#### UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA



#### Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie Département de biologie



Année : 2021

$N^{ullet}$	d'enregistrement :
/	.////////

#### **THESE**

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat (LMD) En sciences biologiques

Spécialité : Sciences de l'Environnement

Essais de recyclage de déchets issus de la transformation technologique et/ou biotechnologique de dattes

Présentée et soutenue publiquement par : **Mme. KEMASSI Hamida** 

le 27/09/ 2021

#### Devant le jury composé de :

Mr OULD ELHADJ Mohamed Didi	Pr.	U Ouargla	Président
M. IDDER Mohammed Tahar	Pr.	U Ouargla	Directeur de Thèse
Mme. BABAHANI Souad	Pr.	U Ouargla	Co-directeur
Mr KHALI Mustapha	MCA	U Blida	Rapporteur
Mr KHENE Bachir	MCA	U Ghardaïa	Rapporteur
Mme.MIMOUNI Yamina	MCA	U Ouargla	Rapporteur

### Dédicaces



Je dédie ce modeste travail:

A mes chers parents

A mon cher frère

A mes cousines SARA et DITHAD

A mes sœurs

A toute la famille KEMASSI et SOMAA

Aux Membres de la Direction du Commerce de Ouargla et plus particulièrement aux agents du contrôle des produits industriels et de services

A mes chères amies

Hamida

#### Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est très agréable d'exprimer mes remerciements les plus reconnaissants à mon Directeur de thèse Mr IDDER Tahar, Professeur au Département des Sciences Biologiques de l'Université Kasdi Merbah – Ouargla, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je le remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

A mon co-Directeur de thèse, Mme BABAHANI Souad, Professeur au Département des Sciences Agronomiques de l'Université Kasdi Merbah - Ouargla, pour avoir su me faire confiance et m'avoir conseillée tout au long de ces années.

Mes remerciements s'adressent aussi :

- A Mr OULD ELHADJ Mohamed Didi, Professeur au Département des Sciences Biologiques de l'Université de Ouargla, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.
- A Mr KHALI Mustapha, Maitre de Conférences à l'Université de Blida, Directeur Général du Centre Technique des Industries Agroalimentaire – CTIAA, Mr KHENE Bachir, Maitre de Conférences à l'Université de Ghardaïa, et Mme MIMOUNI Yamina, Maitre de Conférences à l'Université de Ouargla, d'avoir tous accepté d'évaluer mon travail.
- Au personnel de l'INRAA Alger qui m'a accueillie dans son laboratoire et plus particulièrement Mme AALAN Frida.
- Au personnel de L'ADE de Ouargla qui m'a accueillie dans son laboratoire et plus particulièrement Mme CHIBANI Aicha et Mme AANBA Chahra.
- A Mr DJAGHOUBI Mohamed Import/Export pour son aide dans l'achat des produits chimiques.
- A Mme BOUKHRISS Khadidja qui m'a accueillie au Laboratoire "La COQ Analyse Ouargla".

A tous ceux qui m'ont aidée à accomplir cette tâche, soit directement ou indirectement, je dis: MERCI ...

#### Résumé

## Essais de recyclage de déchets issus de la transformation technologique et/ou biotechnologique de dattes

L'objectif de cette étude consiste à évaluer les possibilités d'exploiter la biomasse lignocellulosique des déchets des industries de valorisation des dattes. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi des dattes de faible valeur marchande "Tefeziwin" afin de les valoriser en moût et en vinaigre. Les déchets ligno-cellulosiques de cette transformation ont été choisis comme matière première de notre recherche. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une caractérisation physico-chimique et biochimique des déchets de transformation des dattes Tefeziwin par voie technologique, par la production de moût de dattes, et par voie biotechnologique, par la production de vinaigre de dattes. L'objectif est de comparer les effets de ces deux procédés sur les déchets de transformation de dattes. Trois voies de valorisation ont été étudiées : une incinération à différentes températures dans le but de voir la possibilité d'utiliser les cendres comme milieu d'enrichissement; une hydrolyse acide et une alcaline dans le but d'utiliser l'hydrolat comme milieu de fermentation de deuxième génération et enfin, une déshydratation afin de produire du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et du furfural biologique.

Les résultats d'analyses montrent que les deux types de déchets de transformations technologique et biotechnologique des dattes Tefeziwin sont riches en matière sèche (jusqu'à 94,3% pour les déchets de la production de vinaigre "DV"), sucres totaux (jusqu'à 36,2% pour les déchets de la production de moût "DM"), sucres réducteurs, saccharose, celluloses, hémicellulose, lignine, protéines, matière grasse, acidité titrable et cendres. La caractérisation à pour but ultime d'optimiser les conditions de valorisation de la biomasse ligno-cellulosique. Les DM sont très riches en élément minéraux, leur valorisation comme milieux d'enrichissement sous forme de cendres s'avère intéressante. Par contre les DV sont pauvres en ces éléments du fait de l'assimilation des micro-organismes. Les résultats des tests d'hydrolyse par HCl et NaOH montrent que le rendement en monomères augmente avec l'augmentation de la concentration du réactif. L'hydrolyse basique semble être la plus rentable. L'utilisation de l'acide chlorhydrique pour la déshydratation permet d'améliorer les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de l'acide acétique.

L'approche économique montre que la méthode de valorisation la plus rentable est celle de la production du furfural et de l'HMF catalysé par le HCl pour les deux types de déchets. Il atteint 66,769 (mg/100mg) HMF et 50,208(mg/100mg) de furfural, pour les DM.

**Mots clés:** Déchets de Dattes, Tefeziwin, valorisation, incinération, déshydratation, hydrolyse, 5-hydroxyméthylfurfural, furfural.

#### **Abstract**

#### Waste recycling trials from technological and / or biotechnological processing of dates

The objective of this study is the possibility of exploiting the ligno-cellulosic biomass of the waste of the industries of valorization of dates. To achieve this goal, we have chosen the dates of low market value "Tefeziwin" in order to value them in must and vinegar. The ligno-cellulosic waste of this transformation was chosen as raw material of our research. This study has allowed us to highlight a physicochemical and biochemical characterization of Tefeziwin date processing waste by technological way by the production of date must and by biotechnological way by the production of date vinegar. The objective is to compare the effects of these two processes on the raw material of waste transformed dates. Three ways of valorization were studied; an incineration at different temperatures in order to have the possibility to use the ashes as enrichment medium; an acid and alkaline hydrolysis in order to use the hydrolat as a second generation fermentation medium and finally a dehydration in order to produce 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and biological furfural.

The results of analysis show that the two types of waste of technological and biotechnological transformations of Tefeziwin dates, are rich in dry matter (up to 94.3 % for vinegar production waste "MW"), total sugars (up to 36.2% for must production waste "MW"), reducing sugars, sucrose, celluloses, hemicellulose, lignin, proteins, fat, titratable acidity and ash. The ultimate goal of the characterization is to optimize the conditions of valorization of the ligno-cellulosic biomass. The MW are very rich in mineral element, its valorization as medium of enrichment as ashes turns out to be interesting. On the other hand, the VW are poor in these elements due to the assimilation of microorganisms. The results of the hydrolysis tests by HCl and NaOH show that the yield in monomers increases with the concentration of the reagent increasing. The basic hydrolysis seems to be the most profitable. The use of hydrochloric acid for dehydration improves the catalytic performance compared to the use of acetic acid. The economic approach shows that the most cost effective recovery method is that of HCl-catalyzed furfural and HMF production, for both types of waste. It up to 66.769 (mg / 100mg) HMF and 50.208 (mg / 100mg) of furfural of DM.

