
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Akli MOHAND OULHADJ-Bouira

Faculté des Sciences & des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

MORGHAD Houari Boumediene

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement



**Prétraitement et d'hydrolyse
enzymatique des dattes et
conversion des sucres
fermentescibles résultant en éthanol**



Soutenue le - / - / --- devant le jury composé de :

Mr. KERNANI R. MCB, Univ. Bouira Encadreur
Mr. AOUDJIT F. MCA, Univ. Bouira Examinateur
Mr. HAMDACHE A. MCB, Univ. Bouira Examinateur

Année universitaire 2020/2021

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents

À toute ma famille

À mes amis

MORGHAD Houari Boumediene

Remerciements

C'est plus que agréable pour nous, d'exprimer notre sincère gratitude et notre profonde reconnaissance à tous ceux qui ont contribués, de près ou de loin, au succès de ce mémoire.

Notre première dette de gratitude doit aller à Mr. KERNANI R., MCB à l'université de Bouira, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous avons trouvé auprès de lui rigueur et disponibilité. Il nous est particulièrement agréablement de le remercier pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Qu'il en soit vivement remercié.

Nous tenons à témoigner ici nos respectueuses reconnaissances à Mr. AOUDJIT F., MCA à l'université de Bouira, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, en acceptant d'examiner ce travail. Il nous est agréable de remercier profondément M^{me}. HAMDACHE A., MCB de l'Université de Bouira, de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail. Qu'ils soient assurés de notre profonde reconnaissance.

MORGHAD Houari Boumediene

Table des matières

List of Figures	v
List of Tables	vi
Introduction générale	1
I Etude bibliographique	4
1 Le palmier dattier comme biomasse	5
1.1 Taxonomie	5
1.2 Composition des différents composants d'un dattier	7
1.3 Production de dattes dans le monde	7
1.4 La filière dattier en Algérie	8
1.5 La datte	9
1.6 Composition chimique des dattes	10
1.7 Déchets du palmier dattier	11
1.7.1 Déchets de dattes	11
1.7.2 Graine de datte	11
1.8 Stratégie de valorisation des déchets du palmier dattier	12
1.8.1 Valorisation alimentaire	12
1.8.2 Valorisation biotechnologique	13
2 Technologies de production d'éthanol	14
2.1 Méthodes de production d'éthanol de deuxième génération	16
2.1.1 Prétraitement de la biomasse	17
2.1.2 Hydrolyse enzymatique	19
2.1.3 Procédé de fermentation	20
2.1.4 Méthodes de production d'éthanol par SHF et SSF	21
2.1.5 Considérations relatives au procédé	21
2.1.6 Effets du pH	21
2.1.7 Effet de la température et du temps	21
2.1.8 Levure; <i>S. cerevisiae</i>	22
2.2 Procédés conçus pour la conversion des déchets de dattes en éthanol	22
2.3 Scénarios pour la gestion des déchets de datte	24

2.4	Potentiel de production de combustible à partir de déchets de datte . . .	25
2.5	Évaluation économique	26
II	Matériels & Méthodes Analytiques	28
3	Matériels et méthodes analytiques	29
3.1	Matériel premières	29
3.2	Protocole expérimental	29
3.2.1	Préparation de l'échantillon	30
3.2.1.1	Séchage à l'air	30
3.2.2	Broyage et réduction de taille	30
3.2.2.1	Analyse de la distribution de la taille des particules . . .	30
3.3	Caractérisation de l'échantillon	31
3.3.1	Détermination du pH	31
3.3.2	Détermination de la teneur en eau et des solides totaux (NREL/TP-510-42621)	31
3.3.3	Détermination de la teneur en cendres (NREL/TP-510-42622) . .	32
3.3.4	Teneur en matières grasses résiduelle	32
3.3.5	Détermination de la teneur en lignine soluble et insoluble (NREL/TP-510-42618)	32
3.3.6	Détermination de la teneur en hémicelluloses et en cellulose	33
3.3.7	Détermination de la teneur en sucre réducteur et totaux	34
3.4	Pré-traitement de l'échantillon	35
3.4.1	Pré-traitement par l'acide dilué	35
3.5	Hydrolyse à l'eau chaude	35
3.6	Hydrolyse enzymatique	35
3.7	Fermentation	36
3.7.1	Préparation de l'inoculum	36
3.7.2	Fermentation : le protocole	36
3.7.3	Saccharification et fermentation simultanées (SFS) : le protocole .	36
3.7.4	Évaluation de rendement en éthanol	37
III	Résultats & Discussion	38
4	Résultats et discussion	39
4.1	Composition physico-chimique de datte	39
4.2	Extraction de sucre	39
4.3	Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose	40
4.4	Fermentation du jus de datte et production d'éthanol	41
IV	Conclusions & perspectives	43
	Conclusions & Perspectives	44
5	Conclusions	44

Table des figures

1.1	Schéma d'un palmier dattier (<i>Phoenix dactylifera L.</i>) [1]	6
1.2	Les principaux pays de la carte du monde pour la culture des dattes.	8
1.3	Représentation schématique d'une datte [2, 3]	10
2.1	Schéma de production d'éthanol à partir de déchets sucrés, amylacés et cellulosiques	14
2.2	Comparaison entre le procédé d'hydrolyse et de fermentation séparées (SHF) et saccharification et la fermentation simultanées (SSF).	16
2.3	Différentes méthodes de prétraitement utilisées pour la production d'éthanol.	18
2.4	Le schéma de la production d'éthanol à partir de glucose, de fructose et de saccharose.	20
2.5	Schéma proposé de procédés conçues pour produire de l'éthanol à partir de déchets de datte [3, 4]	24
2.6	Potentiels de production d'éthanol et de biodiesel à partir de sucre déchets de dattes, de graines et de feuilles. En supposant 63 % de sucre extractible et un rendement de 40 à 48 % d'éthanol (densité 789 kg/m ³) par kilogramme de sucre.	25
3.1	Organigramme expérimental pour la production de bioéthanol à partir de la date.	30
3.2	Courbe d'étalonnage reliant la concentration en glucose à l'augmentation de l'absorbance à 490 nm.	34
4.1	Evolution de la concentration des sucres totaux : extraction à l'acide (■) ; extraction à l'eau (◆)	40
4.2	Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose	41
4.3	Utilisation du sucre (◆) et production d'éthanol (■) par fermentation en présence <i>Saccharomyces cerevisiae</i> de jus de dattes. Conditions : T =30 °C, pH 4.8.	42

Liste des tableaux

1.1	Composition des différents composants d'un dattier [3]	7
1.2	Pays producteurs de dattes du monde en 2013 (avec plus de 50 000 tonnes) [5]	8
1.3	Production nationale de dattes en tonnes de l'année 2017. [6]	9
2.1	Matière première pour la production d'éthanol par la méthode de fermentation.	15
2.2	Quelques conditions typiques dans la littérature pour la production d'éthanol à partir de la date	23
2.3	Le coût de conversion de différentes matières premières en éthanol	26
2.4	Projections des coûts de l'éthanol cellulosique	27
4.1	Composition de dattes séchées, (% base sèche)	39

Introduction générale

L'épuisement rapide des combustibles fossiles, leurs impacts négatifs sur l'environnement et les préoccupations concernant les réserves de pétrole ont incité les chercheurs à rechercher des biocarburants de transport renouvelables et à découvrir une alternative de carburant viable. Les biocarburants sont renouvelables et réduisent les émissions de gaz à effet de serre. Ils sont de plus en plus utilisés comme alternative aux carburants pétroliers [7].

Chaque année, différentes cultures sont produites dans le monde pour être consommées par l'homme, le bétail et les industries, dont une partie considérable est gaspillée ou perd sa qualité en raison d'une plantation, d'une culture et d'une récolte incorrectes, d'un traitement incorrect et de parasites. La quantité de déchets agricoles est variable et atteint 50 % pour certaines cultures. L'utilisation optimale des déchets agricoles présente de grands avantages économiques et écologiques en raison de la possibilité de recycler et de produire des matériaux à valeur ajoutée.

La nécessité d'utiliser les déchets a incité les chercheurs à trouver des moyens d'utiliser de manière optimale les ressources renouvelables et à essayer d'utiliser les déchets organiques pour la production de carburant. Le biocarburant produit à partir de matières lignocellulosiques, le bioéthanol dit de deuxième génération présente des avantages énergétiques, économiques et environnementaux par rapport au bioéthanol à base d'amidon ou de sucre [8].

Deux types de palmiers largement plantés sont le palmier à huile et le palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*). Le palmier à huile est utilisé pour l'extraction d'huile à des fins de cuisson et la production de carburant biodiesel. Le palmier dattier contient de grandes quantités de sucre et est directement consommé comme aliment. Ces fruits frais restent une importante culture de subsistance dans la plupart des zones désertiques [9]

Les palmiers dattiers peuvent fructifier dans les 7 à 10 ans suivant la plantation pour la récolte. Les dattiers matures peuvent produire 68-176 kg de dattes par saison de récolte. Il est considéré comme l'une des principales ressources naturelles de sucre. Les sirops de dattes contiennent des monosaccharides (fructose et glucose), des minéraux, des vitamines et une petite quantité de saccharose. Le fructose et le glucose constituent plus de 72 % du poids sec des dattes mûres. Les déchets mondiaux de palmiers, y compris les fruits et les feuilles, représentent environ 30 millions de tonnes par an [10].

De nombreux procédés ont été utilisés pour la conversion de la biomasse en combustibles, tels que la combustion, la pyrolyse, la gazéification, l'hydrogénation et la liquéfaction. Plusieurs études ont été menées sur l'extraction du sucre et la production d'éthanol à partir de datte [10, 11]. Les facteurs importants pour augmenter la productivité de l'éthanol sont la concentration en sucre, le temps de traitement, la température, le pH, la levure et les enzymes, la vitesse d'agitation et la concentration en éthanol. Dans une étude, la concentration en éthanol dans la fermentation discontinue dépendait de la concentration initiale en sucre et de la souche de levure. Dans une autre étude, les résultats ont montrés que *Saccharomyces cerevisiae*, est capable de métaboliser le jus de dattes pour la production d'éthanol.

Les déchets de datte peuvent être considérés pour l'hydrolyse enzymatique de leurs fibres tissulaires, qui se composent de 49,9 % de lignine et de 20,9 % de polysaccharides. La présence de fibres colloïdales cutanées et tissulaires entraîne des problèmes de viscosité élevée et de colmatage lors des processus industriels. La vitesse de sédimentation des fibres peut être améliorée par hydrolyse enzymatique. L'hydrolyse a entraîné une conversion de 84,3 % de la partie cellulosique des fibres tout en réduisant le temps de décantation à 10 min et le volume de décantation final à 4 % du volume initial. Cela

indique une séparation plus facile des fibres et facilite les processus de fermentation dans les industries correspondantes.

Objectifs de l'étude

La revue de la littérature indique également que des recherches approfondies ont été menées sur la production de biocarburant à partir de déchets agricoles, la saccharification enzymatique et la fermentation des déchets cellulosiques de palmier dattier en glucose. Cependant, il existe peu d'informations sur le potentiel de production de bioéthanol. des déchets de datte. Ce travail vise à estimé le potentiel de production de bioéthanol. des déchets de datte. À cette fin, le potentiel de production d'éthanol à partir des déchets de datte a été évalué.

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Le palmier dattier comme biomasse

Introduction

Le palmier dattier est l'un des arbres fruitiers les plus cultivés. Les références les plus anciennes de Mésopotamie (aujourd'hui l'Irak) indiquent que sa culture a commencé en 3500 av.jc. Parallèlement, des palmiers dattiers ont été plantés dans la péninsule arabique et en Afrique du Nord.

Ce n'est qu'au milieu du XIX^{ème} siècle que les plantations furent établies dans les vallées chaudes de Californie et dans l'Arizona méridional. Au cours des siècles, au Maghreb, le palmier a fait l'objet de différentes plantations réparties dans des lieux disposant de quantités d'eau relativement importantes. Le palmier dattier permet une pérennité de la vie dans les régions désertiques. Ses fruits sont un excellent aliment grâce à leur effet tonique et légèrement laxatif [2].

