atteindre une teneur élevée en éthanol, elle est d'environ 155,50 g/L, qui est supérieure à celle obtenue pour les autres mélanges sélectionnés. En outre, l'injection d'air dans le milieu de fermentation a permis d'améliorer la concentration en éthanol, la valeur obtenue est de 160 g/L et ce pour un débit d'air de 50 mL/min et le mélange composé de 50% de dattes + 50% de raisins. La cinétique de production de l'éthanol pour les différents mélanges sélectionnés a été modélisé via le modèle de Luedeking-Piret.

**Asli. (2010)** s'est intéressé à la production de l'éthanol à partir du marc de raisin rouge en mode discontinu et en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae* SC1. L'effet de la concentration en sucres, de la température (comprise entre 28 et 35°C) et du pH (compris entre 4 et 5) sur le procédé de fermentation a été étudié. Il ressort que la production maximale en éthanol a été atteinte pour une concentration initiale en sucres de 100 g/L, un pH de 4,50 et une température de 32°C. L'ajout de nutriments au milieu de fermentation a montré que le phosphate de potassium fournit une meilleure source en phosphore à la levure par comparaison

au di-potassium phosphate, avec des concentrations en éthanol de 46,10 et 45,30 g/L, respectivement.

## **I.12. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons abordé les concepts les plus couramment utilisés pour produire de l'énergie renouvelable à partir de diverses ressources. Nous avons présenté les principales filières de production de biocarburants, à savoir : la première génération, la deuxième génération, ainsi que les filières de troisième et quatrième générations. Une attention particulière a été portée sur la production de bioéthanol à partir de différentes matières premières, telles que les matières saccharifères, céréalières et lignocellulosiques. À ce stade, l'étape de culture des levures a été explorée en détaillant les principaux modes de culture en bioréacteurs : batch, fed-batch et continu. Le choix du mode de culture dépend de divers paramètres opératoires, notamment l'apport en nutriments, le pH, la température, et l'agitation. De plus, nous avons présenté les modèles cinétiques les plus utilisés pour la modélisation de la production d'une substance cible, notamment le modèle de Monod, le modèle logistique et le modèle de Gompertz modifié.

Nous avons également décrit les différentes techniques de séparation employées dans une bioraffinerie, visant principalement à éliminer les dernières traces d'eau contenues dans le bioéthanol. Cela permet de produire un éthanol apte à être utilisé comme carburant ou intégré à diverses proportions dans les carburants conventionnels. Parmi les technologies les plus répandues figurent : la distillation fractionnée, la distillation extractive (azéotropique) utilisant des liquides ioniques, ainsi que l'adsorption sur tamis moléculaires et matériaux organiques ou inorganiques. Ces techniques sont particulièrement prometteuses en raison de leur faible consommation énergétique.

Enfin, l'utilisation des biocarburants nécessite qu'ils répondent à des critères précis en termes de propriétés et de qualité. En effet, les carburants et biocarburants présentent des caractéristiques physico-chimiques et énergétiques très variées. Ces propriétés influencent des étapes cruciales telles que l'injection, la vaporisation et la combustion dans les moteurs, c'est pourquoi leur caractérisation, à travers des tests portant sur leur volatilité, combustion, écoulement, ainsi que leur impact sur la pollution atmosphérique et la corrosion, est essentielle pour assurer leur performance optimale dans les moteurs automobiles.

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODES**

## II.1. Introduction

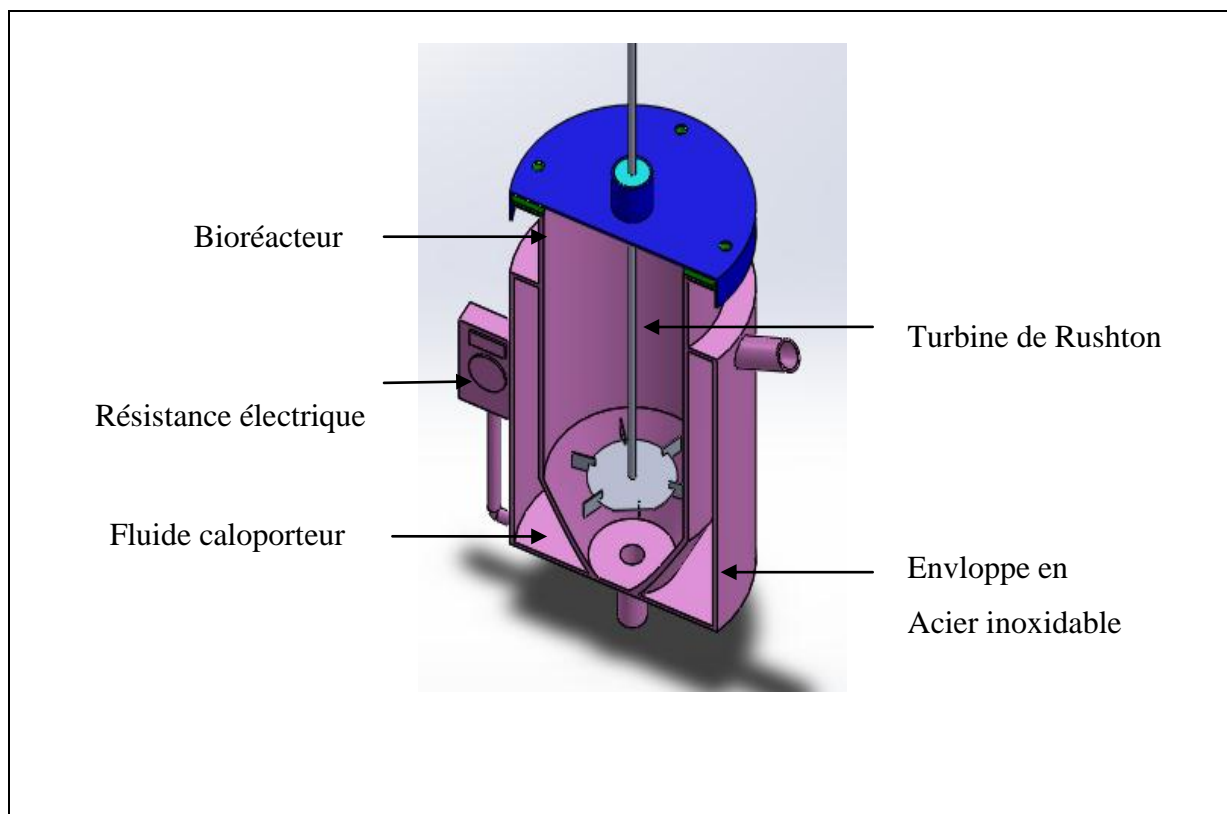
La production de l'éthanol à partir de la biomasse implique plusieurs étapes clés qui nécessitent l'utilisation des équipements et des techniques spécifiques afin de garantir l'efficacité des procédés ainsi que la qualité du produit final.

Ce chapitre décrit en détail les matériaux et les méthodes utilisés pour prétraiter la biomasse utilisée dans ce travail, en passant par l'étape de fermentation dans le bioréacteur et la purification de l'éthanol afin de faciliter son incorporation dans les carburants conventionnels.

### II.1.1. Dispositif expérimental de fermentation

Les fermentations éthanoliques ont été effectuées dans un bioréacteur en acier inoxydable à fond cylindrique et conique (figure II.1). Le diamètre de ce fermenteur est de 15 cm et sa hauteur totale est de 35,50 cm. Le fermenteur a une capacité totale de 5 litres, avec un volume de substrat de 3 litres. Le mélange dans le bioréacteur est assuré au moyen d'une turbine de type Rushton de 10,40 cm de diamètre, située à environ 1/3 du fond. L'utilisation de la turbine génère un écoulement radial dans le bioréacteur (Cabaret *et al.*, 2008 ; Williams., 2002). La vitesse du mobile d'agitation est d'environ 150 tr/min. Le rapport entre le diamètre de la turbine et celui du bioréacteur cylindrique est d'environ 1,43. Le fermenteur est équipé d'un élément chauffant intégré et d'un thermostat ce qui permet de maintenir la température de fermentation constante.

En tête du bioréacteur, le couvercle est muni de plusieurs tubulures qui servent au suivi des différents paramètres à savoir : le pH, la température, etc, et aussi à prélever des échantillons liquides pour une subséquente analyse. Dans le bas du dispositif conique, le bioréacteur est équipé d'une vanne de purge. Il est à noter que les fermentations ont été réalisées en utilisant un milieu composé de : 6 g/L d'extrait de levure, 5 g/L de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1 g/L de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , et 2 g/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Le pH initial du milieu de fermentation est de 4,5 et la température est de  $30 \pm 2$  °C. L'ajustement du pH initial a été effectué par l'ajout de NaOH (0,20 N) ou de HCl (0,10 N).



**Figure II.1.** Dispositif expérimental.

### II.1.2. Matières premières

Dans cette étude, la biomasse utilisée provient des résidus du palmier dattier, plus précisément des tiges de dattes issues de la variété Deglet Nour, en raison de leur teneur élevée en matières organiques et de leur faible valeur marchande. La collecte de ces tiges fraîches a eu lieu pendant le mois de septembre sur divers marchés situés dans la région de Biskra, au nord-est de l'Algérie (figure II.2). Dans un premier temps, la biomasse a été lavée puis séchée à une température d'environ  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 24 heures en utilisant une étuve de laboratoire (MEMMERT modèle UM 100) ce qui permet d'éliminer l'humidité contenue dans la biomasse. Dans un second temps, la biomasse a été broyée, homogénéisée et tamisée à l'aide d'une machine de criblage (CISA modèle BA-200N) jusqu'à l'obtention des particules solides d'une taille moyenne supérieure à  $63 \mu\text{m}$ . Les particules de biomasse ont été placées et conservées dans des boîtes en plastiques scellées à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à leur utilisation ultérieure.

Une combinaison entre la biomasse lignocellulosique et d'autres biomasses agricoles de faible valeur marchande, telles que les dattes, la figue et la betterave sucrière, a été étudiée afin d'évaluer leur potentiel alcooligène. Plusieurs mélanges ont été explorés, notamment : tiges de

dattes avec 20 % de dattes, tiges de dattes avec 20 % de betteraves et tiges de dattes avec 20 % de figes.

En outre, la composition des tiges de dattes en termes de cellulose, d'hémicellulose et de lignine a été déterminée en utilisant les méthodes analytiques du National Renewable Energy Laboratory (NREL) (Sadeghinezhad *et al.*, 2014 ; Sluiter *et al.*, 2008).

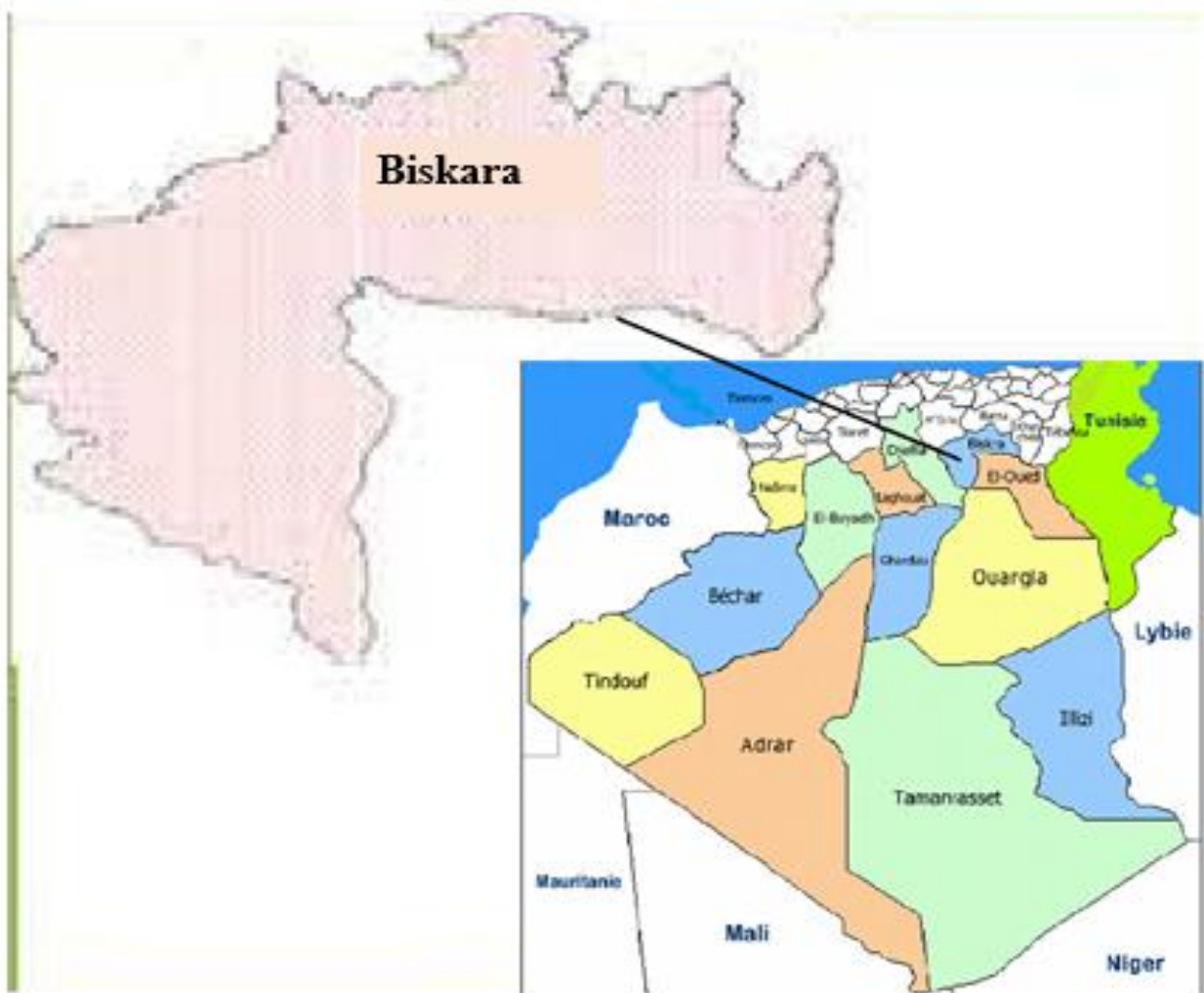


Figure II.2. Tiges de dattes (Région de Biskra).

### II.1.3. Hydrolyse chimique-enzymatique

Afin de déterminer les conditions optimales d'extraction des sucres, des prétraitements chimiques et enzymatiques des tiges de dattes ont été réalisés. Trois prétraitements chimiques ont été effectués, la biomasse a été traitée en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 5 % (w/w) et à différentes températures (50, 75, 100°C) pour un temps d'incubation de 1 h et 4 h. Le deuxième prétraitement consiste à placer 0,50 g de biomasse dans des flacons contenant 84 mL d'eau déionisée acidifiée à différentes concentrations, 0,50, 1, 2 (% v/v), et incubés à une température de 130 °C pendant une durée de 60 minutes. Les flacons ont été ensuite placés dans un autoclave. Le troisième prétraitement consiste à prétraiter 12,50 g de tiges de dattes à l'acide sulfurique à 0,10 (% v/v) et à une température de 170°C pendant 30 min.

Après les prétraitements chimiques, des traitements enzymatiques ont été effectués via l'enzyme *Cellulase* 1500 à différents volumes (0,25, 0,5 et 1 mL) à une température de 50 °C pendant une durée de 72 heures, puis 0,70 g de la biomasse prétraitée a été placée dans des flacons contenant 10 mL de solution tampon avec un pH 5.

## II.2. Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyses utilisées durant les expérimentations sont présentées ci-après :

### II.2.1. Dosage des sucres totaux

La méthode utilisée pour déterminer les sucres totaux est une méthode standard proposée par Dubois *et al.*, (1956) et décrite par Herbert *et al.*, (1971)., elle utilise le phénol. Lorsque les carbohydrates sont en présence de phénols et d'acide sulfurique concentré, une coloration orangée apparaît. En effet, l'acide sulfurique hydrolyse les polysaccharides et le phénol déshydrate les monosaccharides, ce qui provoque une couleur orange. L'intensité de la couleur varie en fonction de la concentration de glucides dans l'échantillon. La méthode est colorimétrique basée sur la mesure de l'absorbance par spectrophotométrie UV-Visible. Le mélange absorbe à une longueur d'onde variant entre 470 et 492 nm.

### II.2.2. Dosage des sucres (xylose et glucose)

Les concentrations en glucose et en xylose ont été mesurées par HPLC de marque WATERS à 190 nm avec un détecteur ultraviolet, la colonne de type ODS B (5 µm, 25 × 0,46) est utilisée à une température de 35 °C. La phase mobile est un mélange composé d'eau et d'acétonitrile à un débit de 0,60 mL/ min.

### II.2.3. Dosage du taux de solide soluble (°Brix)

La teneur en solides solubles a été déterminée par un réfractomètre de marque KERN. Il mesure la concentration de saccharose dans une solution aqueuse ayant le même indice de réfraction que le produit à analyser. Il est exprimé en pourcentage massique ou en brix.

### II.2.4. Dosage de la concentration d'éthanol

La concentration de l'éthanol est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, CPG, de marque Agilent 7890A couplée à un injecteur de type FID. Sa température est réglée à 220°C. Une colonne de type Agilent HP (30m, 320µm ID, 0.25µm) a été utilisée à une température de 120°C. Le gaz vecteur est l'Azote qui circulait à un débit de 1mL/min. La température du détecteur est réglée à 300°C. La température du four a été réglée à 62 °C avec une augmentation de vitesse de 25 °C/min jusqu'à atteindre la température de 120 °C.

### II.2.5. Mesure des paramètres physico-chimiques

La mesure des paramètres physico-chimiques qui affectent la fermentation alcoolique sont : le pH et la conductivité. Ces paramètres sont mesurés à l'aide de sondes spécifiques calibrées avant chaque expérience : la mesure du pH a été réalisée au moyen d'une sonde (WTW), et la mesure de la conductivité à l'aide d'une sonde (WTW, TetraCon 325). Des prélèvements quotidiens ont été effectués quotidiens, et les échantillons ont été analysés au moyen d'un multi-paramètres à affichage digital de marque INOLAB.

### II.2.6. Détermination de la matière sèche (MS)

Un volume (V) d'échantillon liquide est versé dans une capsule préalablement tarée, puis pesé (P1). Elle est ensuite placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. La capsule est refroidie dans un dessiccateur pendant 10 minutes avant de la peser (P2). La différence entre les deux pesées permet d'obtenir la matière sèche (MS) en g.L<sup>-1</sup>.

$$MS = (P_1 - P_2) / V \quad \text{II.1}$$

### II.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB, en anglais Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface

d'un échantillon. Le principe du MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs ce qui permet de reconstruire une image virtuelle de l'échantillon en trois dimensions.

Les images de la surface de l'échantillon ont été prises par un microscope de marque ESEM Quanta 200 (FEI) équipé d'une platine à effet Peltier motorisée (-5 à + 55°C), d'un micro – injecteur et d'un micro – manipulateur, d'une caméra infrarouge. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584 x 3094 pixels (16 bits). Une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée afin d'éviter la dégradation de l'échantillon. Il est à noter que les surfaces des échantillons sont obtenues par cryofracture, après leur immersion dans l'azote liquide. Dans tous les cas, les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd d'épaisseur 6 nm ce qui permet de prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire d'une part, et de donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires, d'autre part.

### II.3. Déshydratation de bioéthanol

#### II.3.1. Distillation Azéotropique

La distillation azéotropique consiste à enlever jusqu'à une certaine proportion l'eau contenue dans le mélange (alcool-eau). Afin de concentrer l'alcool et augmenter son degré alcoolique, la déshydratation du mélange (alcool-eau) a été réalisée par voie chimique en utilisant le cyclohexane comme solvant entraîneur. Pour cela, une fraction de 0,50 % (v/v) de cyclohexane a été ajoutée à une fraction de 0,50 % (v/v) du mélange composé de l'éthanol et de l'eau. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 20 min. Ensuite, la séparation des phases s'effectue par décantation dans une ampoule à décanter. Les températures d'ébullition de chaque solvant ainsi que le mélange ternaire sont données dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Températures d'ébullition des solvants.

Solvant	Téb de chaque constituant (°C)	Téb Mélange ternaire (°C)
Ethanol	78,40	62,10
Eau	100	
cyclohexane	80,75	

### II.3.2. Tamis moléculaire (zéolithe A4)

Les tamis moléculaires sont des zéolithes synthétiques très poreux appartenant à la classe des aluminosilicates, ils restent les adsorbants commerciaux les plus courants. Dans ce travail, les zéolithes de type A4 ont été utilisées comme adsorbants d'eau. Différents paramètres ont été optimisés à savoir : la fraction massique de l'éthanol, l'agitation, la masse de l'adsorbants, et le temps de séjour. En effet, les masses des tamis testées sont : 10, 15 et 20g (Figure II.3). Il convient de noter que l'alcool utilisé initialement présentait un degré alcoolique de 93,90 % vol.

Les expériences ont été menées sous agitation constante maintenue à une vitesse de 450 tr/min, cette vitesse est suffisante pour une distribution uniforme des tamis moléculaires dans le récipient, ce qui favorise le phénomène de diffusion entre les particules solides et le mélange eau-éthanol. Le tableau II.2 récapitule les caractéristiques des tamis utilisés.

**Tableau II.2.** Caractéristiques de la zéolithe A4.

Propriétés	Granulés
Diamètre nominal des pores (Å)	4
Densité « non tassé » (kg/m <sup>3</sup> )	640
Densité « tassé » (kg/m <sup>3</sup> )	690
Diamètre de la particule (mm)	1,60
Résistance à l'encrasement (kg)	5
Chaleur d'adsorption (max.) (kcal/kg H <sub>2</sub> O)	1000
Capacité en eau à l'équilibre (du poids)	22%
Teneur en eau (du poids)	1,50 %



**Figure II.3.** Tamis moléculaire de type A4.

#### II.4. Les essences

Dans cette étude, les essais d'incorporations de bioéthanol dans les essences conventionnelles sont réalisés en utilisant des essences sans plomb (ESP) et des essences super (ES). Les essences conventionnelles ont été analysées avant toute incorporation de bioéthanol. Les analyses physico-chimiques, thermiques, de combustion et de pollution ont été réalisées au niveau du laboratoire d'analyse de contrôle qualité des carburants de Naftal de Dar el Beida. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3.** Propriétés des essences.

Tests	ES	ESP	Méthodes
Densité (15°C ; kg/m <sup>3</sup> )	741	745,10	ASTM D1298
Indice D'octane	96	98,65	ASTM D2699
RVP (37,8°C, kPa)	49,80	47	ASTM D323
Soufre (% en poids)	0,014	0,067	ASTM D4294
Doctor test	négative	négative	-
Corrosion	1a	1a	D130
Pouvoir calorifique (cal/g)	-	10352	-
ASTM (°C)	-	-	ASTM D86
IBP	37,14	31,09	ASTM D86
10 % vol.	50,99	51,29	ASTM D86
50 % vol.	90,59	98,37	ASTM D86
90 % vol.	158,38	172,96	ASTM D86
Point final	191	217,46	ASTM D86

#### II.5. Addition de composés oxygénés

Les composés oxygénés sont des produits chimiques qui peuvent être incorporés aux carburants conventionnels, en particulier, les essences ce qui permet d'augmenter leur efficacité. Dans cette étude, deux composés oxygénés différents ont été utilisés à savoir : l'éthanol et l'éthyl tertio butyle éther (ETBE). Ces composés oxygénés sont mélangés aux essences conventionnelles à différentes proportions : 5, 10, 15 et 20%. Les caractéristiques des deux solvants sont récapitulées dans le tableau II.4. Il ressort de ce tableau que l'éthanol est plus dense que l'ETBE. La TVR de l'éthanol est plus élevée par comparaison à l'ETBE, elle

est de 1,34 bar alors que celle de l'ETBE est seulement de 0,40 bar. Le RON de l'ETBE est plus élevé à celui de l'éthanol, il est de 118, ce qui signifie que l'ETBE possède des aptitudes à la combustion très prometteuses.

**Tableau II.4.** Caractéristiques de l'éthanol et de l'ETBE.

Caractéristique	ETHANOL	ETBE
Formule chimique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
Pureté (%)	96	99,50
Oxygène (% en poids)	-	18,20
Poids moléculaire (g/mol)	46,07	102
Densité (15°C ; kg/m <sup>3</sup> )	803	750
Température d'ébullition (°C)	78.90	73
TVR(37,8°C, bar)	1,34	0,40
RON	108	118
MON	-	102
Point d'éclair (°C)	12,60	-25,60
Point de congélation (°C)	-	-94

## II. 6. Degré d'alcool

La teneur en alcool est déterminée par le densimètre portable de marque DMA35. La sonde de l'hydromètre prélèvera quelques millilitres de bioéthanol via une pompe intégrée, la concentration d'alcool sera automatiquement affichée sur l'écran (figure A.1). Les résultats sont exprimés en masse volumique ou en concentration, telles que : le °Brix, % v/v en alcool, etc.

## II.7. Caractérisation de biocarburants

### II.7.1. Distillation ASTM (ASTM D86)

Le mode de fonctionnement d'un moteur nécessite la pulvérisation du carburant pour une vaporisation rapide. C'est pourquoi, les courbes de distillations pour les différents carburants donnent des indications sur les facilités de démarrage à froid, les reprises et aussi l'usure.

Le ballon de distillation utilisé est raccordé à une colonne en verre d'un diamètre de 68 mm et d'une hauteur de 215,20 mm. La distillation est effectuée sur une prise d'essai de 100 ml de chaque échantillon suivant la norme ASTM D86. Les volumes de distillats recueillis sont notés en fonction de la température d'ébullition. La température de la première goutte qui apparaît est le point initial de la distillation du carburant puis on relève les températures correspondantes aux points : 5, 10, 30, 50, 70, 90, 95 % du volume du condensat. Le point final est la température maximale notée lors de la distillation, puis la température diminue (Figure A.2).

### **II.7.2. Tension de vapeur REID (ASTM D323)**

La mesure de la T.V.R est effectuée selon la méthode spécifiée dans la norme ASTM D32 prévue pour les produits pétroliers. Mesuré à l'aide d'un manomètre métallique.

L'essai est réalisé au moyen de la bombe Reid à une température de 37,80°C, dans laquelle on remplit la cuve d'un carburant refroidi entre 0 et 4°C, l'élévation de la pression dans la cuve est mesurée au moyen d'un manomètre. Ce dernier est connecté à la chambre à gaz qui indique que la pression est constante lorsque l'équilibre est atteint (figure A.3).

### **II.7.3. Teneur en soufre (ASTM D 2622)**

La teneur en soufre des carburants a été mesurée par l'analyseur de soufre modèle Oxford Lab-X 3500 XRF (Figure A.4) selon la norme ASTM D 2622. L'échantillon est placé dans un tube qui est traversé par un faisceau émis à partir d'un tube de rayon-x, de potentiel 40 KV et d'intensité de 5 mA. Le rayonnement résultant est ainsi mesuré, et le comptage accumulé est alors comparé à une courbe d'étalonnage préalablement préparée.

