

Étude de l'hydrolyse chimique de la biomasse lignocellulosique

F.Z. Zoubiri, S. El-bey, R. Rihani*, F. Bentahar

Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene (USTHB), Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, Laboratoire des Phénomènes de transfert, Bab Ezzouar, BP 32 El Alia, 16111, Algérie.

*Corresponding author: rrihani@usthb.dz ; rachida_riha@yahoo.fr

ARTICLE INFO

Article History :

Received : 21/06/2019
Accepted : 28/12/2019

Key word:

Bioethanol; agro-industrial residues; apricot waste; lignocellulosic biomass; pretreatment; hydrolysis; sugar.

Mots clés:

Bioéthanol ; résidus de l'industrie agroalimentaire ; biomasse lignocellulosique ; prétraitement ; hydrolyse ; sucres.

ABSTRACT/RESUME

Abstract: The waste generated by the apricot processing industry represents an interesting source for recovering industrial waste into renewable energy while eliminating this waste in order to contribute to the protection of the environment in the context of sustainable development. This work concerns the study of the apricot hydrolysis for bioethanol production; the residues are generated from the apricot processing industry. Different parameters have been optimized such as: the (mass / water) ratio (5%, 7.5%, 10%), particle size, etc. For such case, chemical pretreatment has been carried out using acid, oxidative and alkaline pretreatments with different concentrations (0.5%, 1%, 4%, 7%) (V/V) at a temperature of 80 °C. It has been found that the hydrolysis of lignocellulosic biomass using sulfuric acid (1%) led to the total sugars extraction of about 93.05 g/L.

Résumé : Les déchets issus de l'industrie de transformation de l'abricot présentent une source intéressante de déchets qui peuvent être valorisés en énergies renouvelables et leurs éliminations contribuent grandement à la protection de l'environnement. Ce travail concerne l'étude de l'hydrolyse des résidus d'abricot dans le but de produire un biocarburant en particulier, le bioéthanol. Différents paramètres ont été optimisés à savoir : le rapport (masse/eau) (5% ; 7,5% ; 10%), la granulométrie des déchets, etc. Pour cela, des traitements chimiques ont été réalisés en utilisant des milieux alcalins, acides et oxydés à différentes concentrations (0,5%,1%, 4%, 7%) (V/V) à une température de 80°C. A l'issue de notre travail, l'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique par l'acide sulfurique à 1% a permis de libérer jusqu'à 93,05 g/L de sucres totaux.

I. Introduction

Ces dernières années, l'utilisation accrue de l'énergie fossile a engendré plusieurs problèmes notamment ceux liés à l'environnement, en particulier, les émissions de gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone (CO₂). L'augmentation de la concentration de ces gaz dans l'atmosphère est à l'origine d'importants changements climatiques à la surface de la planète. Ces préoccupations environnementales ont poussé les chercheurs à l'échelle internationale à la

recherche d'autres solutions respectueuses de l'environnement, parmi lesquelles, les carburants alternatifs. En effet, la substitution d'une partie de carburants conventionnels par les produits issus de la biomasse lignocellulosique peut répondre à un double enjeu à savoir : économique et environnemental (effet de serre). Les énergies renouvelables telles que : l'éolienne, le solaire, l'hydraulique et la biomasse, constituent un ensemble de solutions qui permettent de préserver nos réserves de pétrole et de réduire la pollution de