1.1 Taxonomie

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) est un membre de la famille des *Arecaceae* monocotylédones classé comme un dioïque grand à feuilles persistantes, largement cultivé

en raison de ses fruits sucrés comestibles. Le palmier dattier est généralement cultivé dans les régions arides et semi-arides en raison de sa grande tolérance aux stress environnementaux [2]. Un dattier se compose du tronc, de l'axe médian de la feuille, du pétiole, des feuilles et des fruits (Figure 1.1). La classification botanique du palmier dattier donnée par [12, 13] est la suivante :

- Groupe : *Spadiciflore S.*
- Embranchement : *Angiospermes*
- Classe : *Monocotylédones*
- Ordre : *Palmales*
- Famille : *Palmoe*
- Genre : *Phoenix*
- Espèce : *Phoenix dactylifera L.*

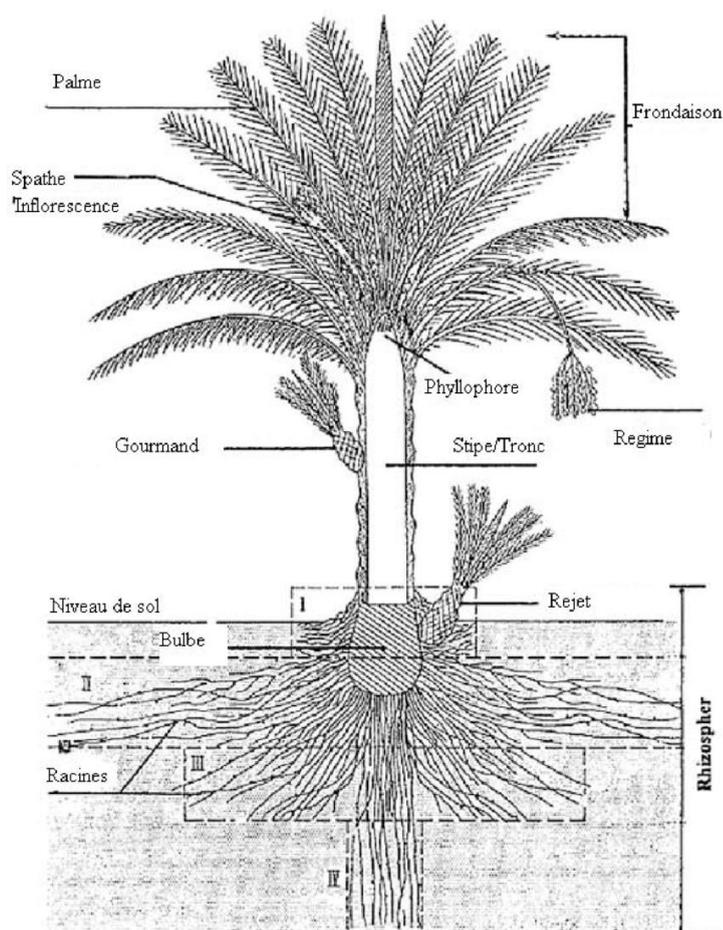


FIGURE 1.1: Schéma d'un palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) [1]

1.2 Composition des différents composants d'un dattier

Le tableau 1.1, montre les compositions des différents composants d'un dattier, notamment le fruit, le pétiole et l'axe des feuilles. Les compositions des dattes sèches, du pétiole et de l'axe foliaire sont significativement différentes. L'importance économique du palmier dattier est due à son fruit à valeur nutritionnelle, qui se compose de 72 à 88 % de sucre sur la base du poids sec, de fibres, de minéraux, d'acides aminés et de vitamines. Le pétiole et l'axe de la feuille sont utilisés comme déchets ligno-cellulosiques. D'après le tableau 1.1, l'axe du pétiole et de la feuille a une teneur élevée en lignine, cellulose et hémicellulose. Bien que ces compositions puissent limiter le processus de conversion biologique des déchets en éthanol, les grandes quantités de déchets et l'utilisation de nouvelles technologies de conversion expliquent la production d'éthanol à partir de celles-ci [3].

TABLE 1.1: Composition des différents composants d'un dattier [3]

Déchets de dattes	Composition
Fruit sec de datte	72 à 88 % de sucre (glucose+fructose+saccharose), 1,5 à 2,2 % de protéines, 4 à 6,5 % de cellulose, 0,5 à 1,6 % de lipides et 1,9 % de minéraux et contient des vitamines A, B1 et B2
Pétiole	40,21 % de cellulose, 32,2 % de lignine, 12,8 % d'hémicellulose, 4,25 % de substances extraites et 10,54 % de cendres
Axe de la feuille	38,26 % de cellulose, 22,53 % de lignine, 28,17 % d'hémicellulose, 5,08 % de substances extraites et 5,96 % de cendres

1.3 Production de dattes dans le monde

La culture de la datte est possible à 29-39 de latitude Nord et jusqu'à une altitude de 1500m (Fig. 1.2). La datte est l'un des produits les plus importants des régions tropicales d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient, connue comme un fruit unique en raison de ses composés et de ses propriétés chimiques. La date est adaptée aux différentes conditions météorologiques car elle peut tolérer des températures allant de -6 °C (pour une courte période) à +50 °C. Il est également résistant à l'eau et à la salinité du sol.

TABLE 1.2: Pays producteurs de dattes du monde en 2013 (avec plus de 50 000 tonnes)
[5]

Pays	production (Tonnes)	Superficie récoltée (Ha)	Rendement (Tonnes/Ha)	Part de la production mondiale (%)
Egypte	1501799	45883	327311	19.69
Iran	1083720	162998	66487	14.21
Arabie Saoudite	1065032	168962	63034	13.96
Algérie	848199	164695	51501	11.12
Irak	676111	125000	54089	8.86
Pakistan	526749	89654	58754	6.91
Tunisie	195000	53000	36792	2.56
Libye	174040	33877	51374	2.28
Chine	150000	12000	125000	1.97
Maroc	107611	59229	18169	1.41
Yemen	54197	14678	36924	0.71
Autre	293331	65736	44623	3.85
Total mondial	7,627,624	1,112,490	68,564	100

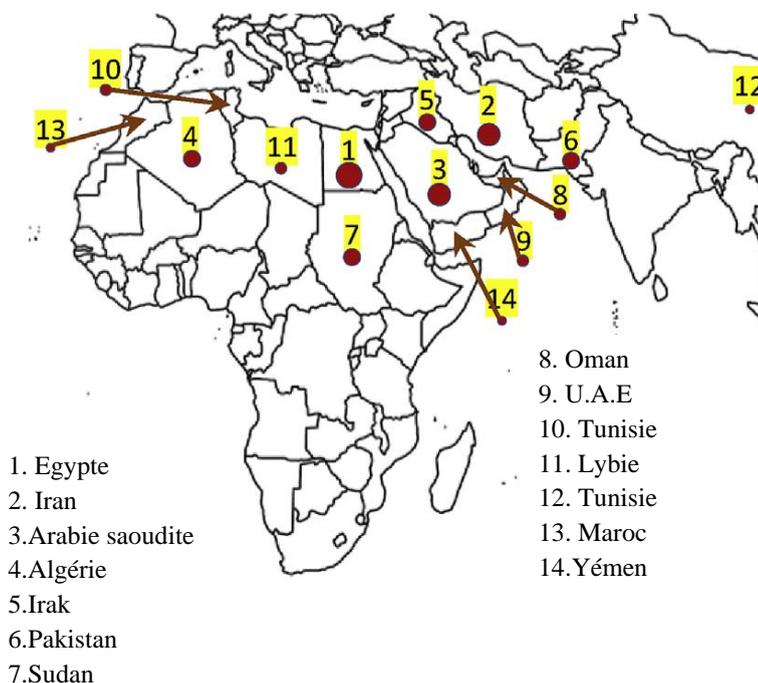


FIGURE 1.2: Les principaux pays de la carte du monde pour la culture des dattes.

1.4 La filière dattier en Algérie

Selon les statistiques les plus récentes (2015) du Ministère de l'Agriculture et du développement Rural, le palmier dattier occupe en Algérie une superficie évaluée à 167.000 hectares pour un nombre de palmiers estimé à plus de 18,6 millions d'unités et une production de dattes, toutes variétés confondues, de près de 99 mille tonnes. Les régions phoenicoles se situent généralement au sud de l'atlas saharien et couvrent 17 wilayas

(en réalité 16 wilayas car la wilaya de M'Sila a perdu son potentiel phoenicicole).

La wilaya de Biskra et la première région phoenicicole avec 27,4 % de la superficie totale, 23,1 % du nombre total de palmiers dattiers et 41,2 % de la production nationale de dattes. Elle est suivie par la wilaya d'El Oued avec respectivement 22 %, 22,4 % et 25%. Ces deux wilayas totalisent à elles seules plus des deux tiers de la production nationale de dattes [6]. La répartition par wilaya est récapitulée dans le tableau 1.3.

TABLE 1.3: Production nationale de dattes en tonnes de l'année 2017. [6]

Wilaya	Production (quintal)
Biskra	4.077.900
El Oued	2.474.000
Ouargla	1.296.300
Adrar	910.300
Ghardaïa	565.000
Béchar	300.500
Tamanrasset	109.400
Khenchela	68.200
Tébessa	20.500
Laghouat	16.200
Illizi	15.600
Batna	14.000
El Bayadh	10.300
Naama	10.200
Tindouf	8.400
Djelfa	6.800
Total :	9.903.600

1.5 La datte

La datte est le fruit du palmier dattier, elle a une forme allongée, ou arrondie et composée d'un noyau ayant une consistance dure, entouré de chair, la partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre
- Un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau [14].

Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus ou moins foncées [15].

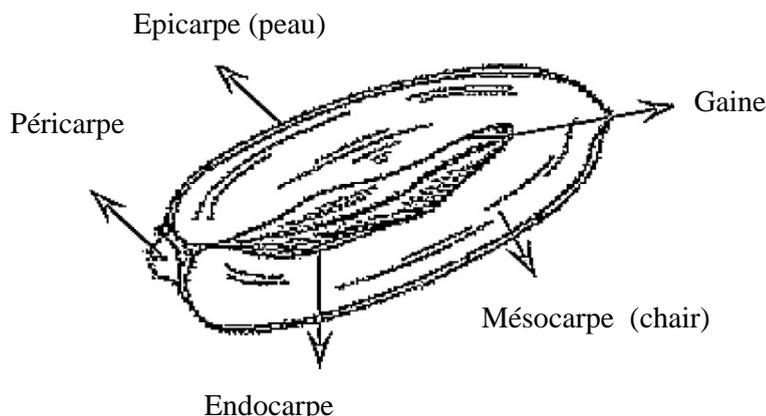


FIGURE 1.3: Représentation schématique d'une datte [2, 3]

1.6 Composition chimique des dattes

Dans une vue en coupe ou longitudinale de dattes, cinq régions principales peuvent être identifiées (Fig. 1.3). Aux premiers stades de la maturation du fruit, il contient une teneur élevée en saccharose, mais au cours du processus de maturation, il est converti en glucose et en fructose. Les dattes humides comprennent principalement la chair des dattes avec 61-70% de sucre (29,4-33,32% de glucose + 27,1-31,54% de fructose + 2,04-4,01% de saccharose + 7,122% de fibres), les graines (11,04%), la peau (0,4%) et l'humidité (9,7-20%). La fibre de la chair se compose approximativement de sucre libre (10,7 % de glucose 9,9 % de fructose), de polysaccharide (20,9 %), de lignine (49,9 %) et de cendres (1,6 %) [3].

Le poids relatif des graines de dattes (0,5 à 4 g) est d'environ 6 à 20% du poids du fruit en fonction de sa maturité, de sa variété et de son grade, et sa teneur en eau est de 6 à 9,4%. Les graines se composent de 5,1 à 6,5 % de protéines, 9 à 12,7 % d'huile (oléique 26,3 à 52,2 %, laurique 5,8 à 34,2 %), 1,1 à 1,2 % de cendres et 73,1 à 83,1 % de glucides totaux (poids sec. %). Ses graines sont principalement utilisées pour l'alimentation animale [3]

1.7 Déchets du palmier dattier

Les composants du palmier dattier sont des sous-produits de la production de dattes, qui sont utilisés pour améliorer le contenu organique du sol, les aliments pour animaux et les matières premières telles que la cellulose et les hémicelluloses. Un pourcentage élevé de cellulose et de lignine se trouve dans différentes parties des palmiers dattiers, des bases et des nervures médianes, des folioles, des tiges de fruits et de la spathe. Ces parties peuvent être utilisées comme substrat pour cultiver des produits nutritifs à faible coût et produire des biocarburants. Les déchets de date sont générés en raison de l'activité microbienne, des opérations mécaniques et des processus physiologiques. Parmi les principaux déchets de dattes, on cite les déchets de datte et leur graines [3].

1.7.1 Déchets de dattes

Ces déchets résultent d'une période de récolte inappropriée, de pratiques de récolte incorrectes et d'un classement et d'un emballage inefficaces. La récolte plus tôt que prévu, d'une part, diminue la qualité et la valeur des fruits, d'autre part, les expose rapidement aux agents pathogènes et non pathogènes en raison de la teneur élevée en humidité. La récolte tardive rend les dattes vulnérables à l'invasion des oiseaux ou de la pluie, et ainsi le fruit perd son attrait commercial. Lors du calibrage et de l'emballage, les déchets augmentent en raison des dates endommagées et moisies par des erreurs de main-d'œuvre et des outils inadaptés [3].

1.7.2 Graine de datte

Selon sa variété, le poids de la graine de datte varie entre 0,5 et 4 g (6-30% du poids du fruit frais). La graine de datte est une excellente source de fibres alimentaires et de quantités considérables de minéraux, lipides et protéines. L'analyse chimique des graines a montré qu'elles contiennent des composés utiles tels que les fénoltyokférols et les stérols. En supposant que 13% du poids total des fruits appartiennent au poids des graines, un total de 130 kg de graines humides (en moyenne 7,7% d'humidité) ou 120 kg de graines séchées par tonne de déchets de dattes peut être atteint. De là, environ 13 kg d'huile (10,85 %) qui convient à la production de carburant biodiesel (densité 0,871 kg/L) par estérification peuvent être extraits. De plus, environ 93,72 kg de glucides

(78,1 % de graines de dattes) par tonne de déchet peuvent être obtenus. Selon des études antérieures, environ 350 L d'éthanol peuvent être générés par tonne de glucides par hydrolyse chimique [3].