**Key words:** Waste Dates, Tefeziwin, valorization, incineration, dehydration, hydrolysis, 5-hydroxymethylfurfural, furfural.

#### تجارب إعادة تدوير النفايات من المعالجة التكنولوجية و/ أو التكنولوجية الحيوية للتمور

الهدف من هذه الدراسة هو إمكانية استغلال الكتلة الحية الخشبية الناتجة عن مخلفات صناعات تثمين التمور. من اجل تحقيق أهدافنا، اخترنا نوع من تمور ذات قيمة تسويقية منخفضة "تيفزوين" من أجل تثمينها في صناعة العصير والخل. اختيرت النفايات المتمثلة في الكتلة الحيوية الخشبية الناتجة عن هذا التحول كمادة أولية لأبحاثنا سمحت لنا هذه الدراسة بتسليط الضوء على الخصائص الفيزيائية والكيمياء الحيوية لمخلفات تحويل التمور تيفزوين والتي تمت معالجتها بالطريقة التكنولوجية عن طريق إنتاج مادة العصير والطريقة التكنولوجيا الحيوية عن طريق إنتاج الخل. من أجل مقارنة آثار هاتين العمليتين على المواد الخام وهي نفايات تحويل التمر. تمت دراسة ثلاث طرق للتثمين ؛ الترميد بدرجات حرارة مختلفة من أجل إمكانية استخدام الرماد كوسيط للتخصيب ؛ تحلل مائي حامضي وقلوي من أجل استخدام الهيدرولات كوسط تخمير من الجيل الثاني وأخيراً التجفيف من أجل إنتاج 5-هيدروكسي ميثيل فورفورورال (هم مف) والفورفورال البيولوجي.

بينت نتائج التحليل أن النفايات بنوعيها الناتجة عن التحولات التكنولوجية والتكنولوجية الحيوية لتمور تيفزوين غنية بالمادة الجافة (تصل الى 94.3% بالنسبة لمخلفات صناعة الخل) والسكريات الكلية (تصل الى 36,2% والسكريات المختزلة والسكروز والسليلوز والهيميسليلوز والليغنين والبروتينات والدهون والحموضة القابلة للمعايرة والرماد. الهدف النهائي من التوصيف هو تحسين ظروف تثمين الكتلة الحيوية الخشبية. إن ن.ع (نفايات تصنيع العصير) غنية جدًا بالعناصر المعدنية، ومن المهم تثمينها كوسيلة للتخصيب على شكل رماد. من ناحية أخرى، فإن ن.خ (نفايات تصنيع الخل) تفتقر الى هذه العناصر والتي تم امتصاصها من طرف الكائنات الحية الدقيقة. تظهر نتائج اختبارات التحلل المائي بواسطة HCl و NaOH أن الكمية الوحدات البنيوية المتحررة تزداد مع زيادة تركيز الوسائط، لكن التحلل المائي القاعدي هو يظهر انه الأكثر ربحية. يفضل استخدام حمض الكلورهيدريك في عملية الجفاف مقارنة باستخدام حمض الأسيتيك. تُظهر الدراسة الاقتصادية أن أحسن طريقة للتثمين من حيث الجفاف مقارنة باستخدام حمض الأسيتيك. تُظهر الدراسة الاقتصادية أن أحسن طريقة للتثمين من حيث التكلفة المالية هي إنتاج الفورفورال و (هم مف) المحفز بحمض الهيدروكلوريك، لكلا النوعين من النفايات حيث تصل الى 66,769 (مغ/1000مغ) لله (هم مف) و \$50,208 للفورفورال الخاصة بـ ن ع.

كلمات المفتاحية: نفايات التمر ، تيفزوين، تثمين ، حرق ، تجفاف، تحلل مائي، 5-هيدروكسي ميثيل فورفورال، فورفورال.



#### Table des matières

	page
Table des matières	viii
Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xii
Liste des photos	xii
Liste des abréviations	xvi <u>i</u>
Introduction générale	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	4
I. Généralités sur les déchets agroalimentaires	4
1. Définitions sur les déchets agroalimentaires	4
2. Valorisation des déchets agroalimentaires	5
2.1. Valorisation matière	5
2.2. Valorisation énergétique	5
II. Matière ligno-cellulosique	6
III. Furfural	9
Alcool furfurylique	14
Méthyl Tétrahydrofurane (2-MeTHF)	15
Furane	15
5-hydroxyméthylfurfural	16
IV. Conclusion et positionnement de la thèse	21
Chapitre II. Matériel et méthodes	23
I. Matériel	23
1. Datte	23
2. Préparation de la matière première	24

II. Méthodes	27
II.1. Enquête de terrain	28
II.2. Analyses physico-chimiques des co-produits de la valorisation des dattes	29
1. Détermination du pH	29
2. Conductivité électrique	29
3. Taux de cendres	29
4. Détermination de la teneur en éléments minéraux	30
II.3. Essais de valorisation	34
1. Hydrolyse des déchets	34
2. Incinération des déchets à 450, 550 et 650 °C	35
3. Production de furfural et d'hydroxyméthylfurfural	36
4. Analyse de furfural et hydroxyméthylfurfural	37
5. Analyse statistique	38
6. Approche économique	38
Chapitre III. Résultats et discussion	39
I. Enquête de terrain	39
II. Caractérisation physico-chimique et composition biochimique des déchets de	
ransformation de dattes	40
1. Caractérisation physico-chimique	40
1.1. pH	40
1.2. Conductivité électrique	40
1.3. Taux de solides solubles (TSS) en °Brix	41
2. Composition biochimique des deux catégories de déchets	41
2.1. Glucides.	42
2.2. Protéines	44
2.3 Matières grasses	44

2.4. Cendres	45
2.5. Acidité titrable	45
3. Conclusion partielle	45
III. Tests de valorisation des déchets de dattes	47
1. Caractérisation des cendres	47
2. Hydrolyse acide et basique	49
2.1. Hydrolyse Acide	51
2.2. Hydrolyse alcaline	55
3. Production de furfural et d'HMF	59
3.1. Degré Brix	63
3.2. Production du furfural	67
3.3. Production d'hydroxyméthylfurfural (HMF)	72
VI. Conclusion partielle	77
V. Essai d'approche économique	79
IV. Conservation des écosystèmes oasiens et développement durable	81
Conclusion générale	83
Références bibliographiques	88
Valorisation scientifique	89

#### Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques essentielles (Ait Rass, 2014; Machado et al.,	
2016)	9
Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du HMF (Ait Rass, 2014)	18
Tableau 3. Production mondiale du furfural en 2011 (Ait Rass, 2014).	19
Tableau 4. Aspect général des dattes Tefeziwin.	23
Tableau 5. Concentrations choisies pour les deux réactifs	35
Tableau 6. Concentrations choisies pour les deux réactifs	36
Tableau 7. Unités de transformation de dattes dans les wilayas du sud-Est de l'Algérie	
recensées	39
Tableau 8. Unités de transformation de dattes dans la wilaya de Ouargla	39
Tableau 9. Caractéristiques physico-chimiques des deux catégories de déchets	40
Tableau 10. Composition biochimique des deux catégories de déchets	41
Tableau 11. Composition minéralogique des cendres des deux catégories de déchets	
(mg/100g)	48
Tableau 12. Formules des sucres (unités monomériques) composant les hémicelluloses	
(Thiebaud, 1995)	50
Tableau 13: Récapitulatif des modèles de l'hydrolyse par l'acide	52
Tableau 14. Procédé industriel présenté pour la production du furfural (Ait Rass, 2014;	
Doiseau, 2014; Wang, 2019)	68
Tableau 15. Récapitulatif des modèles de production du furfural	71
Tableau 16. Récapitulatif des modèles de la production d'HMF	75

#### Liste des figures

Figure 1. Schéma de la structure de la biomasse ligno-cellulosique (Menon & Rao, 2012).	6
Figure 2. Principales voies de valorisation des composés ligno-cellulosiques (Thiebaud,	
1995)	8
Figure 3. Schéma d'obtention du furfural à partir des pentosanes (Doiseau, 2014)	10
Figure 4. Mécanisme d'hydrolyse des pentosanes en pentoses (Ait Rass, 2014)	10
Figure 5. Mécanisme de formation du furfural à partir de D-xylose (Ait Rass, 2014)	11
Figure 6. Quelques composés pouvant être issus du furfural (Ait Rass, 2014)	12
Figure 7. Synthèse de l'acide furoïque (FurAc) à partir du furfural (FUR), ainsi que des	
principales applications industrielles de l'acide furoïque (Mariscal et al., 2016).	13
Figure 8. Bio-transformation par N. Corallina (Pérez et al., 2009)	14
Figure 9. Synthèse de l'alcool furfurylique (Hoydonckx et al., 2007).	14
Figure 10. Synthèse du furane (Hoydonckx et al., 2007)	15
Figure 11. Synthèse du furane (Hoydonckx et al., 2007)	16
Figure 12. Transformation de hexose en HMF (Solenne, 2013).	16
Figure 13. Opérations utilisées pour la production de la poudre.	25
Figure 14. Plan expérimental.	27
Figure 15. Fiche d'enquête.	28
Figure 16. Digestion des protéines	32
Figure 17 . Présentation des procédés de l'hydrolyse chimique.	34
Figure 18. Procédé expérimental de la préparation de furfural et d'hydroxyméthylfurfural	36
Figure 19. Montage à reflux.	37
Figure 20. Spectrophotomètre UV-V (Termoscientific, Evolution 201)	38
Figure 21. Illustration de l'impact du prétraitement sur la biomasse ligno-cellulosique	
(Radhakumari et al., 2016).	49
Figure 22. Cellules végétales aux microfibrilles de cellulose (Chambon, 2011)	50
Figure 23. Variation du degré Brix en fonction de la concentration d'acide	51
Figure 24. Variation de la concentration d'HMF et de furfural en fonction de la concentration	ion
d'HCl	53

Figure 25	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec HMF, pour le
	MD5
Figure 26	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec le furfural, pour le
	MD5
Figure 27	. Variation du degré Brix en fonction de la concentration en NaOH 55
Figure 28	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de le NaOH avec Brix, pour le DV
Figure 29	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de NaOH avec Brix pour les
	DM5
Figure 30	. Spectre de caractérisation de 5-hydrométhylfurfural et de furfural (Yingying et $al.$ ,
	2016)
Figure 31	. Spectre de caractérisation de 5-hydrométhylfurfural
Figure 32	. Spectre d'HMF (Junhua et al., 2013).
Figure 33	. Spectre de caractérisation du furfural
Figure 34	. Spectre de caractérisation du furfural (Boopathy et al., 1993)
Figure 35	. Courbe d'étalonnage standard d'HMF
Figure 36	. Courbe d'étalonnage standard de furfural
Figure 37	. Les différentes couleurs de solutions de déchets aux différentes concentrations
	utilisées
Figure 38	. Variation du degré Brix de la biomasse en fonction des catalyseurs6
Figure 39	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec le degré Brix,
	pour les DV.
Figure 40	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec le degré
	Brix, pour les DM6
Figure 41	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec le degré
	Brix, pour les DV.
Figure 42	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration du
	furfural, pour les DV69
Figure 43	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration du
	furfural, pour les DM.
Figure 44	. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec
	concentration de furfural pour les DV

Figure 45. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec	
concentration de furfural, pour les DV.	71
Figure 46. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec	
concentration de furfural, pour les DM.	71
Figure 47. Rendement de la production du Furfural.	71
Figure 48. Série de réactions chimiques permettant la conversion du fructose en HMF	72
Figure 49. Variation de la concentration d'HMF en fonction des catalyseurs	72
Figure 50. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration	
d'HMF, pour les DV.	73
Figure 51. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration	
d'HMF, pour le DM.	73
Figure 52. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec	
concentration d'HMF, pour les DV.	74
Figure 53. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec	
concentration d'HMF, pour les DM	74
Figure 54 Rendement de la production d'HMF	76

#### Liste des photos

Photo 1. Aspect des dattes cultivar "Tefeziwin " (Photos personnelles)	. 23
Photo 2. (a) Déchets du vinaigre. (b) Déchets du moût ( <i>Photos personnelles</i> )	25

#### Liste des abréviations

AA Acide acétique

Blc Biomasse lignocellulosique

BIVAR Bi variables

DCM Dichlorométhane

DM Déchets de la production de moût

DTD Déchets issus de la transformation de dattes

DV Déchets de la production de vinaigre

FDCA Furan Di-Carboxylic Acid ou acide 2,5-furanedicarboxylique

FUR Furfural

FurAc Acide furoïque

IAA Industries agroalimentaires

HMF Hydroxyméthylfurfural

THF Méthyl Tétrahydrofurane

SRI Sucres réducteurs initiaux

SRT Sucres réducteurs totaux

# Introduction générale

#### Introduction générale

a législation algérienne en matière de gestion de déchets met plusieurs conditions aux générateurs et/ou détenteurs de déchets. L'article 06 de la loi n°01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets oblige de prendre les mesures nécessaires pour éviter autant que faire se peut la production de déchets, notamment par :

- L'adoption et l'utilisation de techniques de production plus propres, moins génératrices de déchets ;
- L'abstention de mettre sur le marché des produits générant des déchets non biodégradables ;
- L'abstention d'utilisation de matières susceptibles de créer des risques pour les personnes, notamment pour la fabrication des emballages.

L'article 07 de la loi n°01-19 exige d'assurer ou de faire assurer la valorisation des déchets engendrés par les matières qu'ils importent ou écoulent et les produits qu'ils fabriquent. Dans l'impossibilité d'éviter de générer et/ou de valoriser ses déchets, il est tenu d'assurer ou de faire assurer, à ses frais, l'élimination de ses déchets de façon écologiquement rationnelle.