notre environnement (Didderen *et al.*, 2008). Le bioéthanol représente une source d'énergie prometteuse, car son utilisation comme carburant est très exploitée dans le monde à l'heure actuelle (Balat *et al.*, 2008). Certaines de ses propriétés (indice d'octane élevé, densité proche de celle de l'essence, bonne miscibilité avec l'essence, etc.) en font de lui le biocarburant le plus privilégié dans les moteurs à allumage commandé (Balat *et al.*, 2008 ; Agarwal, 2007). Il peut être produit à partir de ressources naturelles renouvelables telles que : les plantes sucrières (la betterave, la canne à sucre, etc.) ou de l'amidon (le blé, le maïs, la pomme de terre, etc). Cependant, la production du bioéthanol à partir des végétaux entre en compétition avec l'alimentation humaine, ce qui a limité l'exploitation de cette catégorie de biocarburants. Actuellement, la recherche est de plus en plus axée sur la production de biocarburants de deuxième et de troisième génération et surtout d'utiliser des ressources locales non destinées à l'alimentation. C'est pourquoi, le choix va vers les déchets issus de l'industrie agroalimentaire qui repose sur leur abondance, leur disponibilité, leur biodégradabilité, leur richesse en carbone et leur contenu en éléments nutritifs, ce qui rend la gestion de ces déchets, sur le plan économique et environnemental, un élément clé au développement de nouvelles filières de biocarburants. En Algérie, l'abricotier possède une place privilégiée, vue la superficie qu'il occupe et son importance dans le marché national, son utilisation dans l'industrie agroalimentaire génère des quantités non négligeables de déchets. Ces déchets peuvent provenir de l'agriculture, de la consommation humaine et animale mais aussi de l'industrie de transformation de l'abricot ou autres. L'objectif de ce travail consiste à améliorer les procédés existants concernant le fractionnement de la biomasse lignocellulosique afin de produire des biocarburants notamment le bioéthanol. C'est pour cela, des prétraitements chimiques ont été effectués en utilisant différents solvants à savoir : l'acide sulfurique, la soude, et le peroxyde d'hydrogène afin de déterminer le procédé qui permet d'extraire la meilleure teneur en sucres totaux.

II. Matériels et méthodes

II.1. Substrat

Le choix du substrat dépend essentiellement de sa disponibilité en Algérie, de son abondance ainsi que de sa composition physico-chimique, ce qui justifie son utilisation pour la production de biocarburants. Le substrat utilisé pour ce travail est un rejet issu de l'industrie agroalimentaire, en particulier, celui issu de la transformation de l'abricot en jus (Fig. 1).

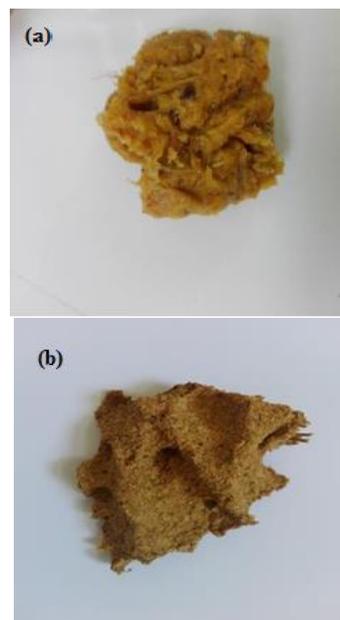


Figure 1. Résidu d'abricot avant (a) et après séchage (b).

II.2. Séchage de la biomasse lignocellulosique

La déshydratation d'un aliment est un procédé physique qui permet d'utiliser la chaleur dans des conditions spécifiques afin d'éliminer le contenu en eau dans l'aliment et ce par évaporation (Fellows., 2000). Dans ce cas, l'eau est transférée à la surface de la biomasse issue de l'industrie agroalimentaire sous forme de liquide et/ou de vapeur. Lorsque l'eau est présente en quantité suffisante dans le produit, elle diffuse de l'intérieur vers la surface sous l'effet de gradient de concentration. La biomasse lignocellulosique a subi l'opération de séchage au moyen d'une étuve de marque (MEMMERT modèle UM 100) pendant 26 heures à une température de 50°C. Après refroidissement dans un dessiccateur, la biomasse a été pesée à nouveau via une balance électronique (RADWAG modèle AS 220/C/2). L'opération a été répétée afin de s'assurer de l'obtention d'un poids constant. Le taux d'humidité de la biomasse H , est le rapport de la masse d'eau contenue dans la biomasse par la masse de la même biomasse sèche, il est donné par équation (1) :

$$H = \frac{M_1 - M_2}{M_2} * 100 \quad (1)$$

Avec :