D'autres déchets sont constitués de fruits mûrs et non inoculés dont la couleur diffère selon la variété. Ils se composent également de fruits ridés et secs en raison de l'endommagement des grappes. Les résultats des études de terrain en Iran montrent que les pertes qualitatives et quantitatives de date se situent entre 8 et 12 %. Ces chiffres varient selon la région, le type et la qualité de la variété. Les variétés humides produisent plus de déchets en raison de leur faible potentiel de stockage et de la difficulté de leur récolte et de leur transport. En revanche, les variétés sèches ont une plus grande durabilité et moins de déchets. Considérant deux types de déchets sucrés et ligno-cellulosiques de dattes, il existe un fort potentiel de production d'éthanol à partir de ceux-ci. Pour cela, les technologies de production d'éthanol conventionnelles et modernes sont étudiées comme suit [3].

1.8 Stratégie de valorisation des déchets du palmier dattier

1.8.1 Valorisation alimentaire

L'utilisation des sous produits du palmier dattier dans l'alimentation du bétail est, depuis longtemps, pratiqué par les éleveurs locaux d'une façon traditionnelle. Les sous-produits les plus utilisés sont, principalement, les déchets de dattes, puis viennent, à un degré moindre, les pédocelles de dattes et les palmes sèches. [16]. Les dattes molles et demi-molles peuvent servir à la confection de pâte. On ajoute de la farine de dattes ou de sirop de dattes pour leur donner une consistance convenable. Elle est utilisée en biscuiterie, en pâtisserie et pour la confection de glaces [?]. D'autre part, la fabrication de jus de dattes est connue depuis l'antiquité dans les pays de Moyen orient [17], dont les pulpes de datte sont finement hachées et une quantité d'eau est ajoutée [18], le mélange est ensuite incubé au bain-marie selon un couple temps-température donnée. Puis, une étape de filtration suivie d'une clarification pour éliminer les déchets et les solides insolubles [17]. Les dattes de qualité secondaire, trop molles ou écrasées, peuvent être utilisées pour la fabrication du sirop [19?]. Ce produit bien que d'aspect sombre, est stable et est utilisé comme édulcorant dans de nombreuses préparations pâtisseries et peut également servir

comme base à la production de boissons gazeuses et peut remplacer aussi le sucre dans la préparation des crèmes glacées [20].

1.8.2 Valorisation biotechnologique

Les sous-produits de dattes riches en sucres fermentescibles, peuvent être transformés par des procédés biotechnologiques pour obtenir des bio-polymères, de biofuel, des acides organiques, des enzymes et autres produits de valeur. Le jus de dattes, constitue un milieu favorable pour la production de bio-polymères, comme la gomme xanthine, le Curdlane [21]. Le sirop des dattes est valorisé par la production des caroténoïdes [22] et de PHB [22]. D'autre part, Davati et al. (2007) et Tavakkoli et al. (2012), ont montrés que le déchet des dattes constitue un bon milieu pour la production d'acide citrique [23],[24]. Des chercheurs ont réussis de leur cotés à produire des antibiotiques à partir des sous-produits de dattes. [25]. En utilisant le sirop des dattes [26], ont produit de Bleomycine par *Streptomyces mobaraensis*. Les sous-produits de dattes peuvent servir aussi comme substrat pour la production de levure boulangère [27]. Des travaux ont été entrepris par des chercheurs qui ont montrés qu'un substrat a base de sous produits des dattes, constitue un milieu de culture favorable a la production des enzymes, comme le Pectinase [28], l'endopectinase [29] et l'amylase [30]. Différents types de biofuels ont été produits à partir des sous-produits de dattes, comme le dihydrogene [31] et l'éthanol [3, 30, 30, 32, 33].

Chapitre 2

Technologies de production d'éthanol

Introduction

En règle générale, deux technologies de production de l'éthanol, à savoir le procédé de première génération (G) et le procédé de deuxième génération (G2), ont été établies. La fonctionnalité de la matière première de la production de bioéthanol de première génération est limitée en raison de son caractère comestible, car elle entrerait en conflit avec l'objectif d'alimentation. La production de bioéthanol de deuxième génération comble l'écart peu pratique de la première génération car elle utilise des matières premières non comestibles provenant de déchets agricoles et forestiers [34].

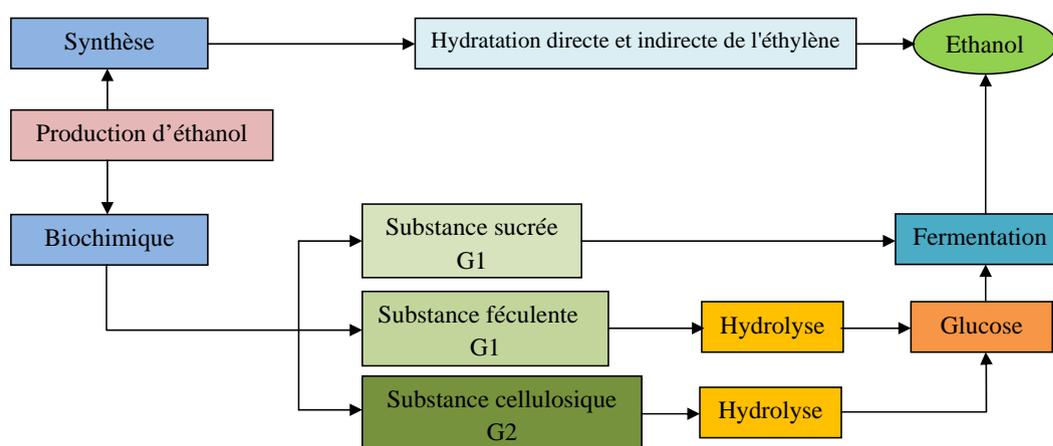


FIGURE 2.1: Schéma de production d'éthanol à partir de déchets sucrés, amylacés et cellulosiques

La figure 2.1, montre un schéma universel pour la production d'éthanol par synthèse et méthodes biochimiques. Différentes sources de matières premières telles que le sucre et l'amidon (utilisés en G1) et les matières premières ligno-cellulosiques provenant de résidus agricoles et de déchets municipaux (utilisés en G2) sont disponibles pour la production d'éthanol. Le coût de production de l'éthanol est très sensible au prix des matières premières. Par conséquent, le succès de la production d'éthanol et sa concurrence avec l'essence dépend de la situation géographique de la région, des conditions météorologiques, de la méthode de production, des propriétés des cultures et du type de leurs déchets. L'éthanol fermenté peut être produit par un certain nombre de matières premières. Ces substances sont classées en trois groupes de composés sucrés, amylacés et ligno-cellulosiques comme indiqué dans le tableau 2.1,

TABLE 2.1: Matière première pour la production d'éthanol par la méthode de fermentation.

Ligno-cellulosique	Amidon	Sucrée
Bois	Céréales (blé, maïs)	Mélasses de betterave sucrière
Déchets agricoles	Pomme de terre	Mélasses de canne à sucre
Déchets forestiers	Riz	Date
Déchets solides municipaux	Plantes-racines	Déchets de fruits
Papier recyclé	-	Pastèque

Dans le traitement de première génération, les matières premières sucrées et amylacées sont converties en bioéthanol. En conséquence, le jus de sucre est extrait de la canne à sucre, de la betterave à sucre ou du sorgho doux. Le jus sucré est traité afin d'éliminer les impuretés, puis il est concentré par évaporation et entre enfin dans l'étape de fermentation. Actuellement, la production de première génération est bien développée dans plusieurs pays pour répondre à la demande de bioéthanol. Cependant, son interaction avec les aliments humains et animaux a été soulevée comme un problème sérieux. Pour cette raison, les matières cellulosiques qui sont abondantes et moins utilisées comme aliments, jouent un rôle important dans la production d'éthanol. Les experts ont prévu que la production de deuxième génération remplacera la première génération dans un proche avenir [34].

Dans le traitement industriel d'éthanol de deuxième génération, la matière première lignocellulosique est convertie en bioéthanol. Dans ce procédé, il est nécessaire de pré-traiter la biomasse lingo-cellulosique, du fait de sa structure complexe, pour obtenir

des composés hémicelluloses et cellulosiques. Ensuite, l'hémicellulose et la cellulose sont hydrolysées, suivies d'une fermentation et d'une séparation à l'éthanol. Le processus d'hydrolyse-fermentation est plus complexe que la fermentation de sucres simples.

2.1 Méthodes de production d'éthanol de deuxième génération

Le bioéthanol issu de la biomasse ligno-cellulosique n'est économique que si la concentration en sucre dépasse 40 gL^{-1} [35]. Cela nécessite des procédés améliorés et optimisés pour la production d'éthanol. L'hydrolyse et la fermentation séparées (SHF) et la saccharification et fermentation simultanées (SSF) sont les deux méthodes courantes de production de bioéthanol (Fig.2.2. Les développements récents ont réduit le besoin de température au-dessus de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui réduit considérablement la consommation d'énergie. Ces possibilités fournissent des processus combinés de saccharification et de fermentation (SSF) simultanés, qui éliminent le besoin d'équipements séparés pour la saccharification, diminuent la probabilité de contamination bactérienne et réduisent la capacité de rétention d'une concentration élevée en sucre au microzyme.

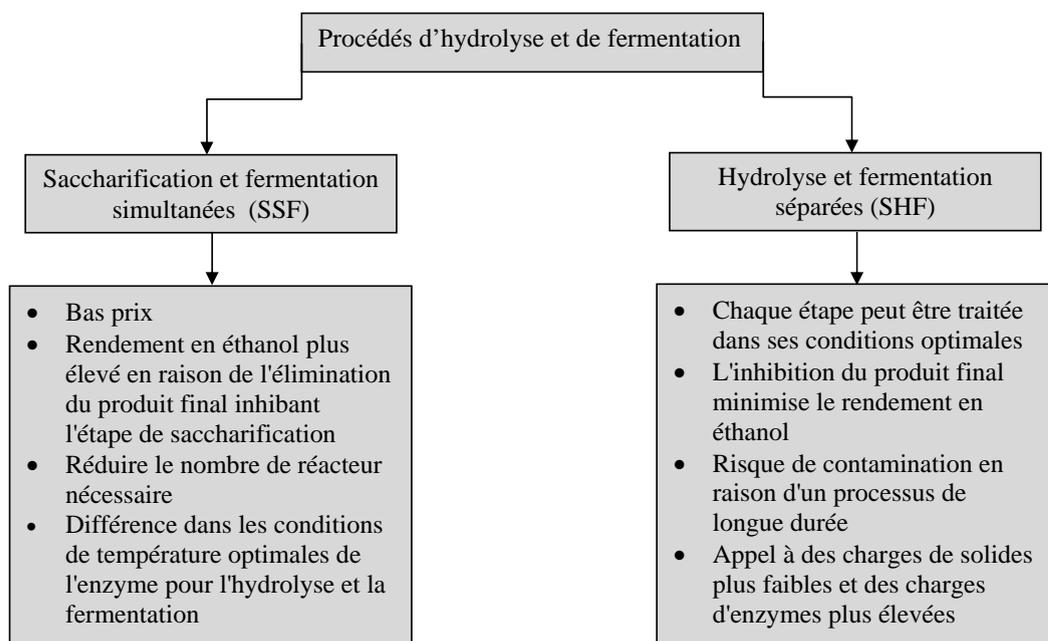


FIGURE 2.2: Comparaison entre le procédé d'hydrolyse et de fermentation séparées (SHF) et saccharification et la fermentation simultanées (SSF).

Le prétraitement joue un rôle important dans la production de bioéthanol à partir de biomasse lingo-cellulosique. La matière première, la concentration et la qualité du substrat, la méthode de prétraitement appliquée, l'activité de la cellulase et les conditions d'hydrolyse telles que la source d'enzyme, la durée, la température, le pH et la méthode de mélange sont les principaux facteurs de prétraitement, d'hydrolyse et de fermentation de biomasse. Les facteurs importants suivants affectent la production d'éthanol à partir de sucres, d'amidons et de matières premières lignocellulosiques [3].

2.1.1 Prétraitement de la biomasse

L'une des étapes les plus importantes pour la production d'éthanol de deuxième génération, est le prétraitement de la biomasse, qui affecte considérablement le rendement de production. Le but du prétraitement est de briser la structure de la lignine et de détruire la structure cristalline de la cellulose pour améliorer l'accessibilité des enzymes à la cellulose pendant l'étape d'hydrolyse. Pour obtenir plus d'efficacité et des coûts inférieurs, le prétraitement a permis d'augmenter la structure poreuse efficace pour l'hydrolyse enzymatique et de réduire les inhibiteurs au processus ultérieur. Pour cela, il est nécessaire de décomposer les caractéristiques complexes et cohésives de la biomasse lingo-cellulosique, notamment la récalcitrance, l'hétérogénéité, la multicomposition et la diversité. Pendant le prétraitement, la lignine en tant qu'inhibiteur est éliminée et est généralement appliquée pour générer de l'électricité ou de la chaleur [35].