Suivant **l'article 08** de la loi n°01-19, chaque industrie en Algérie est imposée de faire schématiser son programme de traitement des déchets ou de leur destin.

D'autre part, une grande quantité de ressources de biomasse ligno-cellulosique est disponible comme candidat potentiel qui est convertible en bioproduits de grande valeur comme le bioéthanol / biocarburants. Au cours des dernières décennies, la recherche et le développement s'intéressent de plus en plus à la valeur de la biomasse ligno-cellulosique. A cet égard, une amélioration considérable de la biotechnologie verte liée à la biomasse ligno-cellulosique est apparue.

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites où les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort. Elles ont toutes la même structure de base, quelle que soient leur origine, arbres ou plantes annuelles (Privas, 2013).

Le furfural est un produit de valorisation de la biomasse, naturellement présent dans de nombreux fruits, dans le thé, le café (55-255 mg/kg), le cacao et les boissons alcoolisées (1-33 mg/kg). Il est d'ailleurs enregistré dans les substances aromatisants et entre en jeu dans la

fabrication d'arômes, chocolat, caramels, café, etc. Cet agent de sapidité n'est pas seulement utilisé dans l'industrie alimentaire, il est également employé pour la fabrication de produits phytopharmaceutiques. 60 à 70% du furfural produit dans le monde sont convertis en alcool furfurylique, le reste du furfural est utilisé pour d'autres synthèses de dérivés furaniques ou comme solvant d'extraction (Hoydonckx et *al.*, 2007).

Aujourd'hui, la bioconversion des sous-produits générés par la palmeraie et les industries de conditionnement des dattes (écarts de tri, dattes ratatinées, véreuses, dattes communes qui s'écoulent difficilement sur le marché) pourrait constituer un programme d'avenir pour le développement de l'agriculture saharienne.

Cependant, bien que les techniques de valorisation de ces écarts de triage de dattes dans les pays arabes soient multiples (pâte, farine, alcool, vinaigre, etc.) (Houbani & Janoubi, 2008) grâce aux procédés biotechnologiques, il serait possible de mettre sur le marché national une nouvelle génération de produits dont l'impact socioéconomique est considérable. Cela permettra également de créer de nombreuses petites et moyennes entreprises spécialisées, génératrices de revenus supplémentaires tant pour les agriculteurs que pour les industriels.

Il est intéressant de remarquer que cette biomasse constitue un réservoir considérable de matière organique facilement fermentescible et source énergétique très importante. Ne pas valoriser cette matière première secondaire constitue un manque à gagner non négligeable. Par conséquent, il s'avère intéressant de proposer des solutions pratiques pour remédier à ce problème en proposant des voies de valorisation, surtout en terme de production de produits à intérêt industriel (Chniti, 2015).

Cependant, les déchets agro-alimentaires, notamment ceux de la transformation de dattes (biomasse ligno-cellulusique), sont considérés comme des déchets ménagers et assimilés. Leur ramassage et élimination sont à la charge des administrations de la commune. Un schéma communal de gestion des déchets ménagers et assimilés a été institué afin d'assurer une gestion efficace. Leur valorisation reste limitée pour les propriétaires privés pour des buts commerciaux.

C'est dans ce cadre que s'insère ce travail qui vise à contribuer à la valorisation des déchets de transformation de dattes (production de moût et de vinaigre) par la production de produits à valeur ajoutée. Cette étude s'insère à la possibilité de produire un milieu

d'enrichissement de ferment, hydrolat fermentescible, l' hydroxyméthylfurfural (HMF) et le furfural à partir de ces déchets.

La première partie de la thèse est consacrée à l'étude et à la mise en place du meilleur procédé de valorisation des déchets de transformation des dattes. Cette partie s'appuie sur une recherche bibliographique concernant la biomasse ligno-cellusique et les différentes voies de sa valorisation.

La deuxième partie présente les différents matériels et méthodes sélectionnés pour concrétiser nos hypothèses.

La troisième partie de notre travail présente, dans un premier temps, les résultats d'une enquête de terrain que nous avions réalisée dans le but de connaître la nature des déchets issus des industries de transformation de dattes. Nous avons ensuite présenté les analyses de caractérisation des déchets que nous avons choisis pour la valorisation. Les conditions opératoires les plus performantes de valorisation de ces déchets ont été enfin sélectionnées grâce à des essais de valorisation par une incinération, hydrolyse et déshydratation.

Dans la dernière partie des résultats, nous présenterons des approches économique et écologique pour sélectionner les méthodes les plus rentables de valorisation et de conservation des écosystèmes oasiens.

Ce travail s'achève enfin par une conclusion générale et des perspectives.

# Synthèse bibliographique

#### Chapitre I. Synthèse bibliographique

#### I. Généralités sur les déchets agroalimentaires

Durant les cent dernières années, l'augmentation constante de la population mondiale a contribué à l'augmentation de la production de la nourriture mondiale. La nourriture est l'un des produits les plus consommés dans le monde entier. Ainsi, les déchets de celle-ci sont de grande quantité. Cette augmentation significative de la production des déchets alimentaires est devenue un enjeu global.

#### 1. Définitions sur les déchets agroalimentaires

**Déchet:** Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou d'éliminer (Bouteflika, 2001)

**Biodéchet:** Tout déchet non dangereux biodégradable de jardin ou de parc, tout déchet non dangereux alimentaire ou de cuisine issu notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires, certains déchets verts des ménages présents dans la poubelle; les papiers (dont essuie-tout) et cartons. Les biodéchets sont composés de la fraction fermentescible des ordures ménagères (Décret N° 2011-828 du 11 juillet 2011 portant diverses dispositions relatives à la prévention et à la gestion des déchets "Loi Française", 2011; Mathieu & Lozet, 2011).

**Déchets agro-alimentaires:** Ce type de biodéchets est issu essentiellement de l'industrie agro-alimentaire et du secteur agricole. Les déchets et sous-produits organiques des IAA (industries agroalimentaires) sont générés par les activités de transformation des produits végétaux et animaux. Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité (lactosérum, marcs de raisin, vinasses, déchets de légumes ou de fruits, déchets de l'industrie de la viande, etc.) et par leur capacité à subir une fermentation (utilisation pour la méthanisation) (Cd2e, 2011).

Les IAA produisent des déchets riches en Azote, en matière en suspension et en matière oxydable, mais contiennent peu de déchets toxiques ou dangereux. Les déchets des industries biologiques non organiques sont essentiellement des déchets d'emballages (Recyconsult, 2010).

#### 2. Valorisation des déchets agroalimentaires

La valorisation du déchet se traduit par un réemploi identique ou par une réutilisation différente à travers la régénération initiale, le recyclage dans une production dont il est issu, l'utilisation biologique de la matière organique contenue, ou encore l'exploitation énergétique de la partie combustible (Universalis, 2015). Il existe différents modes de valorisation des déchets et sous-produits des entreprises agroalimentaires, comme par exemple l'épandage direct ou après compostage, l'alimentation animale, les industries cosmétiques et pharmaceutiques, la valorisation énergétique.