M_1 : Masse de la biomasse humide

M_2 : Masse de la biomasse sèche

II.3. Broyage –Tamisage

Après séchage, la biomasse issue de l'industrie agroalimentaire a été broyée afin d'augmenter la

surface d'échange et de permettre une meilleure accessibilité des constituants de la matrice végétale aux solvants. Le broyage consiste à fractionner les grosses particules par l'action mécanique en particules plus fines. Quant à l'analyse granulométrique a été réalisée au moyen d'un tamiseur automatique de marque (CISA modèle BA-200N), pendant 30 min avec un empilement de quatre tamis de granulométrie variant de 180 μm à 250 μm . La poudre récupérée à la fin du tamisage, est conservée dans des flacons en verre, à l'abri de la lumière et de l'humidité.

II.4. Caractéristiques de la biomasse lignocellulosique

La méthode utilisée pour la mesure des sucres totaux est une méthode standard proposée par Dubois *et al.* (1956) décrite par Herbert *et al.* (1971). C'est une méthode spectrophotométrique dans le visible, l'absorbance est lue à une longueur d'onde de 490 nm. Afin de déterminer la teneur en matière sèche, un volume d'échantillon liquide est versé dans une capsule préalablement tarée, puis placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. La différence entre les deux pesées permet d'obtenir la matière sèche. La matière organique est déterminée par calcination de l'échantillon dans un four à une température de 550°C et pendant 3 heures jusqu'à obtention d'une couleur grise, claire ou blanchâtre. La quantité de lignine a été déterminée selon la norme « Tappi 222 om 88 » (lignines Klason insolubles). Les caractéristiques de la biomasse lignocellulosique sont données dans le tableau 1. Les résultats obtenus montrent que la biomasse lignocellulosique contient une quantité en eau de 86,77% et de 13,23% en matière sèche, ce qui signifie que plus de la moitié du poids du fruit contient de l'eau. Des résultats similaires ont été obtenus par (Naderi-Boldaji *et al.*, 2008), ces auteurs ont testé trois cultivars d'abricot iranien, ils ont obtenu 84,87% pour les cultivars de feintes, 87,88 % pour Nakhjavan, et 81,73% pour Jahangiri. Nous constatons que l'abricot présente un faible taux en cendres, il est de 0,81% de la matière sèche. Nos résultats sont en accord à ceux obtenus par Akin *et al.* (2008), sur 11 variétés d'abricots testés, ils ont obtenu des valeurs variant entre 0,50% et 0,89%. Nous remarquons également que l'abricot sec est riche en matière organique, elle est de 99,19% de la matière sèche. L'abricot présente un taux de lignine estimé à 19,7% de la matière sèche.

Tableau 1. Caractéristiques du substrat

	% (kg/kg)
Humidité	86,75
Matière solide	13,23
Cendres	0,81
Matière organique	99,19
Lignine insoluble	15,70
Lignine soluble	85,30

III. Résultats et discussion

III.1. Optimisation de la concentration massique de la biomasse lignocellulosique

Les prétraitements physiques ont principalement pour but d'améliorer la surface spécifique accessible des matériaux lignocellulosiques en diminuant la taille de leurs particules ou en réduisant leur taille (Madadi *et al.*, 2017). Afin d'étudier l'influence de la quantité de substrat utilisée sur le processus d'extraction de sucres, trois masses initiales de la biomasse lignocellulosique (5 ; 7,5 ; et 10%) ont été utilisées selon les diamètres suivants :