### **II.7.4. Test de corrosion à la lame de cuivre (ASTM D130)**

L'essai à la lame de cuivre complète la spécification de la teneur en soufre. Il sert à déterminer la présence de composés sulfurés corrosifs dans les carburants, et par conséquent, la corrosion directe au niveau des réservoirs et des conduites d'aspiration.

Une lame de cuivre est maintenue immergée dans l'échantillon à une température de 50°C pendant 3 heures. Ensuite, nous avons comparé son aspect à une série de références de lames corrodées (Figure A.5).

### **II.7.5. Indice d'octane (ASTM D2700)**

L'indice d'octane a été déterminé à l'aide d'un moteur d'essai monocylindre (CFR) spécial à quatre temps (admission-compression-explosion-échappement) et à taux de compression variable (moteur CFR ou Cooperative Fuel Research) figure (A.6). C'est un

moteur monocylindrique tournant à vitesse constante. La mesure est effectuée en utilisant un mélange de deux carburants étalons à savoir :

- ✓ Le normal heptane ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ) très détonant, NO = 0,
- ✓ L'isooctane ( $\text{iso-C}_8\text{H}_{18}$ ) détonation difficile NO = 100,
- ✓ Le carburant de référence est un mélange d'isooctane et de n-heptane.

Un carburant à un indice d'octane égal à x, si, dans le moteur CFR, il provoque un cliquetis équivalent à celui observé par un mélange de x parties en volume d'isooctane et (100-x) d'heptane.

## II.8. Conclusion

La partie "Matériels et Méthodes" a permis de présenter en détail les protocoles mis en œuvre pour le prétraitement de la biomasse lignocellulosique et des biomasses agricoles, ainsi que le procédé de production de l'éthanol dans le fermenteur. Chaque étape a été optimisée pour garantir une extraction maximale et de meilleurs rendements en éthanol. En outre, les techniques de caractérisation des mélanges de bioéthanol aux essences sont présentées aussi dans ce chapitre.

**CHAPITRE III**

**RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1. Introduction

Cette partie s'intéresse à la présentation et à l'interprétation des résultats relatifs aux procédés de prétraitements de la biomasse lignocellulosique ainsi qu'aux fermentations destinées à la production de l'éthanol par voie biologique. Dans ce travail, les tiges de dattes ont été utilisées comme matière première pour la production de bioéthanol, puis leur combinaison avec d'autres biomasses agricoles de faible valeur marchande a été testée afin d'évaluer leur potentiel alcooligène. En outre, le bioéthanol obtenu a été incorporé dans des essences conventionnels puis les formulations obtenues ont été caractérisés en termes physico-chimiques, thermiques, etc.

L'étude expérimentale comprend différentes séries d'expériences, qui sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Différents essais expérimentaux.

Série	Etude	Experiences		
		Solvants	Concentrations % (v/v)	Température (°C)
1	Prétraitement chimique de la biomasse lignocellulosique et de ses combinaisons avec d'autres biomasses agricoles de faible valeur marchande, telles que les dattes, la figue et la betterave sucrière	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	• 5%	• 50; 75; 100°C
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	• 0,10% • 0,50% ; 1% ; 2%	• 170 °C • 130 °C
2	Modélisation	Procédé de production de l'éthanol par voie biologique		
3	Prétraitement enzymatique	Enzyme	Concentrations (ml)	Température (°C)
		Cellulase 1500	• 0,25; 0,50 et 1 ml	• 50 °C
4	Caractérisation des mélanges de biocarburant et d'essences	Densité, Tension de vapeur, Teneur en soufre, Indice d'octane, Distillation ASTM		

## III.2. Caractérisation des matières premières

### III.2.1. Composition des sous-produits

Les pédicelles de dattes ou les rejets de dattes sont des résidus du palmier dattier qui ne sont pas destinés à la consommation humaine, mais sont traditionnellement utilisés pour l'alimentation du bétail. Ces sous-produits de dattes sont le plus souvent classés selon les différentes catégories : les noyaux, les tiges de dattes, les dattes déshydratées, etc. Selon (Chehema *et al.*, 2001), une production annuelle de dattes estimée à 270 000 tonnes génère en moyenne jusqu'à 25 % de pertes par tri.

**Tableau III.2.** Caractéristiques des sous-produits de dattes, betterave et figue.

	Tiges	Dattes	Betterave	Figue
Caractéristiques	Valeur %(w/w)			
Cendres	4,73	2,10	0,43	0,50
Matière sèche	23,75	80	19	67,88
Cellulose	29,61	7,99	0,94	8,02
Hémicelluloses	15,69	3,01	1,30	2,87
Lignines	14,54	6,39	0,15	6,25
Sucres totaux (g/L)	13	64,70	7,20	49,2

La caractérisation et la détermination de la composition chimique des tiges de dattes, ainsi que les résidus agricoles utilisés, tels que, les dattes, la betterave sucrière, la figue, sont exprimées en g/100g de matière sèche et sont récapitulées dans le tableau III.2. Nous remarquons que les principaux constituants des sous-produits sélectionnés sont essentiellement la cellulose, l'hémicellulose, les lignines et les sucres. Nous remarquons aussi que la composition chimique varie considérablement selon la matière première utilisée. Il ressort que les tiges de dattes renferment en particulier les composants macromoléculaires de la paroi cellulaire. En effet, les fractions de cellulose et d'hémicelluloses sont de 29,61 et de 15,54 %, respectivement, elles restent supérieures aux fractions obtenues pour les biomasses agricoles sélectionnées. En effet, la betterave sucrière contient moins de cellulose, la fraction massique obtenue est de 0,94%, ceci peut être expliqué par sa richesse en glucides cytoplasmiques (glucose, fructose et saccharose) qui sont facilement fermentescibles. De plus, la pulpe de la betterave est composée de cellulose insoluble et d'hémicellulose. Ces résultats sont inférieurs à

ceux rapportés par (Arzate., 2005) mais concordent avec ceux de Rihani. (1985) et de (Chehma *et al.*, 2001), qui ont observé un taux de cellulose d'environ 10,03 % dans les résidus de dattes.

La teneur en cendres est de 4,73 ; 2,10 ; 0,43 et 0,50% pour les tiges de dattes, les dattes, la betterave sucrière et la figue, respectivement. Dans ce cas, le pouvoir calorifique des tiges de dattes est plus élevé par comparaison aux autres biomasses. En outre, les dattes sont les plus riches en sucres, la teneur en sucres totaux est élevée, elle est de 64,70 g/L, suivie de la figue dont la teneur est de 49,20 g/L.

Quant aux lignines, les tiges de dattes présentent la fraction la plus élevée, elle est de 14,54 %, tandis que, la betterave sucrière présente la fraction la plus faible, soit 0,15 % de la matière sèche.

En revanche, les figues et les dattes ont un contenu en lignine presque identique, il est de 6,25 et 6,39 %, respectivement. Globalement, les biomasses lignocellulosique et agricoles sélectionnées constituent des biomasses prometteuses pour les étapes de prétraitements et de production de l'éthanol-carburant.

L'analyse élémentaire permet de quantifier la fraction des éléments chimiques contenus dans les tiges de dattes (Tableau III.3). Il ressort de ce tableau que les tiges de dattes renferment une proportion élevée en carbone et en oxygène, elle est de 45,60 et de 47,62%, respectivement (Elbey *et al.*, 2023).

**Tableau III.3.** Composition élémentaire des tiges de dattes.

Élément	Valeur %(w/w)
C	45,60
O	47,62
Cl	1,60
K	5,18

### III.2.2. Prétraitement chimique des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles

Le procédé d'hydrolyse chimique de la biomasse lignocellulosique au moyen de réactifs chimiques permet d'hydrolyser à la fois les hémicelluloses et la cellulose contenues dans la biomasse. Dans ce cas, les hémicelluloses à structure hétérogène et à degré de polymérisation relativement inférieur à celui de la cellulose sont les premières à subir une hydrolyse dans ce type de traitement.

Afin de préparer l'hydrolysats qui peut servir aux fermentations éthanoliques, une étape cruciale de prétraitements chimiques a été entreprise en utilisant une solution de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à une concentration de 5 % (v/v), et à une température de 75 °C pendant un temps d'incubation de 4 heures.

Différents mélanges de biomasse lignocellulosique/ biomasses agricoles ont été utilisés à savoir : les tiges de dattes, les tiges de dattes + 20 % de dattes, les tiges de dattes + 20 % de betteraves, et les tiges de dattes + 20 % de figes. Les caractéristiques des mélanges sont récapitulées dans le tableau III.4. Il ressort de ce tableau que l'hydrolyse des différents mélanges de biomasses en milieu oxydé a montré que le substrat composé de tiges de dattes additionné de 20% de dattes est le mélange le plus riche en sucres totaux, la valeur obtenue est de  $200 \pm 0,01$  g/L, tandis que les tiges de dattes présentent une teneur inférieure en sucres totaux par comparaison aux biomasses sélectionnées, la valeur obtenue est de  $47 \pm 0,01$  g/L. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par El-Sohaimy *et* Hafez., (2010) qui ont trouvé que les dattes peuvent contenir jusqu'à 70-80% de sucres totaux, principalement sous forme de glucose et de fructose. De même, Habib *et al.*, (2013) ont étudié différentes variétés de dattes et ils ont constaté que les teneurs en sucres totaux varient de 60 à 75 g/100g.

**Tableau III.4.** Caractéristiques des différentes biomasses pour 100 g de matière sèche.

Caractéristiques	Biomasses			
	Tiges de dattes	Tiges de dattes + 20% Dattes	Tiges de dattes + 20% Betterave	Tiges de dattes + 20% Figue
pH	$4,38 \pm 0,02$	$4,75 \pm 0,02$	$4,49 \pm 0,02$	$4,52 \pm 0,02$
conductivité (mS/cm)	$5,56 \pm 0,02$	$5,88 \pm 0,02$	$5,68 \pm 0,02$	$4,60 \pm 0,02$
Sucres totaux (g/L)	$47 \pm 0,01$	$200 \pm 0,01$	$49 \pm 0,01$	$75 \pm 0,01$
TSS (°Brix)	$4,10 \pm 0,2$	$4,65 \pm 0,2$	$4,45 \pm 0,2$	$4,50 \pm 0,2$
Lipides (g/100g)	$2,70 \pm 0,08$	$2,08 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,08$
Protéines(g/100g)	$2,64 \pm 0,29$	$2,76 \pm 0,29$	$2,37 \pm 0,29$	$2,75 \pm 0,29$

Quant aux pH des quatre hydrolysats, il apparaît qu'ils sont acides, les pH atteints sont de  $4,38 \pm 0,02$  pour les tiges de dattes,  $4,75 \pm 0,02$ ,  $4,49 \pm 0,02$  et  $4,52 \pm 0,02$  pour les

mélanges composés de tiges de dattes auxquels 20 % de dattes, de betteraves et de figues ont été ajoutées, respectivement. Les dattes de qualité supérieure possèdent généralement un pH d'environ 6 (Rygg., 1977). En revanche, un pH inférieur à 5 est fréquemment attribué à des dattes de moins bonne qualité (Dowson *et* Aten, 1963).

Les teneurs en protéines et en lipides des hydrolysats sélectionnés sont relativement faibles, elles varient entre 2,08 et 2,76 g/100g, excepté pour les tiges de dattes additionnés de 20% de figue. Ces valeurs dépassent celles obtenues par Al Aswad (1983) et Alogaidi (1987), qui ont trouvé des teneurs en protéines de 1,90 g/100 g et de 2,30 g/100 g, respectivement, dans les dattes.

Globalement, le mélange composé de tiges de dattes et de 20% de dattes est l'hydrolysat le plus conducteur et le plus riche en sucres, et par conséquent, il possède un potentiel de production d'alcool élevé par comparaison aux autres biomasses sélectionnées.

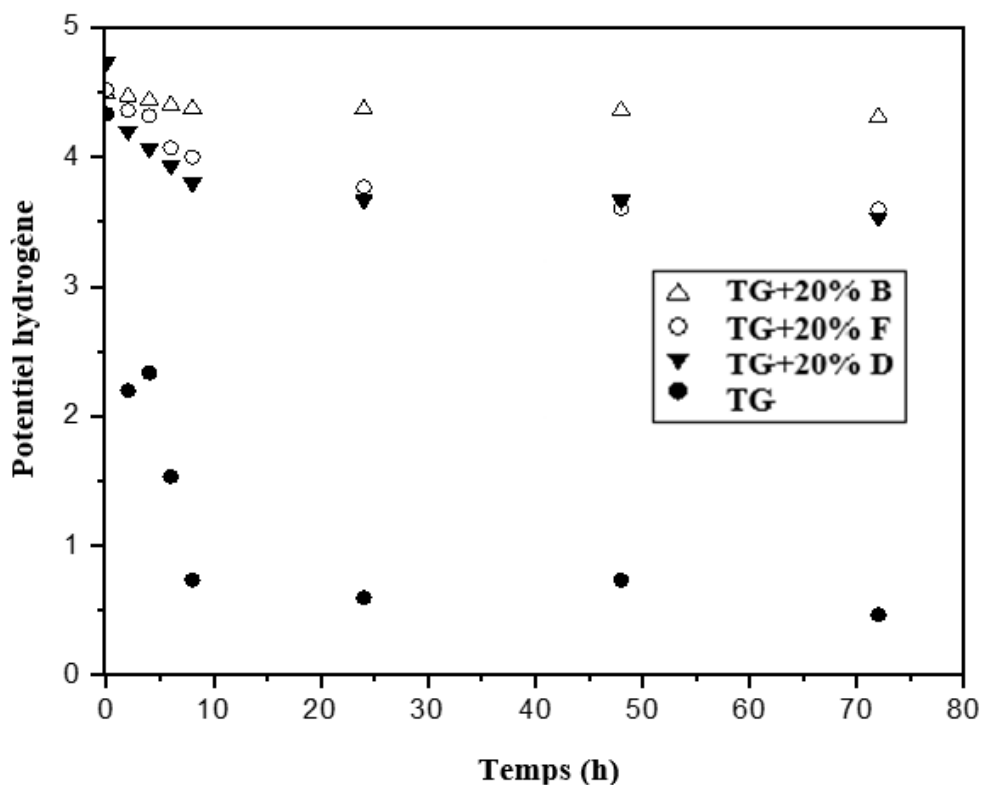
### **III.2.3. Fermentation éthanolique des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles**

L'opération d'hydrolyse permet de libérer des sucres simples qui peuvent être facilement convertis en bioéthanol grâce aux mécanismes d'interaction entre les microorganismes et les matières premières. La levure *Saccharomyces cerevisiae* est l'espèce la plus couramment utilisée, tant à l'échelle laboratoire qu'à l'échelle industrielle, en raison de sa disponibilité, sa sélectivité et sa faible accumulation en acides organiques.

Afin d'optimiser la production d'éthanol ainsi que la capacité thermotolérante de *Saccharomyces cerevisiae* à se développer dans le fermenteur et à convertir le glucose en éthanol, les paramètres ayant une influence sur le procédé de fermentation éthanolique des différents mélanges de biomasses ont été suivis, à savoir : le pH, la conductivité, les sucres totaux, la concentration en éthanol, la concentration en glucose, saccharose, fructose et xylose, etc.

### III.2.3.1. Effet des sucres naturels sur l'évolution du potentiel hydrogène durant la fermentation

Le pH du milieu de fermentation a un impact significatif sur de nombreuses réactions biologiques de la levure, telles que, les cinétiques de croissance et les réactions métaboliques. La figure III.1 illustre l'évolution temporelle du pH pour différents mélanges de biomasses pendant 72 heures de fermentation.



**Figure III.1.** Evolution temporelle du pH au cours de la fermentation éthanolique pour différents mélanges de biomasses.

Nous remarquons une légère diminution du pH durant les premières heures de fermentation éthanolique pour les différents mélanges de biomasses sélectionnées, excepté pour l'hydrolysat des tiges de dattes où une diminution prononcée du pH du milieu est constatée, il passe de 4,40 à 0,5.

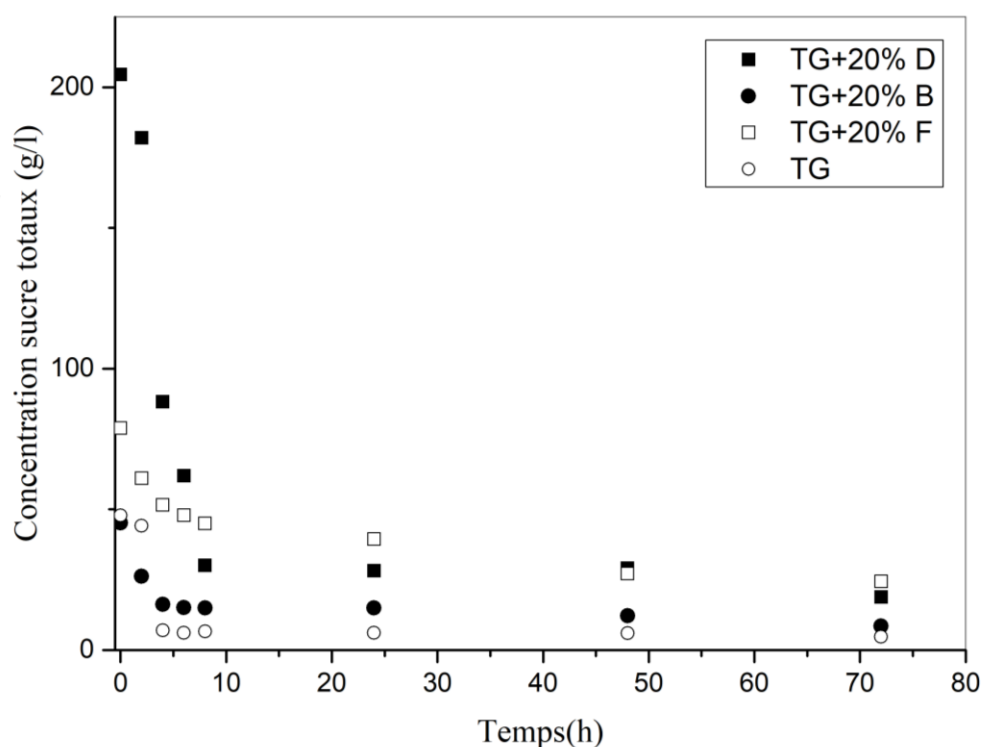
Dans ce cas, le milieu de fermentation est de plus en plus acide, en raison de l'activité métabolique développée par la levure *Saccharomyces cerevisiae* qui a entraîné la libération d'acides organiques provenant de l'assimilation des sucres, ce qui a conduit à la formation de dioxyde de carbone et à l'accumulation des acides, et par conséquent, l'acidification du milieu

de fermentation (Show *et al.*, 2015, Gänzle., 2021). Selon certains auteurs (Sabba *et al.*, 2018), la consommation des substrats carbonés et azotés est fréquemment associée à la synthèse de métabolites acides et d'éthanol. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par (Akin., 2008). De même, Louhichi *et al.* (2013) ont rapporté que la diminution du pH est due à la production des acides dans le milieu ce qui constitue un facteur clé dans la diminution du pH du milieu.

Ensuite, le pH fluctue entre 4,50 et 4,21 pour les différents mélanges de tiges de dattes additionnées de biomasses agricoles. Cette variation est normale et traduit l'évolution de la levure *Saccharomyces cerevisiae* dans le milieu. Ces valeurs sont acceptables car la plupart des souches de *Saccharomyces cerevisiae* sont capables de se développer dans une gamme de pH allant de 2,50 à 8,50, ce sont des organismes acidophiles qui se développent même dans un environnement acide (Carmelo *et al.*, 1996). Il existe une valeur optimale du pH pour la croissance de *Saccharomyces cerevisiae*, cet optimum varie entre 4,00 et 6,00, il reste spécifique à la levure cultivée (Narendranath *et Power.* 2005). En somme, l'amélioration du rendement de production de bioéthanol, nécessite le maintien des conditions stables durant la fermentation, c'est-à-dire la valeur du pH doit être comprise entre 4,50 et 6,50 (Dickinson *et Schweizer.*, 2004).

### **III.2.3.2. Évolution des sucres totaux durant la fermentation des différents mélanges de biomasses**

Les sucres constituent les principaux composés des moûts après l'eau. Ils influencent les propriétés physico-chimiques du milieu, telles que, la densité et la viscosité du milieu. L'effet de l'ajout de différentes biomasses agricoles à la biomasse lignocellulosique sur l'évolution des sucres totaux au cours du processus de fermentation est présentée sur la figure III.2.



**Figure III.2.** Effet de l'ajout de différentes biomasses agricoles à la biomasse lignocellulosique sur les l'évolution des sucres totaux.

Cette figure montre la cinétique d'assimilation des hydrates de carbone par la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Il ressort une diminution exponentielle de la concentration des sucres totaux durant les premières heures de la fermentation, et que cette diminution semble prononcée pour le mélange composé de tiges de dattes et 20% de dattes, elle est passée de 204,50 à 30,01 g/L après 8 h de fermentation. Ceci se traduit par la vitesse d'assimilation des sucres la plus élevée, elle est de  $2,70 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ , alors que pour les autres mélanges sélectionnés, elle est seulement de  $1,34 \cdot 10^{-1}$ ,  $1,79 \cdot 10^{-1}$  et  $2,34 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ , pour les tiges de dattes avec 20% de figes, les tiges de dattes avec 20% de betteraves et les tiges de dattes, respectivement. En outre, le ralentissement de l'assimilation des sucres totaux débute pratiquement à partir de 24 h et ce pour tous les mélanges sélectionnés. Ce ralentissement est dû, d'une part, à la réduction de la vitesse de croissance levuriennes et, d'autre part, à l'utilisation par la levure d'une partie des sucres libres pour la production d'éthanol. De plus, l'arrêt de la croissance de *Saccharomyces cerevisiae* peut être expliqué par l'accumulation des substances inhibitrices, comme l'éthanol dans le milieu qui devient inhibiteur lorsque sa concentration est supérieure à 12,5 % (v/v). Les valeurs de sucres totaux atteintes à la fin de la fermentation sont de 24,39, 18,76, 8,44 et 4,75 g/L, avec des rendements d'assimilation de 69, 90,83, 81,31 et 90,07%, respectivement, pour

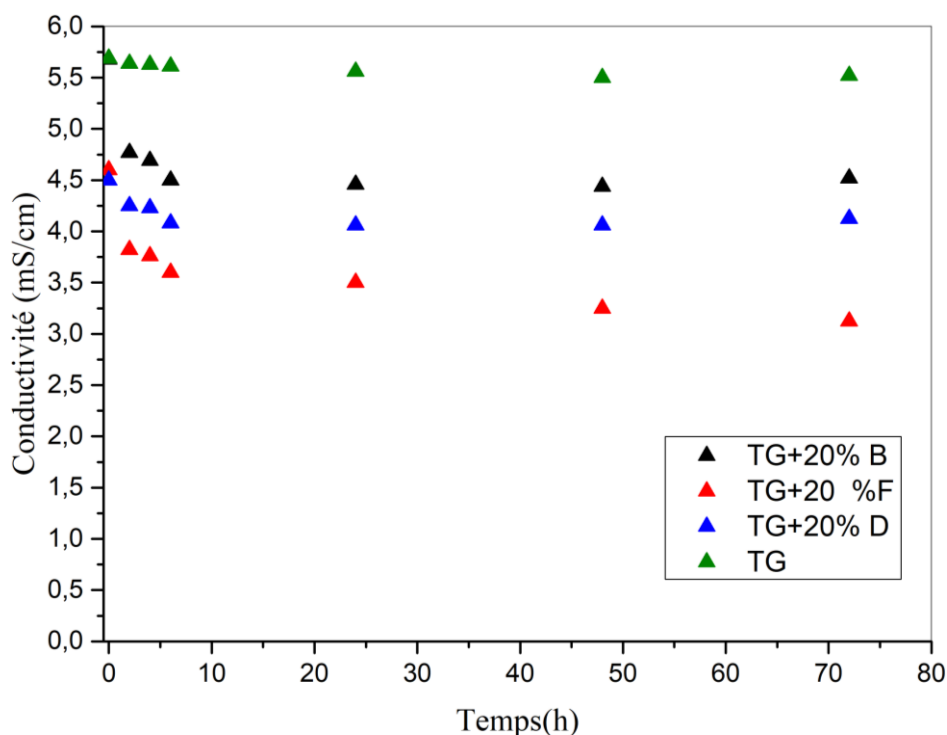
les tiges de dattes avec 20% de figues, les tiges de dattes avec 20% de dattes, les tiges de dattes avec 20% de betteraves et les tiges de dattes. Il semble que l'ajout de sucres naturels, notamment, les dattes qui renferment le glucose et le xylose fermentescibles a favorisé l'activité métabolique de la levure, et par conséquent, la production du CO<sub>2</sub>, de l'éthanol et des molécules aromatiques. En somme, l'utilisation de différents hydrolysats contenant des sucres naturels et des nutriments offre des conditions favorables à l'activité métabolique de la levure, à sa maintenance et son renouvellement (Chaira *et al.* 2009), et par conséquent, améliore les rendements de conversion des sucres fermentescibles en éthanol. Les mélanges de biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles constituent des sources d'énergie efficaces et peuvent servir comme matières premières pour la production de l'éthanol-biocarburant.

### III.2.3.3. Évolution de la conductivité durant la fermentation des différents mélanges de biomasses

La conductivité électrique du milieu peut fournir des informations précieuses sur le milieu réactionnel. En effet, une diminution de la conductivité du milieu peut signifier une diminution de la concentration des solutés présents dans le milieu. Aussi, elle peut être influencée par la concentration de substances dissoutes dans le milieu.

La figure III.3 illustre l'évolution de la conductivité des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles en fonction du temps durant la fermentation éthanolique. Nous remarquons que la conductivité du milieu de fermentation est quasiment constante pour les mélanges de biomasses sélectionnées et varie entre 3,13 à 5,52 mS/cm. Seulement la conductivité du mélange composé de tiges de dattes avec 20% de figues est inférieure à la conductivité moyenne des autres milieux ce qui signifie que ce milieu est moins conducteur que les autres milieux sélectionnés.