#### 2.1. Valorisation matière

La composition de la majorité des déchets et sous-produits des entreprises agroalimentaires leur donne une valeur de fertilisants organiques dans l'amendement des sols et surtout une valeur nutritive exploitable en alimentation animale.

□Les rebuts de fabrication de plats cuisinés (selon leur teneur en produits carnés), les déchets de légumes, les déchets de boulangeries-pâtisseries peuvent être valorisés comme aliments pour animaux sous réserve de l'avis des Services Vétérinaires.

□Les lactosérums, résidus liquides de laiteries / fromageries ou « petit lait », ont, en raison de leur teneur en protéines, des propriétés nutritives de grande valeur. La récupération du lactosérum se fait sous forme de poudre et est utilisé en alimentation animale (Boudry et al., 2012; Février et *al.*, 1978).

□Les peaux et les os peuvent servir à fabriquer de la gélatine (Lieffroy, 2007). □Les plumes et les duvets peuvent être utilisés dans la fabrication des couettes (Lieffroy, 2007).

#### 2.2. Valorisation énergétique

Le biogaz est la conversion microbiologique anaérobie de la matière organique en une source d'énergie renouvelable. C'est un est un processus bien établi et une technologie de pointe. De nouvelles techniques et technologies offrent des possibilités pour traiter les déchets organiques pâteux et solides par digestion anaérobie ainsi que des liquides (Wellinger et *al.*, 2015).

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un procédé de décomposition de la matière organique, qui, sous l'action de bactéries appropriées et en l'absence d'oxygène produit un mélange de méthane et de gaz carbonique appelé biogaz.

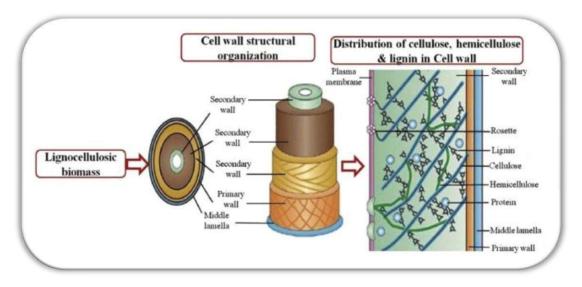
La méthanisation permet donc de transformer des déchets organiques en énergie à travers la production d'un biogaz riche en méthane. Elle permet ainsi d'agir sur notre environnement en éliminant des déchets et de plus, produit une énergie « verte » car la matière utilisée est issue du vivant (animal ou végétal). En utilisant ce biogaz, on économise de l'énergie fossile (Moletta, 2008).

Ce biogaz est utilisé pour produire de la chaleur ou de l'électricité ou encore comme carburant dans des véhicules (Aguiar et *al.*, 2011).

#### II. Matière ligno-cellulosique

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Les teneurs des différents constituants sont variables d'une espèce végétale à l'autre (Bledzki & Gassan, 1999).

Les parois végétales des plantes sont constituées de fibres de cellulose dont le réseau est inséré dans une matrice hémicellulosique. La lignine sert de ciment entre la cellulose et l'hémicellulose, conférant de la résistance à la paroi végétale (Privas, 2013) (voir Figure 1).



**Figure 1.** Schéma de la structure de la biomasse ligno-cellulosique (Menon & Rao, 2012).

Une application majeure est la transformation de la cellulose en feuille : le papier (Cellulose papetière d'une pâte kraft) (Benkaddour, 2014). Il peut être utilisé comme la matrice supportant les éléments actifs (fonctionnalisation de masse), c'est-à-dire l'élaboration d'encres aqueuses à base de nanoparticules de polymères semi-conducteurs

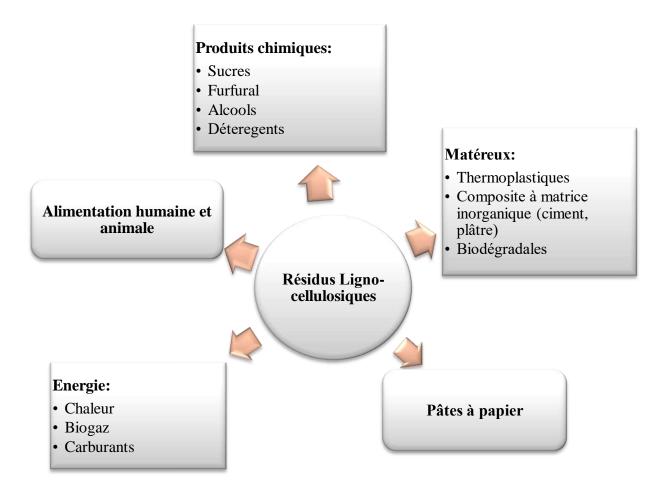
photoluminescents, plus particulièrement destinées au procédé d'impression flexographique (Olivier, 2011). En électricité, les microfibrilles de cellulose peuvent être utilisées comme constituants de la couche fonctionnalisée destinée à être déposée à la surface du matériau à traiter (la réalisation de films conducteurs d'électricité) (Olivier, 2011).

Les hémicelluloses représentent environ un tiers de la masse sèche des parois cellulaires (dans les milieux industriels appelées ligno-cellulosiques), en fonction de la matière première végétale utilisée. Par conséquent, l'utilisation de matériaux ligno-cellulosiques dans une bioraffinerie pour la production durable et économiquement compétitive de biocarburants et d'autres produits chimiques de base nécessite un processus de conversion optimisé pour les hémicelluloses (Markus et *al.*, 2013).

Les coûts sans cesse croissants des combustibles fossiles et leurs effets de serre sont une préoccupation majeure du réchauffement climatique.

Par conséquent, tous ces problèmes créent une demande fondamentale pour explorer des ressources énergétiques alternatives, moins chères et respectueuses de l'environnement (Shahzadi et *al.*, 2014).

En présence d'adhésif, les fibres naturelles se retrouvent dans des applications pour le bâtiment et l'ameublement. Outre la fabrication de la pâte à papier, ils présentent un intérêt dans l'alimentation humaine et animale, ainsi qu'en tant que précurseurs pour la production de produits chimiques organiques, d'énergie et de matériaux polymériques (Thiebaud, 1995).



**Figure 2.** Principales voies de valorisation des composés ligno-cellulosiques (Thiebaud, 1995).

#### III. Furfural

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique de la famille des furanes. Il est miscible avec la plupart des solvants organiques; mais seulement en très faible quantité avec les hydrocarbures saturés aliphatiques (Machado et *al.*, 2016). Le Tableau 1 résume les propriétés physicochimiques du furfural.