$$d_1 < 125 \mu\text{m}, \\ 180 < d_2 < 212 \mu\text{m}$$

La figure 2 illustre l'évolution temporelle des sucres totaux pour différentes concentrations massiques et pour une granulométrie $d_1 < 125 \mu\text{m}$. Nous remarquons que pour la taille de la biomasse lignocellulosique inférieure à 125 μm , la concentration la plus élevée en sucres totaux est de 95,67 g/L, cette valeur a été obtenue en utilisant une concentration de 10 g/L (Sun *et al.*, 2005 ; Hernández *et al.*, 2015 ; Wunna *et al.*, 2017 ; Gaoxiang *et al.*, 2019) et l'eau comme solvant et ce après 5 heures de prétraitement à une température de 80°C (del Campo *et al.*, 2006). Dans ce cas, l'extraction des sucres solubles est favorisée. Cependant, l'hydrolyse via l'utilisation de 5% et 7,5% en masse de la biomasse à la même température a permis d'atteindre seulement des concentrations en sucres de l'ordre de 59,09 g/L et de 80,66 g/L et ce après 6 heures de prétraitement, ce qui signifie que l'extraction des sucres solubles est favorisée pour une concentration massique de 10% pour le résidu d'abricot.

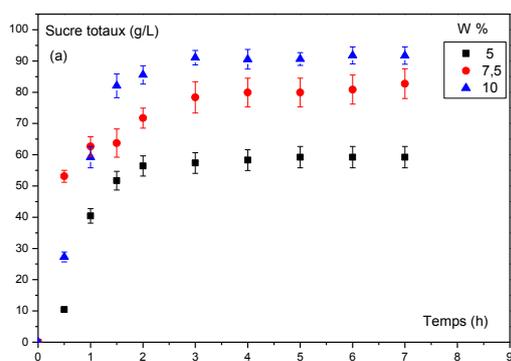


Figure 2. Influence de la concentration en solide W sur l'évolution temporelle des sucres totaux, $d_1 < 125 \mu\text{m}$.

La figure 3 illustre l'évolution temporelle des sucres totaux pour différentes concentrations massiques et pour la granulométrie $180 < d_2 < 212 \mu\text{m}$. Nous remarquons que pour cette classe de particules, la concentration en sucres totaux la plus élevée est de $92,86 \text{ g/L}$ et est obtenue pour une concentration massique de 10% après 6 heures de prétraitement à une température de 80°C . La concentration 10% est la plus favorable pour l'extraction des sucres totaux dans les conditions de la granulométrie testée.

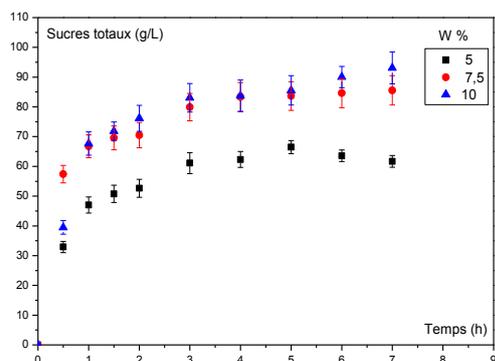


Figure 3. Evolution temporelle des sucres totaux pour différentes concentrations massiques, $180 < d_2 < 212 \mu\text{m}$.

III.2. Influence de la granulométrie de la biomasse lignocellulosique

La figure 4 représente l'effet de la concentration massique sur le taux d'extraction des sucres totaux pour une concentration de 10% et pour les deux classes granulométriques ($d_1 < 125 \mu\text{m}$ et $d_2 \in [180-212 \mu\text{m}]$). Nous remarquons que la concentration en sucres totaux augmente au cours du prétraitement et est légèrement supérieure pour la taille de la biomasse la plus fine ($d_1 < 125 \mu\text{m}$), elle est de $95,67 \text{ g/L}$, alors qu'elle est seulement de $92,86 \text{ g/L}$ pour la classe de particules comprise entre 180 et $212 \mu\text{m}$. Dans ce travail, nous avons considéré la granulométrie de la biomasse d'abricot inférieure à

$212 \mu\text{m}$, car elle reste favorable à l'extraction des sucres. Plus la taille de la granulométrie de la biomasse lignocellulosique est optimisée plus le ratio surface/volume est meilleur et il permet une meilleure extraction des sucres.