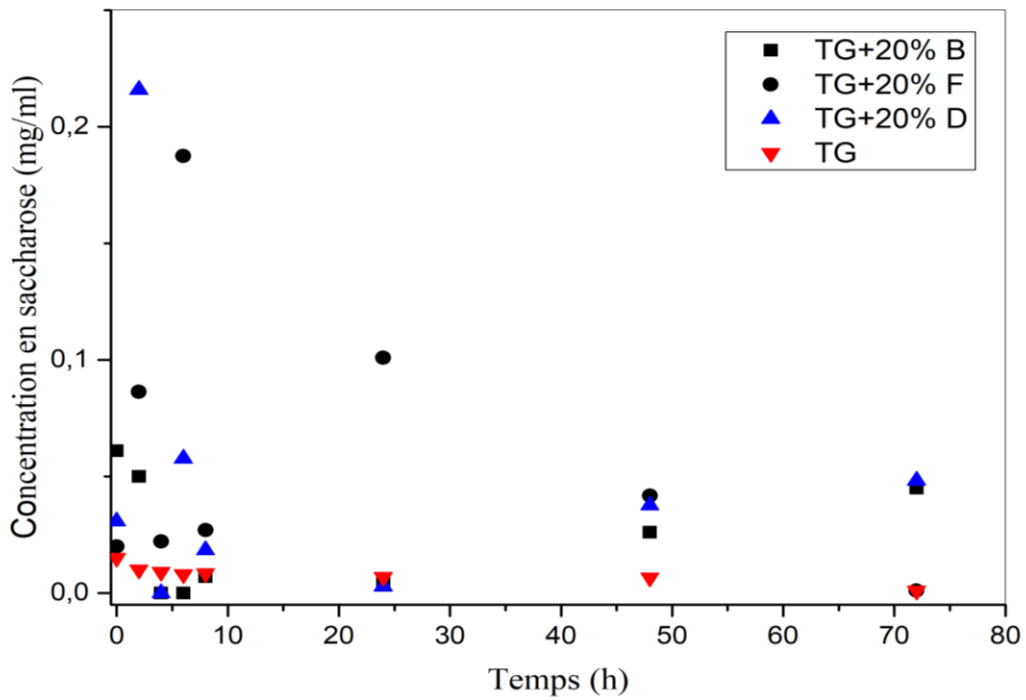
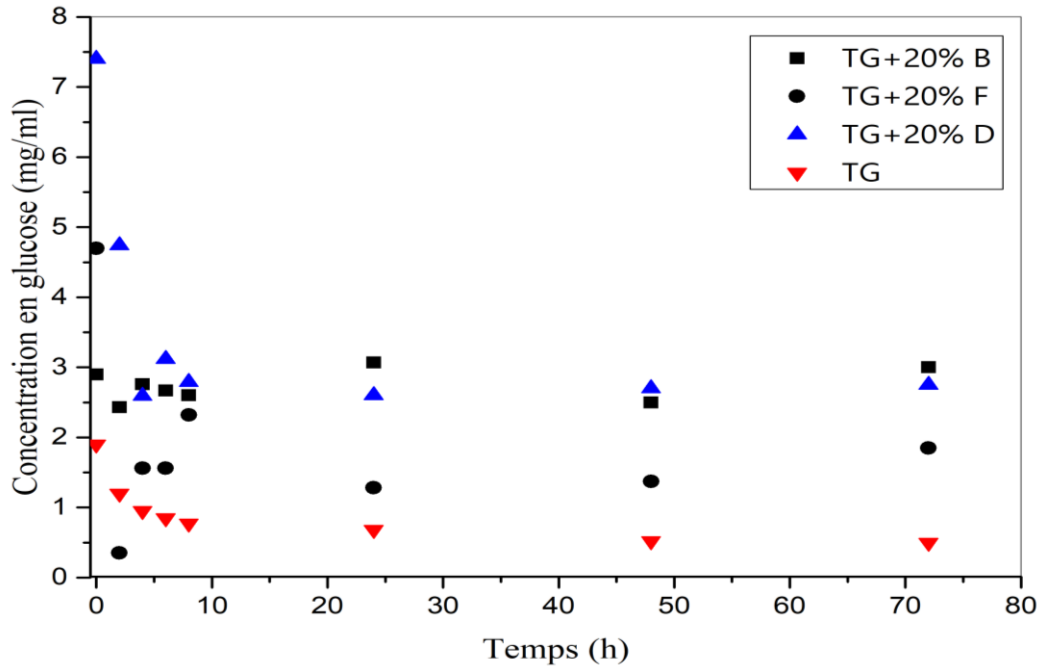
Les valeurs obtenues après 72 de fermentation sont de 3,13, 4,13, 4,52 et 5,52 mS/cm pour les mélanges : tiges de dattes+ 20 % de figues, tiges de dattes + 20 % de dattes, tiges de dattes + 20 % de betteraves sucrières et tiges de dattes. Il est à noter que l'accumulation d'intermédiaires comme le dioxyde de carbone et les acides dans le milieu a conduit à un milieu de fermentation de plus en plus conducteur, ce qui favorise les réactions biologiques, et par conséquent, l'orientation du flux métabolique vers la synthèse de l'éthanol. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par certains chercheurs (Li *et al.*, 2019), qui ont constaté une diminution de la conductivité du milieu qui est passée de 6 à 3mS/cm et ce après 48 heures de fermentation du jus de raisin. De manière similaire, Dequin *et al.*, (2003) ont atteint une conductivité de 2,80 mS/cm et ce après 72h de fermentation éthanolique.

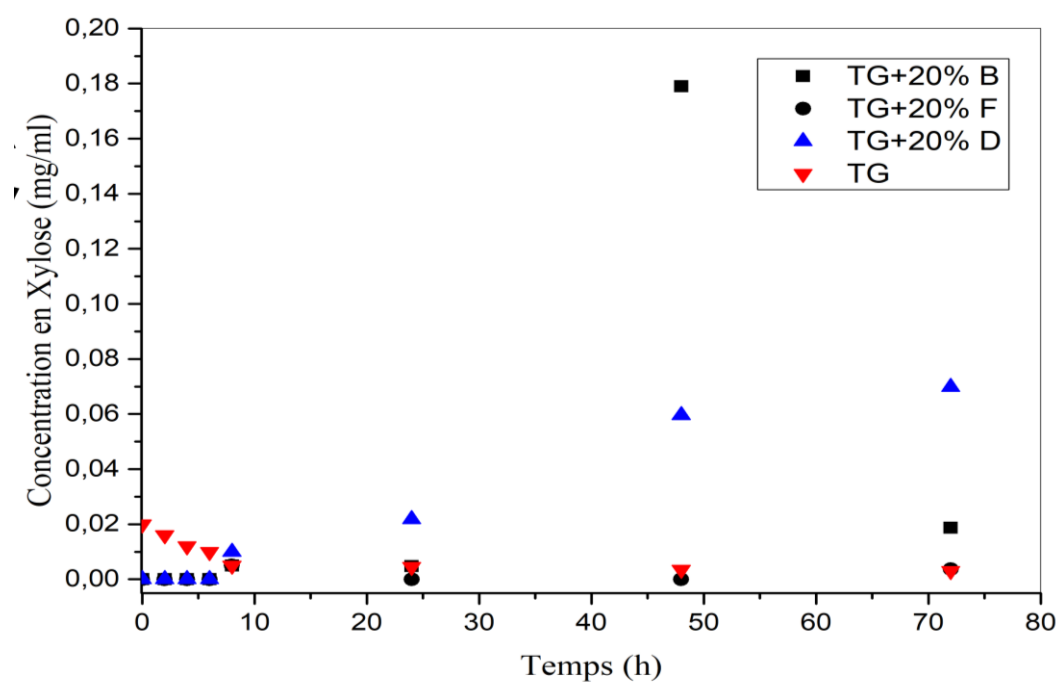
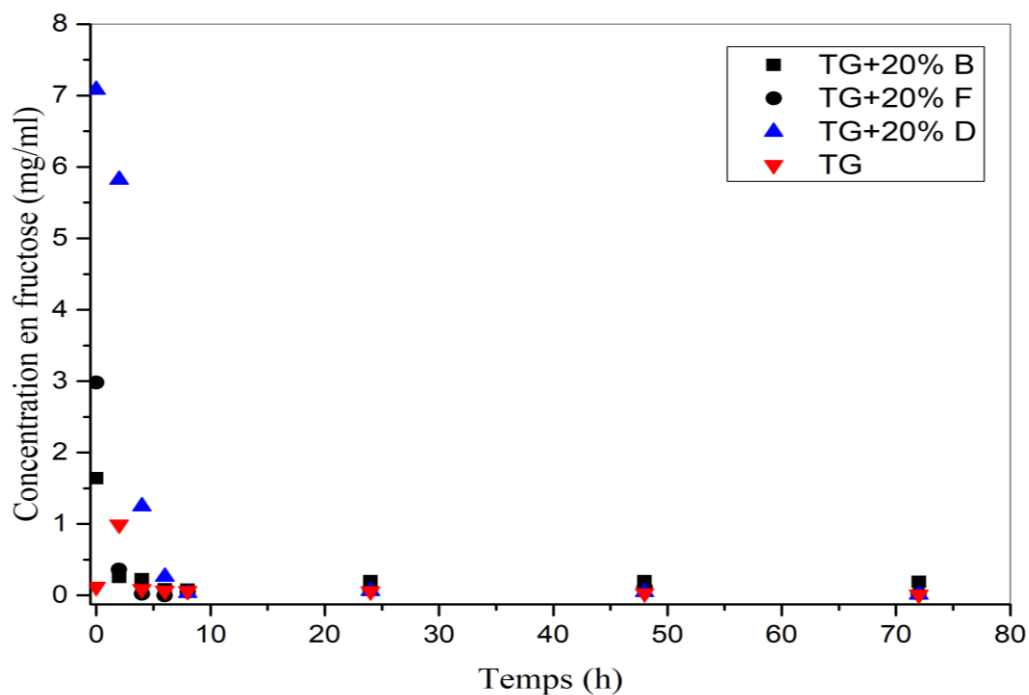


**Figure III.3.** Evolution temporelle de la conductivité du milieu durant la fermentation des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.

#### III.2.3.4. Évolution des sucres simples (glucose, saccharose, fructose, xylose)

Les tiges de dattes sont parmi les biomasses lignocellulosiques limitées en sucres, l'amélioration de leur teneur en sucres à différents niveaux peut être réalisée par ajout de différentes biomasses agricoles dont la teneur en sucres est variable, à savoir : les dattes, la betterave sucrière, la figue. Afin d'accéder aux chaînes polymériques de la cellulose et d'hémicelluloses, les biomasses subissent des opérations de prétraitements chimiques ou enzymatiques qui facilitent leur fractionnement en sucres simples. Ce paramètre est pertinent, notamment, dans le processus de production de l'éthanol, car il influence le degré de traitement de la biomasse lignocellulosique et surtout le taux d'extraction des sucres simples de la cellulose et d'hémicelluloses et leur conversion ultérieure en éthanol.





**Figure III.4.** Cinétique des sucres simples des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.

La figure III.4 illustre les variations des sucres simples (glucose, saccharose, fructose, xylose) au cours de la fermentation des mélanges composés de tiges de dattes, des tiges de dattes avec 20% de figues, des tiges de dattes avec 20% de betteraves et des tiges de dattes avec 20% de dattes. Nous remarquons que la concentration en sucres simples est maximale durant

les premières heures de l'opération d'extraction, excepté pour le xylose. Il ressort que le mélange composé de tiges de dattes avec 20% de dattes renferme initialement plus de glucose par comparaison aux autres mélanges sélectionnés, elle est de 7,40 mg/mL, alors que pour les tiges de dattes avec 20% de figues, les tiges de dattes avec 20% de betteraves et les tiges de dattes, les concentrations en glucose sont de 4,70, 2,90 et 1,90 mg/L, respectivement. Dans ce cas, la vitesse d'hydrolyse est rapide. Ensuite, la concentration en glucose diminue pour atteindre les valeurs de 2,60, 1,28 et 3,07 et 0,68 mg/mL pour les mélanges additionnés de dattes, de figues et de betteraves, respectivement et ce après 24h de fermentation. Cette diminution peut être attribuée à la diminution de la teneur en cellulose des biomasses traitées (Karagöz *et al.*, 2012). Au-delà de 24 heures de fermentation, la conversion du glucose est ralentie pour se stabiliser autour de la moyenne qui est de 2,70, 1,37 et 2,50 et 0,52 mg/L pour les mélanges additionnés de dattes, de figues, de betteraves et de tiges de dattes, respectivement.

Il est à souligner que la consommation des sucres simples est un indicateur important de l'efficacité de la conversion des sucres en éthanol, car elle détermine dans quelle mesure *Saccharomyces cerevisiae* est capable de se développer dans les différents milieux de fermentation en assimilant certains sucres simples fermentescibles, notamment, le glucose. La concentration optimale d'éthanol atteinte après 72 heures de fermentation est de 1,85 mg/mL pour le mélange additionné de figues, 2,75 mg/mL pour le mélange additionné de dattes et 2,70 mg/mL pour le mélange additionné de 20% de betteraves et 0,50 mg/mL pour les tiges de dattes.

En outre, le mécanisme de transport des sucres dans les levures a été caractérisé par la présence de plusieurs transporteurs ayant une affinité spécifique pour le glucose. Cependant, la présence des acides dans le milieu de fermentation, notamment, l'acide acétique influe forcément sur l'activité métabolique de la levure et le risque de rendre le milieu inhibiteur (Zautsen *et al.*, 2009 ; Sasson., 1986). De même, la solubilisation des polysaccharides pariétaux des différentes biomasses a été favorisée, d'autres monomères de sucres ont été identifiés dans les mélanges sélectionnés, nous citons les plus importants, le fructose, le saccharose et le xylose. Les concentrations initiales de fructose, et de saccharose sont de 7,08 mg/mL, et 2,98mg/mL, 1,64 mg/L et 0,12 mg/L, 0,03 mg/mL et 0,02 mg/L, 0,06 mg/L et 0,02 mg/L pour les mélanges de tiges de dattes avec 20% de dattes, les tiges de dattes avec 20% de figues, les tiges de dattes avec 20% betteraves et les tiges de dattes, respectivement, qui restent inférieures à celle du glucose. Le glucose, issu de la cellulose, est le principal sucre utilisé en fermentation

pour produire l'éthanol. Le saccharose, hydrolysé en glucose et en fructose, est également efficace dans le procédé de fermentation éthanolique. Le fructose est souvent fermenté de manière similaire au glucose. Le xylose, dérivé de l'hémicellulose, est plus difficile à fermenter, ce qui nécessite des micro-organismes spécifiques pour convertir le pentose en éthanol. La cellulose se décompose en glucose, tandis que, l'hémicellulose libère du xylose, chaque monomère joue un rôle crucial dans la production d'éthanol selon la disponibilité des micro-organismes adaptés. Après 24h de fermentation, nous constatons une chute rapide de la concentration du fructose, du saccharose dans les mélanges sélectionnés. Cette diminution dépend fortement de la production de l'éthanol qui ne cesse d'augmenter. La concentration en xylose reste la plus faible durant l'opération de fermentation pour les mélanges sélectionnés, la valeur maximale est inférieure à 0,07 mg/mL. Ces résultats montrent clairement que les quatre biomasses se caractérisent par de faibles concentrations en xylose, ceci est peut-être dû aux conditions d'hydrolyses des hémicelluloses des mélanges.

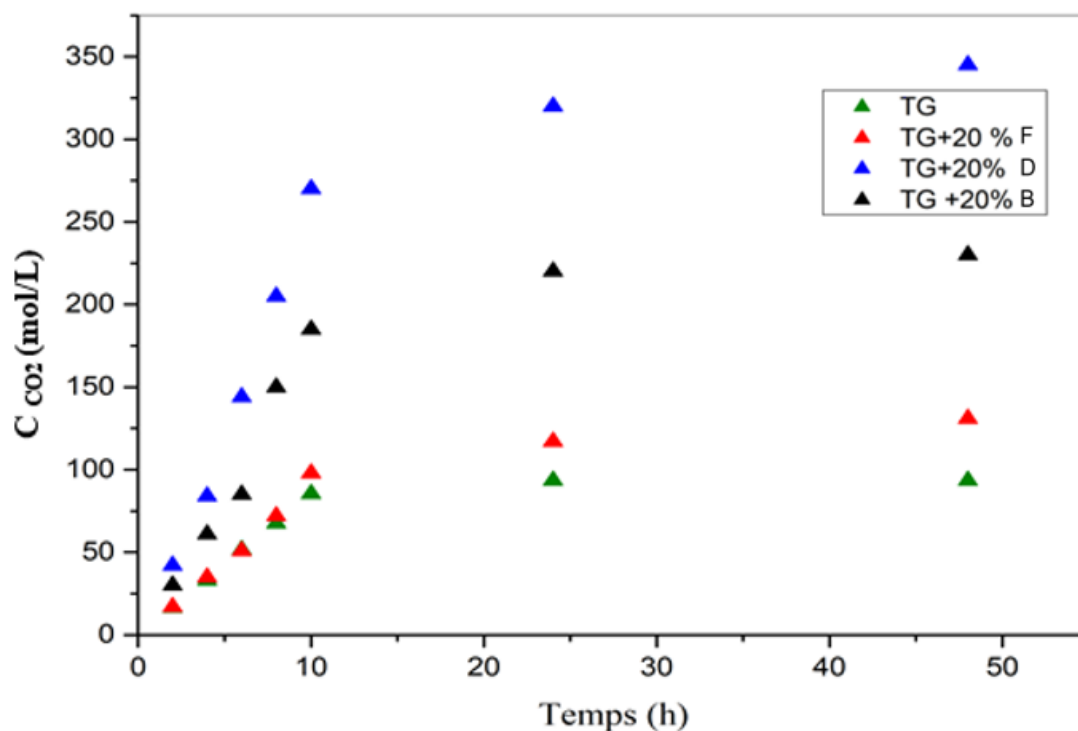
Globalement, les mélanges de résidus agricoles riches en sucres peuvent être utilisés comme matières premières dans le processus de production d'éthanol (Janani *et al.*, 2013).

### III.2.3.5. Evolution du dioxyde de carbone durant la fermentation éthanolique

La Figure IV.5 illustre l'accumulation du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> durant la fermentation éthanolique des mélanges de tiges de dattes avec des biomasses agricoles. Nous remarquons que la concentration en dioxyde de carbone augmente durant la fermentation éthanolique et ce pour les différents mélanges testés, elle est similaire au profil de croissance des microorganismes, c'est-à-dire, elle comprend les phases classiques : la phase de latence, la phase d'accélération, la phase exponentielle, la phase de ralentissement et la phase stationnaire. Nous remarquons aussi que la courbe d'accumulation du CO<sub>2</sub> du mélange composé des tiges de dattes avec 20% de datte est au-dessus des autres courbes ce qui est en accord avec les faibles teneurs en certains monomères de sucres. Il se peut aussi que la source de carbone constitue un facteur limitant la vitesse d'assimilation des sucres par la levure, ce qui expliquerait la diminution de la production de l'éthanol.

Par ailleurs, l'accumulation en CO<sub>2</sub> est bon indicateur de l'activité levurienne, nous remarquons dès les premières heures de fermentation, une activité levurienne croissante. Au-delà de 24h, la concentration en CO<sub>2</sub> se stabilise à des niveaux différents et ce pour tous les mélanges sélectionnés. La concentration cumulée atteinte est de 345 mol/L, elle est supérieure à celle obtenue pour les autres mélanges qui est seulement de 131, 230 et 93,50 mol/L pour les

tiges dattes avec 20% de figes, les tiges de dattes avec 20% de bettraves et les tiges, respectivement. Ces résultats sont en accord à ceux de la littérature, en particulier, à ceux obtenus par (Boukhiar., 2009). La quantité de CO<sub>2</sub> générée augmente proportionnellement à l'assimilation des sucres présents dans les moûts. Plus les sucres sont assimilés par les levures, plus le CO<sub>2</sub> est généré. Chaque molécule de sucre convertie en éthanol libère du dioxyde de carbone, donc à mesure que la fermentation progresse et que les sucres sont consommés, la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée augmente jusqu'à ce que la majeure partie des sucres soient épuisés.



**Figure III.5.** Accumulation de CO<sub>2</sub> généré durant la fermentation de différents mélanges de biomasses.

### III.3. Modélisation de la production de bioéthanol durant le procédé de fermentation

L'effet des mélanges de biomasse lignocellulosique/biomasses agricole sur la production de bioéthanol à partir des tiges de dattes est représenté sur la figure III.6. Les profils expérimentaux et modélisés sont donnés sur la même figure. Nous remarquons que la concentration en éthanol augmente au cours du temps et ce pour les mélanges sélectionnés, ces derniers présentent des profils similaires. Nous remarquons aussi que pour tous les mélanges sélectionnés la synthèse de bioéthanol est déclenchée au cours des premières heures du processus de fermentation. Ceci peut être expliqué par une assimilation rapide des sucres par *Saccharomyces cerevisiae* durant les premières heures de fermentation, et par conséquent, leur conversion en éthanol (Karagöz *et al.*, 2012). De surcroît, l'augmentation de la concentration

en éthanol se poursuit jusqu'à atteindre un plateau à partir de 24h de fermentation éthanolique. Ceci est dû au ralentissement de l'assimilation des sucres par la levure et au fait que le milieu est acide, ce qui favorise la libération de l'éthanol et du dioxyde de carbone dans le milieu de fermentation (Louhichi *et al.*, 2013). La concentration d'éthanol la plus élevée est atteinte lors de l'utilisation du mélange composé de tiges de dattes et 20% de dattes, elle est de 19,38 g/L et ce après 72h de fermentation, alors qu'elle est seulement d'environ 18,48, 13,08 et 4,72 g/L pour les tiges de dattes avec 20% de betteraves sucrières, les tiges de dattes avec 20% de figues et les tiges de dattes, respectivement. Dans ce cas, l'ajout de différentes biomasses agricoles à différents niveaux de sucres sont assimilés de façon préférentielle par *Saccharomyces cerevisiae* (Zoubiri *et al.*, 2020). Ces résultats restent supérieurs à ceux obtenus par certains chercheurs (Karagöz *et al.*, 2012), qui ont atteint une concentration en éthanol de 5,73 g/L à partir de la paille de colza prétraitée au peroxyde d'hydrogène. En revanche, ils sont inférieurs à ceux rapportés par Mansouri *et al.*, (2016), qui ont obtenu une concentration en éthanol de 160 g/L pour un débit d'aération de 50 mL/min, et de 38 g/L et 112 g/L pour un débit d'aération de 100 mL/min, à partir des sous-produits de dattes et de raisins, respectivement.

Globalement, l'ajout de différentes biomasses agricoles à différents niveaux de sucres à une biomasse lignocellulosique influe de façon significative sur la teneur en éthanol. En somme, les tiges de dattes avec 20% de dattes est l'hydrolysats le plus riche en sucres par comparaison aux hydrolysats sélectionnés ce qui le rend prometteur pour la synthèse de l'éthanol. Le tableau III.5 résume les paramètres cinétiques du modèle de Gompertz modifié. Il ressort de ce tableau que le taux maximum de production de bioéthanol ( $R_m$ ) est obtenu pour le mélange composé de tiges de dattes avec 20% de dattes, il est d'environ 2,633 (g/L/h), alors qu'il n'est que d'environ 0,503, 0,155 et 0,132 (g/L/h) pour les tiges de dattes avec 20% de betteraves, les tiges de dattes avec 20% de figues et les tiges de dattes. Quant à la durée de la phase de latence modélisée, elle est courte pour tous les mélanges sélectionnés, les valeurs prédites varient de 0,1 à 0,2 h, ce qui indique que la production de bioéthanol est déclenchée dès la première heure du lancement du processus de fermentation éthanolique. Ceci suggère que 0,2h était nécessaire pour que la levure *Saccharomyces cerevisiae* s'adapte au milieu et déclenche la transformation des sucres en éthanol. Une bonne concordance est observée entre le modèle de Gompertz modifié et les données expérimentales, donnant un bon ajustement avec  $R^2 > 0,94$ , et la valeur RMSE se situe dans la plage allant de 0,081-0,097 et ce pour les mélanges sélectionnés.

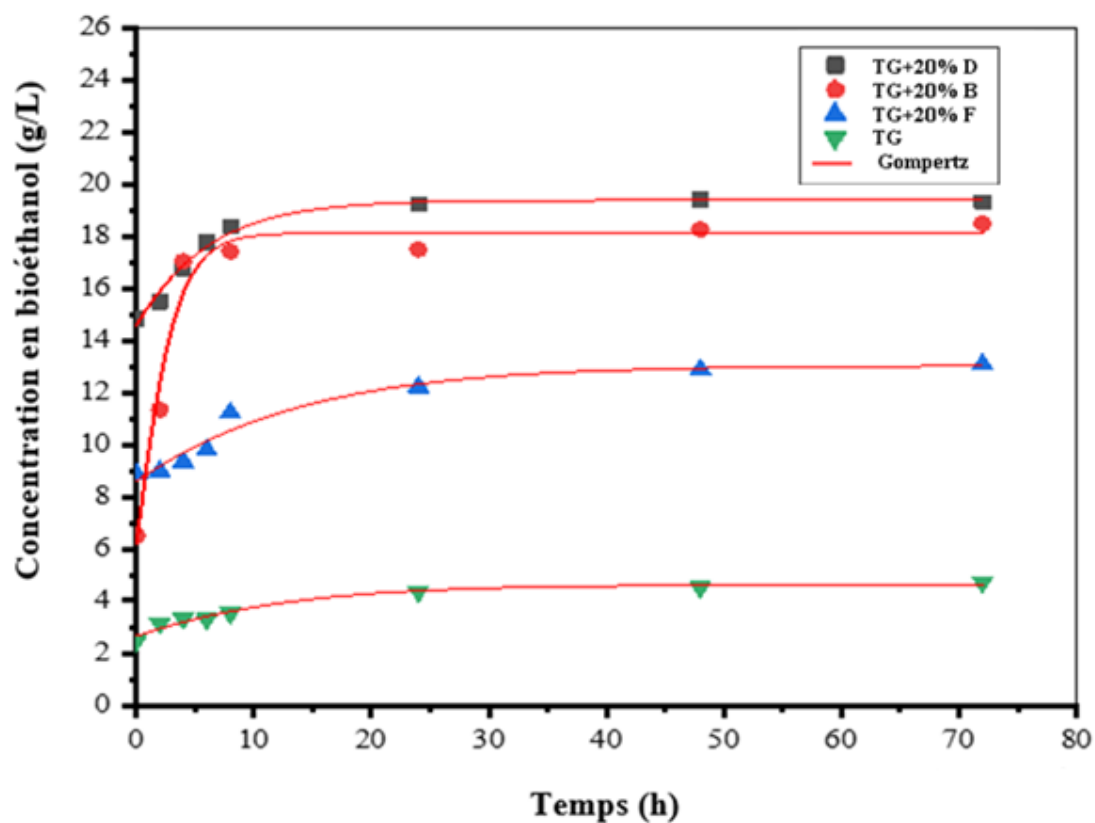


Figure III.6. Effet des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles sur la production de bioéthanol.

Tableau III.5. Paramètres des constantes cinétiques du modèle de Gompertz modifié.

	$B (t)$ (g/L)	$P(g/L)$	$R_m$ (g/L/h)	$\lambda (h)$	$R^2$	RMSE
Tiges de dattes +20% Betteraves sucrières	19,31	19,312	0,503	0,20	0,985	0,081
Tiges de dattes +20% dattes	19,38	19,438	2,633	0,10	0,965	0,084
Tiges de dattes +20% figues	13,08	12,722	0,155	0,20	0,946	0,097
Tiges de dattes	4,72	4,526	0,132	0,12	0,956	0,099

Avec :

La signification de ces paramètres du modèle de Gompertz est expliquée dans la théorie.

#### **III.4. Prétraitements des tiges de dattes (hydrolyse enzymatique des tiges de dattes)**

L'hydrolyse enzymatique de la biomasse lignocellulosique est un processus crucial dans les procédés de production de biocarburants et certains produits durables. Cette technique repose sur la décomposition contrôlée de matériaux riches en cellulose, hémicelluloses et lignines via des enzymes spécifiques. Ces enzymes agissent comme des "ciseaux moléculaires", décomposant les polymères complexes de la biomasse en monomères de sucres simples, qui peuvent ensuite être fermentés pour produire du bioéthanol ou utilisés comme matières premières dans diverses industries, parmi lesquelles, nous citons, l'usine Brésilienne de bioétechnologie dédiée à la production de l'éthanol de deuxième génération, elle est connue sous le nom GranBio.