En général, les méthodes de prétraitements peuvent être classées en prétraitements biologiques, physiques, chimiques et physico-chimiques, selon l'énergie consommée au cours du processus de traitement. Les procédés de prétraitement les plus largement utilisés sont illustrés à la figure 2.3. Une combinaison de ces méthodes a été appliquée. Le choix du prétraitement dépend des caractéristiques de la biomasse. Différentes technologies de prétraitement ont été adoptées au cours de la dernière décennie en fonction du type de matière première. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients, et de nombreuses tentatives ont été faites pour déterminer le type de prétraitement le plus efficace et le plus respectueux de l'environnement pour les matériaux cellulosiques. Les procédés de prétraitement conventionnels pour la biomasse lignocellulosique tels que le prétraitement à base d'acide sulfurique dilué ont des effets indésirables. La production de

composés inhibiteurs tels que le furfural à partir de la dégradation des monosaccharides est le problème majeur des méthodes de prétraitement acide [35].

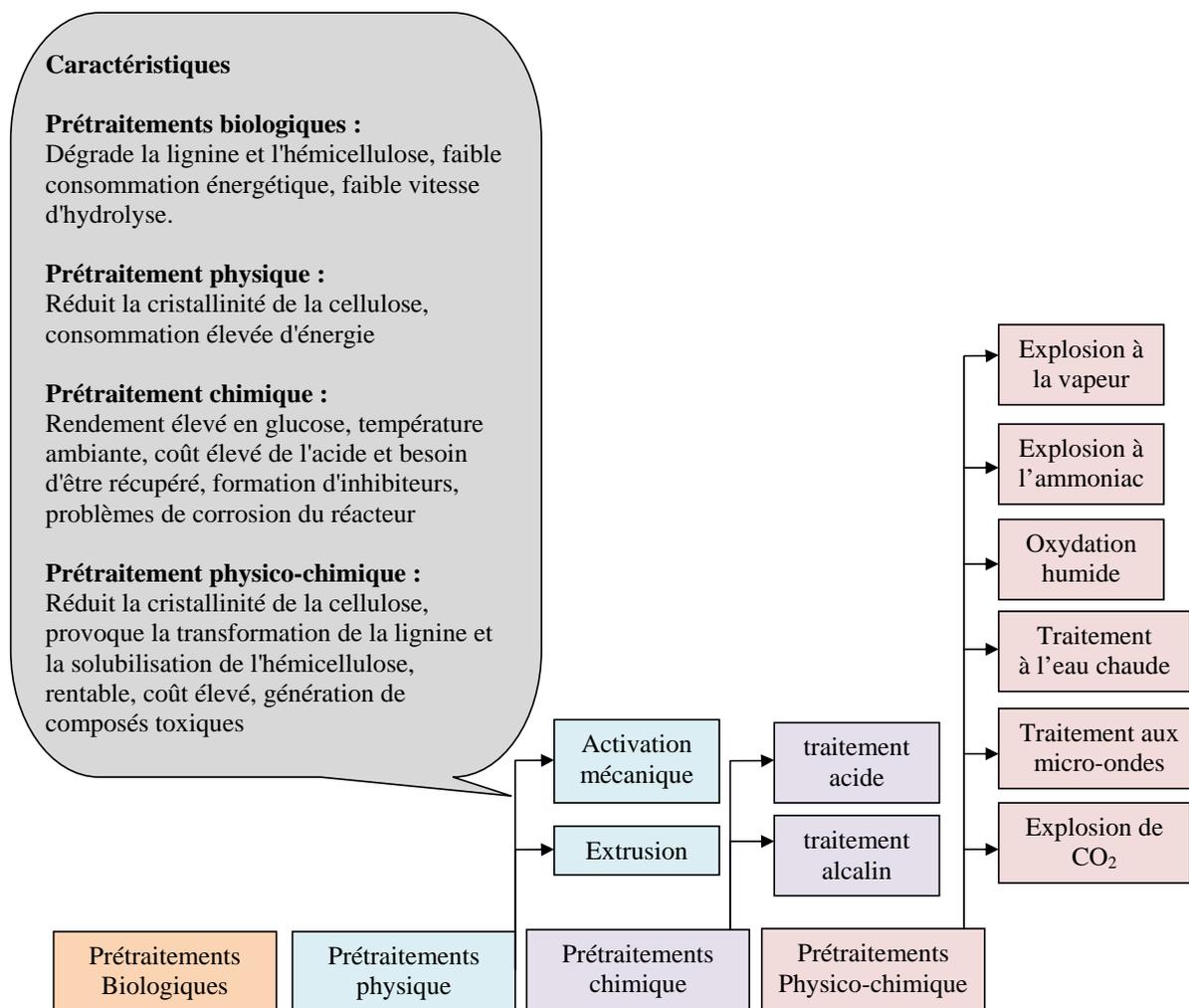


FIGURE 2.3: Différentes méthodes de prétraitement utilisées pour la production d'éthanol.

Compte tenu des déchets sucrés et ligno-cellulosiques des dattes, le choix optimal de prétraitement doit être en fonction des caractéristiques des déchets de dattes. Parmi les méthodes de prétraitement, l'explosion à la vapeur a été reconnue comme l'une des technologies de prétraitement les plus efficaces pour les déchets ligno-cellulosiques de dattes, notamment les pétioles et les axes des feuilles. L'explosion à la vapeur est largement utilisée en raison de sa flexibilité à différents types de biomasse, de la production de substrats à faible teneur en hémicellulose, du degré de polymérisation réduit des glucanes, applicable aux substrats à haute teneur en solides totaux (TS), et la capacité de produire des substrats lignifiés. Il est prouvé que l'explosion de vapeur a accéléré

l'hydrolyse enzymatique par destruction tissulaire. La combinaison d'un traitement chimique avec un prétraitement d'activation mécanique peut potentiellement améliorer le temps de prétraitement et la consommation d'énergie car ce processus de prétraitement combiné peut initier un effet synergique [35].

2.1.2 Hydrolyse enzymatique

Dans le procédé d'hydrolyse, les polysaccharides (cellulose et hémi-cellulose) disponibles dans la biomasse sont décomposés en molécules de sucre libres telles que le glucose, le mannose, le galactose, le xylose et l'arabinose. Ensuite, les produits d'hydrolyse (molécules de sucre) sont utilisés dans l'étape de fermentation. Dans l'ensemble, l'hydrolyse de la matière cellulosique se fait par les processus enzymatiques, acides, microbiens et thermochimiques.

L'hydrolyse enzymatique est un moyen rentable de produire des sucres à partir de déchets cellulosiques en raison de ses conditions de fonctionnement douces et de l'absence de sous-produits. Plusieurs espèces bactériennes (par exemple *Clostridium*, *Cellomonas*, *Thermomonospora*, *Bacillus*, *Bacteriodes*, *Acetovibrio*, *Ruminococcus*, *Erwinia*, *Microbispora* et *Streptomyces*) et fongiques (par exemple *Penicillium*, *Tricoderma*, *Phanerochaete*, *Fusarium*, *Humicola* et *Schizophillum*) sont capables de produire des cellulases et hémicellulases.

L'hydrolyse à l'acide sulfurique nécessite l'exposition de matériaux ligno-cellulosiques à un produit chimique pendant un intervalle de temps et à une température spécifique et produit des monomères de sucre. L'hydrolyse acide est moins coûteuse et plus efficace que l'hydrolyse enzymatique. Dans une étude, l'hydrolyse acide en deux étapes avec différentes concentrations d'acide perchlorique en utilisant des feuilles de palmier dattier. Initialement, la plupart de l'hémicellulose et de la cellulose cristalline étaient hydrolysées et partiellement décomposées. Ensuite, l'hydrolyse de la cellulose cristalline et une décomposition supplémentaire de la lignine ont été observées. Par monoculture de *s. cerevisiae*, un rendement en éthanol plus élevé a été obtenu. La concentration en éthanol a atteint 10,32 g/L en 66 h d'incubation.

2.1.3 Procédé de fermentation

La fermentation et la production d'éthanol à partir de sucre (sucre pur ou produit final d'hydrolyse) se font selon l'Eq. 2.1. Pour une mole de sucre simple ($C_6H_{12}O_6$) en présence de levure ou de bactéries, deux moles d'éthanol (C_2H_5OH) et deux moles de dioxyde de carbone (CO_2) sont produites. Le processus de fermentation dure trois jours et s'effectue à une température comprise entre 25 et 30 °C. La figure 5 montre le schéma de la production d'éthanol à partir de molécules de glucose, de fructose et de saccharose.

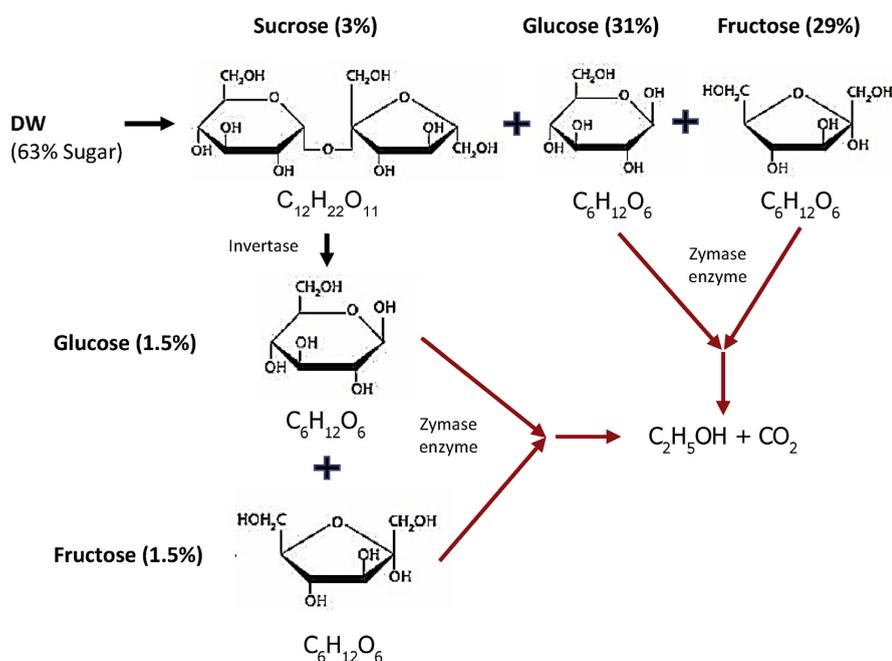


FIGURE 2.4: Le schéma de la production d'éthanol à partir de glucose, de fructose et de saccharose.

En théorie, 511 g d'éthanol sont produits à partir d'un kilogramme de déchets de sucre datte (Eq. 2.1). Cependant, en pratique, l'efficacité du procédé est moindre en raison des sous-produits tels que les micro-organismes et autres produits chimiques, et sera de 460-478 g d'éthanol par kilogramme de sucre. Les déchets de datte humide se compose de 63 % de glucose, de fructose et de saccharose. En conséquence, 290 kg d'éthanol par tonne de déchets de datte (uniquement du sucre) peuvent être obtenus. Compte tenu de la densité de l'éthanol (0,789 g/cm³), la quantité d'éthanol est de 367,5 L par tonne de déchets de datte humides (provenant de la chair). En séparant la fibre et en l'hydrolysant, il est

possible de produire 20 L d'éthanol supplémentaire, et ainsi le rendement augmenterait jusqu'à environ 387,5 L par tonne de déchets de datte.

2.1.4 Méthodes de production d'éthanol par SHF et SSF

De nombreuses études ont prouvé que la méthode SSF est avantageuse que la méthode SHF dans la production d'éthanol. Le procédé SSF améliore les rendements en éthanol en supprimant l'inhibition du produit final du procédé de saccharification et réduit la charge enzymatique. La SSF a besoin d'un seul fermenteur pour l'ensemble du processus et surmonte le besoin de séparer les réacteurs pour la saccharification et la fermentation, ce qui réduit les coûts d'investissement. SSF intègre l'hydrolyse enzymatique avec la fermentation dans le même récipient en même temps. Les enzymes hydrolysent les polysaccharides en sucres qui sont consommés par la levure pour produire de l'éthanol.

2.1.5 Considérations relatives au procédé

2.1.6 Effets du pH

L'ajustement du pH est important pour obtenir une hydrolyse et des fermentations réussies. Pour l'hydrolyse enzymatique, le pH optimal des différentes cellulases est généralement rapporté sur la plage de 4-5. Cependant, le temps de séjour et le pH optimal pourraient s'influencer l'un l'autre (température optimale de 38 °C et pH de 4,9 dans les 144 h suivant le temps de séjour de la cellulase). Normalement, l'acidité des jus de palmier dattier a un pH naturel de 3-4 qui convient déjà à l'étape de fermentation.