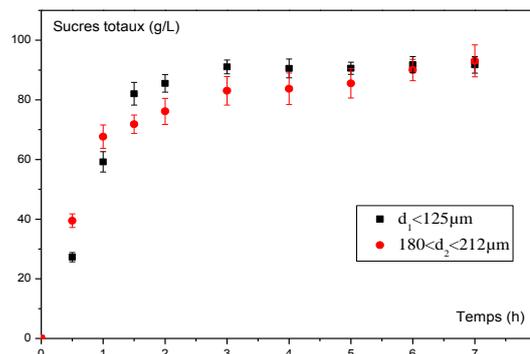


Figure 4. Effet de la granulométrie de l'abricot sur l'extraction des sucres, $W = 10\%$.

IV. Hydrolyse chimique de la biomasse lignocellulosique

L'hydrolyse chimique des matériaux lignocellulosiques via l'utilisation de réactifs chimiques permet l'hydrolyser à la fois des hémicelluloses et de la cellulose contenues dans le matériau considéré. Dans ce type de traitement, les hémicelluloses qui ont une structure hétérogène et un degré de polymérisation relativement plus faible que celui de la cellulose, s'hydrolysent facilement (Gong et al., 1981 ; Grethlein, 1985). Ce travail vise à déterminer les conditions de prétraitements du substrat agroalimentaire dans différents milieux à savoir : acide, basique et en milieu oxydé (del Campo et al., 2006 ; Chen et al., 2013 ; Tari et al., 2013).

IV.1. Hydrolyse en milieu acide

Le prétraitement acide de la biomasse lignocellulosique a fait l'objet de nombreux travaux permettant l'optimisation des conditions opératoires (Mosier et al., 2005) . L'hydrolyse acide de résidus d'abricot a été effectuée en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 à différentes concentrations 0.5%, 1%, 4%, 7% (v/v) à une température de 80°C et durant 8 h (del Campo et al., 2006 ; Taherzadeh et al., 2008 ; Kuhar et al., 2008 ; Saritha et al., 2012 ; Wang et al., 2019). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5. Nous remarquons que la concentration la plus élevée des sucres totaux a été obtenue au début du prétraitement et en utilisant des acides dilués. La concentration en sucres totaux la plus élevée est de $91,92 \text{ g/L}$, elle a été obtenue pour une concentration en acide sulfurique de 1%, et après 2 heures de prétraitement. Par contre, pour des concentrations en acides plus importantes, 4% et 7%, les concentrations en sucres totaux atteintes sont de $90,05 \text{ g/L}$ et $56,28 \text{ g/L}$, respectivement. Globalement, l'augmentation du temps de

traitement diminue l'extraction des sucres totaux, ce qui signifie que l'hydrolyse à des temps réduits favorise l'extraction de monomères de sucres solubles.

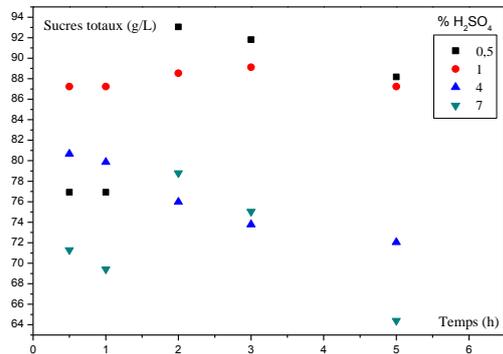


Figure 5. Effet de la concentration en acide sur l'extraction des sucres totaux.

IV.2. Hydrolyse en milieu alcalin

Le prétraitement alcalin est une technique couramment utilisée afin d'extraire les polysaccharides liés à la cellulose et ce après élimination de la lignine (Fang *et al.*, 1999 ; Chen *et al.*, 2013 ; Gonçalves *et al.*, 2014). Le traitement s'effectue généralement à basse température et pression, et au moyen de différentes bases, il dure seulement quelques heures. Les résultats de l'extraction alcaline à l'hydroxyde de sodium du résidu d'abricot sont donnés sur la figure 6. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de la soude a conduit à l'augmentation de la teneur en sucres totaux, cette augmentation est plus prononcée pour les bases diluées. En effet, elle passe de faibles teneurs en polysaccharides extraites à des teneurs élevées après un temps de séjour de 2 heures d'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique. La meilleure quantité de sucres extraite est de 88,17 g/L pour une concentration en NaOH de 1% en (v/v). Cependant, les fortes concentrations en hydroxyde de sodium, supérieures à 1%, permettent l'extraction de la matière organique solubles, et par conséquent, les faibles teneurs en polysaccharides dépendent des conditions d'extraction (Fang *et al.*, 1999).