**Tableau 1.** Propriétés physico-chimiques essentielles (Ait Rass, 2014; Machado et *al.*, 2016).

Synonymes	Furfurylique, 2-Furaldéhyde
Groupe chimique	Produits chimiques organiques définis
Principale classe chimique ou utilisation	Composés organiques hétérocycliques à
	faible poids moléculaire.
Principale sous-classe chimique	Furanes, aldéhydes
Structure moléculaire du furfural	H
Formule chimique	$\mathrm{C_5H_4O_2}$
Viscosité (à 25°C)	1 ,49 mPA
Densité (à 25°C)	1.16
Température d'ébullition sous 1 atm.	161,7°C
Température de fusion	36,5°C
Solubilité partielle furfural dans l'eau (à 25°C)	8.3%
Chaleur de vaporisation	42.8kJ/mol
Poids moléculaire	96,08
Indice de réfraction à 25°C	1,5235
Chaleur de combustion à 25 ° C (kJ / mol)	234,4
Enthalpie de formation (kJ / mol)	151
Tension superficielle 29,9°C (mN / m)	40,7
Température d'auto-inflammation (°C)	315

Le furfural est produit à l'échelle mondiale par le traitement de la biomasse hémicellulosique en milieu acide (Doiseau, 2014; Hua et *al.*, 2016; Khabarov et *al.*, 2006). Ce traitement hydrolyse de pentosanes, dérivé de divers produits secondaires agricoles comme le maïs, le son d'avoine et de blé et la sciure selon la réaction suivante (Merair & Salmi, 2014).

Figure 3. Schéma d'obtention du furfural à partir des pentosanes (Doiseau, 2014).

Il est proposé que la déshydratation des pentosanes soit initiée par une protonation de l'oxygène liant deux monomères pentoses, qui conduit à la rupture de la liaison carbone/oxygène pour former un carbocation. Le carbocation formé serait ensuite hydraté en groupement hydroxyle. Un proton serait ensuite libéré. La répétition de ces étapes permettrait de dépolymériser les pentosanes en pentoses voir la réaction suivante (Ait Rass, 2014).

$$-\mathbb{C} \bigcirc \mathbb{C} - \mathbb{C} - \mathbb{C} \bigcirc \mathbb{C} - \mathbb{C} + \mathbb{H}^{+} \longrightarrow -\mathbb{C} \bigcirc \mathbb{C} - \mathbb$$

Figure 4. Mécanisme d'hydrolyse des pentosanes en pentoses (Ait Rass, 2014).

Selon Ait Rass (2014), il y a deux familles de mécanismes d'hydrolyse qui sont possibles (selon la forme initiale du pentose considéré) voir

Figure 5:

Figure 5. Mécanisme de formation du furfural à partir de D-xylose (Ait Rass, 2014).

Le furfural est un produit chimique de plate-forme potentielle qui peut être utilisé pour synthétiser une gamme de produits tels que: l'alcool furfurylique, le furane, le tétrahydrofurane, l'acide furoïque, etc. (Mukherjee et al., 2019), comme le montre la Figure 6

.

Figure 6. Quelques composés pouvant être issus du furfural (Ait Rass, 2014)

Les deux fonctionnalités (groupe aldéhyde et cycle aromatique) sont responsables de la réactivité chimique élevée du furfural.

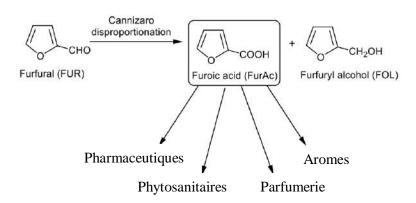
Le furfural peut subir les réactions typiques des aldéhydes, telles que l'acétalisation, l'acylation, les condensations d'aldol et de Knoevenagel, la réduction en alcools, l'amination réductrice en amines, la décarbonylation, l'oxydation en acides carboxyliques et les réactions de Grignard. Le cycle furane aromatique peut être soumis à des réactions d'alkylation, d'hydrogénation, d'oxydation, d'halogénation et de nitration (Ait Rass, 2014) voir Figure 6.

Les principaux dérivés obtenus par transformation chimique du furfural sont les suivants :

#### Acide furoïque

Ce composé, issu de l'oxydation du furfural, est utilisé dans les domaines pharmaceutique et agrochimique. Converti en chlorure de furoyle, il intervient dans la synthèse de médicaments et d'insecticides (Razafimandimby, 2016).

L'acide 2-furfurique peut être synthétisé par oxydation de l'alcool furfurylique ou du furfural. Ceci peut être réalisé soit chimiquement soit biocatalytiquement. Actuellement, la voie industrielle implique la réaction Cannizaro du furfural dans une solution aqueuse de NaOH; cette voie produit à la fois de l'acide 2-furoïque et de l'alcool furfurylique comme c'est illustré dans la Figure 7. (Mariscal et *al.*, 2016).



**Figure 7.** Synthèse de l'acide furoïque (FurAc) à partir du furfural (FUR), ainsi que des principales applications industrielles de l'acide furoïque (Mariscal et *al.*, 2016).

La voie bio-catalytique implique le microorganisme *Nocardia corallina*. Des expériences impliquant cette conversion microbienne ont abouti à des rendements élevés: 98% à partir d'alcool 2-furfurylique et 88% à partir de 2-furanaldéhyde. L'oxydation avec *N. corallina* est unique car la plupart des autres microorganismes produisent deux produits à partir de l'oxydation, l'acide et l'alcool. De plus, la destruction du cycle aromatique ne se produit pas (Pérez et *al.*, 2009).

**Figure 8.** Bio-transformation par *N. Corallina* (Pérez et *al.*, 2009).

#### Alcool furfurylique

L'alcool furfurylique obtenu par réduction du furfural trouve son application en tant que solvant ou comme monomère de résine pour moule en fonderie ou dans la construction, mais également en tant que solvant de colorants, de résines (naturelles ou époxydes), d'esters et d'éthers cellulosiques. Il est aussi utilisé comme intermédiaire de synthèse de l'alcool tétrahydrofurfurylique et d'autres composés furanique, lysine et de vitamine C (Razafimandimby, 2016).

Pour une production réussie d'alcool furfurylique, une pureté du furfural minimale de 99,5% est requise. La teneur maximale en eau autorisée est de 0,2% en poids et l'acidité doit être inférieure à 0,02 éq /L. Lors de la distillation sous vide du furfural, le résidu solide doit être inférieur à 0,3–0,5% en poids (Hoydonckx et *al.*, 2007).

**Figure 9.** Synthèse de l'alcool furfurylique (Hoydonckx et *al.*, 2007).

60 à 70% de la production mondiale de furfural sont convertis en alcool furfurylique. Dans les années 1980, une augmentation conséquente de la capacité de production de l'alcool furfurylique en Chine a conduit à une production mondiale accrue de 133 kilotonnes en 2003. Aujourd'hui, la plus grosse unité de production en Europe se situe en Belgique avec une production annuelle de 32 kilotonnes (Hoydonckx et *al.*, 2007).

#### Méthyl Tétrahydrofurane (2-MeTHF)

Une vraie alternative verte au Tétrahydrofurane (furane) et Dichlorométhane, il est issu de sources renouvelables et il garantit polyvalence, efficacité et réactivité supérieures dans les réactions de Grignard et autres réactions organométalliques. Il s'agit d'un solvant aprotique, non miscible dans l'eau et particulièrement adapté aux réactions dans des environnements biphasiques tels que l'amidation par alkylation et les substitutions nucléophiles (Erba, 2017).