2.1.7 Effet de la température et du temps

Le temps de séjour et la température de réaction sont deux facteurs importants affectant la consommation d'énergie pour le procédé, la réduction des coûts et le rendement en fonction du type d'hydrolyse. L'hydrolyse enzymatique nécessite un temps de séjour plus long et une température plus basse, alors que ces conditions sont inversées pour l'hydrolyse acide. Pour l'hydrolyse enzymatique, les températures optimales des différentes cellulases sont de l'ordre de 40 à 50 °C. Les principales caractéristiques du procédé d'hydrolyse diluée sont de faibles besoins en acide (2-5%) et des températures élevées pour

atteindre des vitesses acceptables de conversion de la cellulose. Pour l'hydrolyse acide, une efficacité de 71 % pour l'extraction en utilisant 2 % de H_2SO_4 à 155 °C pendant 10 min. Les principaux composants de l'hydrolysats étaient le glucose avec une concentration de 22,74 gL⁻¹

2.1.8 Levure ; *S. cerevisiae*

Les principaux sucres extraits de la biomasse ligno-cellulosique sont le glucose et le xylose. Les *S. cerevisiae* sont capables de fermenter le glucose et le xylose en éthanol. Néanmoins, la croissance et la fermentation de l'éthanol par *S. cerevisiae* sont affectées par des inhibiteurs tels que le furfural, l'acide formique et l'acide acétique. La domestication peut augmenter la tolérance de *S. cerevisiae* et améliorer le rendement de fermentation des levures. En termes de conversion des pentoses ou des sucres à cinq carbones en éthanol, la fermentation est impossible avec les levures conventionnelles. La conversion des pentoses a été obtenue par des organismes modifiés en laboratoire à l'aide de levures génétiquement modifiées et, en fermentation bactérienne, à l'aide d'*E. coli*. Le principal problème est que les organismes modifiés sont moins résistants et moins tolérants aux changements environnementaux que les organismes conventionnels. Dans une étude, un rendement élevé de bioéthanol d'environ 25 % à une concentration de levure de 5 g/L sous un pH de 5,8 à 28 °C pendant 5 jours. Les graines broyées ont montré le rendement le plus élevé par rapport aux graines entières, qui ont été traitées par la cellulase et l'amylase.

2.2 Procédés conçus pour la conversion des déchets de dattes en éthanol

Il existe quelques études sur l'extraction du sucre et la production d'éthanol à partir des déchets de datte. Dans ces études de recherche, le rendement d'extraction du sucre de datte dépend de la température de l'eau et du temps d'extraction, ainsi que du mélange et de la granulométrie du fruit. Le tableau 2.2 montre les conditions contrôlées dans différentes études pour la production d'éthanol à partir de la date. Ces conditions sont le temps de la réaction, la température, le pH, la levure et la vitesse d'agitation (tr/min). La levure appropriée pour la fermentation du sucre est *s. cerevisiae*. Le rendement

de production d'éthanol dépend fortement de la concentration en sucre, qui est à son maximum à 131,4 et 174 gL⁻¹ de concentrations en sucre [3, 36].

TABLE 2.2: Quelques conditions typiques dans la littérature pour la production d'éthanol à partir de la date

Concentration en sucre	Conditions de production d'éthanol					Rendement en éthanol (concentration)
	Temps	Température	pH	Levure	Agitateur (tr/min)	
200.0 g/L	72 h	30 °C	6	<i>S.cerevisiae</i>	150	49.0 % (50.0 g/L)
174.0 g/L	72 h	28 °C	6	<i>S.cerevisiae</i>	382	71.0 % (63.0 g/L)
131.4 g/L	48 h	30 °C	-	<i>S.cerevisiae</i>	120	72.8 % (48.9 g/L)

La figure 2.5 montre un schéma proposé de procédés conçus pour produire de l'éthanol à partir de déchet de date en tenant compte du type de matière première. Pour la conversion des déchets de date en éthanol à une échelle commerciale avec un rendement élevé et d'une manière respectueuse de l'environnement, l'intégration potentielle des technologies suivantes peut être utilisée; (i) technologie d'explosion à la vapeur, (ii) système d'hydrolyse enzymatique synergique, (iii) stratégie de domestication des souches adoptée pour l'industrialisation, (iv) saccharification et co-fermentation simultanées (SSCF), et (v) la technologie de coproduction de gaz naturel comprimé (GNC) et de matériaux composites plastiques de lignine utilisant des résidus. Il existe deux types de sucres purs et de déchets ligno-cellulosiques pour les eaux usées. Les procédés optimisés présentés dans les scénarios indiqués dans les chemins 1, 2 et 3 de la figure 2.5 semblent être appropriés pour ces déchets. Chacun de ces scénarios peuvent être modifié en fonction du type de déchets. Étant donné que les conditions de température et de climat sont très importantes pour la croissance des palmiers [3].

Dans l'ensemble, de nombreuses études montrent le rendement plus élevé de la production d'éthanol à partir des dattes que d'autres matières premières. Cependant, il existe de nombreux défis dans la production d'éthanol à partir de fruits de dattes. La présence de fibres colloïdales de peau et de chair dans les dattes entraîne des problèmes de viscosité élevée et de colmatage lors des procédés industriels. Deux types de fibres à haute et basse teneur en lignine sont identifiés à partir des fibres insolubles dans l'eau. Les fibres à haute teneur en lignine (75 % de lignine) se sont déposées facilement, tandis que les fibres à faible teneur en lignine (41,4 % de lignine) ont formé une suspension en suspension, qui s'est déposée très lentement. Les caractéristiques hydrophiles des fibres à faible teneur en lignine sont l'enjeu majeur des procédés industriels [37]

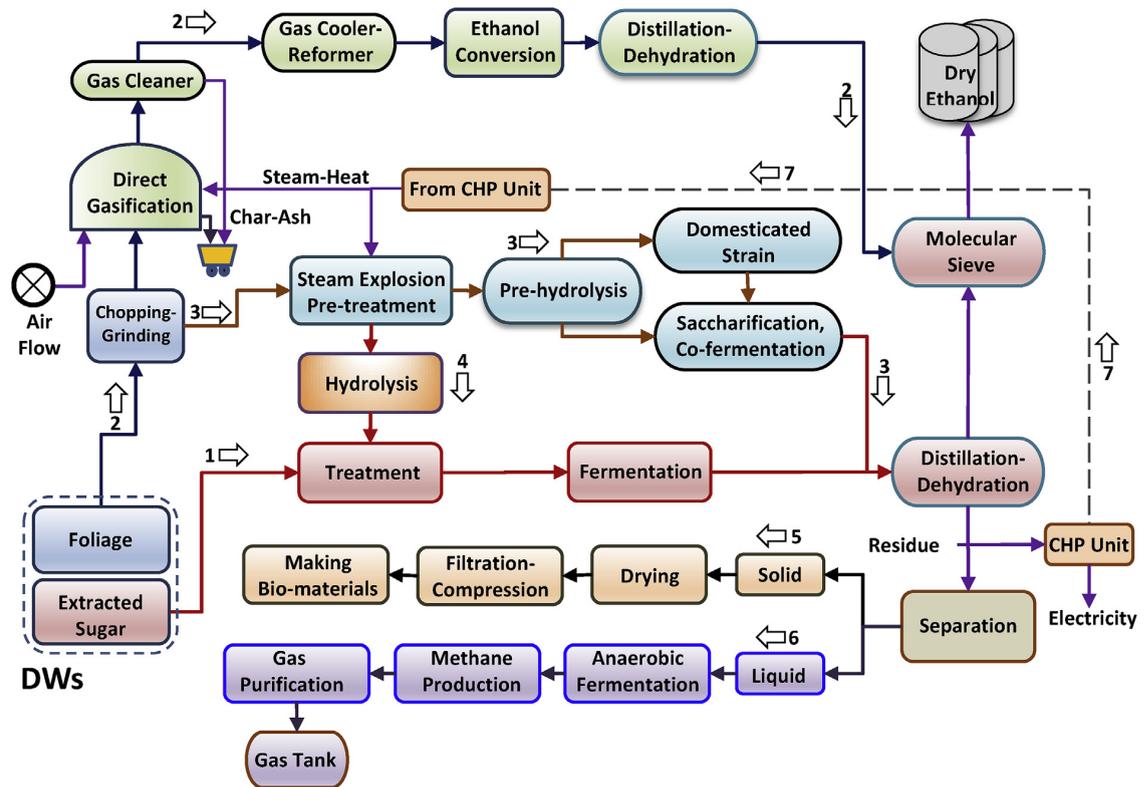


FIGURE 2.5: Schéma proposé de procédés conçus pour produire de l'éthanol à partir de déchets de datte [3, 4]

2.3 Scénarios pour la gestion des déchets de datte

Les coûts de production d'éthanol à partir de déchets de datte dépendent du type de matière première, des sources d'énergie primaire et des scénarios énergétiques. La gestion et l'approvisionnement en énergie primaire peuvent réduire les émissions et les coûts de production, ils peuvent également réduire les fluctuations des coûts de production dans le temps et réduire le risque d'investissement sur l'industrie du bioéthanol. L'adoption d'une période d'exploitation et d'une durée de vie plus longues pour les usines de transformation réduirait les coûts de production du bioéthanol.

Il devrait y avoir une stratégie optimale pour obtenir les meilleurs matériaux solides pour la production d'éthanol par fermentation, ce qui minimise la dégradation du sucre et optimise le procédé de prétraitement. Il existe trois scénarios comme suit : production d'éthanol et production d'électricité (EEG), production d'éthanol et production de chaleur (EHG), production d'éthanol et fabrication de biomatériaux (EBM). Par

ailleurs, trois types d'énergies primaires (éthanol, électricité et GNC) peuvent être envisagés pour les déchets de datte. Pour cela, la fermentation directe du sucre, la gazéification directe, le prétraitement-hydrolyse-fermentation (SHF) et le prétraitement-saccharification/cofermentation-fermentation (SSF) peuvent être efficaces.

2.4 Potentiel de production de combustible à partir de déchets de datte

Pour avoir une meilleure compréhension de la discussion, une étude de faisabilité a été réalisée dans un pays typique comme l'Iran. Ce modèle de faisabilité peut ensuite être étendu à d'autres pays comme suit. L'éthanol est produit à partir de déchets de fruits et de feuilles. Deux facteurs, à savoir la superficie cultivée (ha) et le rendement (tonnes/Ha), sont importants pour l'évaluation des déchets de datte, qui est nécessaire pour l'estimation de la production d'éthanol. Étant donné que les dattes sont une riche source de sucre, le coût et la durée du prétraitement peuvent être considérablement réduits pour mettre davantage l'accent sur le processus de fermentation. Pour le feuillage des dattiers, les coûts les plus élevés sont pris en compte pour le prétraitement de la matière première cellulosique.

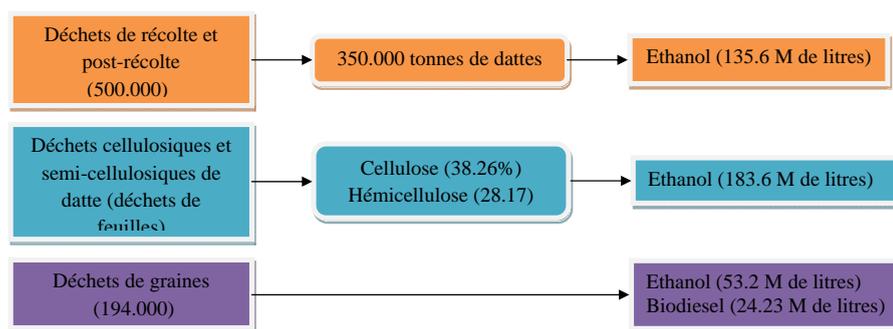


FIGURE 2.6: Potentiels de production d'éthanol et de biodiesel à partir de sucres, de déchets de dattes, de graines et de feuilles. En supposant 63 % de sucre extractible et un rendement de 40 à 48 % d'éthanol (densité 789 kg/m³) par kilogramme de sucre.

Le potentiel de production d'éthanol dans différentes conditions est illustré à la figure 2.6. Selon les chiffres rapportés comme exemple, on est capable de produire environ 135.6 millions de litres d'éthanol par an à partir de déchets. En outre, 183,6 millions de litres d'éthanol peuvent être produits à partir des déchets cellulosiques et semi-cellulosiques

TABLE 2.3: Le coût de conversion de différentes matières premières en éthanol

Matières premières (MP)	Coûts des MP (\$/tonne)	Coût de traitement (\$/litre)	Rendement en éthanol (litres/tonne)	Coûts totaux (\$/litre)	Part des coûts des stocks (%)
Maïs	180	0,273	372,2	0,75	63,9
Canne à sucre	465	0,1	513,2	1,00	90,1
Betterave sucrière	580	0,1	534,4	1,18	91,6
Mélasses	170	0,1	263,0	0,74	86,6
Paille de blé	115	0,25	350	0,58	56,8
Dattes	250	0,1	429,5	0,68	85,3
Feuilles de dattes	20	0,25	215	0,37	32,4

de datte. Les graines de dattes peuvent être utilisées comme matières premières pour produire 53,2 L d'éthanol et 24,23 L de biodiesel. En conséquence, on peut produire environ 401 millions de litres d'éthanol plus 24 millions de litres de biodiesel à partir de déchets de dattes. En connaissant la consommation quotidienne d'essence, cette quantité d'éthanol peut répondre à la demande de carburant du système de transport ou elle peut être mélangée à l'essence.

2.5 Évaluation économique

La plupart des déchets de palmier dattier sont du sucre, de la cellulose et de l'hémicellulose. Le coût majoritaire de la production d'éthanol, du prix de la matière première. La part du coût de la matière première dans la production d'éthanol varie entre 27,1 (feuilles de dattier) et 91,6 % (sucre raffiné) dans tous les pays. La proportion du procédé de prétraitement dans le coût total de production d'éthanol est de 20 à 40% selon la matière première. La part des coûts de transformation est cependant la plus faible pour le sucre (8,4 %) et la plus élevée pour les feuilles de dattier (72,9 %). Le tableau 2.3 montre le coût de conversion en éthanol pour la matière première disponible.