Des opérations de prétraitements enzymatiques des tiges de dattes ont été effectuées afin d'optimiser la quantité des tiges de dattes ainsi que la température optimale permettant l'extraction maximale des sucres, notamment, le glucose. Différentes températures ont été testées, à savoir : 50, 75, 100, 130 et 170°C.

##### **III.4.1. Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose**

L'efficacité des prétraitements qui visent à modifier la structure de la cellulose, de réduire la teneur en hémicelluloses et en lignines dans la biomasse en vue d'une utilisation ultérieure comme substrat durant la saccharification enzymatique a été étudiée. Pour cela, nous avons déterminé la composition des tiges de dattes avant et après l'opération de prétraitement. La biomasse non prétraitée contenait environ 29,61 % de cellulose et 15,69 % d'hémicelluloses. En ce qui concerne les glucides structurels, leur composition a été analysée selon le protocole NREL (Sluiter *et al.*, 2005 ; Sluiter *et al.*, 2008). L'extraction des glucides a été réalisée en utilisant deux solutions à savoir : l'acide sulfurique à 72 % (v/v) et le peroxyde d'hydrogène à 75 % (v/v).

Le tableau III.6 récapitule la composition chimique des tiges de dattes avant et après prétraitements à l'acide et au peroxyde d'hydrogène.

**Tableau III.6.** Composition chimique des tiges de dattes avant et après prétraitements.

Prétraitement au peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							
	Biomasse	T=50°C à 1h	T=75°C à 1h	T=100°C à 1h	T=50°C à 4h	T=75°C à 4h	T=100°C à 4h
Cellulose (%)	29,61	32,31	36,42	28,64	25,63	36,44	34,84
Hemi celluloses (%)	15,69	19,09	18,41	15,70	10,67	18,87	14,31
Solide récupéré (%)	100	68,11	67,82	55,60	67,37	77,78	63,39
Rendement en glucose (%)	-	35,90	40,47	31,82	28,48	40,48	38,72
Prétraitement à l'acide							
	Biomasse	0,10 % acide à 170°C, 30min	0,50 % acide à 130°C, 60min	1% acide à 130°C, 60min	2% acide à 130°C, 60min		
Cellulose %	29,61	57,19	47,71	36,99	45,50		
Hemi celluloses %	15,69	9,44	0	0	0		
Solide récupéré %	100	42,40	32,50	30,75	28		
Rendement en glucose%	-	63,54	53,01	41,10	50,56		

La biomasse a été traitée en utilisant l'acide sulfurique à des températures élevées (130-170 °C) indispensables pour une solubilisation efficace de l'hémicellulose. Dans ces conditions opératoires, nous avons observé que le xylan était le seul glucide hémicellulosique présent dans

la biomasse prétraitée, tandis que, les parties galactane et arabinane de l'hémicellulose ont été solubilisées.

Le traitement via l'acide sulfurique s'est révélé efficace pour la solubilisation des glucides hémicellulosiques. La solubilisation de l'hémicellulose de la biomasse augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide jusqu'à 0,50 % ainsi que la durée du traitement ce qui est en accord avec les résultats obtenus par certains chercheurs (Girio et al., 2010 ; Loow *et al.*, 2016).

Nous remarquons aussi une solubilisation totale de l'hémicellulose dans le cas de la biomasse prétraitée à l'acide pour les différentes concentrations, 0,50, 1, 2%, et pour une durée d'incubation de 1 heure à T=130°C. Cette solubilisation complète correspond à l'augmentations de la fraction en cellulose à des fractions de 47,71, 36,99, 45,50 %, respectivement, avec un rendement en glucose de 53,01, 41,10, 50,56%, respectivement. Le traitement des tiges de dattes à l'acide à une concentration de 0,1% et à une température de 170 °C pour une durée de traitement de 30 min a permis d'augmenter la fraction en cellulose jusqu'à 57,19% avec une solubilisation efficace des hémicelluloses, elles restent 9,44% et un rendement maximal en glucose de 63,54 %.

Par ailleurs, le prétraitement de la biomasse en utilisant un oxydant, le peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 75% (w/w) à différentes températures (50, 75 et 100°C), a montré une augmentation du rendement de la cellulose du 32,31 à 36,42 % après 1h de prétraitement des tiges de dattes et de 25,63 à 36,44% après 4h de prétraitement des tiges de dattes, lorsque la température passe de 50 à 75°C. Dans ce cas, le rendement optimal d'extraction de cellulose est de 36,44% et ce après 4h de prétraitement des tiges de dattes à une température de 75°C, avec un rendement d'hémicellulose de 18,87%. Cette augmentation de la cellulose s'accompagne également d'une augmentation du glucose jusqu'à 40,48 %, ce qui peut être attribué à la solubilisation des lignines des tiges de dattes.

#### **III.4.2. Extraction des sucres des tiges de dattes insolubles dans l'eau**

Afin de synthétiser l'éthanol à partir de la matière lignocellulosique, la première étape de prétraitement consiste à fragmenter les faisceaux de cellulose pour accéder aux chaînes polymériques de la cellulose et d'hémicelluloses. Le procédé de prétraitement est le facteur le plus important dans le procédé de production de l'éthanol, car il influence la cinétique d'extraction des sucres, le taux de conversion de la cellulose et d'hydrolyse des sucres hémicellulosiques et leur fermentation ultérieure.

Dans cette étude, le potentiel des sucres extraits des tiges de dattes a été étudié en utilisant des prétraitements chimiques suivis d'une hydrolyse enzymatique via la *Cellulase*, ce qui permet d'optimiser les meilleurs rendements en termes de conversion et d'élimination des glucides hémicellulosiques et des lignines.

La biomasse a été traitée en utilisant deux solutions distinctes, l'acide très dilué (VDA) et le peroxyde d'hydrogène, dans diverses conditions. Ensuite, tous les échantillons traités ont été soumis à une hydrolyse enzymatique, et les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.7 et III.8.

#### **III.4.2.1. Hydrolyse des tiges de dattes par des agents chimiques**

Des prétraitements chimiques ont été réalisés afin de faciliter l'hydrolyse enzymatique des mélanges de biomasses sélectionnées. Les conditions des prétraitements ont été optimisées pour évaluer l'effet de la température et du temps d'incubation sur l'hydrolyse enzymatique ainsi que la quantité de glucose extraite de la fraction solide des tiges de dattes. (Karagöz *et al*, 2012 ; Ofori-Boateng *et al*, 2014).

La biomasse a été traitée à une concentration de 5 % (m/v) via le peroxyde d'hydrogène à 5 % (w/w) et à des températures de 50, 75 et 100 °C, avec des temps de prétraitements de 1 h et 4 h.

La deuxième phase de prétraitement consiste à utiliser 0,50 g de biomasse et à les placer dans des flacons contenant de l'eau déionisée à différentes concentrations d'acide sulfurique de pureté 98 % (w/w), soit 0,50, 1, 2 %, à une température de 130 °C pendant une durée de 60 minutes. Ensuite, les flacons ont été autoclavés.

La biomasse, d'un poids de 12,50 g a subi un traitement à l'acide sulfurique à 0,10 % à une température de 170 °C pendant une durée de 30 minutes.

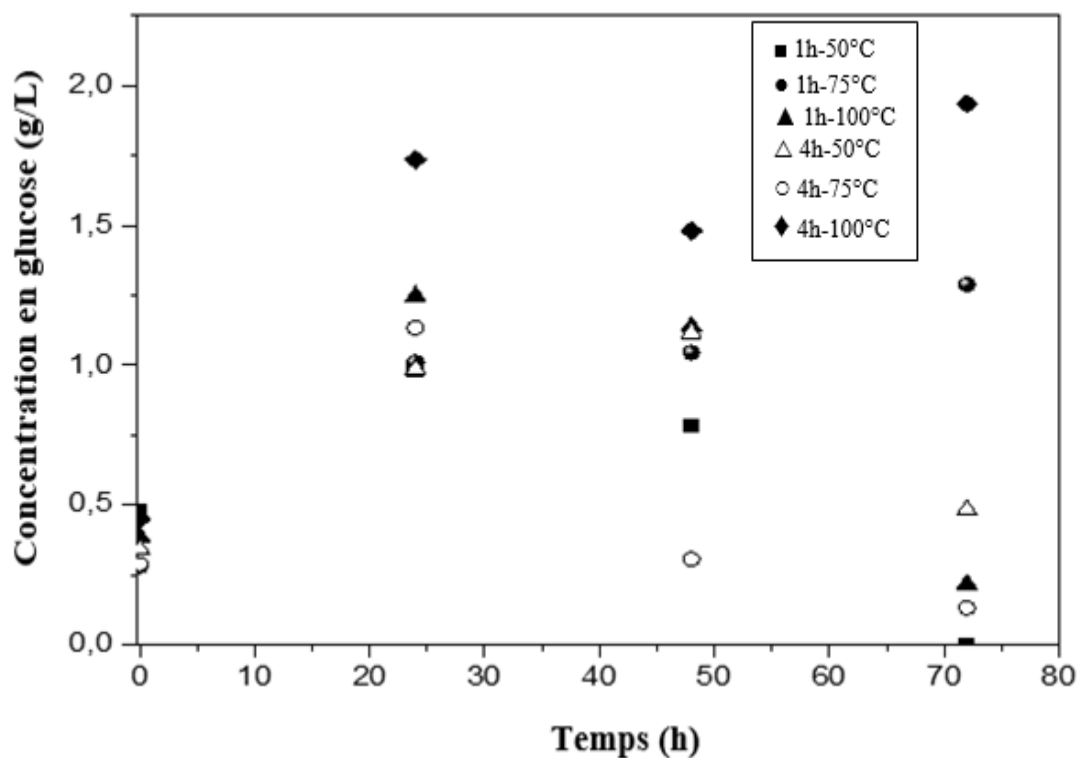
#### **III.4.2.2. Hydrolyse enzymatique des tiges de dattes**

Afin de réaliser une hydrolyse enzymatique efficace, il est important de bien sélectionner le prétraitement chimique par lequel il est indispensable de procéder. Ceci permet aux enzymes l'accès aux molécules complexes de sucres, de protéines, notamment, dans le réseau serré constituant la paroi cellulaire de la plante.

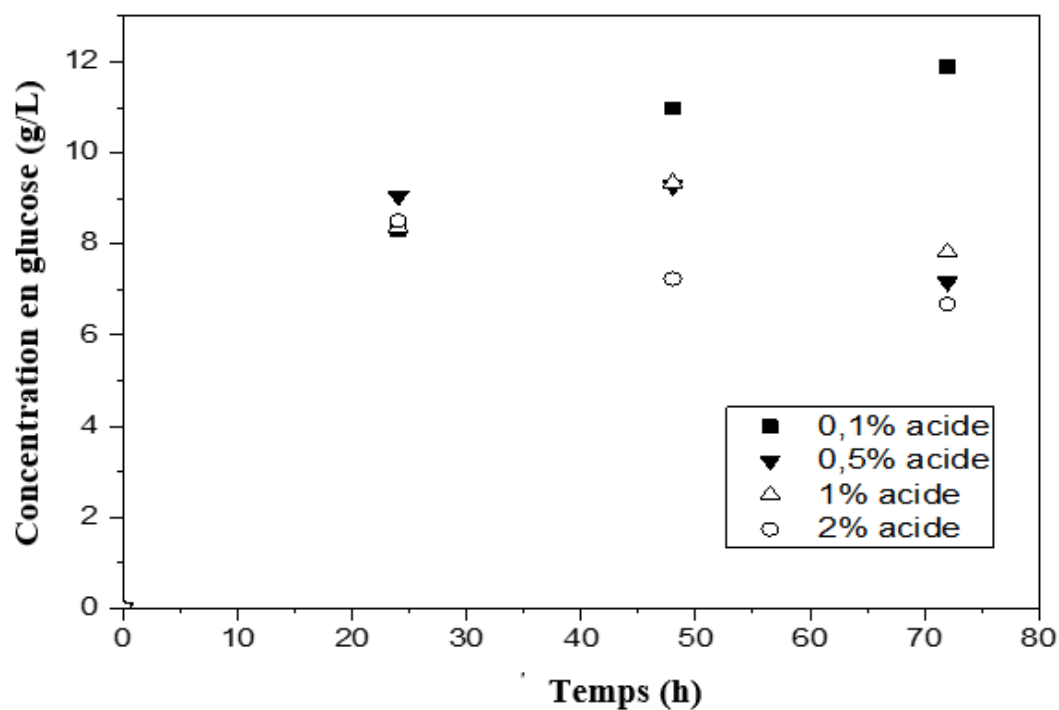
Après l'étape des prétraitements chimiques viennent les traitements enzymatiques qui ont été effectués via l'enzyme *Cellulase* 1500 à une température de 50 °C pendant une durée de

72 heures. Les concentrations en glucose extrait de la fraction solide des tiges de dattes prétraitées sont illustrées sur la figure III.7. Il ressort de cette figure que la concentration en glucose augmente avec l'augmentation du temps d'incubation des tiges de dattes prétraitées au peroxyde d'hydrogène à une température de 100°C pendant 4 heures, atteignant ainsi une concentration de 1,73 g/L et ce après 24h d'hydrolyse enzymatique. En revanche, la concentration de glucose atteinte pour les tiges de dattes prétraitées à une température de 100°C et un temps d'incubation de 1h, est de 1,24 g/L et ce après 24h d'hydrolyse, au-delà de 24h d'hydrolyse il apparaît une diminution de la concentration de glucose et ce pour les différents prétraitements réalisés.

Ce phénomène peut être attribué à la recristallisation de la cellulose induite par les conditions opératoires utilisées (pH, température), notamment, le temps d'hydrolyse de la biomasse, et aussi à l'attaque enzymatique sélective des régions amorphes de la cellulose. Il est à souligner que ces deux processus peuvent se produire simultanément au cours de l'hydrolyse enzymatique. Globalement, la teneur en monomères de sucres extraits dépendent de la composition de la biomasse, le type de prétraitement, de concentrations et de l'espèce d'enzyme utilisés, sans omettre sa tolérance aux sucres et aux produits intermédiaires qui font que le taux d'hydrolyse peut diminuer avec le temps d'incubation de la biomasse (Mahmud *et* Gomes., 2012).



**Figure III.7.** Evolution de la concentration de glucose en fonction du temps d'incubation et d'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes prétraitées au peroxyde d'hydrogène.



**Figure III.8.** Evolution de la concentration de glucose en fonction du temps d'incubation et d'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes prétraitées à l'acide.

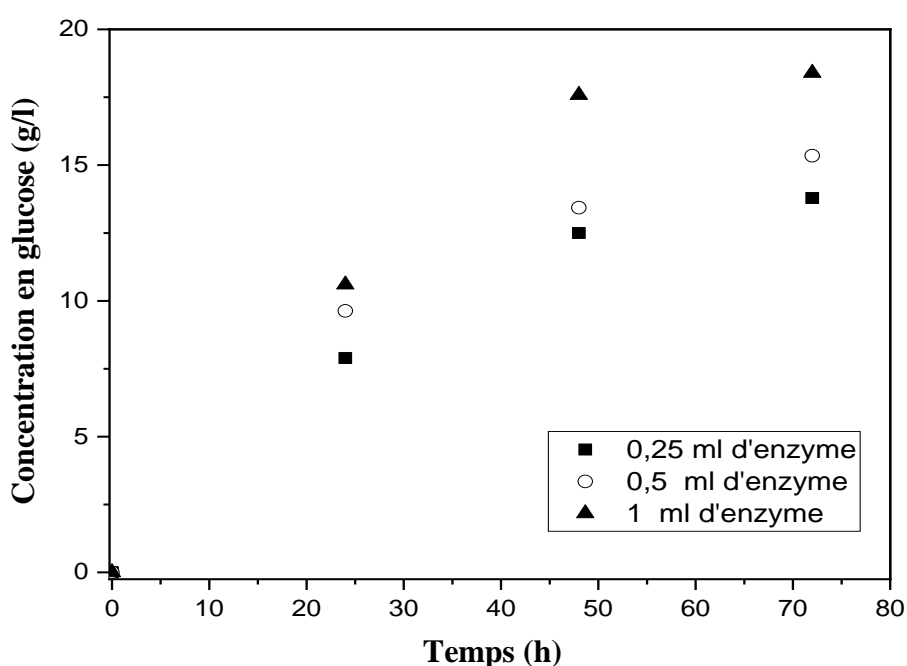
La figure III.8 donne l'évolution de la concentration de glucose en fonction du temps d'incubation et d'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes prétraitées à l'acide. D'après cette figure, nous remarquons que la concentration de l'acide n'a pas d'influence significative sur la cinétique d'hydrolyse des tiges de dattes, les concentrations en glucose obtenues sont de 8,3, 8,57, 8,53 et 9 g/L pour les concentrations de 0,10, 2, 1, et 0,50 % respectivement, et ce après 24 heures d'hydrolyse. Ce qui signifie que l'hydrolyse de l'hémicellulose et de la cellulose dépend de la technique de prétraitement utilisé. Cependant, la concentration de l'acide influe sur la concentration en glucose au-delà de 24h d'hydrolyse. En effet, il apparaît que la concentration de glucose augmente pour atteindre la valeur optimale de 11,90 g/L et ce après 72h d'hydrolyse à l'acide dilué (0,10 %) à une température de 170°C et un temps d'incubation de 30 min. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par (El-Zawawy *et al.*, 2011). L'utilisation d'acide dilué extrait plus de glucose car le transfert de matière est favorisé à des températures élevées (170°C). De plus, la rupture des liaisons intermoléculaires est facilitée à ces températures, et par conséquent, une meilleure extraction des sucres en milieu acide. Les faibles concentrations d'acide sont souvent moins inhibitrices pour les enzymes, et permettant une hydrolyse plus efficace des polysaccharides en glucose. De plus, ils sont moins susceptibles de modifier les propriétés chimiques et physiques du substrat, facilitant ainsi l'accès des enzymes aux liaisons à hydrolyser. Selon Hsu (1996), l'utilisation d'acides dilués est efficace pour maximiser l'extraction des sucres fermentescibles lors des procédés de prétraitements de la biomasse. Alors que les autres concentrations, elles ne favorisent pas l'extraction de glucose, les concentrations atteintes sont seulement de 7,17 ; 7,82 et 6,68 pour les concentrations en acide de 0,50, 1 et 2%, respectivement. Cette diminution peut être attribuée à la dégradation des sucres, et aussi à la formation de composés intermédiaires ainsi qu'aux conditions d'incubation (température et présence d'acides) qui peuvent modifier la structure de la biomasse, rendant les liaisons plus difficiles à hydrolyser.

#### **III.4.3. Saccharification enzymatique des tiges de dattes prétraité à l'acide**

Les procédés de prétraitements sont souvent utilisés afin de réduire la résistance de la biomasse lignocellulosique à la dégradation enzymatique. C'est pour cela, des prétraitements enzymatiques via l'utilisation d'enzymes cellulolytiques ont été appliqués sur les tiges de dattes.

Les résultats de l'extraction du glucose à différents niveaux de *Cellulase* sont illustrés sur la Figure III.9. Nous remarquons que la concentration en glucose augmente en fonction du

temps d'hydrolyse enzymatique et de la quantité de *Cellulase* utilisée. La valeur optimale obtenue dans l'hydrolysats est de 18 mg/mL et ce après 72h d'hydrolyse, cette valeur a été obtenue après l'étape de prétraitement chimique à l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,10 %) des tiges de dattes dans un bioréacteur fonctionnant à une température de 170°C et 30 min d'incubation. Dans ces conditions, l'extraction de glucose est favorisée grâce à l'augmentation de la température, la durée de prétraitement de la biomasse et de la quantité d'enzyme utilisée. En outre, le prétraitement enzymatique a également un effet positif sur la libération du glucose ainsi que la conversion de la cellulose. En effet, il permet attaquer les liaisons glycosidiques dans la cellulose, accélérant ainsi le processus de conversion.



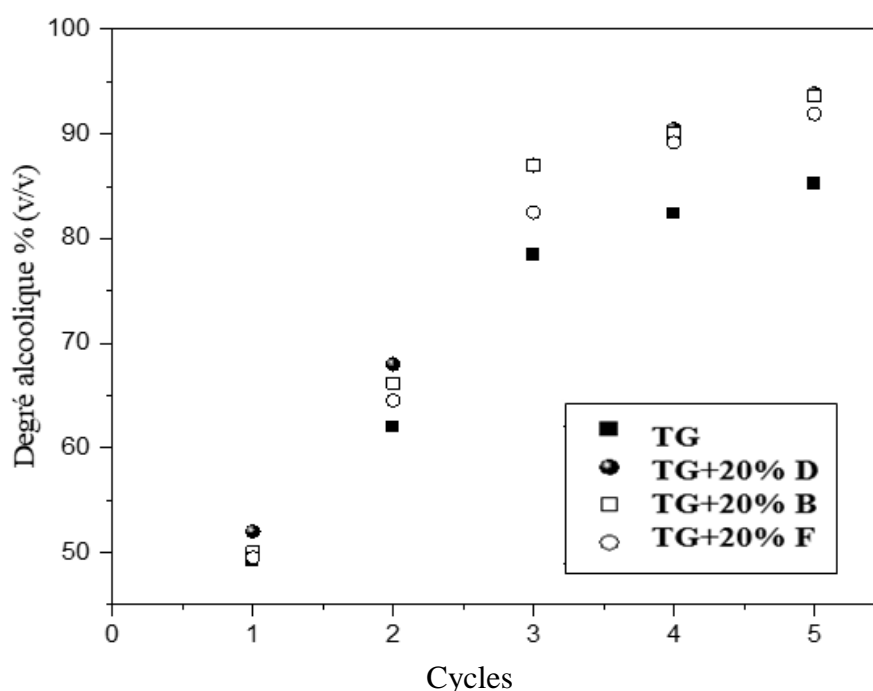
**Figure III.9.** Évolution temporelle de l'extraction du glucose à différents niveaux de *Cellulase*.

### III.5. Caractérisation de l'éthanol biocarburant

#### III.5.1. Distillation fractionnée

Afin d'augmenter le degré alcoolique du moût issu de la fermentation des tiges de dattes, une distillation fractionnée à plusieurs cycles a été réalisée. La figure III.10 illustre l'évolution du degré alcoolique en fonction du nombre de cycles pour le moût composé de tiges de dattes, des tiges de dattes additionnées de 20% de dattes, de 20% de betterave sucrière et 20% de figues. Nous remarquons que le premier distillat présente un degré alcoolique assez faible, il est inférieur à 54 et ce pour les quatre mélanges testés. Ce qui correspond au contenu initial de l'éthanol dans le moût. Nous remarquons aussi que l'augmentation du nombre de

distillation conduit à l'augmentation du degré alcoolique qui passe de 49,20 à 85,20 (% v/v), 52 à 93,90 (% v/v), 50 à 93,70 (% v/v) et 49,50 à 91,90 (% v/v) pour les tiges de dattes, les tiges de dattes+20% de dattes, les tiges de dattes+20% de betterave sucrière, les tiges de dattes+20% de figues, respectivement et ce après 5 cycles. Outre, l'augmentation du degré alcoolique des mélanges, la masse volumique diminue. Il est à souligner, que la masse volumique de l'éthanol pur est égale à 0,789 g/cm<sup>3</sup>, tandis que, celle de l'eau est égale à 0,998g/cm<sup>3</sup> à température ambiante, plus le pourcentage en éthanol augmente, plus la densité du mélange tend vers celle de l'éthanol. Au-delà de 5 cycles, le degré alcoolique reste quasiment constant en raison de l'augmentation de la teneur en alcool et à l'effet azéotrope du mélange multi-composants. Selon certains auteurs (Augustynowicz *et al.*, 1979 ; Augustynowicz *et al.*, 1980) la présence d'alcools et d'acétate d'éthyle dans la solution joue un rôle positif dans la rectification du système éthanol-eau en formant des azéotropes positifs avec de nombreux autres composants dans la solution. Globalement, le nombre de cycle permet d'améliorer la séparation éthanol-eau du mélange multi-composants. La composition du moût influe de façon significative sur le degré alcoolique.



**Figure III.10.** Evolution du degré alcoolique en fonction du nombre de cycles.

### III.5.2. Déshydratation du bioéthanol via des solvants chimiques

La déshydratation du bioéthanol au moyen de solvant entraîneur a été effectuée en utilisant le cyclohexane comme solvant, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.7. Il ressort de ce tableau que l'utilisation du cyclohexane comme solvant entraîneur a permis briser l'azéotrope éthanol/eau en alcool pour atteindre la valeur de 93,80, 95,10, 94,90, 94 (% v/v) pour les tiges de dattes, les tiges de dattes +20% de dattes, les tiges de dattes +20% de betterave sucrière, les tiges de dattes +20% de figues, respectivement.

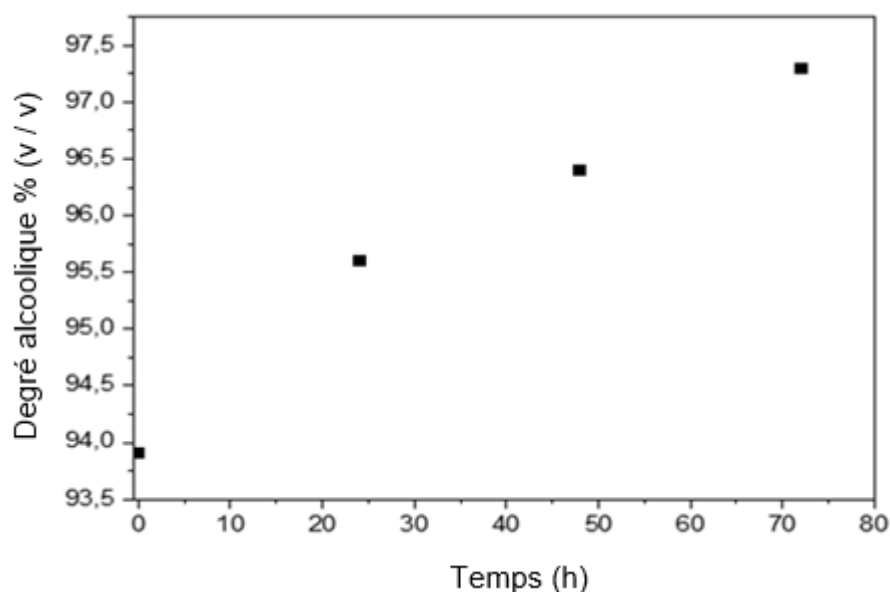
**Tableau III.7.** Degré alcoolique des tiges de dattes additionnées de différentes biomasses.