Le 2-méthylfurane est actuellement fabriqué comme sous-produit de la fabrication d'alcool furfurylique. Plusieurs tentatives ont été faites pour la production sélective de 2-méthylfurane à partir du furfural et de l'alcool furfurylique. La plupart des tentatives se sont concentrées sur l'utilisation de catalyseurs à la chromite de cuivre à des températures élevées (175°–200°C). A ces températures, le catalyseur est rapidement désactivé, ce qui interdit la mise en œuvre commerciale de ces procédés (Hoydonckx et *al.*, 2007).

#### **Furane**

Le furane, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, est un liquide incolore avec une forte odeur éthérée. Il est à point d'ébullition bas et hautement inflammable. Une des sources principales du furane est le furfural. Le furfural est décarboxylé par catalyse pour produire le furane. Deux voies de synthèse sont connues (Hoydonckx et *al.*, 2007):

 La méthode originelle qui transforme le furfural en furane, hydrogène H<sub>2</sub> et dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> en présence de la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O et d'un catalyseur de Zn-Fe ou Zn-Mn, (Figure 10).

O + 
$$H_2O$$
 Zn, Fe chromite +  $CO_2 + H_2$ 

**Figure 10.** Synthèse du furane (Hoydonckx et al., 2007).

2. La deuxième méthode utilisé en platine (Figure 11), ce qui permet d'éviter l'utilisation de vapeur. Le furfural est directement décomposé en furane et en monoxyde de carbone, CO, sous pression et à une température de 200 °C (Hoydonckx et *al.*, 2007).

Figure 11. Synthèse du furane (Hoydonckx et al., 2007).

Une autre possibilité est l'oxydation partielle du 1,3-butadiène. La réaction utilise un oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> comme catalyseur à une température de 500 °C. Divers catalyseurs permettent également cette réaction : oxyde de phosphore et de vanadium ou oxyde d'antimoine dopé à l'étain, au cuivre ou encore au tungstène. Toutefois, les rendements sont inférieurs à 15 % (Hoydonckx et *al.*, 2007).

#### 5-hydroxyméthylfurfural

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est un dérivé furanique, obtenu par déshydratation d'hexoses en milieu acide (Figure 12). Il est considéré comme une molécule plateforme hautement valorisable en intermédiaires chimiques (monomères et précurseurs de biodiesel) (Ait Rass, 2014). Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 2.

**Figure 12.** Transformation de hexose en HMF (Solenne, 2013).

C'est un dérivé furanique porteur d'une fonction aldéhyde en position 2 et d'une fonction Hydroxyméthyl en position 5. Le HMF commercialisé se présente sous la forme d'un solide jaune à bas point de fusion, très soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. L'HMF peut être converti par oxydation sélective en FDCA (Furan Di-Carboxylic Acid ou acide 2,5-furanedicarboxylique), utilisé en tant qu'agent de remplacement de l'acide téréphtalique (Ait Rass, 2014).

Le groupe hydroxyméthyle dans HMF se comporte d'une manière typique pour les alcools primaires portant une fraction aromatique. Ainsi, il peut être comparé à l'alcool

benzylique ou furfurylique. L'acétylation du HMF avec de l'acide acétique peut conduire à des triacétates ou monoacétates, le 5-acétoxyméthylfurfural a été obtenu le plus facilement dans la réaction de HMF avec l'anhydride acétique. Le 5-propionoxyméthylfurfural; un fongicide très utilisé dans les industries du textile, de l'alimentation et du tannage. De plus, la réduction de groupe formyle conduit 2,5-dihydroxyméthylfurane et 2,5-bis hydroxyméthyltétrahydrofurane qui sont des composés avec un grand champ d'application dans la préparation de résines, de polymères et de fibres artificielles. Il ont été synthétisés par la réduction du groupe formyle dans le HMF catalysée par le nickel, le chromite de cuivre, l'oxyde de platine, l'oxyde de cobalt ou l'oxyde de molybdène, ainsi que l'amalgame de sodium. Le HMF réagit avec les phénols donnant des produits de condensation ou des résines en fonction du pH. Ces résines réagissent avec l'hexaméthylènetétramine (aminoforme) ce qui forme des adhésifs utilisés comme plastifiants. Le 5-hydroxyméthylfurfural forme des résines thermorésistantes dans la réaction avec le ptoluènesulfonamide ou la butanone. La réaction du HMF avec des polyisocyanates donne des polyuréthanes, qui sont utilisés pour la production de fibres infusibles et insolubles. Le HMF est également un précurseur d'un monomère de furane bifonctionnel utilisé dans la préparation de thermoplastiques (Lewkowski, 2001).

En plus d'être trouvé dans le miel, HMF est également présent dans les fruits secs (>1g/kg), les produits contenant du caramel, le café instantané (jusqu'à 6,2 g/kg), le jus de pomme, le jus d'agrumes, la bière, le brandy, le lait, les céréales pour petit-déjeuner, les aliments cuits au four et les produits à base de tomates. Le HMF est libéré des glucides après la cuisson à la maison, ce qui indique que le HMF est omniprésent dans l'alimentation. Pendant le traitement thermique et la conservation, la réaction de Maillard ou un brunissement non enzymatique peut également se produire, où le HMF est un produit courant dont l'étendue de la formation dépend des conditions de traitement et de conservation (Shapla et *al.*, 2018).

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du HMF (Ait Rass, 2014).

N° CAS	67-47-0
Nom IUPAC	5-(Hdroxyméthyl)-2-Furaldéhyde
Formule développée	HO
Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (C 57,1 %, H 4,8 %, O 38,1 %)
Apparence	Solide jaune ; odeur de fleurs de camomille
Masse molaire	126,11 g / mol
Température de fusion	31,5 °C
Solubilité à 20 °C	Totalement soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques
Masse volumique à 20 °C	1,243 g ml <sup>-1</sup>

Le furfural est pratiquement omniprésent dans la nature; avec l'alcool furfurylique, il est naturellement présent dans de nombreux fruits et dans le thé, le café (55–255 mg / kg), le cacao et les boissons alcoolisées (1–33 mg/kg) et le pain de grains entiers (jusqu'à 26 mg/kg). Le furfural figure dans le registre des substances aromatisantes, chimiquement définies (CE, 2002). Le furfural est nocif par contact avec la peau, toxique par inhalation ou par ingestion, irritant pour les yeux et les voies respiratoires ; mais non sensibilisant pour la peau. Il n'y a que des preuves limitées d'un effet cancérigène (Shapla et *al.*, 2018).

Dans la plupart des études, il a été rapporté que le HMF avait des effets négatifs sur la santé humaine, tels que: la cytotoxicité envers les muqueuses, la peau et les voies respiratoires supérieures; mutagénicité; aberrations chromosomiques et la cancérogénicité pour les humains et les animaux. Cependant, dans des études approfondies plus récentes, il a été prouvé que l'HMF avait un large éventail d'effets positifs, tels que: antioxydant, antiallergique, anti-inflammatoire, anti-hypoxique, anti-sickling, effets anti-hyperuricémiques. Il a été rapporté que les humains peuvent ingérer entre 30 et 150 mg de HMF par jour via divers produits alimentaires; cependant, les niveaux sûrs de consommation de HMF ne sont pas bien clarifiés. La raison en est que le métabolisme, la biotransformation et l'excrétion du

HMF et donc le taux de clairance du corps dépendent de la fonction organique d'un individu, qui n'a pas été prise en compte (Shapla et *al.*, 2018).