Le bilan économique pour chaque type de déchets sucrés et ligno-cellulosiques de datte est présenté comme suit :

- **Dattes** : le coût de la production d'éthanol à partir de maïs et de mélasse dans plusieurs pays est d'environ 0,75 \$ et 0,74 \$ en raison de leur coût élevé (tableau 8), alors

TABLE 2.4: Projections des coûts de l'éthanol cellulosique

Composante du coût (\$/litre)	2001	2005	2012	2020
Matières premières	0,21	0,21	0,13	0,09
Enzyme	0,84	0,11	0,08	0,03
Conversion	0,45	0,32	0,21	0,16
Coût total par litre (\$)	1,5	0,64	0,42	0,28
Coût total par litre équivalent essence	2,45	1,03	0,69	0,45

que ce montant aux États-Unis est de 0,39 \$ et 0,34 \$ pour le maïs et la mélasse, respectivement. Le coût de production d'éthanol à partir de dattes est de 0,68 \$ le litre, la matière première représentant 85,3 % du coût total de production. Cette valeur diminue à 0,37 \$ le litre pour les feuilles de dattier en raison de son faible prix et de son abondance.

- **Feuillage de dattes :** le coût des enzymes nécessaires pour détruire le tissu cellulaire végétal est de 0,08 \$ à 0,15 \$ par litre d'éthanol. Pour un litre d'éthanol produit, il faut environ 6 kg de feuillage, pétiole et feuilles compris. En ce qui concerne la collecte et le transport des déchets de feuillage (20\$ la tonne de feuillage, 0,12\$ le litre d'éthanol) et le coût du procédé (0,05-0,10\$ le litre d'éthanol), le coût de production par litre d'éthanol se situe entre les 0,25 -0,37\$.

Le tableau 2.4 présente les projections passées, présentes et futures des coûts de l'éthanol cellulosique dans le monde. La majeure partie du coût est liée à la conversion des matières celluloses pour la production d'éthanol (57 %). Il est prévu que le coût de production d'éthanol à partir de matières celluloses puisse être réduit à 0,28 \$, ce qui équivaut à 0,46 \$ d'essence en termes de valeur calorifique/densité énergétique. La justification de la production d'éthanol à partir des déchets de datte est leur abondance et l'étendue de leur culture en Asie et en Afrique. Cependant, la production de dattes dans certains pays est coûteuse en raison de ses systèmes de culture traditionnels et des coûts élevés des intrants. Avec le soutien du gouvernement aux agriculteurs et une bonne organisation de ceux-ci, les coûts peuvent être réduits et la quantité de production peut être augmentée.

Deuxième partie

Matériels & Méthodes

Analytiques

Chapitre 3

Matériels et méthodes analytiques

3.1 Matériel premières

Des déchets de dattes de type "MECHI-DEGLLA" à forte teneur en sucre ont été utilisés dans la production de bioéthanol dans des conditions de laboratoire. Le choix de cette variété se justifie par son abondance et sa faible demande pour la consommation humaine. Des échantillons ont été collectés auprès d'un agriculteur de la commune de Sidi Khaled, de la Wilaya de Biskra, au cours du mois d'avril de l'année 2021.

3.2 Protocol expérimental

La méthodologie expérimentale de la présente étude est illustrée à la figure. Comme le montre la figure 3.1, la production de bioéthanol comprend deux étapes principales. La première étape qui consiste en la préparation de l'échantillon (réduction de taille), caractérisation suivie de prétraitement de l'échantillon. La deuxième étape consiste en l'hydrolyse et la fermentation et l'analyse des sucres résiduels et teneur en éthanol.

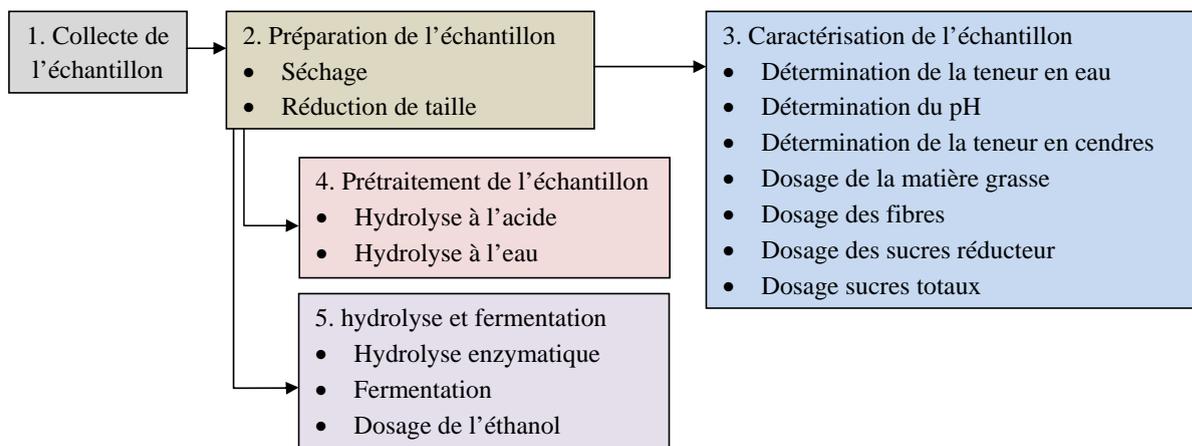


FIGURE 3.1: Organigramme expérimental pour la production de bioéthanol à partir de la date.

3.2.1 Préparation de l'échantillon

3.2.1.1 Séchage à l'air

Une fois les dattes récupérées, elles étaient séchées naturellement en les exposant au soleil pendant une semaine. Cette procédure a été effectuée afin d'obtenir des échantillons avec une teneur en humidité inférieure à 10 % et de faciliter l'étape de broyage.

3.2.2 Broyage et réduction de taille

Les dattes (chair de datte plus noyaux) ont été broyées jusqu'à ce que la taille des particules soit plus ou moins fine. Afin d'éviter la présence des particules de différentes tailles, l'échantillon a été tamisé à travers plusieurs tamis. Le but de cette opération est d'obtenir un échantillon avec une granulométrie plus ou moins uniforme et de déterminer la granulométrie de l'échantillon.

3.2.2.1 Analyse de la distribution de la taille des particules

L'analyse granulométrique comprend la détermination de la distribution des tailles des particules que compose l'échantillon.

3.3 Caractérisation de l'échantillon

Une masse prédéterminée de l'échantillon a été utilisée pour déterminer la teneur en eau, la teneur en solides totaux et la teneur en cendres. Ensuite, une partie de l'échantillon, a été soumise à une extraction avec un solvant organique afin d'éliminer les substances extractives (matières grasses et protéines) et de déterminer leur teneur conformément aux méthodes d'analyses standards. Après extraction, les échantillons ont été récupérés et utilisés pour déterminer la teneur en lignine, en cellulose, en hémicelluloses et en sucres réducteurs. Les analyses chimiques des échantillons ont été réalisées, en triples, par les méthodes d'analyses "LAP de NREL" et autres méthodes d'analyses. Les résultats pour les différents paramètres chimiques sont exprimés par rapport à la matière sèche (MS).

3.3.1 Détermination du pH

Le potentiel hydrogène des dattes en suspension a été déterminé à l'aide d'un pH mètre (HANNA) selon la méthode décrite par AFNOR (1986). Les valeurs du pH ont été déterminées en dispersant une prise d'essai de déchet de datte dans un volume d'eau distillée. Une fois filtré, la mesure a été réalisée en trois répétitions.

3.3.2 Détermination de la teneur en eau et des solides totaux (NREL/TP-510-42621)

La teneur en eau et en solides totaux a été déterminée par dessiccation de 1 g de déchet de datte, dans une étuve isotherme à une température de 105 °C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante de l'échantillon [38]. La teneur en solide totaux (%) et la teneur en eau (%), a été calculé comme suit (Equ.3.1, Equ.3.2) :

$$Totale\ des\ solides\ (\%) = \frac{Masse_{creuset+Echantillon\ sec} - Masse_{creuset}}{Masse_{Echantillon}} * 100 \quad (3.1)$$

$$Teneur\ en\ eau\ (\%) = 100 - \left[\frac{Masse_{creuset+Echantillon\ sec} - Masse_{creuset}}{Masse_{Echantillon}} * 100 \right] \quad (3.2)$$

3.3.3 Détermination de la teneur en cendres (NREL/TP-510-42622)

La teneur en cendre a été déterminée en utilisant la méthode analytique LAP [39]. Elle est exprimée en pourcentage de résidu restant après incinération d'un échantillon sec 600 °C pendant 24 ± 6 heures. La teneur en cendre est calculé sur la base de l'échantillon séché à l'air ((Equ.3.3))

$$Teneur\ en\ cendre\ (\%) = \frac{Masse_{creuset+cendre} - Masse_{creuset}}{PS} * 100 \quad (3.3)$$

3.3.4 Teneur en matières grasses résiduelle

La teneur en matière grasse résiduelle a été déterminée à l'aide de la méthode de Soxhlet, avec l'hexane comme solvant d'extraction [40]. La teneur en lipides résiduels est calculé ainsi (Equ.3.4) :

$$Teneur\ en\ lipides\ (\%) = \frac{masse\ de\ lipides\ extraits\ (g)}{poids\ de\ l'échantillon\ (g)} * 100 \quad (3.4)$$

Après extraction des matières grasses résiduelles, les échantillon ont été lavés par l'eau distillée, afin d'éliminer le solvant résiduel. ensuite, ils ont été séchés dans une étuve à 70 °C pendant 24 heures.

3.3.5 Détermination de la teneur en lignine soluble et insoluble (NREL/TP-510-42618)

La lignine constitue une partie importante des échantillons de biomasse. Ce constituant doit être mesuré dans le cadre d'une analyse complète de la biomasse. Les teneurs en lignine soluble et insoluble ont été déterminées selon la méthode LAP [41]. Cette méthode utilise une hydrolyse acide en deux étapes pour fractionner la biomasse en formes plus faciles à quantifier. La lignine se fractionne en matière insoluble dans l'acide et en matière soluble dans l'acide. La lignine insoluble dans l'acide - résidu restant sur un creuset filtrant à porosité moyenne après une hydrolyse en deux étapes, avec correction pour les cendres insolubles dans l'acide et les protéines insolubles dans l'acide, qui doivent être prises en compte lors de l'analyse gravimétrique. La lignine soluble dans l'acide

est mesurée par spectroscopie UV-Vis. La teneur en résidus insolubles (en pourcentage) dans l'acide (RIA) et la lignine insoluble dans l'acide (LIA), sont calculées ainsi (Equ.3.5 et Equ.3.6) :

$$RIA (\%) = \frac{Masse_{creuset+RIA} - Masse_{creuset}}{PS_{\text{échantillon}}} * 100 \quad (3.5)$$

$$LIA (\%) = \frac{(Masse_{crst+RIA} - Masse_{crst}) - (Masse_{creuset+cendre} - Masse_{crst}) - Masse_{prot}}{PS_{\text{échantillon}}} * 100 \quad (3.6)$$

Où : $Masse_{prot}$: est la masse en protéine dans l'échantillon et $Masse_{crst}$ est la masse de creuset.

La teneur en lignine soluble (LSA) est calculée ainsi (Equ.3.7)

$$LSA (\%) = \frac{UV_{abs} * Volume_{filtrat} * Dillution}{\varepsilon * Masse_{\text{échantillon}} * Longueur_{\text{du trajet}}} * 100 \quad (3.7)$$

Où : UV_{abs} : absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde appropriée ;

ε : coefficient d'extinction pondéral ($g^{-1}.L.cm^{-1}$) ;

$Longueur_{\text{du trajet}}$: longueur de trajet de la cellule UV-Vis en cm

$Masse_{\text{échantillon}}$; en mg

La quantité totale de lignine (Equ.3.8) :

$$Lignine (\%) = LIA (\%) + LSA (\%) \quad (3.8)$$

3.3.6 Détermination de la teneur en hémicelluloses et en cellulose

La teneur en hémicelluloses et en cellulose ont été déterminée selon la méthode de Goering and Van Soest (1975) [42] et Van Soest and Wine (1967) [43], à partir du résidu insoluble au détergent neutre (NDF), du résidu insoluble au détergent acide (ADF) et du résidu insoluble au détergent acide et au H_2SO_4 à 72 % (ADL). Le reflux d'un échantillon avec une solution détergente acide élimine les substances solubles dans l'eau et autres que le composant fibreux. La fraction insoluble dans le réactif détergent acide (ADF)

est pesé après filtration et séché à 100 °C. Cette fraction est traité avec une solution H_2SO_4 à 72% puis filtrée à travers un papier filtre Wattman pré-pesé, séché et incinéré. La perte de poids donne le détergent acide lignine (ADL). La teneur en cendre et en hémicelluloses est déminée comme suit :

$$NDF = \text{hémicellulose} + \text{cellulose} + \text{lignine} + \text{cendre} \quad (3.9)$$

$$ADF = \text{Cellulose} + \text{Lignine} + \text{cendre} \quad (3.10)$$

$$\text{Hemicellulose} = NDF - ADF \quad (3.11)$$

$$\text{Cellulose} = ADF - \text{Résidu après extraction avec } H_2SO_4 \text{ 72\%} \quad (3.12)$$

$$\text{Lignine} = \text{Résidu après extraction avec } H_2SO_4 \text{ 72\%} - \text{cendres} \quad (3.13)$$

3.3.7 Détermination de la teneur en sucre réducteur et totaux

La teneur en sucres réducteur a été déterminée selon la méthode de Miller (1959). et les sucres totaux par la méthode acide sulfurique-phénol [44–46]. La teneur en sucre (g) a été déterminée à l'aide des courbes d'étalonnages (Fig.3.2). La teneur en sucre en sucre

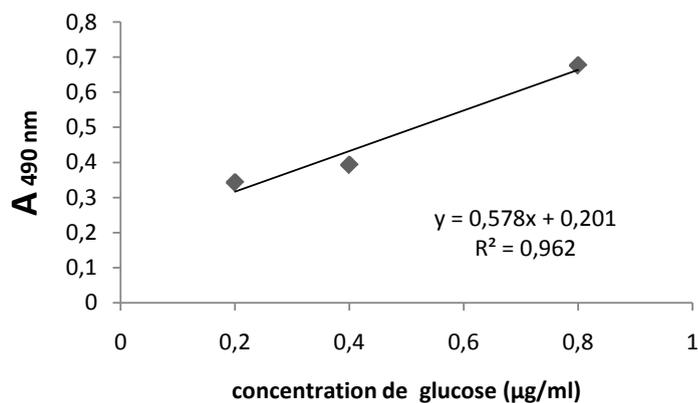


FIGURE 3.2: Courbe d'étalonnage reliant la concentration en glucose à l'augmentation de l'absorbance à 490 nm.

a été exprimée en pourcentage à l'aide de la relation 3.14

$$\text{pourcentage de sucre (\% en poids)} = \frac{x(g)}{m(g)} * 100 \quad (3.14)$$

Où ; x est la masse en (g) du sucre déduit de la courbe d'étalonnage et m est la masse (g) de l'échantillon.