Echantillon	Degré alcoolique (% v/v)
Tiges de dattes	93,80
Tiges de dattes +20% de dattes	95,10
Tiges de dattes +20% de betterave	94,90
Tiges de dattes +20% de figue	94

### III.5.3. Purification par tamis moléculaire A4

#### III.5.3.1. En absence d'agitation

Les résultats de la déshydratation du mélange par tamis moléculaire (0,5 w/v) à une température de 30°C et sans agitation sont illustrés sur la figure III.11. Nous remarquons que le degré alcoolique augmente au cours du temps, il passe de 93,90 à 97,30 (% v/v) et ce après un temps de séjour de 72h (Elbey *et al.*, 2022). L'adsorption de l'eau par les zéolithes repose sur le phénomène de la physisorption. La principale force motrice du procédé d'adsorption est la surface hautement polaire des pores. Cette caractéristique singulière permet de distinguer les zéolithes par rapport aux autres adsorbants disponibles sur le marché, avec une capacité d'adsorption extrêmement élevée pour l'eau et les autres composés polaires, même à de très faibles concentrations. En outre, la taille des pores joue aussi un rôle important, dans notre cas, la taille des pores utilisée était suffisante pour adsorber la molécule d'eau (Lagorsse *et al.*, 2005). Les tamis moléculaires de type 4Å se révèle être un bon adsorbant pour les solvants polaires.



**Figure III.11.** Evolution temporelle du degré alcoolique via les tamis moléculaires.

### III.5.3.2. En présence d'agitation

Afin de déterminer la vitesse et l'efficacité du procédé d'adsorption des différentes fractions de tamis, nous avons réalisé une adsorption sélective. Les expérimentations ont été menées avec agitation afin de favoriser le contact entre les tamis et la solution liquide. Quant à la température, elle a été maintenue constante à 30°C, car elle peut influencer les processus d'adsorption.

La Figure III.12 illustre l'évolution temporelle du degré alcoolique pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et sous agitation 450 tr/min, avec une masse de tamis constante, après 5 heures. Il ressort que le degré alcoolique augmente légèrement avec l'augmentation du temps de séjour des tamis moléculaire pour le mélange eau/éthanol, et ce pour les différentes fractions testées. Les valeurs obtenues sont de mentionnées ci-dessous :

Pour une masse de 10 g, des valeurs de 94,35 et 94,32 ont été obtenues pour les fractions 25 et 45, ainsi que 94,24 et 94,3 pour les fractions 85 et 65 respectivement. Pour une masse de 15 g, des valeurs de 95,10 et 95,12 ont été obtenues pour les fractions 25 et 45, ainsi que 94 et 94,20 pour les fractions 85 et 65 respectivement. Enfin, pour une masse de 20 g, des valeurs de 94,70 et 94,65 ont été obtenues pour les fractions 25 et 45, ainsi que 94,70 et 94,55 pour les fractions 85 et 65 respectivement.

Lorsqu'une fraction massique de 45% d'alcool est associée à une masse de tamis de 10g, et après 5h de déshydratation, elle a généré le plus haut degré d'alcool enregistré à 94,32%. De manière significative, une augmentation de la masse d'adsorbant à 15 g et 20 g a également conduit à une augmentation du degré alcoolique, atteignant 95,12 et 94,65% respectivement.

Au-delà de 5h de contact entre le solvant et le solide, une diminution du degré alcoolique est constatée qui peut être attribuée à la saturation des tamis moléculaires. Cette saturation peut être interprétée comme un processus de désorption, suggérant que la capacité adsorbante des tamis a atteint l'adsorption optimale. Le temps optimal ayant permis d'atteindre le degré alcoolique le plus élevé, semble être de cinq heures. Cette constatation met en évidence l'importance du contrôle temporel du procédé de purification, soulignant que les durées les plus prolongées ne se traduisent pas nécessairement par des gains additionnels de pureté de l'éthanol, mais pourraient plutôt indiquer une saturation des tamis et une stabilisation du processus d'adsorption-désorption. Il est à signaler que l'agitation peut affecter plusieurs paramètres du processus, notamment la vitesse de réaction, qui favorise la diffusion des molécules d'éthanol vers les sites actifs des tamis moléculaires. En somme, le contrôle des paramètres de température et d'agitation a un effet notable sur l'accélération du processus de déshydratation de l'alcool, avec une diminution significative du temps de séjour, qui a été réduit à 5 heures, alors qu'en l'absence d'agitation, il était de 72 heures.

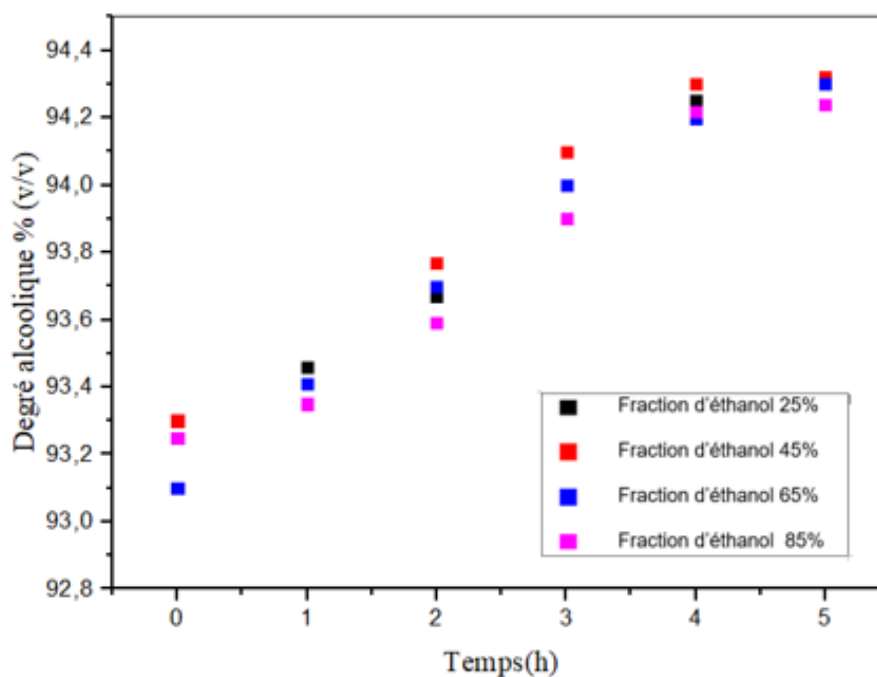
Ces observations mettent en évidence un impact significatif du facteur agitation sur l'efficacité de la déshydratation, démontrant clairement que l'agitation joue un rôle crucial dans l'accélération du processus. Cette constatation revêt une importance pratique, car elle suggère que la manipulation délibérée de l'agitation peut être utilisée comme une stratégie efficace pour optimiser et réduire considérablement les délais associés à la déshydratation de l'alcool. Ainsi, ces résultats ouvrent la voie à des applications potentielles dans des contextes industriels ou de production où des temps de traitement réduits sont recherchés.

L'influence de l'agitation sur la déshydratation de l'éthanol par tamis moléculaire est un aspect important à considérer dans les processus de séparation et de purification. L'agitation peut affecter plusieurs paramètres du processus, notamment la vitesse de réaction, l'efficacité de transfert de masse, et la sélectivité du tamis moléculaire.

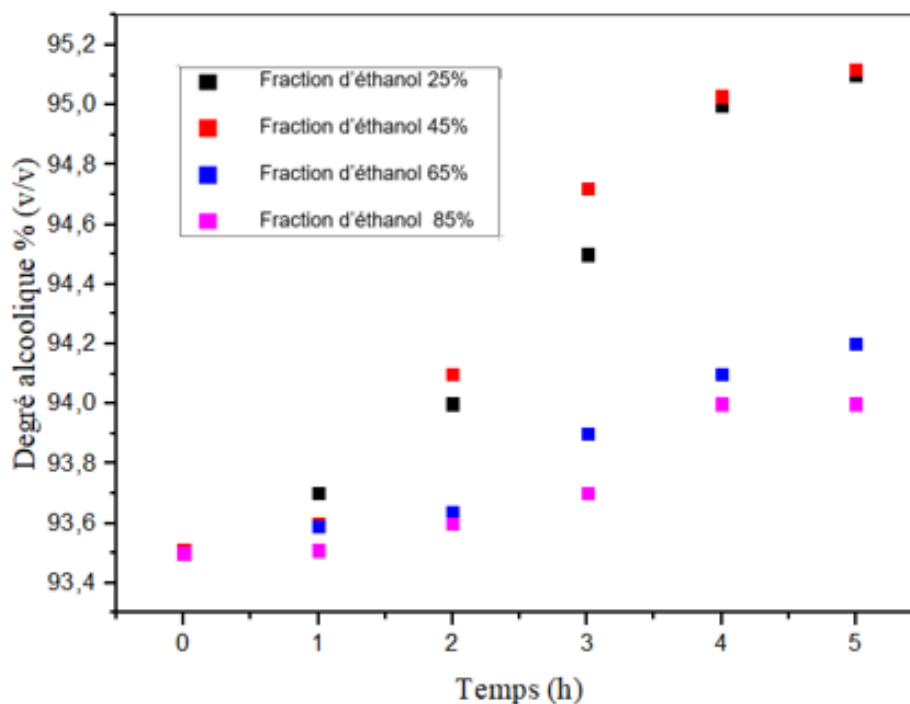
- L'agitation peut accélérer la vitesse de réaction en favorisant la diffusion des molécules d'éthanol vers les sites actifs des tamis moléculaires. Une agitation adéquate peut améliorer l'efficacité du processus de déshydratation.

- L'agitation influence le transfert de masse entre la phase liquide (éthanol) et la surface des tamis moléculaires. Une agitation appropriée peut favoriser un contact plus efficace entre les molécules d'éthanol et les sites actifs des tamis, améliorant ainsi le rendement global du processus.
- Certains tamis moléculaires peuvent être sensibles aux conditions d'agitation. Une agitation excessive peut entraîner des interactions non souhaitées avec d'autres composants ou une perte de sélectivité du tamis moléculaire, affectant la pureté du produit final.

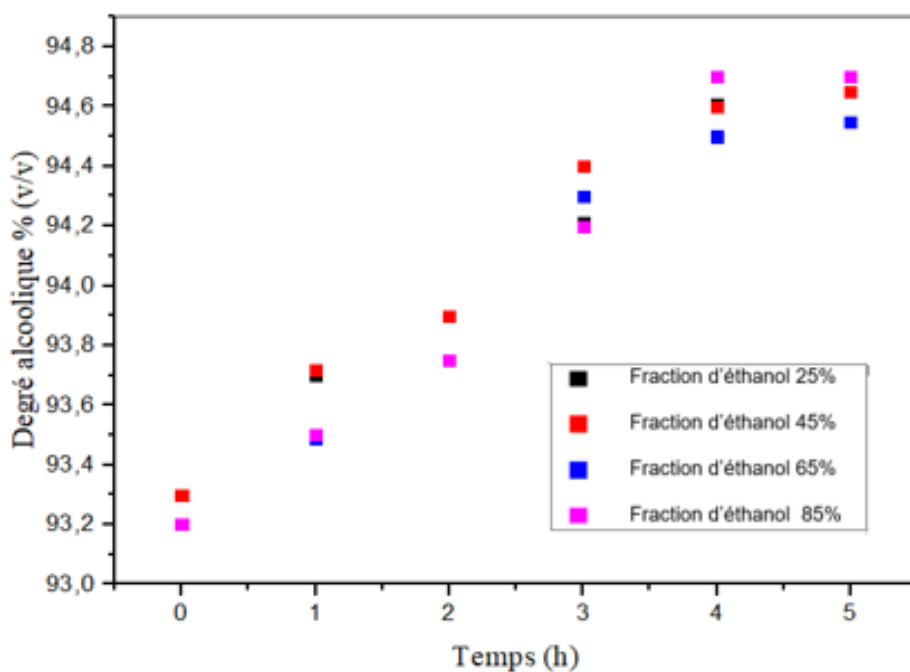
L'optimisation de l'agitation dans le contexte de la déshydratation de l'éthanol par tamis moléculaire peut donc jouer un rôle crucial dans l'amélioration de l'efficacité du processus et la qualité du produit final. Des expérimentations spécifiques et des analyses approfondies sont généralement nécessaires pour déterminer les conditions d'agitation optimales pour un système donné.



**Figure III.12.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 10 g d'adsorbant.



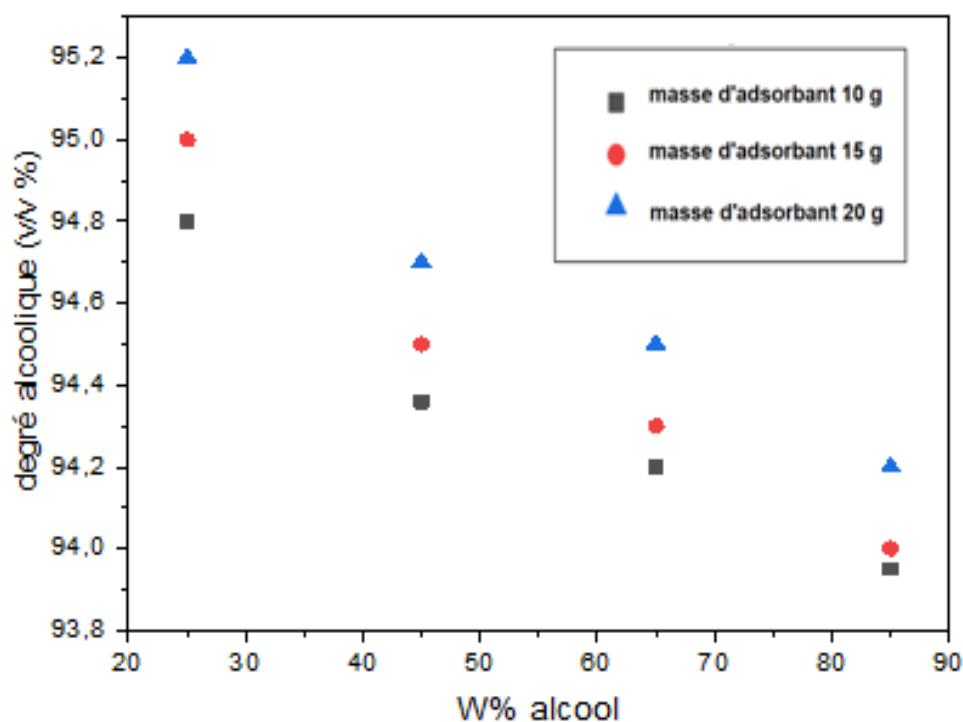
**Figure III.13.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 15 g d'adsorbant.



**Figure III.14.** Représentation graphique de la pureté de l'éthanol en fonction du temps pour différentes fractions massiques d'éthanol à une température de 30 °C et avec 10 g d'adsorbant.

➤ 3<sup>eme</sup> partie

Nous avons entrepris une étude visant à analyser l'impact de la variation de la fraction massique de l'alcool sur le degré d'alcool, en maintenant constante la quantité d'adsorbant. À cette fin, nous avons effectué des tests avec trois masses différentes d'adsorbant, soit 10, 15 et 20 g. Les résultats obtenus au cours de ces expérimentations sont soigneusement représentés dans la Figure III.15, offrant une visualisation claire des tendances et des variations observées en fonction des différentes masses d'adsorbant utilisées. Cette approche méthodique nous permettra d'obtenir des informations précises sur la relation entre la fraction massique de l'alcool, la quantité d'adsorbant et le degré d'alcool, jetant ainsi une lumière éclairante sur les paramètres cruciaux du processus d'adsorption que nous cherchons à comprendre de manière exhaustive.



**Figure III.15.** La variation de degré alcoolique en fonction de fraction massique d'éthanol pour une durée de 5h. pour des masses de tamis moléculaire  $m=10g, 15g, 20g$ .

L'analyse révèle une relation proportionnelle inverse entre le degré alcoolique et la fraction massique d'alcool. À mesure que la fraction massique d'alcool augmente, la quantité d'eau absorbée diminue, suggérant une corrélation positive entre la quantité d'adsorbant et la variation du degré alcoolique. Ces résultats soulignent l'impact significatif de la quantité d'adsorbant sur la pureté de l'alcool récupéré, avec une tendance claire indiquant que des

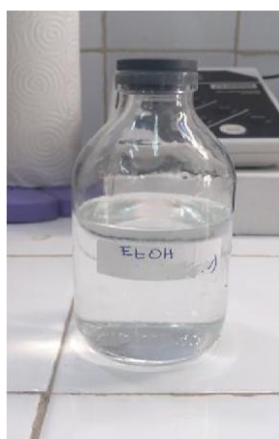
quantités plus élevées d'adsorbant se traduisent par une augmentation de la pureté de l'alcool récupéré. Cette observation offre des perspectives importantes pour l'optimisation du processus d'adsorption dans la purification de l'alcool, mettant en avant la nécessité d'une gestion précise de la quantité d'adsorbant pour atteindre des niveaux optimaux de pureté.

Lorsqu'une fraction massique de 25% d'alcool est associée à une masse de tamis de 15 g, elle a généré le plus haut degré d'alcool enregistré à 95%. De manière significative, une augmentation de la masse d'adsorbant à 20 g a également conduit à une augmentation du degré alcoolique, atteignant 95,20 %. Cependant, il est essentiel de noter que cette configuration comporte des risques potentiels, notamment celui de l'évaporation et de l'absorption totale de la quantité d'alcool.

Cette préoccupation émane de la similitude entre la masse des tamis et le volume d'alcool, soulignant ainsi la nécessité de prudence dans l'optimisation des tamis moléculaires. Bien que les tamis moléculaires démontrent leur efficacité en tant qu'adsorbants, la gestion précise des risques devient impérative dans la conception de processus d'adsorption pour optimiser la pureté de l'alcool.

### III.6. Caractéristiques physico-chimiques du bioéthanol

Le bioéthanol issu du processus de distillation doit être caractérisé avant son incorporation dans les carburants conventionnels. Cette évaluation repose sur la mesure des propriétés physico-chimiques telles que : la densité, le degré alcoolique, le pH, la distillation, la pression de vapeur REID, etc.



**Figure III.16.** Bioéthanol issu des tiges de dattes.

Les bioéthanols issus de notre étude se distinguent par leur légère odeur, leur clarté, leur limpidité et leur absence de couleur, comme illustré sur la figure III.16. Cette caractérisation

permet la compréhension des qualités intrinsèques du bioéthanol produit, renforçant ainsi sa viabilité et pour garantir son utilisation dans les carburants conventionnels.

Les résultats de la caractérisation des bioéthanol sont récapitulés dans le tableau III.8, une comparaison a été effectuée par rapport à l'éthanol commercial. Il ressort de ce tableau que le bioéthanol issu des tiges de dattes et des différents mélanges de biomasses agricoles sont plus denses par comparaison à l'éthanol commercial, la densité varie de 0,801 à 0,856 par rapport à l'éthanol commercial qui est de 0,789, principalement, en raison de la présence de composés intermédiaires dans les bioéthanol. En outre, les bioéthanol obtenus ont des degrés alcooliques allant de 89,50 à 95,10 (%v/v) qui restent inférieurs à l'éthanol commercial. Les mélanges de tiges de dattes avec les biomasses agricoles ont amélioré le degré alcoolique des bioéthanol produits. Il convient de souligner que plus la teneur en alcool est élevée, plus le mélange sera miscible et homogène, et par conséquent, son incorporation dans les carburants conventionnels sera plus facile.

Quant au pH, il est crucial d'identifier les niveaux d'acides et de bases, qui ne peuvent être détectés par un simple test d'acidité. La présence de ces composants peut potentiellement contribuer à la corrosion de certaines parties des systèmes d'injection de carburants dans les moteurs à combustion internes. C'est pourquoi, la méthode d'essai a été utilisée pour vérifier la présence ou l'absence d'acides. L'examen des résultats obtenus révèle que les valeurs de pH des différents mélanges testés se situent entre 6,28 et 6,85. Cependant, les tiges de dattes et les mélanges composés de tiges de dattes avec les dattes et les figues affichent des niveaux de pH relativement inférieurs à 7. Selon la méthode d'essai ASTM D6423, la plage idéale de pH pour l'éthanol est fixée entre 6,50 et 9. Ces résultats confirment que nos échantillons respectent les normes, et contribuent à prévenir la corrosion des métaux et des alliages au sein des moteurs.

La mesure de la TVR s'avère un paramètre important qui peut garantir des performances optimales des moteurs. En effet, les valeurs de la Tension de Vapeur Reid (TVR) pour nos échantillons sont comprises entre 24 et 13 en hiver et en été respectivement. Nous remarquons que les valeurs de la TVR sont quasiment similaires pour les quatre mélanges sélectionnés, notamment, les tiges de datte, les tiges de datte avec 20% de dattes, les tiges de dattes avec 20% de figues, les tiges de dattes avec 20% de betterave. Ces derniers sont faibles comparativement à la TVR de l'éthanol commercial et de l'ETBE pendant la période d'été.

Notons que des carburants avec une TVR plus élevée peuvent contribuer à une plus grande production de vapeurs, entraînant potentiellement des émissions polluantes. Les

carburants à basse TVR ont tendance à s'évaporer plus facilement, favorisant un démarrage plus aisé par temps froid.

**Tableau III.8.** Paramètres physico-chimiques des bioéthanolis issus des mélanges biomasse lignocellulosique/biomasses agricoles.

		Bioéthanolis			ETBE	Ethanol commerciale	
Paramètres	Mélanges	Tige de dattes +20% dattes	Tige de dattes +20 % bettrave	Tige de dattes +20% figue		99%	
	Aspect		Clair et limpide				
Couleur		Incolore					
Odeur		Légèrement agréable					
Degré d'alcool (%v/v)		89,50	95,10	94,90	94	-	99,30
Densité (g/dm <sup>3</sup> )		0,856	0,801	0,812	0,832	750	0,789
pH		6,30	6,28	6,85	6,48		-
TVR (kPa) hiver		24,60	24	24	24	40	16
été		13	13	13	13		
Distillation	pi	75	72	72	74	-	73
	pf	100	99	98	100	-	100
	10%	79	76	77	78	-	75
	50%	80	79	79	82	-	77
	90%	82	80	81	83	-	79

### III.7. Caractéristiques physico-chimiques des mélanges éthanol-essences/ETBE-essences

Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges bioéthanol-essences/ETBE-essences ont été déterminées afin de vérifier s'ils sont conformes et s'ils peuvent être injectés dans les moteurs à combustion internes. Pour cela, différentes proportions de bioéthanol et d'ETBE (5, 10, 15, 20%) ont été incorporées aux essences dont les propriétés ont été déterminées en utilisant les méthodes d'essai standard de l'ASTM. Les résultats obtenus ont été comparés aux spécifications techniques des essences afin de vérifier s'ils sont conformes aux normes.

Deux types de carburants ont été utilisés dans ce travail, à savoir : l'essence sans plomb "ESP" et l'essence super "ES".

#### III.7.1. Aspect

Le premier critère essentiel pour la caractérisation du carburant repose sur son aspect visuel. En effet, la clarté visuelle détermine la conformité du carburant. Si l'aspect visuel ne répond pas aux normes de clarté requises, le carburant est considéré comme non conforme. L'aspect visuel réalisé pour les mélanges sélectionnés révèle que tous les mélanges testés présentent une clarté et une limpidité satisfaisantes, confirmant ainsi leur conformité.

#### III.7.2. Densité

La densité caractérise dans une certaine mesure la puissance du moteur et la consommation en carburant. Si la densité diminue, la consommation spécifique augmente inversement.

La norme ASTM D1298 requiert une densité maximale de 0,770 pour l'essence super et légèrement élevée, elle est de 0,780 pour l'essence sans plomb ; en dehors de ces limites, la puissance diminue.

Les données de densité pour les essences pures, ainsi que les essences incorporées de bioéthanol et de l'ETBE à différents pourcentages sont présentées dans le tableau III.9. Les essences pures présentent une densité de 0,741 pour l'essence super et 0,745 pour l'essence sans plomb. Nous remarquons que l'ajout de composés oxygénés (bioéthanol ou ETBE) à différentes proportions conduit à des mélanges plus denses. En effet, les essences incorporées de 20% de bioéthanol possèdent la densité la plus élevée, elle est de 0,754 pour l'essence super et de 0,760 pour l'essence sans plomb dans le cas de bioéthanol. Quant à l'ETBE, elle est de 0,750 pour l'essence super et de 0,753 pour l'essence sans plomb. Des observations similaires

sont obtenues pour une incorporation de 10% en bioéthanol et en ETBE.

La variation de la densité entre les carburants conventionnels et les mélanges oxygénés montre un impact significatif des composants ajoutés aux propriétés physiques des carburants, ce qui peut avoir des implications importantes sur leur performance et leur utilisation dans les moteurs. Globalement, les résultats obtenus pour les mélanges testés et quel que soit le type de l'essence utilisée, il ressort que l'incorporation de 5% de bioéthanol et d'ETBE n'influe pratiquement pas sur la densité des essences. Cependant, pour des proportions supérieures à 10%, nous avons remarqué une augmentation remarquable. Dans tous les cas, les valeurs obtenues pour les échantillons restent conformes aux normes.

**Tableau III.9.** Densité des différents carburants purs et incorporés d'éthanol et d'ETBE.

ESSENCE SUPER											NORME		
% d'addition	% v/v	E0	E5	E10	E15	E20	ETBE 5	ETBE 10	ETBE 15	ETBE 20	Min	Max	ASTM
Densité à 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	741	742,1	745,3	747,2	754	742,5	745,7	748,4	750,0	730	770	D 1298
ESSENCE SANS PLOMB											NORME		
% d'addition	% v/v	E0	E5	E10	E15	E20	ETBE 5	ETBE 10	ETBE 15	ETBE 20	Min	Max	ASTM
Densité à 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	745,1	748	751,2	755	760,1	748,1	749,5	751,2	753,4	725	780	D 1298

### III.7.3. Tension de vapeur

La tension de vapeur représente, en quelque sorte, la facilité d'évaporation de la fraction la plus volatile du carburant (c'est la pression exercée lorsqu'un liquide est en équilibre avec sa vapeur). Plus la tension de vapeur est élevée, plus cette fraction de carburant s'évapore facilement. Or, l'éthanol présente une tension de vapeur 4 fois plus faible que celle de l'essence, elle est de 16 kPa.

Les résultats de la TVR des essences incorporées de bioéthanol et d'ETBE sont présentés sur les figures III.17 et III.18 respectivement. Nous remarquons que l'incorporation

de 5% de bioéthanol et d'ETBE aux essences conduit à l'augmentation de la TVR pour atteindre 58, 53 et 55,90, 50 kPa. Pour l'essence super et l'essence sans plomb, respectivement, ceci peut être expliqué par la présence de fractions volatils dans nos mélanges de carburants.

Nous remarquons aussi que l'augmentation des proportions d'incorporations de bioéthanol et de l'ETBE, conduit à la diminution de la TVR pour atteindre les valeurs de 57, 43, 55, et 41,50 kPa pour l'essence super et l'essence sans plomb, respectivement et pour une proportion d'éthanol et d'ETBE de 20%. Il est à noter qu'à partir d'une incorporation de 10% d'éthanol, il se forme a priori un mélange azéotropique éthanol/essences légères, avec une TVR de 58,30 kPa pour l'essence super et de 56 kPa pour l'essence sans plomb. La TVR de ces mélanges reste supérieure à celle des mélanges ETBE/essences, dont la TVR est de 46 kPa pour l'essence super et de 44,50 kPa pour l'essence sans plomb. Dans ce cas, l'éthanol peut interagir avec certains hydrocarbures légers pour former des azéotropes qui ont des points d'ébullition inférieurs aux deux points d'ébullition initiaux.