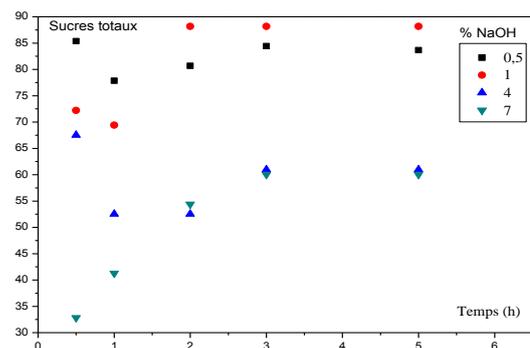


Figure 6. Influence de la concentration de la soude sur l'extraction des sucres.

IV.3. Hydrolyse en milieu oxydé

L'oxydation de la biomasse permet d'améliorer le taux de présence des composants solubles. Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique a été effectué en utilisant le peroxyde d'oxygène, H₂O₂, comme agent oxydant de la matière organique. La figure 7 illustre l'évolution du peroxyde d'hydrogène sur l'extraction des sucres totaux. Nous remarquons que pour les faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène, la concentration en sucres totaux augmente et ce après deux heures de prétraitement puis diminue. Dans ce cas, la valeur maximale atteinte est de 88,17 g/L pour une concentration en H₂O₂ de 0,5%. Nous remarquons que les évolutions des sucres totaux suivent la même allure pour les différentes concentrations mises à part pour une concentration de 7% en oxydant, elle est plus prononcée, c'est-à-dire, la teneur en sucres passe de 79,73 g/L après 1 heure de prétraitement des résidus d'abricot jusqu'à 66,59 g/L après 5 heures d'extraction. Cette diminution est due principalement à la transformation des sucres extraits, et par conséquent, à leur dégradation, ce qui conduit à la diminution de la teneur en sucres.

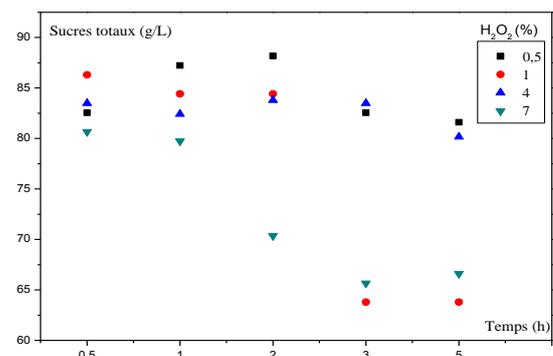


Figure 7. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'extraction des sucres totaux.

V. Conclusion

Ce travail consiste à optimiser les conditions de prétraitements des résidus d'abricot afin de les exploiter ultérieurement lors de la production de l'éthanol - carburant. A l'issue de notre travail, nous avons montré que l'utilisation des acides dilués permet d'atteindre une meilleure extraction des sucres totaux. En effet, l'utilisation de l'acide sulfurique à 1% a permis d'extraire jusqu'à 91,92 g/L de sucres totaux et ce après 2 heures de prétraitement. Tandis que l'hydrolyse alcalin via l'utilisation d'une solution basique de NaOH à 1% a conduit à une teneur en sucres totaux de 88,17 g/L. La solution acide diluée permet une meilleure extraction des sucres totaux dans la biomasse lignocellulosique qui la rend prometteuse dans les procédés de production de l'éthanol-carburant.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour son financement via les projets PRFU ainsi que la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement technologique, DGRSDT.