3.4 Pré-traitement de l'échantillon

Après extraction des matières grasses résiduelles, l'échantillon de datte a été soumis à un pré-traitement à et l'eau chaude.

3.4.1 Pré-traitement par l'acide dilué

La procédure consiste à mélanger un échantillon avec l'acide sulfurique (2%) à un rapport 1 :3 (m / v) et le chauffer à 100 °C pendant 6 heures à pression atmosphérique A des intervalles de temps réguliers, un échantillon a été récupéré pour analyser les sucres totaux et réducteurs. A la fin de l'hydrolyse, l'échantillon a lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis filtré, le filtrat et le résidu solide ont été stockés à température de réfrigération pour une utilisation ultérieure.

3.5 Hydrolyse à l'eau chaude

La procédure consiste à hydrolyser l'échantillon l'eau à 100 °C pendant 6 heures à pression atmosphérique à un rapport 1 :3 (m / v). A des intervalles de temps réguliers, un échantillon a été récupéré pour analyser les sucres totaux et réducteurs. A la fin de l'hydrolyse, l'échantillon a lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis filtré, le filtrat et le résidu solide ont été stockés à température de réfrigération pour une utilisation ultérieure.

3.6 Hydrolyse enzymatique

Ce protocole décrit l'hydrolyse enzymatique des échantillon de dattes pré-traité en utilisant la Filtrase NLC L, à fin de déterminer l'étendue de la digestibilité et l'efficacité de l'enzyme. La procédure expérimentale est basée sur la méthode d'analyse de NREL (LAP-009) intitulé "Saccharification enzymatique de la biomasse lignocellulosique" [35]

avec quelques modifications. L'hydrolyse a été réalisée dans une solution tampon d'acide citrique, pH 4.8 et à température 45 °C sous agitation magnétique à 150 rpm. Au cours de l'hydrolyse, des échantillons d'hydrolysats ont été recueillis et les sucres ont été analysés.

3.7 Fermentation

3.7.1 Préparation de l'inoculum

Une fermentation anaérobie du glucose a été utilisée pour produire une masse cellulaire de levure viable avant de commencer les expériences de fermentation. Les levures ont été pré-cultivées pendant 72 h à 30 °C sous agitation à 150 rpm. La pré-culture a été réalisée dans un flacon de 500 mL contenant 250 mL de milieu constitué d'extrait de levure de peptone et de glucose à 10%. Lorsque le niveau de glucose est tombé en dessous de 2 g L⁻¹, les cellules ont été récoltées par décantation. Le surnageant a été décanté et les cellules ont été utilisées comme semences pour les expériences de fermentations.

3.7.2 Fermentation : le protocole

Le réacteur a été rincé à l'eau distillée, puis stérilisé thermiquement pour empêcher la croissance des organismes pendant la saccharification. 600 ml d'échantillon issus des deux prétraitements de datte (hydrolysats) ont été transférés dans le réacteur et stérilisé à 90 °C pendant 30 minutes, Après refroidissement l'inoculum a été ajouté au milieu. La fermentation se déroule ensuite sans addition supplémentaire de milieu. Le pH du milieu a été ajusté à 4.8 à l'aide de la solution d'acide citrique. La température a été réglée à 30 °C. Le CO₂ résultant de l'assimilation de glucose a été recueilli dans un flacon de 500 ml remplis à moitié avec de l'eau distillée. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles bien déterminés pour suivre la concentration en glucose résiduels et en éthanol.

3.7.3 Saccharification et fermentation simultanées (SFS) : le protocole

100 g de résidu solide issus de prétraitement ont été transférés dans le réacteur, suivi de l'ajout de l'inoculum. Une seringue stérile a été utilisée pour distribuer l'enzyme dans le réacteur. Le pH du milieu a été ajusté à 4.8 à l'aide de la solution d'acide citrique.

La température a été réglée à 30 °C. Le CO₂ résultant de l'assimilation de glucose a été recueilli dans un flacon de 500 ml remplis à moitié avec de l'eau distillée. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles bien déterminés pour suivre la concentration en glucose résiduels et en éthanol.

3.7.4 Évaluation de rendement en éthanol

A la fin de la fermentation, l'éthanol a été récupéré par distillation, à 78 °C. La teneur en éthanol a été déterminée par spectrophotométrie selon la méthode décrite par Caputi et al. (1968) [47] et Seo et al., (2009) [48]. Les concentrations d'éthanol ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, en mesurant l'absorbance à 600 nm d'une solution de dichromate de potassium. Une courbe d'étalonnage a été utilisée pour déterminer la concentration d'éthanol.

Troisième partie

Résultats & Discussion

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Composition physico-chimique de datte

TABLE 4.1: Composition de dattes séchées, (% base sèche)

Paramètre	
pH	6.1
Sucres totaux	87.3
Sucres réducteurs	72.1
Humidité	9.30 ± 0.3
Lipides totaux	0.56 ± 0.004
Teneur en cendre	2.36 ± 0.02
Fibre	10.2

La composition chimique de la chair et noyaux de datte a été étudiée, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 4.1. La teneur en eau de l'échantillon est de l'ordre 9 %. De plus, l'échantillon de datte contient de très faibles teneurs en matières grasses (0,56 g/100 g de matière sèche), D'autre part, la datte contient une teneur élevée en glucides d'environ 87.3%. Il est bien connu que les dattes sont des sources importantes de sucres.

4.2 Extraction de sucre

Les concentrations en sucre obtenues lors de traitement à l'acide sulfurique et à l'eau chaude sont représentées par la figure 4.1. Comme il ressort de cette figure, les valeurs trouvées par les deux méthodes sont de près proches l'une de l'autre pour toutes les

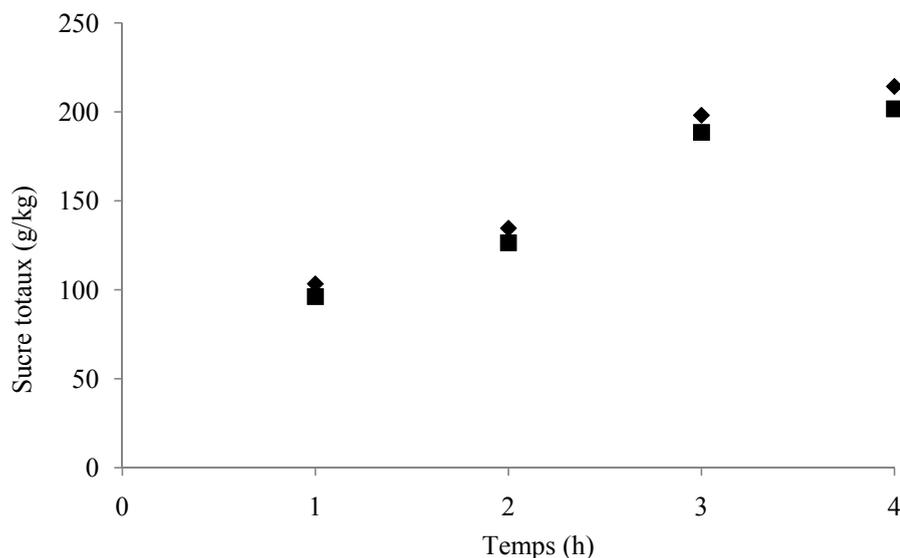


FIGURE 4.1: Evolution de la concentration des sucres totaux : extraction à l'acide (■) ; extraction à l'eau (◆)

durées de traitement. Nous notons également que les durées plus faibles fournissent des concentrations plus faibles. La concentration a passé 103 à 214 g/L pour le traitement à l'eau et de 96 à 201 g/L pour le traitement à l'acide sulfurique. Les deux méthodes sont consommatrices d'énergie de fait qu'elles ont été réalisées à température d'ébullition (à 100 °C). Cependant, il semble que la méthode de traitement à l'eau chaude est plus économique en termes de produit chimique.

4.3 Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose

L'efficacité des deux méthodes de pré-traitements pour altérer la structure de la cellulose et réduire la teneur en hémicellulose et en lignine de substrat (chair et noyau de dattes) en vue d'une utilisation ultérieure comme substrat pour la saccharification enzymatique a été étudiée. Les résultats montrent que le substrat non traité était peu attaqué par l'enzyme par rapport aux substrats prétraités (Fig. 4.1). Le degré de saccharification maximum pour le substrat non traité était de 11 %. La production de glucose a atteint 2.3 mg/mL. Le faible pourcentage de saccharification peut être attribué à la présence de la lignine en quantité rendant difficile la pénétration des grosses molécules protéiques des enzymes dans le réseau serré constituant la paroi cellulaire végétale.

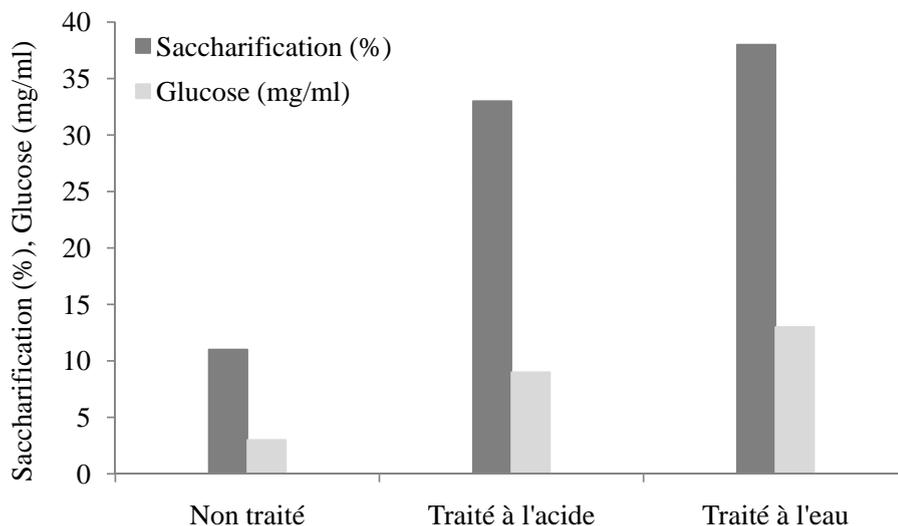


FIGURE 4.2: Effet des prétraitements sur la saccharification et la production de glucose

Par conséquent, le prétraitement des substrats lignocellulosiques est essentiel pour une hydrolyse enzymatique efficace. La quantité optimale de sucre a été obtenue avec le substrat traité à l'eau. Le taux de saccharification maximum (38 %) et la production de glucose (13 mg/mL) ont été obtenus. Le traitement à l'eau peut augmenter la surface disponible. D'autre part, le substrat traité à l'acide semblait être la seconde alternative. Le degré maximal de saccharification (33 %) et la production de glucose (9 mg/mL) ont été observés.

4.4 Fermentation du jus de datte et production d'éthanol

La figure 4.3 montre la variation de la production d'éthanol et de la consommation de sucre en fonction du temps pendant la fermentation en batch de 300 mL de jus de datte dans un ballon de 500 mL. L'expérience a été réalisée à pH 4.8 et à température de 30 C, sous une agitation de 150 rpm. on peut constater que en fin de fermentation, la même quantité d'alcool obtenue est de 28 % (V/V) et une concentration de sucres de à 48 g/L. Les profils de concentrations de sucre et d'éthanol ont montré une forte variation au début mais ont tendance à se stabiliser après environ 48 h. Au début de la fermentation, il y avait une augmentation rapide de la production d'alcool et une diminution rapide de la concentration en sucre.