La tension de vapeur REID des essences ne doit pas dépasser 0,8 bar en hiver et 0,65 bar en été selon la norme ASTM D 323. L'ETBE présente une volatilité significativement réduite par rapport à l'essence, et dont la tension de vapeur REID est de 0,37 bar pour l'ETBE. Quant à la TVR du bioéthanol, elle est de 15 kPa (0,15 bar), la TVR de l'éthanol est beaucoup plus faible que celle de l'essence en raison de l'interaction intermoléculaires, notamment, les liaisons entre les molécules d'hydrogène et celles de l'éthanol (Rodríguez-Antón *et al.*, 2015).

En somme, les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus dans la littérature, la TVR de l'essence est de 55,16 kPa (Najafi *et al.*, 2016), les valeurs obtenues après incorporation de bioéthanol sont conformes aux normes. L'ajout de l'éthanol et de l'ETBE dans les essences confère à ces derniers une volatilité constante assurant de ce fait un rendement correct du moteur (Environnement Canada., 1998 ; Speight., 2015).

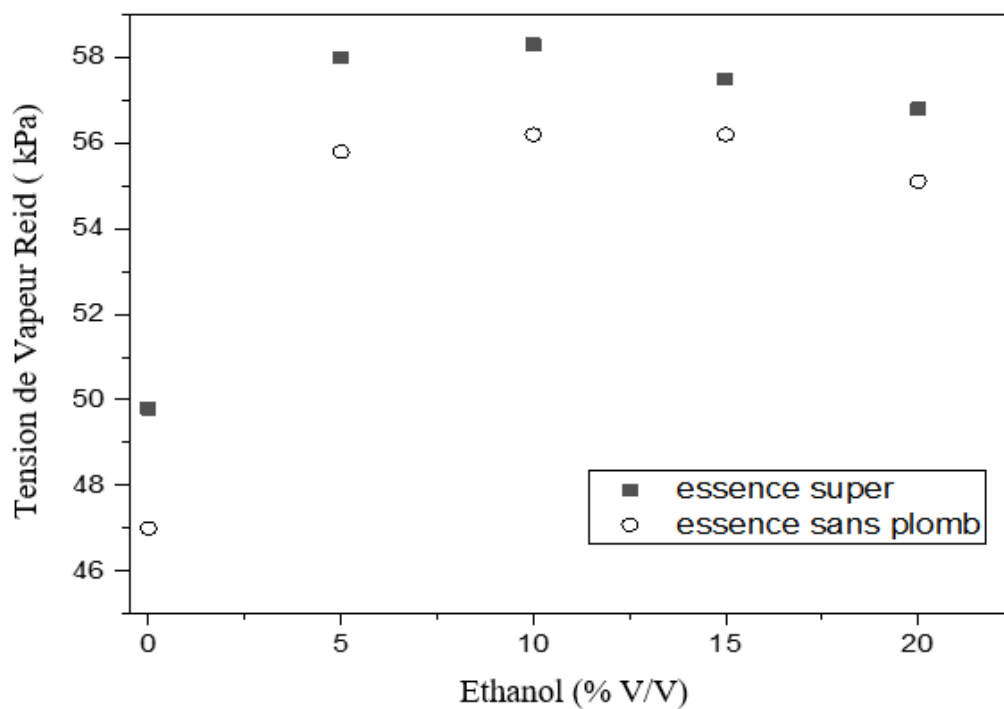


Figure III. 17. Tension de vapeur des essences incorporées d'éthanol.

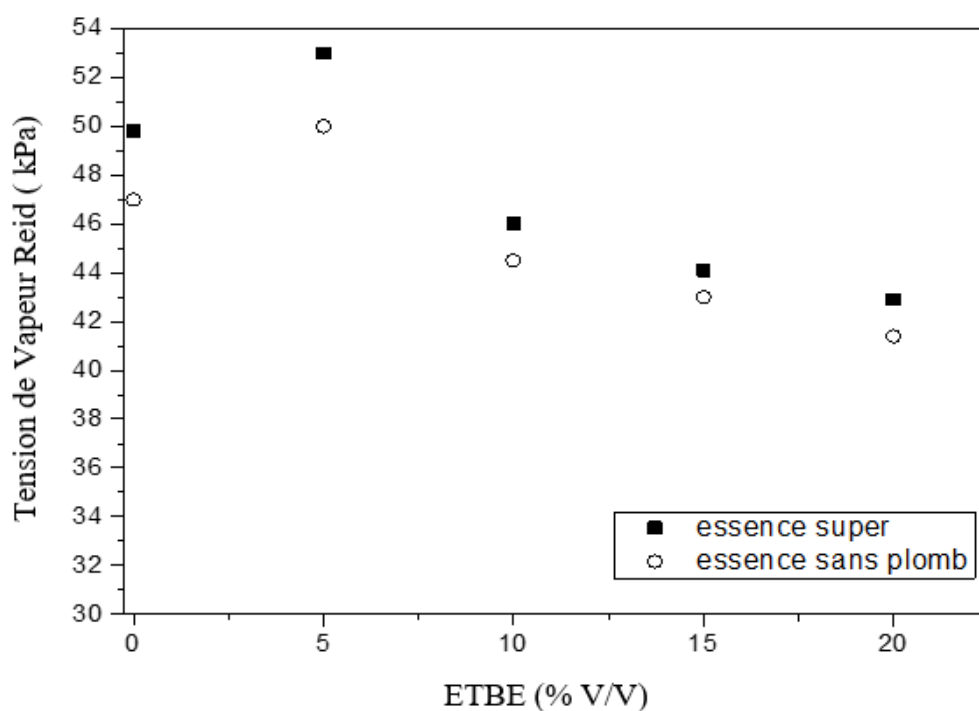


Figure III.18. Tension de vapeur des essences incorporées d'ETBE.

#### III.7.4. Distillation ASTM

Les résultats de la distillation ASTM des différentes essences pures, et incorporées d'éthanol et d'ETBE sont illustrées sur les figures (III.19 – III.20). Il ressort que pour toutes les essences testées et les mélanges d'essences incorporées d'éthanol ou d'ETBE, la température de distillation ASTM est proportionnelle au pourcentage du volume distillé. Nous remarquons que l'addition de faibles proportions de bioéthanol ou d'ETBE dans les essences testées réduit la température d'ébullition des mélanges car le bioéthanol est plus volatil que les essences. En outre, l'ajout de 20% d'ETBE dans les essences, la distillation affiche un point initial de 34,36 pour l'essence sans plomb et 35,46 pour l'essence super. Quant au point final, il augmente et atteint 198,90 °C pour l'essence super et 204,82 °C pour l'essence sans plomb, ces valeurs sont conformes aux normes (ASTM D86), le point d'ébullition initial et le point final d'ébullition se situent généralement entre 30 et 60°C, et entre 180 et 215°C, respectivement. Toutefois, le point final des essences incorporées d'éthanol à différentes proportions est inférieur à celui obtenu pour les essences pures, il est de 185,60 et 189°C pour les mélanges additionnés d'une proportion de 15 % et de 20% de bioéthanol, alors que pour l'essence super, il est de 191°C. Ceci peut être expliqué par la présence de fractions plus lourdes que le bioéthanol dans les essences à la fin de la distillation. Les valeurs restent proches à celles des essences pures.

L'addition de 5 et 10% de bioéthanol dont la température d'ébullition est de 78°C a permis de fluidifier les fractions lourdes contenues dans les carburants et par conséquent, favorise l'utilisation du mélange carburé. En effet, le carburant doit se vaporiser rapidement et se mélanger intimement avec de l'air pour assurer une bonne réaction de combustion.

Les figures III.21- III.22 représentent la distillation ASTM des essences incorporées d'ETBE, nous constatons une légère diminution de la température de distillations pour les points allant de 30% jusqu'à 100% de volumes distillés, et ce pour les deux carburants testés : l'essence super et l'essence sans plomb, et pour les quatre pourcentages étudiés (5, 10, 15 , 20 %). Nous constatons aussi que les volumes distillés allant de 0 à 30 %, les courbes de distillation ASTM restent quasiment identiques. Globalement l'ajout de différents pourcentages d'ETBE n'influence pas les propriétés thermiques des essences et des mélanges qui restent conformes aux normes. Tous les produits oxygénés à base des éthers ou des alcools réduisent les températures de distillation ASTM, cette diminution est plus remarquable pour les essences sans plomb,

Les figures III.23- III.24 montrent l'effet de l'addition de plus de 10 % en volume d'éthanol et d'ETBE dans l'essence super et l'essence sans plomb. Nous remarquons une forte

diminution de la température des mélanges éthanol-essences sans plomb au point 50 % de volume distillé causée par l'augmentation de la volatilité du mélange dans cette partie, cette diminution n'est pas remarquable lors l'ajout de l'ETBE. L'addition de plus de 10 % d'éthanol dans l'essence continue d'accroître la volatilité du mélange. Les réductions observées aux points 20, 50 et 90%, entre 10 et 20% d'éthanol sont plus importantes que les réductions de l'essence pure incorporé à 10% d'éthanol, ce qui montre que la diminution de la température n'est pas linéaire, par contre, la diminution est moins prononcée dans le cas de l'essence super par rapport à l'essence sans plomb.

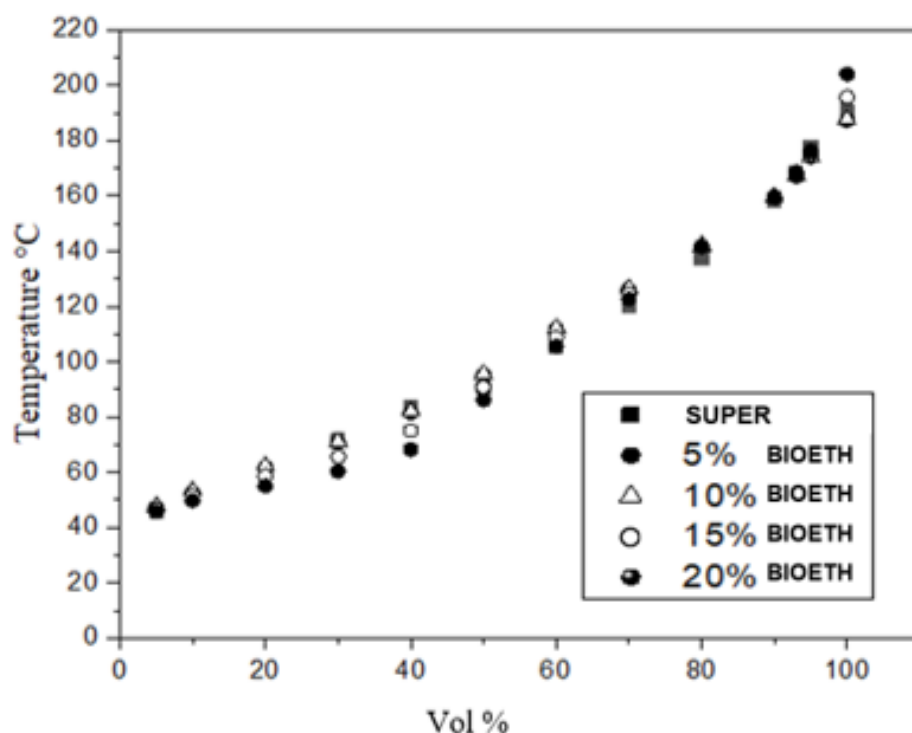


Figure III.19. Distillation ASTM de l'essence super incorporée de bioéthanol.

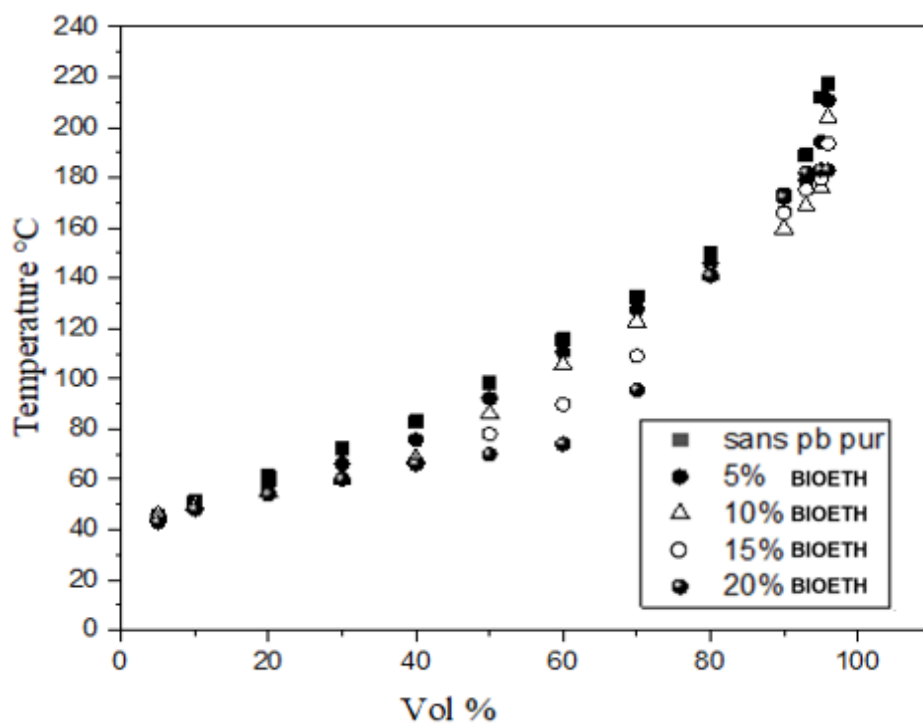


Figure III.20. Distillation ASTM de l'essence sans plomb incorporée de bioéthanol.

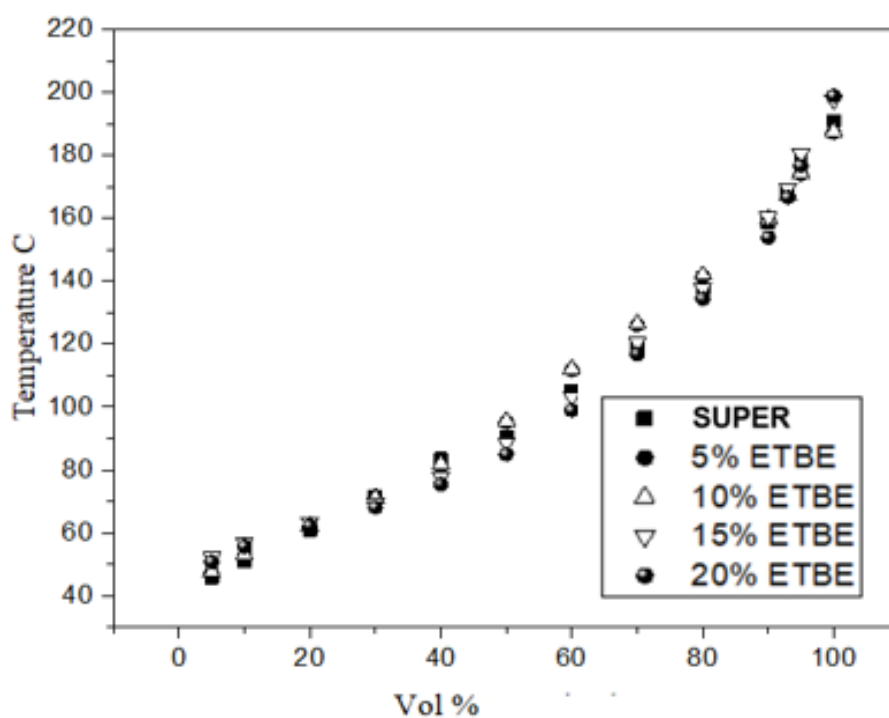


Figure III.21. Distillation ASTM de l'essence super incorporée de l'ETBE.

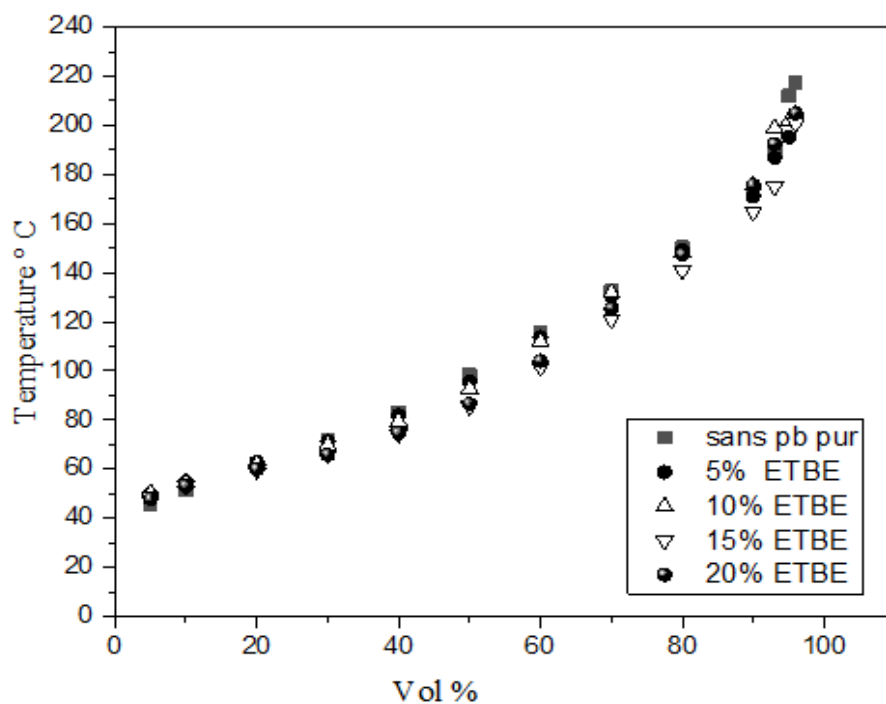


Figure III.22. Distillation ASTM de l'essence sans plomb incorporée de l'ETBE.

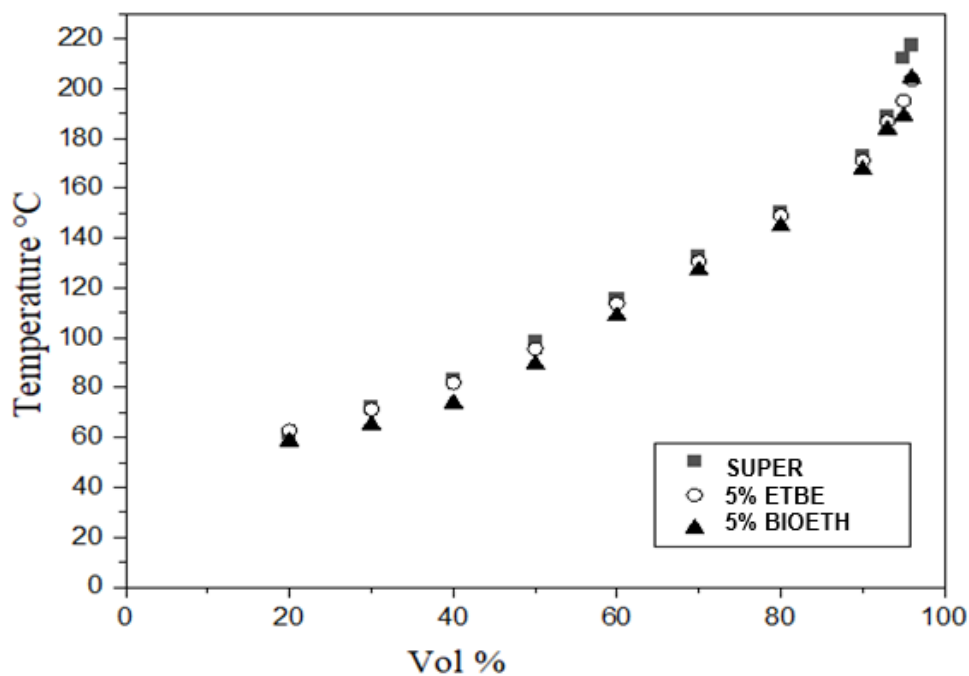
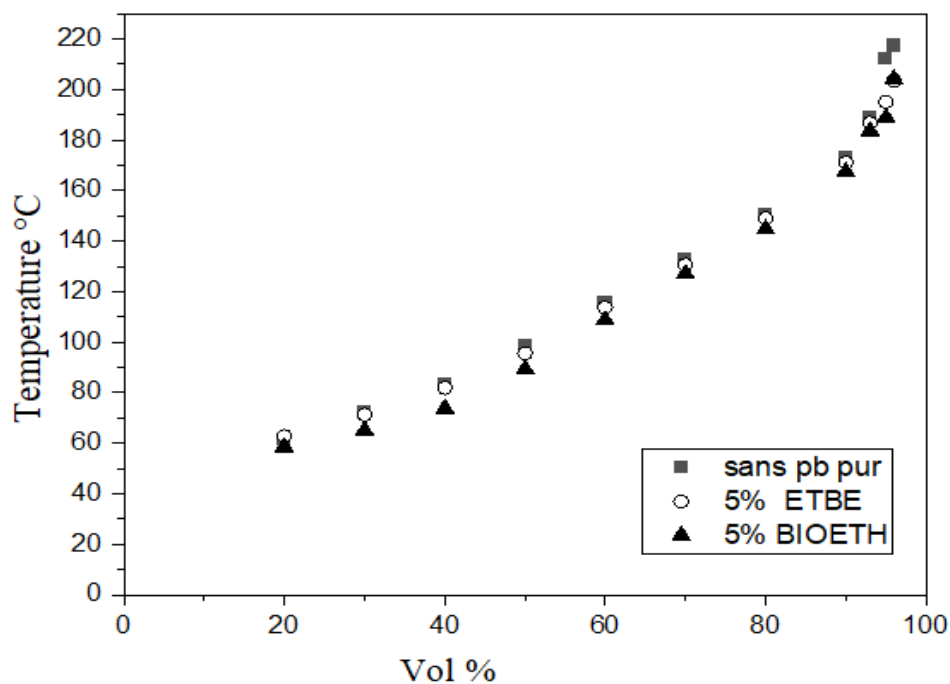


Figure III.23. Courbe de distillation ASTM d'essence super incorporée de 5% de bioéthanol et de 5% d'ETBE.



**Figure III.24.** Courbe de distillation ASTM d'essence sans plomb incorporée de 5% de bioéthanol et de 5% d'ETBE.

### III.7.5. Masse moléculaire

Le tableau III.10 récapitule les masses moléculaires des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE. Il ressort de ce tableau une diminution de la masse moléculaire des mélanges des essences incorporées de bioéthanol dans les essences super et sans plomb, tandis qu'une augmentation est constatée lors de l'ajout de l'ETBE. L'introduction de bioéthanol dans les essences peut altérer la densité, la tension de vapeur, ainsi que d'autres propriétés physico-chimiques, ce qui pourrait expliquer la réduction observée de la masse moléculaire moyenne du mélange. Alors que l'ajout de l'ETBE conserve pratiquement les propriétés physico-chimiques des essences.

**Tableau III.10.** Masses moléculaires des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE.

	Ethanol					ETBE			
% d'addition	E0	E5	E10	E15	E20	ETBE 5	ETBE 10	ETBE 15	ETBE 20
Masse (g/mol) ES	92	89,70	87,40	85,11	82,81	92,50	93	93,50	94
Masse (g/mol) ESP	91	88,75	86,50	84,26	82,01	91,55	92,10	92,65	93,20

### III.7.6. Facteur de caractérisation Kuop

L'influence de la composition des carburants sur sa densité et son point d'ébullition a été déterminée via le facteur de caractérisation, Kuop. Le tableau III.11 récapitule les résultats du facteur de caractérisation Kuop des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE. Il ressort de ce tableau que la valeur de Kuop varie entre 11,11 et 11,64 pour les essences et les mélanges incorporés d'éthanol et d'ETBE, ce qui signifie que les carburants testés font respectivement partie des familles des naphènes et des hydrocarbures mixtes. Il est à noter que l'ajout de bioéthanol et d'ETBE a entraîné une réduction du facteur de caractérisation Kuop. La diminution de Kuop peut être due à l'augmentation de la densité lorsque le bioéthanol ou l'ETBE sont mélangés à l'essence.

**Tableau III.11.** Facteur de caractérisation Kuop des différentes essences.

	Ethanol					ETBE			
% d'addition	E0	E5	E10	E15	E20	ETBE 5	ETBE 10	ETBE 15	ETBE 20
Kuop ES	11,55	11,44	11,40	11,25	11,11	11,48	11,45	11,39	11,19
Kuop ESP	11,64	11,42	11,38	11,31	11,14	11,51	11,52	11,46	11,25

### III.7.7. Teneur en soufre, corrosion à la lame de cuivre

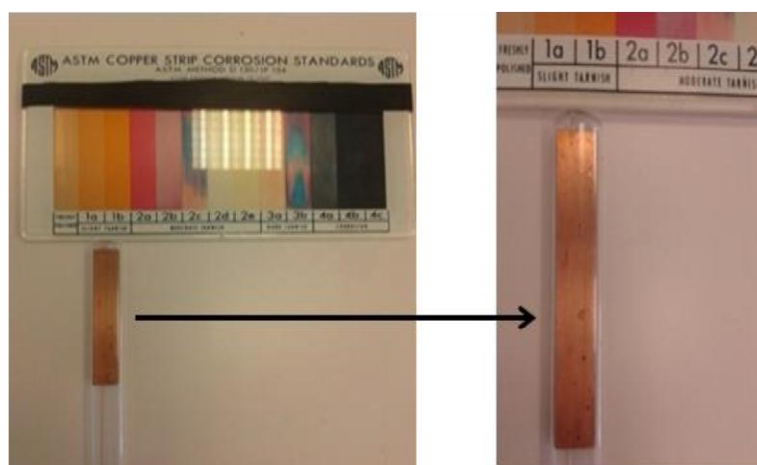
Le tableau III.12 récapitule les résultats relatifs à la teneur en soufre, la corrosion à la lame de cuivre pour les essences incorporées d'éthanol et d'ETBE. Nous constatons que l'incorporation des différentes proportions de bioéthanol aux essences entraîne une légère diminution de la teneur en soufre. En effet, l'incorporation de 5, 10, 15, et 20% de bioéthanol dans l'essence super conduit à une diminution de la teneur en soufre de 0,0140 à 0,0137, 0,0136, 0,0130 et 0,0126 %, respectivement. Les mêmes constatations sont obtenues lors de l'utilisation de l'essence sans plomb, la teneur en soufre passe de 0,0170 à 0,0163, 0,0162, 0,0160 et 0,0153%, respectivement. En outre, l'ajout de 5, 10, 15 et 20% d'ETBE dans l'essence super réduit la teneur en soufre de 0,0140 à 0,0134, 0,0126, 0,0120 et 0,0114%, respectivement. En revanche, nous avons observé une légère augmentation dans le cas de l'essence sans plomb, où la teneur en soufre augmente de 0,0170 à 0,0274, 0,0229, 0,0210 et 0,0185 %, respectivement. Les résultats sont proches de ceux des essences pures, et les mélanges restent conformes aux normes avec absence de phénomènes de corrosion.