VI. Références

- Agarwal, A. Biofuels applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 33(2007) 233-271.
- Akin, E.; Karabulut, I.; Topcu, A. Some compositional properties of main Malatya apricot (*Prunus armeniaca* L) varieties. *Food Chemistry* 107(2008) 939-948.
- Balat, M.; Balat, H.; Öz, C. Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science* 34(2008) 551-573.
- Boussarsar, H. Application de traitements thermique et enzymatique de solubilisation et saccharification de la fraction hémicellulosique en vue de la valorisation de la bagasse de canne à sucre. *Thèse de Doctorat*. Université de Reims Champagne-Ardenne, Université de Sfax pour le Sud (2008).
- Chen, Y.; Stevens, MA.; Zhu, Y.; Holmes. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnol Biofuels* 6(2013)1-10.
- Del Campo, I. Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production. *Industrial crops and products* 24(2006) 214-221.
- Didderen, I.; Destain, J.; Thonart, P. La production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Fôret Wallonne* 104(2010) 39-45.
- Gaoxiang, Qi. Hydrotropic pretreatment on wheat straw for efficient biobutanol production. *Biomass and Bioenergy*. 122 (2019)76-83.
- Gonçalves, FA.; Ruiz, HA.; Nogueira, CC .; Santos, ES.; Teixeira, JA.; Macedo, GR. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semisimultaneous saccharification and fermentation strategies. *Fuel* 131(2014) 66-76.
- Gong, CS.; Maun, CM.; Tsao, GT. Direct fermentations of cellulose to ethanol by a cellulolytic filamentous Fungus *Monilia sp.* *Biotechnology Letters* 3 (1981) 131-144.
- Grethlein, HE. Acid hydrolysis review. In. *Anaerobic digestion and carbohydrate hydrolysis of waste*. Ed.Elsevier.Londres (1985).
- Hernánde, D. Saccharification of carbohydrates in microalgal biomass by physical, chemical and enzymatic pre-treatments as a previous step for bioethanol production. *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 939-945.
- Kuhar, S.; Nair, LM.; Kuhad, RC. Pretreatment of lignocellulosic material with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohydrate degradation improves substrate acid hydrolysis and eventual conversion to ethanol. *Can J Microbiol* 54(2008) 305-313.
- Playne, MJ. Increased digestibility of bagasse by pretreatment with alkalis and steam explosion. *Biotechnol Bioeng.* 26(1984) 426-433.
- Madadi, M.; Tu, Y.; Abbas, A. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Based on Improving Enzymatic Hydrolysis. *International Journal of Applied Science. Biotechnol.* 5(2017)1-11.
- Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.; Holtzapfle, M.; Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96(2005) 673-686.
- Saritha, M.; Arora, A. Lata. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Substrates for Enhanced Delignification and Enzymatic Digestibility. *Indian J Microbiol* 52(2012) 122-130.
- Sun, Ye.; Cheng, JJ. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology* 96(2005)1599-1606.
- Taherzadeh, JM.; Karimi, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *Int J Mol Sci* 9(2008)1621-1651.
- Tari, C. Dilute-Acid Hydrolysis of Apple, Orange, Apricot and Peach Pomaces as Potential candidates for Bioethanol Production. *Biobased Materials and Bioenergy* 7(2013)1-14.
- Wunna, K.; Nakasaki, K.; Auresenia, JL.; Abella, LC.; Gaspillo, PD. Effect of Alkali Pretreatment on Removal of Lignin from Sugarcane Bagasse. *Chemical Engineering Transactions* 56(2017) 1831-1836.
- Wang, C. Structure and distribution changes of Eucalyptus hemicelluloses during hydrothermal and alkaline pretreatments. *International Journal of Biological Macromolecules* 133(2019)514-521.
- Zhu, Z. Microwave assisted acid and alkali pretreatment of *Miscanthus* biomass for biorefineries *AIMS. Bioengineering* 2(2015) 449-468.

Please cite this Article as:

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