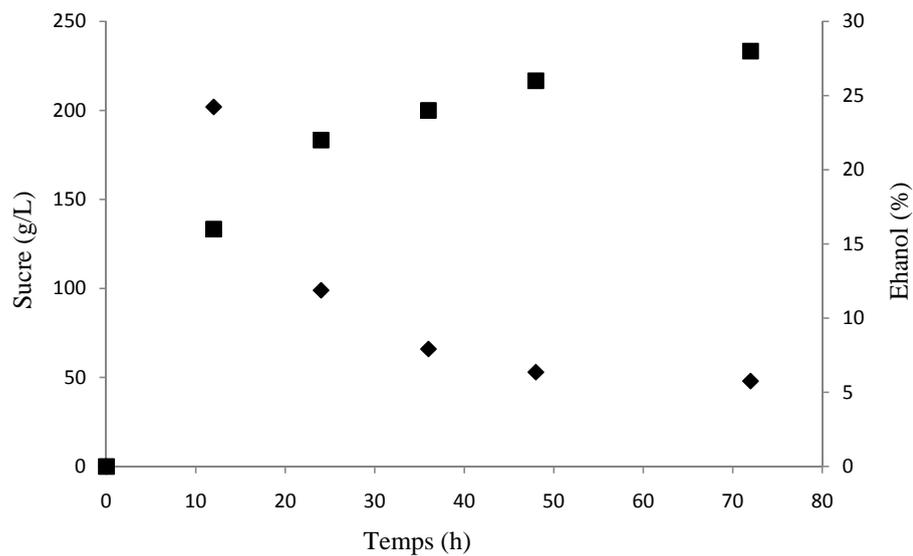


FIGURE 4.3: Utilisation du sucre (◆) et production d'éthanol (■) par fermentation en présence *Saccharomyces cerevisiae* de jus de dattes. Conditions : T =30 °C, pH 4.8.

Ce comportement peut être attribué à deux facteurs, d'une part la structure active de la levure qui ne met pas beaucoup de temps à réagir, d'autre part le milieu riche qui contient la plupart des nutriments qui provoquent une adaptation et un développement rapides des micro-organismes.

Quatrième partie

Conclusions & perspectives

Chapitre 5

Conclusions

Les résultats ont révélés que le prétraitement à l'eau chaude était plus efficace comme méthode de prétraitement que le prétraitement à l'acide sulfurique. Cette étude a révélé aussi que l'hydrolyse avec l'enzyme ; a favorisée la production de sucres. D'autre part, un rendement en éthanol de 28 % a été obtenu après 72 h de fermentation. Cette étude démontre que les dattes peuvent être presque complètement converties en sucre fermentescible qui peut finalement être converti en éthanol en utilisant un prétraitement à l'eau chaude et une saccharification et fermentation séparées. D'autre part, le faible coût potentiel et l'abondance dattes en Algérie pourraient rendre nécessaire le développement de procédés plus efficaces, en particulier l'étape de prétraitement et l'hydrolyse. Par conséquent, des études supplémentaires visant à améliorer le rendement en éthanol et à augmenter la production à grande échelle doivent être étudiées.

Bibliographie

- [1] Nouredine Boulenouar. *Natural Substances as Antifungal Agents Against Fusarium oxysporum f. sp. albedinis*. PhD thesis, 02 2011.
- [2] Pierre Munier. Le palmier-dattier. 1973.
- [3] Barat Ghobadian Ahmad Taghizadeh-Alisarai; Ali Motevali. Ethanol production from date wastes : Adapted technologies, challenges, and global potential. *Renewable Energy*, 143 :1094–1110, 2019.
- [4] P. Persson ; J. Andersson ; L. Gorton ; S. Larsson ; N.-O. Nilvebrant and L.J. Jons-son. Effect of different forms of alkali treatment on specific fermentation inhibitors and on the fermentability of lignocellulose hydrolysates for production of fuel ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 :5318 – 5325, 2002.
- [5] Food and agriculture organization of the united nations statistics division. <http://faostat3.fao.org/>, FAO, 2013.
- [6] le 3ème salon international de la datte de Biskra. Sidabtech & la datte algérienne. biskra . 2017.
- [7] A. Taghizadeh-Alisarai ; B. Ghobadian ; T. Tavakoli hashjin ; S.S. Mohtasebi ; A. Rezaei-asl ; M. Azadbakht. Characterization of engine’s combustionvibration using diesel and biodiesel fuel blends by time-frequency methods : a case study. *Renew. Energy*, 95 :422–432, 2016.
- [8] R.C. Brown. *Thermochemical Processing of Biomass : Conversion into Fuels*. Chemicals and Power, John Wiley & Sons, Ltd., 2011.

- [9] H. Chtourou ; Z. Bouallagui ; S. Sayadi ; A. Dhoub. Bioethanol production from cull dates by *Candida kefyr*. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 6 :588–593, 2012.
- [10] B. Louhichi ; J. Belgaib ; H. benamor ; N. Hajji. Production of bio-ethanol from three varieties of dates. *Renew Energy*, 51 :170–174, 2013.
- [11] S. Chniti ; H. Djelal ; M. Hassouna ; A. Amrane. Residue of dates from the food industry as a new cheap feedstock for ethanol production. *Biomass Bioenergy*, 69 :66–70, 2014.
- [12] Sofien Chniti. *Optimisation de la bioproduction d'éthanol par valorisation des refus de l'industrie de conditionnement des dattes*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2015.
- [13] M Djerbi. Récolte des dattes. *Précis de phéniciculture, FAO, Tunis*, pages 101–109, 1994.
- [14] E Espiard et al. Introduction to the industrial transformation of fruits. *Introduction to the industrial transformation of fruits.*, 2002.
- [15] M Djerbi. Précis de phoeniciculture. *Ed. FAO, Rome*, pages 23–191, 1994.
- [16] A Chehma and HF Longo. Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail. *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation-Biomasse*, pages 59–64, 2001.
- [17] Nizar Chaira, Ali Ferchichi, Abdessalem Mrabet, and Maheur Sghairoun. Chemical composition of the flesh and the pit of date palm fruit and radical scavenging activity of their extracts. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10(13) :2202–2207, 2007.
- [18] A Mahjoub and Z Jraidi. Elaboration dŠune boisson gazeuse et dŠune confiture aromatiséeapartir de deux varietes de dattes. *INAT*, 7 :37–44, 1992.
- [19] Gamal A El-Sharnouby, Salah M Al-Eid, et al. Utilization of enzymes in the production of liquid sugar from dates. *African Journal of Biochemistry Research*, 3(3) :041–047, 2009.
- [20] A Mahjoub and Z Jraidi. Elaboration dŠune boisson gazeuse et dŠune confiture aromatiséeapartir de deux varietes de dattes. *INAT*, 7 :37–44, 1992.
- [21] Riadh Ben Salah, Bassem Jaouadi, Amin Bouaziz, Kacem Chaari, Christophe Blecker, Claude Derrouane, Hammadi Attia, and Souhail Besbes. Fermentation of date

- palm juice by curdlan gum production from rhizobium radiobacter atcc 6466^Ž : Purification, rheological and physico-chemical characterization. *LWT-Food Science and Technology*, 44(4) :1026–1034, 2011.
- [22] Rafaat M Elsanhoty, IA Al-Turki, and Mohamed Fawzy Ramadan. Screening of medium components by plackett–burman design for carotenoid production using date (phoenix dactylifera) wastes. *Industrial Crops and Products*, 36(1) :313–320, 2012.
- [23] N Davati, ESFAHANI Z HAMIDI, and ALSADATI SA SHOJA. Study on producing possibility of amino acids from date palm wastes by two mutant corynebacterium glutamicum cect690 & cect77. pages 55–64, 2007.
- [24] Mahmoud Tavakkoli, Zohreh Hamidi-Esfahani, and Mohammad Hossein Azizi. Optimization of corynebacterium glutamicum glutamic acid production by response surface methodology. *Food and bioprocess technology*, 5(1) :92–99, 2012.
- [25] Abou-Zeid A Abou-Zeid, Nabih A Baeshin, and Ahmed O Baghlaf. The formation of oxytetracycline in a date-coat medium. *Bioresource Technology*, 37(2) :179–184, 1991.
- [26] Hesham H Radwan, Fars K Alanazi, Ehab I Taha, Hamdy A Dardir, Ihab M Moussa, and Ibrahim A Alsarra. Development of a new medium containing date syrup for production of bleomycin by streptomyces mobaraensis atcc 15003 using response surface methodology. *African Journal of Biotechnology*, 9(33), 2010.
- [27] Jalaluddin A Khan, Khalid O Abulnaja, Taha A Kumosani, and Abou-Zeid A Abou-Zaid. Utilization of saudi date sugars in production of baker’s yeast. *Bioresource technology*, 53(1) :63–66, 1995.
- [28] Nasib Qureshi and Thaddeus C Ezeji. Butanol,Ša superior biofuelŠproduction from agricultural residues (renewable biomass) : recent progress in technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining : Innovation for a sustainable economy*, 2(4) :319–330, 2008.
- [29] M Rezazadeh Bari, M Alizadeh, and F Farbeh. Optimizing endopectinase production from date pomace by aspergillus niger pc5 using response surface methodology. *Food and Bioproducts Processing*, 88(1) :67–72, 2010.

- [30] S Acourene and A Ammouche. Optimization of ethanol, citric acid, and α -amylase production from date wastes by strains of *saccharomyces cerevisiae*, *aspergillus niger*, and *candida guilliermondii*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 39(5) :759–766, 2012.
- [31] Mohamed Hemida Abd-Alla, Fathy Mohamed Morsy, and Abdel-Wahab Elsadek El-Enany. Hydrogen production from rotten dates by sequential three stages fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21) :13518–13527, 2011.
- [32] Boulbaba Louhichi, Jalel Belgaib, Nejib Hajji, et al. Production of bio-ethanol from three varieties of dates. *Renewable Energy*, 51 :170–174, 2013.
- [33] N Gupta and H Kushwaha. Date palm as a source of bioethanol producing microorganisms. In *Date Palm Biotechnology*, pages 711–727. Springer, 2011.
- [34] H.B. Aditiya ; T.M.I. Mahlia ; W.T. Chong ; H. Nur ; A.H. Sebayang. Second generation bioethanol production : a critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 66 :631–653, 2016.
- [35] H. Chen ; X. Fu. Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57 :468–478, 2016.
- [36] E. Palmqvist and B. Hahn-Hagerdal. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. i : Inhibition and detoxification. *Bioresource Technology*, 74 :17 – 24, 2000.
- [37] M. Shafiei ; K. Karimi ; M.J. Taherzadeh. Palm date fibers : analysis and enzymatic hydrolysis. *Int. J. Mol. Sci*, 11 :4285–4296, 2010.
- [38] A Sluiter, B Hames, D Hyman, C Payne, R Ruiz, C Scarlata, J Sluiter, D Templeton, and J Wolfe. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. *National Renewable Energy Laboratory*, 9 :1–6, 2008.
- [39] A Sluiter, B Hames, R Ruiz, C Scarlata, J Sluiter, and D Templeton. Determination of ash in biomass. national renewable energy laboratory (us department of energy). laboratory analytical procedure. Technical report, Colorado : Technical Report NREL/TP-510-42622, 2005.
- [40] Ronald E Wrolstad, Terry E Acree, Eric A Decker, Michael H Penner, David S Reid, Steven J Schwartz, Charles F Shoemaker, Denise M Smith, and Peter Sporns.

- Handbook of food analytical chemistry, volume 1 : Water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates.* John Wiley & Sons, 2005.
- [41] A Sluiter, B Hames, R Ruiz, C Scarlata, J Sluiter, D Templeton, and DLAP Crocker. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure*, (TP-510-42618), 2010.
- [42] Rajan Katoch. *Analytical techniques in biochemistry and molecular biology.* Springer Science & Business Media, 2011.
- [43] PJ van Soest and RH Wine. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. iv. determination of plant cell-wall constituents. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 50(1) :50–55, 1967.
- [44] Michel Dubois, Kyle A Gilles, Jean K Hamilton, PA t Rebers, and Fred Smith. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28(3) :350–356, 1956.
- [45] Ronald E Wrolstad, Terry E Acree, Eric A Decker, Michael H Penner, David S Reid, Steven J Schwartz, Charles F Shoemaker, Denise M Smith, and Peter Sporns. *Handbook of food analytical chemistry, volume 1 : Water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates.* John Wiley & Sons, 2005.
- [46] Thomas M Wood and K Mahalingeshwara Bhat. Methods for measuring cellulase activities. *Methods in enzymology*, 160 :87–112, 1988.
- [47] Arthur Caputi, Masao Ueda, and Thomas Brown. Spectrophotometric determination of ethanol in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 19(3) :160–165, 1968.
- [48] Hyun-Beom Seo, Hyun-Joo Kim, Oh-Kyu Lee, Ji-Hye Ha, Hyeon-Yong Lee, and Kyung-Hwan Jung. Measurement of ethanol concentration using solvent extraction and dichromate oxidation and its application to bioethanol production process. *Journal of industrial Microbiology and Biotechnology*, 36(2) :285–292, 2009.