L'ajout de bioéthanol aux mélanges d'essences a entraîné une réduction de la teneur en soufre des mélanges d'essences. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par certains chercheurs (Wu *et al.*, 2004 ; Hsieh *et al.* 2002). Nos biocarburants possèdent une faible teneur en soufre, c.à.d. ils ne sont pas corrosifs et peuvent contribuer à diminuer la pollution de l'atmosphère et les émissions nocives des gaz d'échappement comme le SO<sub>2</sub>. Il convient de noter que la lame de cuivre est également utilisée pour déterminer la présence de traces de soufre sous forme de mercaptans dans les mélanges d'essences (test Doctor). La norme NA 566 équivalente à la ASTM D130 exige la cotation 1b comme limite supérieure de la corrosion à la lame de cuivre des essences sans plomb et les super essences. Nous remarquons que l'incorporation de bioéthanol et d'ETBE à différents pourcentages dans les essences n'influe pas sur la cotation, et les mélanges des essences ne contiennent pas de composés soufrés de type thiol et ils sont négatifs au test Doctor. Les mélanges des essences restent conformes aux normes. Souvent, les mélanges alcoolisés augmentent la corrosion, ils provoquent la détérioration de certaines pièces du moteur et la formation de suie dans les gaz d'échappement. La norme NA 11046 exige que la teneur en soufre dans les essences ne dépasse pas 0,01% en poids.

**Tableau III.12.** Teneur en soufre, corrosion à la lame de cuivre pour les mélanges des essences.

Essence super		Ethanol				ETBE			
% d'addition	Pure	5%	10 %	15 %	20 %	5 %	10%	15 %	20 %
corrosion à la lame de cuivre	1a								
Teneur en soufre (%)	0,0140	0,0137	0,0136	0,0130	0,0126	0,0134	0,0126	0,0120	0,0114
Test Doctor	Négatif								

Essence Sans plomb		Ethanol				ETBE			
% d'addition	Pure	5%	10 %	15 %	20 %	5 %	10%	15 %	20 %
Corrosion à la lame de cuivre	1a								
Teneur en soufre (%)	0,0170	0,0163	0,0162	0,0160	0,0153	0,0274	0,0229	0,0210	0,0185
Test Doctor	Négatif								



**Figure III.25.** Corrosion à la lame de cuivre.

### III.7.8. Indice d'octane

L'indice d'octane, caractérise l'aptitude des carburants à brûler dans les moteurs à allumage commandé. Plus l'indice d'octane est élevé, plus la combustion est meilleure et plus le carburant résiste mieux à la détonation. En d'autres termes, c'est l'indice d'efficacité d'une essence (Environnement Canada, 1998 ; Heywood, 1988).

Afin d'améliorer le rendement des moteurs modernes, à taux de compression élevé, ils doivent fonctionner en permanence à la « limite du cliquetis », phénomène de détonation du carburant suite à la décomposition brutale des peroxydes formés au contact des points chauds de la culasse et de la bougie d'allumage. Pour repousser ce phénomène, l'indice d'octane de l'essence doit augmenter et ce par incorporation d'antidétonants, comme l'éthanol, l'ETBE ou autres.

Les indices d'octane des mélanges d'essences sont récapitulés dans le tableau III.13. Il apparaît que l'ajout d'éthanol à l'essence premium a permis d'augmenter l'indice d'octane, qui est passé de 96 à 99,50, 97,70, 98,80 et 100 pour des incorporations de 5, 10, 15, et 20%, respectivement. De même, pour l'essence sans plomb, l'indice d'octane a augmenté de 95 à 96,60, 97,20, 99, et 100 pour les mêmes taux d'incorporation d'éthanol. Dans ce cas, l'éthanol présente un indice d'octane élevé par comparaison aux essences conventionnels.

Nous remarquons que l'ajout de 5% d'ETBE aux essences a permis d'augmenter leur indice d'octane. Par ailleurs, nous constatons que l'essence super incorporé de 5% d'ETBE son indice d'octane est passé de 96 à 97. Quant à l'essence sans plomb, une légère augmentation est constatée, il est passé de 95 à 95,80. En revanche, des augmentations allant de 98,50 et 96,70 sont observées pour l'incorporation de 10% d'ETBE à l'essence super et à l'essence sans plomb, respectivement (Elbey *et al.*, 2022). Ces valeurs augmentent au fur et à mesure que la quantité d'additifs augmente, atteignant ainsi un indice d'octane de 100 et 99, 102 et 100 pour les incorporations de 15% et 20% d'ETBE dans l'essence premium et dans l'essence sans plomb, respectivement. L'amélioration de l'indice d'octane est plus significative pour l'essence super par rapport à l'essence sans plomb. Il est à souligner que les éthers (ETBE) restent la principale voie d'incorporation des biocarburants dans les essences. Ils présentent des propriétés supérieures à celles de l'éthanol en termes d'indice d'octane, soit 100 MON et 118 RON. Dans ce contexte, les éthers permettent une nette amélioration de l'indice d'octane des essences

L'ajout d'éthanol ou d'ETBE dans les essences confère à ces dernières une meilleure résistance au cliquetis dans les moteurs à allumage commandé.

La norme algérienne « NA 2653 » exige une valeur minimale de 95. À ce titre, nos essences incorporées d'éthanol ou d'ETBE sont conformes aux normes, offrant une qualité de combustion intéressante au sein des moteurs à combustion interne.

D'un point de vue technique, l'éthanol est la meilleure option d'incorporation dans les carburants, grâce à son indice d'octane élevé et à sa faible volatilité.

**Tableau III.13.** Indice d'octane des essences incorporées d'éthanol et d'ETBE.

	Ethanol					ETBE			
% d'addition	E0	E5	E10	E15	E20	ETBE 5	ETBE 10	ETBE 15	ETBE 20
Indice d'Octane ES	96,00	97,70	98,80	99,50	100	97,00	98,50	100	102
Indice d'Octane ESP	95,00	96,60	97,20	99,00	100	95,80	96,70	99	100

### III.8. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les résultats expérimentaux relatifs à la valorisation de la biomasse lignocellulosique en mélange avec différentes biomasses agricoles à savoir : les dattes, la betterave sucrière et les figues. La caractérisation des tiges de dattes a révélé une fraction en cellulose de 40,53% et en hémicelluloses de 16,54%. En outre, des prétraitements chimiques et enzymatiques ont été réalisés sur les tiges de dattes. Il ressort que l'hydrolyse des tiges de dattes à l'acide sulfurique dilué a conduit à une augmentation remarquable de la concentration en glucose. Quant aux fermentations éthanoliques, elles ont montré que la concentration d'éthanol la plus élevée est atteinte lors de l'utilisation du mélange composé de tiges de dattes et 20% de dattes, elle est de 19,38 g/L et ce après 72h de fermentation.

Par ailleurs, la déshydratation du mélange complexe de bioéthanol a montré que l'utilisation des tamis moléculaires a amélioré le degré alcoolique de l'éthanol. Il s'est avéré que les tamis moléculaires de type 4Å sont performants pour les solvants polaires.

Enfin, la caractérisation des essences pures et incorporées de bioéthanol et d'ETBE a été réalisée afin de déterminer leurs performances en termes de combustion, pollution, etc.

## **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude repose sur la production de bioéthanol-biocarburant dans le souci de préserver notre environnement des émissions de gaz à effet de serre et aussi pour assurer la pérennité de nos ressources énergétiques pour les générations futures. Elle vise à valoriser différents mélanges de biomasses lignocellulosique et agricoles afin d'optimiser le mélange offrant un meilleur potentiel alcooligène. C'est pourquoi, la biomasse lignocellulosique a subi des prétraitements chimiques et enzymatiques, des fermentations par voie biologique en utilisant la levure *Saccharomyces cerevisiae*, la déshydratation du mélange complexe de bioéthanol via les tamis moléculaires, puis la caractérisation des mélanges de carburants incorporés de bioéthanol et d'ETBE selon les normes ASTM. Ce travail constitue une alternative à moyen et à long terme qui permet d'une part, le développement d'une énergie propre et durable dans notre pays, et d'autre part, la préparation de la transition énergétique.

L'objectif de cette étude consiste à évaluer le potentiel de production de bioéthanol à partir de la biomasse lignocellulosique, le choix s'est porté sur les tiges de dattes, auxquelles, ont été additionnées de 20% de sucres naturels extraits des dattes, de betterave sucrière et de figes. La démarche adoptée consiste à coupler les différents procédés de traitements de la biomasse à la purification de bioéthanol, sans omettre la modélisation des phénomènes impliqués dans le bioréacteur. A l'issue de ce travail, il ressort que :

- Les tiges de dattes renferment en particulier les composants macromoléculaires de la paroi cellulaire, les fractions de cellulose et d'hémicelluloses obtenus sont de 40,53% et de 16,54 %, respectivement.
- Le prétraitement des tiges de dattes via le peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 75% (w/w) à différentes températures (50, 75 et 100°C), a montré une augmentation du rendement de la cellulose du 32,31 à 36,42 % après 1h de prétraitement et de 25,63 à 36,44% après 4h de prétraitement. Le rendement optimal d'extraction d'hémicelluloses atteint est de 18,41%.
- L'hydrolyse enzymatique des tiges de dattes a permis d'atteindre une concentration en glucose de 11,90 g/L et ce après 72h d'hydrolyse à l'acide dilué (0,10 %) à une température de 170°C et un temps d'incubation de 30 min.

- La concentration de l'éthanol la plus élevée est atteinte lors de l'utilisation du mélange composé de tiges de dattes et 20% de dattes, elle est de 19,38 g/L et ce après 72h de fermentation.
- La modélisation de la production de bioéthanol par le modèle de Gompertz modifié montre un bon accord entre les données modélisées et les données expérimentales, avec  $R^2 > 0,94$ , et la valeur de RMSE se situait dans la plage de 0,081 à 0,097.
- La déshydratation du mélange complexe de bioéthanol a montré que l'utilisation des tamis moléculaires a amélioré le degré alcoolique de l'éthanol. Il s'est avéré que les tamis moléculaires de type 4Å sont performants pour les solvants polaires.
- L'ajout de composés oxygénés dans les carburants conventionnels contribuent à améliorer l'indice d'octane, cependant, l'ajout d'ETBE présente une amélioration légèrement supérieure de l'indice d'octane par rapport à celle de l'éthanol.

En synthèse, les résultats de cette étude ouvrent des perspectives prometteuses dans le concept de la bioraffinerie en offrant une contribution enrichissante grâce à de nouvelles données expérimentales. De plus, elle suggère la possibilité d'établir localement un moyen de production de bioéthanol à partir d'une ressource locale de faible valeur marchand

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abe H, Fujita Y, Takaoka Y, Kurita E, Yano S, Tanaka N, Nakayama KI. Ethanol-tolerant *Saccharomyces cerevisiae* strains isolated under selective conditions by overexpression of a proofreading-deficient DNA polymerase delta. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2009;108 (3):199–204.

Abnisa F, Arami-Niya A, Daud WW, Sahu J. Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of palm oil wastes. *BioEnergy Research*. 2013; 6 :830–40.

Al Aswad, A. Chemical composition of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruits. PhD thesis, University of California, Davis. 1983.

Alaswad A, Dassisti M, Prescott T, Olabi AG. Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015; 51:1446–1460.

Alrumman, S. A. Enzymatic saccharification and fermentation of cellulosic date palm wastes to glucose and lactic acid, *Brazilian Journal of Microbiology*. 2016; 47(2), 110–119.  
<https://doi.org/10.1016/j.bjm.2015.11.015>.

Altınışık, S., Nigiz, F.U., Gürdal, S., Yılmaz, K., Tuncel, N.B., & Koyuncu, S. Optimization of bioethanol production from sugar beet processing by-product molasses using response surface methodology, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024. Springer.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-024-05786-w>.

Arzate A. Extraction et raffinage du sucre de canne. *Revue de l'ACER (Centre de recherche, de développement et de transfert technologique en acériculture)*; 2005.

Al-Asheh S, Ganat F, Al-Lagtah N. Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*. 2004; 82(A7):855–864.

Alfenore S, Molina-Jouve C, Guillouet SE, Uribelerrea JL, Goma G, Bendadis L. Improving ethanol production and viability of *Saccharomyces cerevisiae* by vitamin feeding strategy during feed-batch process. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002; 60:67–72.

Akin H. Évolution du pH pendant la fermentation alcoolique de moûts de raisins : modélisation et interprétation métabolique. Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique Toulouse; 2008.

Alogaidi H.K.H. Dates and microbial biotechnology. Regional Project for Palm and Dates Research Center in the Near East and North Africa. Al Watan Printing Press, Lebanon; 1987. p. 301-318.

Ansanay-Galeote V, Blondin B, Dequin S, Sablayrolles JM. Stress effect of ethanol on fermentation kinetics by stationary-phase cells of *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Letters*. 2001;23:677–681.

Asli M.S. A study on some efficient parameters in batch fermentation of ethanol using *Saccharomyces cerevisiae* SC1 extracted from fermented siahesardasht pomace. *African Journal of Biotechnology*. 2010; 9 :2906–2912.

Augustynowicz, J. *Przemysł Ferment. Owoc.-Warz.* 1979; 23(2): 9.

Augustynowicz, J., Michalak, B., Szybkowska, M., & Wójkowska, W. *Przemysł Ferment. Owoc.-Warz.* 1980; 24(2): 8.

Bai F, Anderson W, Moo-Young M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances*. 2008; 26:89–105.

Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 2011; 52:858–875.

Ballerini D, Casanave D, Forestière A, Lacombe S, Montagne X. Chapitre 2 : L'éthanol et l'ETBE. In : *Les biocarburants*. Editions TECHNIP; 2006.

Ballerini D. *Les biocarburants : répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports*. France : Editions TECHNIP ; 2011.

Ballerini D. et N. Alazard-Toux. *Les biocarburants. Etats des lieux, perspectives et enjeux du développement*. IFP Publications - Editions TECHNIP. 2006 ; 348 p.

Basso LC, Basso TO, Rocha SN. Ethanol production in Brazil : The industrial process and its impact on yeast fermentation. In : *Biofuel Production – Recent Developments and Prospects*. M.A. dos Santos Bernardes, ed. InTech ; 2011.

Bayrock DP, Ingledew WM. Ethanol production in multistage continuous, single stage continuous, *Lactobacillus*-contaminated continuous, and batch fermentations. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2005; 21:83–88.

Beery KE, Ladisch MR. Adsorption of water from liquid-phase ethanol–water mixtures at room temperature using starch-based adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001; 40:2112–2115.

Behera S, Singh R, Arora R, Sharma NK, Shukla M, Kumar S. Scope of algae as third generation biofuels. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2015; 2:90.

Breisha GZ. Production of 16% ethanol from 35% sucrose. *Biomass and Bioenergy*. 2010; 34:1243–1249.

Brethauer S, Wyman CE. Review : Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. *Bioresource Technology*. 2010; 101:4862–4874.

Brimblecombe P. The global sulfur cycle. In : *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Elsevier; 2011. p. 559-591.

Boukhiar A. Analyse de processus traditionnel d'obtention du vinaigre de dattes tel qu'appliqué au sud algérien : essai d'optimisation, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès, Alger, 2009.

Boulton RB, Singleton VL, Bisson LF, Kunkee RE. Yeast and biochemistry of ethanol fermentation. In : Principles and Practices of Winemaking. Springer; 1999. p. 102–192.

Buelguedj M. Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud-Est Algérien. INRAA El-Harrach; 2001. Report No. 11, 289 p.

Cabaret F, Fradette L, Tanguy PA. Gas-liquid mass transfer in unbaffled dual-impeller mixers. Chemical Engineering Science. 2008; 63:1636–1647.

Capell T, Christou P. Progress in plant metabolic engineering. Current Opinion in Biotechnology. 2004;15:148–154.

Cardona CA, Sánchez OJ. Fuel ethanol production : Process design trends and integration opportunities. Bioresource Technology. 2007; 98:2415–2457. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.002> .

Carmelo V, Bogaerts P, SáCorreia I. Activity of plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase and expression of PMA1 and PMA2 genes in *Saccharomyces cerevisiae* cells grown at optimal and low pH. Archives of Microbiology. 1996; 166(5) : 315–320.

Carmo MJ, Adeodato MG, Moreira AM, Parente Jr. EJS, Vieira RS. Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials in the alcohol–water system. Adsorption. 2004;10(3) :211–218.

Carlsen M, Nielsen J, Villadsen J. Kinetic studies of acid inactivation of  $\alpha$ -amylase from *Aspergillus oryzae*. Chemical Engineering Science. 1996; 51:37–43.

Chaira N, Mrabet A, Ferchichi A. Evaluation of antioxidant activity, phenolics, sugar, and mineral contents in date palm fruits. Journal of Food Biochemistry. 2009; 33:390–403.

Chang H, Yuan X-G, Zeng HTA-W. Experimental investigation and modeling of adsorption of water and ethanol on cornmeal in an ethanol–water binary vapor system. Chemical Engineering Technology. 2006; 29(4):454–461.

Charoenchai C, Fleet GH, Henschke PA. Effects of temperature, pH, and sugar concentration on the growth rates and cell biomass of wine yeasts. American Journal of Enology and Viticulture. 1998; 49(3):283–288.

Chehma A, Longo H.F. Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail. Rev. Energ. Ren. 2001. p. 59-64.

Chohan NA, Aruwajoye GS, Sewsynker-Sukai Y, Kana EG. Valorisation of potato peel wastes for bioethanol production using simultaneous saccharification and fermentation : Process optimization and kinetic assessment. Renewable Energy. 2020; 146:1031–1040.

Choi G-W, Um H-J, Kim Y, Kang H-W, Kim M, Chung B-W, Kim Y-H. Isolation and characterization of two soil derived yeasts for bioethanol production on cassava starch. Biomass and Bioenergy. 2010; 34(8):1223–1231.

Cot M, Loret M-O, François J, Benbadis L. Physiological behaviour of *Saccharomyces cerevisiae* in aerated fed-batch fermentation for high level production of bioethanol. *FEMS Yeast Research*. 2007; 7(1) :22–32.

Costa A.C., Atala D.I., Maugeri F., Maciel R. Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. *Process Biochemistry*. 2001; 37:125–137.

Delgado RC, Araujo AS, Fernandes VJ. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. *Fuel Processing Technology*. 2007; 88(4) :365–368.

Delgenes J, Moletta R, Navarro J. Fermentation of D-xylose, D-glucose, and L-arabinose mixture by *Pichia stipitis* : Effect of the oxygen transfer rate on fermentation performance. *Biotechnology and Bioengineering*. 1989; 34:398–402.

Delgenes J, Moletta R, Navarro J. The effect of aeration on D-xylose fermentation by *Pachysolen tannophilus*, *Pichia stipitis*, *Kluyveromyces marxianus*, and *Candida shehatae*. *Biotechnology Letters*. 1986; 8:897–900.

Demirbas A. Bioethanol from cellulosic materials : A renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*. 2005; 27:327–337.

Demirbas A, Demirbas MF. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*. 2011; 52:163–170.

Demirbas A, Fatih Demirbas M. *Algae : Energy as a New Source of Biodiesel*. London : Springer ; 2010. p. 29-47.

Dequin S, Bely M, Gervais P. Wine yeast fermentation and metabolic regulation : Yeast strain improvements for increased glycerol and reduced ethanol production. *American Journal of Enology and Viticulture*. 2003; 54(4) :271-278.

Djeghri, B. (2018). Production mondiale d'éthanol de blé : impact sur le prix du blé. *Dirassat Iqtissadiya*, 5(1), 273–295. <https://hal.science/hal-03451362v1>.

Dickinson JR, Schweizer M. *The metabolism and molecular physiology of Saccharomyces cerevisiae*. 2nd ed. USA: CRC Press; 2004.

Dionisi FAR, Aoki IV, Calabrese RJ. Sugar cane juice clarification process. U.S. Patent No. 7,338,562. 4 Mar. 2008.

Dowson V.H.M, Aten A. Composition et maturation. Récolte et conditionnement des dattes. *Collection FAO*; 1963. 72 : 1–392. Rome, Italy.

Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 1956; 28(3):350–356.

Durante DA. The US Energy Bill and Renewable Fuels Standard. In : *World Ethanol 2003 Conference*, London, UK, November 5-7, ed. Lichts FO. (London) Ltd; 2003.

Duarte JC, Rodrigues JAR, Moran PJ, Valença GP, Nunhez JR. Effect of immobilized cells in calcium alginate beads in alcoholic fermentation. *AMB Express* . 2013;3(1).

Easterly J, Faaij A, Flavin C, Freimuth L, Fritsche U, Laser M. Biofuel for Transport. Worldwatch Institute ; 2007.

Elbey, S., Zoubiri, F. Z., Zara, S., Rihani, R., & Zerrouki, S. Intensive bioethanol production using date stems by-products and natural sugars, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 42(6), 2008–2017, 2023. doi [10.30492/IJCCE.2022.554873.5368](https://doi.org/10.30492/IJCCE.2022.554873.5368)

Elbey, S., Ouakil, A., Zoubiri F/Z, Rihani R., Bentahar F., Production de bioéthanol à partir de jus d'orange de Rouïba, *Revue Nature et Technologie*, 14 (2) (2022) : 01-07. <https://www.asjp.cerist.dz/en/Articles/47> .

Elbey, S., Zoubiri, F. Z., Baghdadi, Y., & Rihani, R. Production of clean energy from agri-food residues. *Algerian Journal of Engineering & Research (AJER)*, Vol. 6(1), 2022.

El-Hadi, S. A., Korteby, S., & Chibi, S. Production de bioéthanol à partir de rebut de deux variétés de dattes (Deglet-nour et Hamraya). *Revue Agrobiologia*, 6(1), 2016.

El-Sohaimy, S. A., & Hafez, E. E. Biochemical and nutritional characterizations of date palm fruits (*Phoenix dactylifera* L.), *Journal of Applied Sciences Research*, 6(8), 1060–1067, 2010.

El-Zawawy W. K., Ibrahim M. M., Abdel-Fattah Y. R., Soliman N. A., & Mahmoud M. M. Acid and enzyme hydrolysis to convert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol production. *Carbohydrate Polymers*. 2011; 84 (3) : 865-871.

ENSPM formation Industrie-IFP. Éléments de chimie produit. Édition d'IFP, Paris; 2006. p. 4-6-9.

ENVIRONNEMENT CANADA (1998). Utilisation dans les véhicules à essence de mélanges éthanol-essence contenant plus de 10 pour cent d'éthanol. Direction des systèmes de transport. Direction générale de la prévention de la pollution, fichier pdf, 54 p. <http://www.ec.gc.ca/cleanair-airpur/CAOL/transport/publications/ethgas/ethgasfr.pdf> . Site internet consulté le 2 octobre 2007.

Environnement Canada. Additifs dans les combustibles canadiens : utilisation d'additifs, *Gouvernement du Canada*, Ottawa, 1998. Retrieved from <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre-environnemental-loi-canadienne-protection/publications/additifs-combustibles-1999/utilisation-additifs.html>

Gaillard JL, Leclerc H, Simonet M. Éléments de microbiologie. Paris : Éditions Herman; 1995. p. 464.

Gänzle, M. G. Lactic metabolism revisited: metabolism of lactic acid bacteria in food fermentations and food spoilage, *Current Opinion in Food Science*, 37, 61–67, 2021.

Gerio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Durate, L. C., Marques, S., & Bogel-Lukasik, R. Hemicelluloses for fuel ethanol : A review, *Bioresource Technology*, 2010; 101(13), 4775–4800.

Ghadikolaei MA. Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines- A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016; 57:1440–1495.

Ghobadian B. Liquid biofuels potential and outlook in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012 ; 16:4379–4384.

Goffart JP, Gerin PA, Stilmans D, Delcarte J. 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. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*. 2010 ; 14 :549–560.

Gnansounou E, Dauriat A. Ethanol fuel from biomass : A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2005 ;64 :809–821.

Godin, B., Ghysel, F., Agneessens, R., Schmit, T., Goffot, S., Lamaudière, S., Sinnaeve, G., Goffart, J.P., Gerin, P.A., Stilmans, D., & Delcarte, J. 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, *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, 14, 549–560, 2010.

Gonzalez YS. Étude de l'adaptation et de la gestion de l'activité cellulaire dans un bioréacteur biétagé : Intensification de la production d'éthanol. (Doctoral dissertation, Université Toulouse). 2008.

Guo M, Song W, Buhain J. Bioenergy and biofuels : history, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015 ; 42:712–725.

Gupta R, Sharma KK, Kuhad RC. Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498. *Bioresource Technology*. 2009 ;100 (3):1214–1220.

Hantson A-L, Thomas D. Enjeux technologiques et écologiques majeurs des biocarburants. In : Congrès Français de Thermique, SFT 2010, Le Touquet, 25-28 mai 2010.

Herbert D, Phipps PJ, Strange RE. Chemical analysis of microbial cells. *Methods in Microbiology*. 1971; 5 (Part B) :209–344.

Heywood, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1988.

Hou L, Cao X, Wang C, Lu M. Effect of overexpression of transcription factors on the fermentation properties of *Saccharomyces cerevisiae* industrial strains. *The Society for Applied Microbiology, Letters in Applied Microbiology* 49.2009 ;14–19. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2009.02615.x>

Hsieh WD, Chen RH, Wu TL, Lin TH. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*. 2002; 36(3):403-410.

Hsu TA. Pretreatment of biomass. In Handbook on Bioethanol : Production and Utilization (pp. 179-212). CRC Press ; 1996.

Huang HJ, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*. 2008; 62(1):1–21.

Hugo H. Les marchés de production et de consommation et les prix des biocarburants dans l'Union européenne et le monde. *dgccr-éco*. n°9, Décembre 2012.

Imtiaz U, Assadzadeh A, Jamuar SS, Sahu J. Bioreactor temperature profile controller using inverse neural network (INN) for production of ethanol. *Journal of Process Control*. 2013; 23:731–742.

Ingledeu WM, Kelsall DR, Austin GD, Kluhsbies C. The alcohol textbook. 5th ed. Nottingham University Press ; 2009. p. 108–117.

Ingledeu W. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae* : A yeast primer. In: Jacques KA, Lyons TP, Kelsall DR, editors. The alcohol textbook. Nottingham, UK : Nottingham University Press ; 1998.

Institut Français du Pétrole (2006a). Les nouvelles filières biocarburants. Panorama 2007. Available : [http://www.ifp.fr/IFP/fr/evenement/panorama/IFP\\_Panorama07\\_08Nouvelles\\_filières\\_biocarburants\\_VF.htm](http://www.ifp.fr/IFP/fr/evenement/panorama/IFP_Panorama07_08Nouvelles_filières_biocarburants_VF.htm) (pdf, 6 p.). Accessed on 11 September 2007.

International Energy Agency (IEA). International Energy Agency 2017. 2019. Available at : <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/bioenergy>.

Janani, K., Ketzi, M., Megavathi, S., Vinothkumar, D., & Ramesh Babu, N. G. Comparative studies of ethanol production from different fruit wastes using *Saccharomyces cerevisiae*, *International Journal of Innovative Research in Science*, 2(12), 7161–7167, 2013.

Johnston DB, McAloon AJ. Protease increases fermentation rate and ethanol yield in dry-grind ethanol production. *Bioresource Technology*. 2014; 154 :18–25.

Kar Y, Deveci H. Importance of P-series fuels for flexible-fuel vehicles (FFVs) and alternative fuels. *Energy Sources Part A : Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2006;28:909–21.

Karagöz P, Rocha IV, Özkan M, Angelidaki I. Alkaline peroxide pretreatment of rapeseed straw for enhancing bioethanol production by Same Vessel Saccharification and Co-Fermentation. *Bioresource Technology*. 2012;104:349–357.

Kang Q, Appels L, Tan T, Dewil R. Bioethanol from lignocellulosic biomass : current findings determine research priorities. *Scientific World Journal*. 2014:298153.

Kang X, Kirui A, Dickwella Widanage MC, Mentink-Vigier F, Cosgrove DJ, Wang T. Lignin-polysaccharide interactions in plant secondary cell walls revealed by solid-state NMR. *Nature Communications*. 2019; 10(1):347.

Karimi, S., & Karimi, K. Efficient ethanol production from kitchen and garden wastes and biogas from the residues, *Journal of Cleaner Production*, 187, 37–45, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.172> .

Kasemets K, Nisamedtinov I, Laht T-M, Abner K, Paalme T. Growth characteristics of *Saccharomyces cerevisiae* S288C in changing environmental conditions : auxo-accelerostat study. *Antonie van Leeuwenhoek*. 2007; 92:109–128.

Kemassi, H., Idder, T., Babahani, S., Boukhris, K., & Sayah, Z. Caractérisation des déchets ligno-cellulosiques des industries agro-alimentaires de dattes de la région de Ouargla (Sahara septentrional Est algérien), *Livestock Research for Rural Development*, 32, 2020.

Kim S, Dale BE. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*. 2004; 26:361–375.

Kim Y, Mosier N, Ladisch MR. Process simulation of modified dry grind ethanol plant with recycle of pretreated and enzymatically hydrolyzed distillers' grains. *Bioresource Technology*. 2008; 99:5177–5192.

Kourkoutas Y, Bekatorou A, Banat IM, Marchant R, Koutinas A. Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: A review. *Food Microbiology*. 2004; 21:377–397.

Ladisch MR, Dyck K. Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance. *Science*. 1979;205:898–900.

Lagorsse, S., Campo, M. C., Magalhaes, F. D., & Mendes, A. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes : Experimental data and isotherm model. *Carbon*. 2005; 43(25): 2769-2779.

Laopaiboon L, Thanonkeo P, Jaisil P, Laopaiboon P. Ethanol production from sweet sorghum juice in batch and fed-batch fermentations by *Saccharomyces cerevisiae*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2007;23:1497–1501.

Lin Y, Zhang W, Li C, Sakakibara K, Tanaka S, Kong H. Factors affecting ethanol fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* BY4742. *Biomass and Bioenergy*. 2012;47:395–401.

Liu R, Shen F. Impacts of main factors on bioethanol fermentation from stalk juice of sweet sorghum by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* (CICC 1308). *Bioresource Technology*. 2008;99(4):847–854.

Lee CW, Chang HN. Kinetics of ethanol fermentations in membrane cell recycle fermentors. *Biotechnology and Bioengineering*. 1987;29(9):1105–1112.

Lee W-S, Chen I-C, Chang C-H, Yang S-S. Bioethanol production from sweet potato by co-immobilization of saccharolytic molds and *Saccharomyces cerevisiae*. *Renewable Energy*. 2012;39:216–222.

- Lemoine, R., Dupuis, J., & Martin, S. (2023). Production of bioethanol from lignocellulosic biomass in the Nouvelle-Aquitaine region : A study on corn stalks and wheat straw. *Journal of Renewable Energy*, 15(2), 100–115.
- Lemuz CR, Dien BS, Singh V, McKinney J, Tumbleson M, Rausch KD. Development of an ethanol yield procedure for dry-grind corn processing. *Cereal Chemistry*. 2009 ;86:355–360.
- Li, C. (2019). Analysis of the tendency for the electronic conductivity to change during alcoholic fermentation. *Scientific Reports*, 9(1), 5512. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41225-x> .
- Li H, Kim NJ, Jiang M, Kang JW, Chang HN. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid–acetone for bioethanol production. *Bioresource Technology*. 2009 ;100(13):3245–3251.
- Li Z, Liu W, Gu Z, Li C, Hong Y, Cheng L. The effect of starch concentration on the gelatinization and liquefaction of corn starch. *Food Hydrocolloids*. 2015;48:189–196.
- Lima-Costa ME, Tavares C, Rasposo S, Rodrigues B, Peinado JM. Kinetics of sugars consumption and ethanol inhibition in carob pulp fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* in batch and fed-batch cultures. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2012;39:789–797.
- Limayem A, Ricke SC. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues, and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012;38:449–467.
- Loow, Y. L., Wu, T. Y., Jahim, J. M., Mohammad, A. W., & Teoh, W. H. Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment, *Cellulose*. 2016 ; 23(3), 1491–1520.
- Louhichi, B., Belgaib, J., Benamor, H., & Hajji, N. Production of bio-ethanol from three varieties of dates, *Renewable Energy*. 2013 ; 51, 170–174.
- Lynd LR. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass : technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment*. 1996;21:403–65.
- Mahamud, M. R., & Gomes, D. J. Enzymatic saccharification of sugar cane bagasse by the crude enzyme from indigenous fungi, *Journal of Scientific Research*. 2012 ; 4(2), 227–238.
- Mansouri A, Rihani R, Laoufi A.N., Özkan M. Production of bioethanol from a mixture of agricultural feedstocks: Biofuels characterization. *Fuel*. 2016;185:612–621.
- Marx S, Brandling J, van der Gryp P. Ethanol production from tropical sugar beet juice. *African Journal of Biotechnology*. 2016;11:11709–11720.
- Mojović L, Nikolić S, Rakin M, Vukasinović M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates. *Fuel*. 2006;85:1750–1755.

Mohd Azhar SH, Abdulla R, Jambo SA, Marbawi H, Gansau JA, Mohd Faik AA, Rodrigues KF. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*. 2017;10:52–61.

Mounir, M., Belgrire, M., Lahnaoui, S., Hamouda, A., Thonart, P., Delvigne, F., & Ismaili Alaoui, M. *Maîtrise de la fermentation alcoolique sous stress éthanolique, thermique et osmotique de la souche Saccharomyces cerevisiae YSDN1 en vue de la préparation du vinaigre de fruits*, *Rev. Mar. Sci. Agron. Vét.* 2016 ; 4(2), 86-95.

Mosier NS, Ileleji KE. How fuel ethanol is made from corn. In: *Bioenergy: Biomass and Biofuels*; 2014. p. 379.

Mueller S. National dry mill corn ethanol survey. *Biotechnology Letters*. 2008; 2010. 32:1261–1264.

Muanda Lutete, M., Mbanza Diganga, H., & Mbuyi Katshiatshia, H. Etude des performances d'un moteur Renault 4 utilisant des mélanges essence - bioéthanol, *Revue des Energies Renouvelables*. 2019 ; 22(1), 37–48.

Mussatto SI, Dragone G, Guimarães PM, Silva JPA, Carneiro LM, Roberto IC, et al. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *\*Biotechnology Advances*. 2010;28:817–830.

Najafi G., Ghobadian B., Moosavian A., Yusaf T., Mamat R., Kettner M., & Azmi W. SVM and ANFIS for prediction of performance and exhaust emissions of a SI engine with gasoline–ethanol blended fuels. *Applied Thermal Engineering*. 2016; 95: 186-203.

Narendranath NV, Power R. Relationship between pH and medium dissolved solids in terms of growth and metabolism of lactobacilli and *Saccharomyces cerevisiae* during ethanol production. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005; 71(5): 2239–2243.

Nigam PS, Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011;37:52–68.

Nikolić S, Mojović L, Pejin D, Rakin M, Vukašinović M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates by free and immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. *Biomass and Bioenergy*. 2010;34:1449–1456.

Nishiwaki A, Dunn IJ. Analysis of the performance of a two-stage fermentor with recycle for continuous ethanol production using different kinetic models. *Biochemical Engineering Journal*. 1999;4:37–44.

Novak MH. Valorisations non alimentaires des céréales. *Val Biom*. 2004:1–22.

Nwufu O, Nwafor O, Igbokwe J. Effects of blends on the physical properties of bioethanol produced from selected Nigerian crops. *International Journal of Ambient Energy*. 2016;37:10–15.

Nwokoagbara E, Olaleye AK, Wang M. Biodiesel from microalgae: The use of multi-criteria decision analysis for strain selection. *Fuel*. 2015;159:241–249.

OCDE/FAO. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO 2019-2028. Éditions OCDE, Paris/FAO, Rome ; 2019. [https://doi.org/10.1787/agr\\_outlook-2019-fr](https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2019-fr) .

OCDE/FAO. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO; Statistiques agricoles de l'OCDE (base de données). 2019. Available at : <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-fr> .

OCDE/FAO. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO; Statistiques agricoles de l'OCDE (base de données). 2022. Available at: <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-fr> .

OCDE/FAO. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO; Statistiques agricoles de l'OCDE (base de données). 2023. Available at : <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-fr> .

Ofori-Boateng C., & Lee K. T. Same-vessel enzymatic saccharification and fermentation of organosolv/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreated oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) fronds for bioethanol production: optimization of process parameters. *Energy Conversion and Management*. 2014; 78: 421–430.

Oliveira S. C., Paiva T. C. B., Visconti A. E. S., & Giudici R. Continuous alcoholic fermentation process : model considering loss of cell viability. *Bioprocess Engineering*. 1999; 20(2): 157-160.

Oliveira SC, Oliveira RC, Tacin MV, Gattás EA. Kinetic modeling and optimization of a batch ethanol fermentation process. *Journal of Bioprocessing and Biotech*. 2016;2016.

Olsson L, Hahn-Hägerdal B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology*. 1996;18:312–331.

Onsoy T, Thanonkeo P, Thanonkeo S, Yamada M. Ethanol production from Jerusalem artichoke by *Zymomonas mobilis* in batch fermentation. *KMITL Science and Technology Journal*. 2007;7:55–60.

Ould El Hadj, M. D., Cheick, M., Hamidi, W., Sayah, Z., & Bouaziz, S. Etude comparative de la production d'éthanol brut à partir de trois variétés de dattes communes (Degla Beida, Tacherwit et Hamraya) réparties dans les différentes classes de dattes (molle, demi-molle et sèche) de la cuvette de Ouargla (Sahara septentrional Est algérien), *Algerian Journal of Arid Environment*, 2(2), 78–87, 2012.

Peabody E. Breaking Down Walls. *Agricultural Research Service Magazine*. April 2007.

Peng L, Chen Y. Conversion of paper sludge to ethanol by separate hydrolysis and fermentation (SHF) using *Saccharomyces cerevisiae*. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35(4):1600–1606.

Phisalaphong M, Srirattana N, Tanthapanichakoon W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. *Biochemical Engineering Journal*. 2006;28:36–43.

Pradhan A, Mbohwa C. Development of biofuels in South Africa: challenges and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;39:1089–1100.

Rabemanolontsoa H, Saka S. Various pretreatments of lignocellulosics. \*Bioresource Technology. 2016;199:83–91.

Ravindran R, Jaiswal AK. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste : challenges and opportunities. Bioresource Technology. 2016;199:92–102.

Renewables Fuels Association. Industry statistics. Renewable Fuels Association, Washington, DC, USA. Available at : (<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099788442-e48b2782-ea53>); 2016.

Renewable Fuels Association. World fuel ethanol production by region: Industry statistics. Renewable Fuels Association. Available at: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production> ;2023.

Renewable Fuels Association. Industry statistics. Renewable Fuels Association, global ethanol production by country or region. Available at: ([Alternative Fuels Data Center: Maps and Data - Global Ethanol Production by Country or Region \(energy.gov\)](https://www.energy.gov/alternative-fuels-data-center/maps-and-data-global-ethanol-production-by-country-or-region) ); 2023.

Riess J. Intensification de la brique « fermentation alcoolique » de substrats betterave (et autre substrats) pour la production d'éthanol (Doctoral dissertation, Université Toulouse); 2012.

Rihani N, Guessous M.E.F. Utilisation de quelques sous-produits d'agro-industrie pour l'engraissement des ovins. I.A.V. Hassan II, Revue Homme, Terre et Eau; 1985. 18(72): 85-86.

Rodríguez-Antón L. M., Gutiérrez-Martín F., & Martínez-Arevalo C. Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol, and ETBE ternary blends. Fuel. 2015; 156: 81-86.

Roukas T. Ethanol production from nonsterilized carob pod extract by free and immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells using fed-batch culture. Biotechnology and Bioengineering. 1994;43(3):189–194.

Russo D, Dassisti M, Lawlor V, Olabi AG. State of the art of biofuels from pure plant oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012;16:4056–4070.

Rygg G. Date development handling and packing in the United States agriculture. Research Service Agriculture, Handbook; 1977. N°482: 28-29.

Sabba, G., Aboubakar, [Prénom], Njintang, Y. N., & Mbofung, C. M. F. Production of bioethanol from neem fruit pulp (*Azadirachta indica*). Journal of Renewable Energies. 2018;21(1):1–10.

Sabanci, K., & Buyukkileci, A. O. Comparison of liquid hot water, very dilute acid and alkali treatments for enhancing enzymatic digestibility of hazelnut tree pruning residues, Bioresource Technology, 261, 158–165, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.136>

Sadeghinezhad E, Kazi SN, Sadeghinejad F, Badarudin A, Mehrali M, Sadri R, Safaei MR. A comprehensive literature review of bio-fuel performance in internal combustion engine and relevant costs involvement. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014;30:29–44.

Salakkam A, Phukoetphim N, Laopaiboon P, et al. Mathematical modeling of bioethanol production from sweet sorghum juice under high gravity fermentation : Applicability of Monod-based, logistic, modified Gompertz, and Weibull models. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2023;64. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2023.03.004>.

Sanchez OJ, Cardona CA. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*. 2008;99:5270–5295.

Santana ÁL, Meireles MAA. New starches are the trend for industry applications : a review. *Food Public Health*. 2014;4:229–241.

Sarris D, Papanikolaou S. Biotechnological production of ethanol : biochemistry, processes and technologies. *Engineering in Life Sciences*. 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.201400199>.

Sasson A, *feeding tomorrow men*, pp 765, ED ; UNESCO, Pays Bas, 1986.

Scarwell H-J. Biocarburant : chronique d'un éternel retour annoncé. \*Pollution atmosphérique\* [En ligne], N° 217, mis à jour le : 2013, URL: <http://odel.irevues.inist.fr/pollutionatmospherique/index.php?id=860> , <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.860>.

Schaller P. Bioéthanol : potentiel et perspectives. *Etha+*. Club Environnement de Fribourg ; 2003. 5 novembre 2003.

Show P. L., Oladele K. O., Siew Q. Y., et al. Overview of citric acid production from *Aspergillus niger*. *Frontiers in Life Science*. 2015 ;8(3) :271–282.

Slininger P, Branstrator L, Bothast R, Okos M, Ladisch M. Growth, death, and oxygen uptake kinetics of *Pichia stipitis* on xylose. *Biotechnology and Bioengineering*. 1991;37:973–980.

Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D. Determination of ash in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL); 2005.

Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL); 2008.

Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2nd ed. Wiley; 2015.

Srichuwong S, Fujiwara M, Wang X, Seyama T, Shiroma R, Arakane M, et al. Simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of very high gravity (VHG) potato mash for the production of ethanol. *Biomass and Bioenergy*. 2009;33:890–898.

Stratford M. Evidence for two mechanisms of flocculation in *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast*. 1989;5:S441–445.

Staniszewski M, Kujawski W, Lewandowska M. Ethanol production from whey in a bioreactor with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product – Kinetic model predictions. *Journal of Food Engineering*. 2007;82(4):618–625.

Suganya T, Varman M, Masjuki HH, Renganathan S. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production : a biorefinery approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;55:909–941.

Szymanowska-Powałowska D, Lewandowicz G, Kubiak P, Błaszczak W. Stability of the process of simultaneous saccharification and fermentation of corn flour: The effect of structural changes of starch by stillage recycling and scaling up of the process. *Fuel*. 2014;119:328–334.

Tian SQ, Wang XW, Zhao RY, Ma S. Effect of doping pretreated corn stover conditions on yield of bioethanol in immobilized cell systems. *Renewable Energy*. 2016 ;86:858–865.

Thomas K, Hynes S, Ingledew W. Practical and theoretical considerations in the production of high concentrations of alcohol by fermentation. *Process Biochemistry*. 1996;31:321–331.

Thomas K. C., Hynes S. H., & Ingledew W. M. Influence of medium buffering capacity on inhibition of *Saccharomyces cerevisiae* growth by acetic and lactic acids. *Applied and Environmental Microbiology*. 2002; 68(4):1616–1623.

Tortora G, Funke BR, Case CL, Martin L. *Introduction à la microbiologie*. Paris: Éditions ERPI; 2003. p. 4-869.

Upadhyay A, Lama JP, Tawata S. Utilization of pineapple waste: a review. *Journal of Food Science and Technology Nepal*. 2013;6:10–18.

Vanhala P, Bergström I, Haaspuro T, Kortelainen P, Holmberg M, Forsius M. Boreal forests can have a remarkable role in reducing greenhouse gas emissions locally: land use-related and anthropogenic greenhouse gas emissions and sinks at the municipal level. *Science of the Total Environment*. 2016;557:51–7.

Vohra M, Manwar J, Manmode R, Padgilwar S, Patil S. Bioethanol production: feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2:573–84.

Wang S, Zhu Z. Effects of alpha-amylase on the properties of corn starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 2007.

Walker, G. M. 125th Anniversary Review: Fuel alcohol: Current production and future challenges. *Journal of the Institute of Brewing*. 2011;117(1):3–22. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2011.tb00438.x> .

Walker GM. *Bioethanol: Science and Technology of Fuel Alcohol*. 1st Edition. Scotland; 2010.

Wertz, J.-L. *Les hémicelluloses*. Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège, avec le soutien de la Région Wallonne–DGO3/4, 2011.

Wuithier P. *Raffinage et génie chimique*. Tome 1. Éditions Technip, Paris; 1972. p. 39-65.

Williams JA. Keys to bioreactor selection. *Chemical Engineering Progress*. 2002; 98:34–41.

Wu C. W., Chen R. H., Pu J. Y., & Lin T. H. The influence of air–fuel ratio on engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline-blended fuels. *Atmospheric Environment*. 2004; 38(40): 7093-7100.

Yoshida F, Yamane T, Nakamoto KI. Fed-batch hydrocarbon fermentation with colloidal emulsion feed. *Biotechnology and Bioengineering*. 1973;15(2):257–270.

Zabed H, Faruq G, Sahu JN, Azirun MS, Hashim R, Nasrulhaq Boyce A. Bioethanol production from fermentable sugar juice. *Scientific World Journal*. 2014:2014.

Zabed H, Sahu JN, Suely A, Boyce AN, Faruq G. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>.

Zabed H, Boyce AN, Sahu JN, Faruq G. Evaluation of the quality of dried distiller's grains with solubles for normal and high sugary corn genotypes during dry-grind ethanol production. *Journal of Cleaner Production*. 2016;14:4282–4293.

Zerrouki S, Rihani R, Lekikot K, Ramdhane I. Enhanced biogas production from anaerobic digestion of wastewater from the fruit juice industry by sonolysis: experiments and modelling. *Water Science and Technology*. 2021;84(3):644–655.

Zhang Y, Ghaly AE, Li B. Availability and physical properties of residues from major agricultural crops for energy conversion through thermochemical processes. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*. 2012;7(3):312–321.

Zhang Y, Ghaly AE, Li B. Comprehensive investigation into the exergy values of six rice husks. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2013;6(2):216–225.

Zhang Y, Yu X, Li B, Zhang H, Liang J, Li Y. Exergy characteristics of woody biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2016;38(16):2438–2446.

Zhang Y, Chen P, Liu S, Fan L, Zhou N, Min M, Cheng Y, Peng P, Anderson E, Wang Y, Wan Y, Liu Y, Li B, Ruan R. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production. In: *Pyrolysis*. InTech, Rijeka, Croatia; 2017. p. 129–166.

Zhang Y, Zhao W, Li B, Li H. Understanding the sustainability of fuel from the viewpoint of exergy. *European Journal of Sustainable Development Research*. 2018;2(1):09.

Zautsen, R.R.M., Maugeri-Filho, F., Vaz-Rossell, C.E., Straathof, A.J.J., van der Wielen, L.A.M., & de Bont, J.A.M. \*Liquid–Liquid Extraction of Fermentation Inhibiting Compounds in Lignocellulose Hydrolysate\*, *Biotechnology and Bioengineering*, 102(5), 2009, pp. 1029–1041. <https://doi.org/10.1002/bit.22189> .

Zhang Y, Wang Q, Li B, Li H, Zhao W. Is there a general relationship between the exergy and HHV for rice residues? *Renewable Energy*. 2018;117:37–45.

Zhao X, Cheng K, Liu D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009;82(5):815–827.

Zoubiri FZ, Rihani R, Bentahar F. Golden section algorithm to optimise the chemical pretreatment of agroindustrial waste for sugars extraction. *Fuel*. 2020;266:117028.

Zoubiri F.Z., El-Bey S., Rihani R., Bentahar F., Étude de l'hydrolyse chimique de la biomasse lignocellulosique, Algerian J. Env. Sc. Technology, 6:4 (2020) 1545-1550

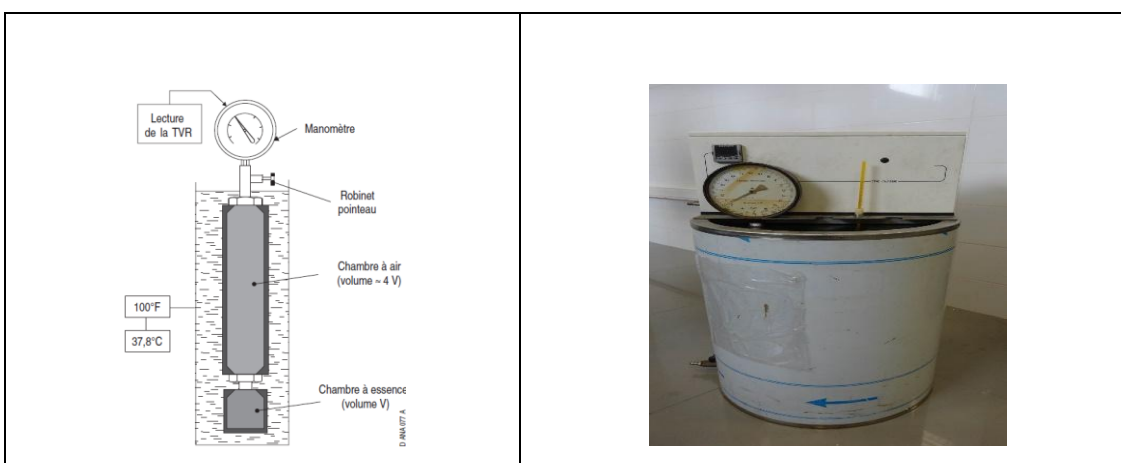
## Annexe



**Figure A.1.** Densimètre de marque DMA 35.



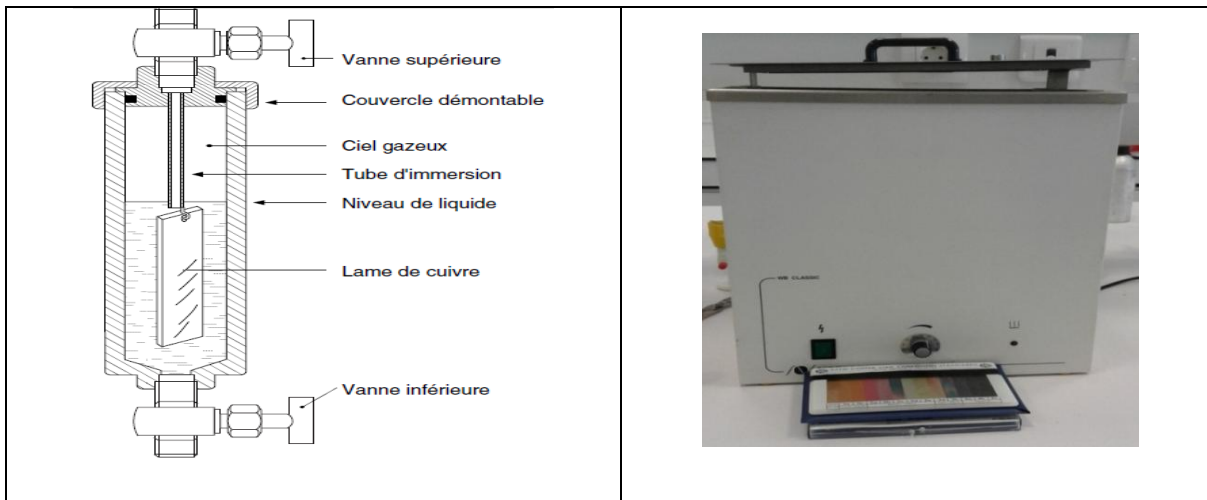
**Figure A.2.** Distillation ASTM



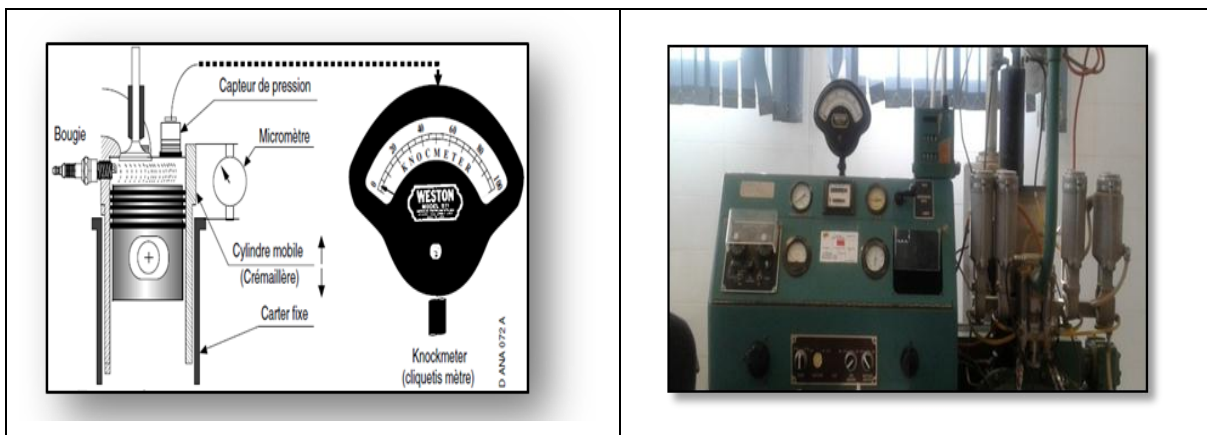
**Figure A.3.** Tension de vapeur REID.



**Figure A.4.** Analyseur de soufre par radiofréquence (XRF).



**Figure A.5.** Corrosion à la lame de cuivre.



**Figure A.6.** Moteur CFR.