En matière de production, la Chine est l'acteur dominant sur le marché mondial du furfural. Avec plus de 85% de la capacité mondiale et plus de 75% de la consommation mondiale en 2019, la Chine continuera à dominer le marché global (voir Tableau 3). Une forte croissance annuelle d'environ 3% dans le monde est attendue au cours des cinq prochaines années, car la consommation de furfural en Chine continue de croître en raison de la forte demande d'alcool furfurylique pour produire des résines de furane et de l'augmentation des exportations d'alcool furfurylique. En dehors de la Chine, la demande de furfural est relativement faible, avec peu de changements attendus (CEH, 2020).

Tableau 3. Production mondiale du furfural en 2011 (Ait Rass, 2014).

Pays	Matières primaires	Production en 2011 tonnes
		/an
Chine	Rafles de maïs	200 000
Inde	-	10 000
Thaïlande	Rafles de maïs	8 500
République Dominicaine	Bagasse	32 000
Afrique du sud	Bagasse	20 000
Espagne	Rafles de maïs, Coquilles d'amande, noyaux d'olives et d'abricots	6 000
Russie		5000
Argentine, Slovénie,	Bois de quebracho, Bouleaux et trembles. Liqueur noire (dépulpage du bois).	nd
Autre	Rafles de maïs/Bagasse	> 15 000
Total > 296 500	1	

La plupart du furfural produit actuellement est utilisé comme solvant sélectif dans le raffinage de l'huile lubrifiante et, avec de l'alcool furfurylique en condensation avec du

formaldéhyde, du phénol, de l'acétone ou de l'urée pour donner des résines de structures complexes; mais d'excellentes propriétés thermorésistantes, présentant notamment une résistance élevée à la corrosion, un faible risque d'incendie et une résistance physique extrême, ils sont largement utilisés dans l'industrie de la fonderie comme noyaux pour des pièces moulées de haute qualité (Lichtenthaler, 2010).

Le furfural est couramment utilisé comme solvant; il est soluble dans l'éthanol et l'éther. Le groupe aldéhyde et le cycle furane du furfural confèrent à la molécule furfural des propriétés exceptionnelles en tant que solvant sélectif qui a la capacité de former un complexe de double liaison conjuguée, avec des molécules contenant des doubles liaisons. Il est utilisé industriellement pour l'extraction des aromes des huiles lubrifiantes et de carburants diesel ou de composés insaturés d'huiles végétales ainsi que pour la récupération de cires. C'est un solvant pour la fabrication de résines phénoliques (Eseyin et *al.*, 2015).

Le furfural est un insecticide, un fongicide et un germicide. Il est utilisé dans la distillation extractive du butadiène. Il est également utilisé comme constituant de ciments de caoutchouc, comme agent aromatisant synthétique et comme solvant pour les résines synthétiques et naturelles (Parent, 2005).

L'alcool furfurylique était l'un des composants utilisés comme fluides de démarrage hypergoliques qui enflamment spontanément les carburants liquides pour fusées dans les navettes spatiales. Ces fluides de démarrage s'enflamment également en l'absence d'oxygène (c'est-à-dire dans l'espace) (Eseyin et *al.*, 2015).

### IV. Conclusion et positionnement de la thèse

Afin d'installer un projet de transformation de dattes dans des zones phœnicicoles, un choix des méthodes de valorisation des déchets de ces industries est favorisé et semble être obligatoire pour réaliser un travail complet et réglementaire.

Les déchets agro-alimentaires renferment tous les coproduits de transformation des aliments : liquides ou solides.

Donc les déchets de transformation de dattes sont des coproduits qui peuvent être valorisés pour donner une valeur ajoutée. Ces déchets sont d'une forme fibreuse, avec une structure ligno-cellulosique, dont il faut trouver les méthodes adéquates pour leur valorisation.

La biomasse ligno-cellulosique (Blc) est une des principales ressources renouvelables présentes sur terre. En effet, le développement actuel des usines de bio-raffinerie de seconde génération se base sur la transformation de la Blc par plusieurs étapes de prétraitement et d'hydrolyse physique, chimique et biologique. Toutefois, l'étape de séparation entre la lignine (inhibiteur de fermentation) et les différents polysaccharides reste nécessaire (Eloutassi et *al.*, 2014).

Les produits d'hydrolyse et les sucres ont de multiples possibilités d'utilisation. En raffinerie, ils peuvent être utilisés dans l'industrie alimentaire. Le glucose peut être transformé par isomérisation en fructose, qui est un édulcorant puissant. Il peut être un substrat pour des processus de fermentation qui donnent : éthanol, biomasse microbienne, biopolymères, produits chimiques et médicaments tels que : les antibiotiques, les acides L-aminés, les acides citriques, acétone, butanol, etc. (Mácarron, 1992).

Les déchets de la production du vinaigre des dattes et du moût de dattes sont des fibres naturelles traitées qui peuvent facilement être hydrolysées, donc la recherche d'une méthode adéquate de fractionnement est importante pour une meilleure valorisation.

Le furfural et ses dérivés sont des produits de valorisation de la matière lignocellulosique; donc les déchets de transformation de dattes peuvent être valorisés pour la production de furfural et de ses dérivés. L'objectif de la thèse est de trouver des méthodes adéquates de valorisation des déchets, issus de transformation de dattes (DTD).

Le point de départ de ce travail est le recensement des unités de transformation de dattes dont l'objectif est délimiter la nature physico-chimique des déchets produits.

Pour cette étude, l'approche méthodique suivante a ainsi été retenue :

- Transformation technologique et biotechnologique des dattes ;
- Caractérisation des déchets, permettant de choisir les voies de valorisation de ces déchets:
  - Caractérisation des cendres des déchets ;
  - Essai d'hydrolyse acide et alcaline des DTD par HCl et NaOH;
- Essai de production de furfural et de l'HMF, catalysés par un acide fort (HCl) et un acide organique (acide acétique);
- Finalement, un essai d'approche économique qui aura pour but d'étudier la faisabilité de chaque méthode de valorisation des déchets de transformation de dattes suivie par une étude de l'influence de la valorisation des dattes de faible valeur marchande et les déchets de cette valorisation sur la conservation des écosystèmes oasiens et développement durable.

# Matériel et méthodes

### Chapitre II. Matériel et méthodes

### I. Matériel

### 1. Datte

Le cultivar choisi dans cette étude est <u>Tefeziwin</u> (ou appelé / Tafezowin /). Ce cultivar est très répondu dans les palmeraies du Sud-est de l'Algérie et plus particulièrement dans la région de Ouargla.

Selon Benziouche & Chriet, (2012), le cultivar Tefeziwin est représenté parmi les cinq variétés principales communes en Algérie (Ghars, Deglet-Nour, Degla-Beida et Mech-Degla et Tefeziwin).

La datte Tefeziwin possède un goût parfumé et une forme oblongue. A maturité, dans le mois d'octobre, la datte est plutôt marron (certaines sont caractérisées par l'extrémité jaune-ambrée et solide) (Photo 1). L'épicarpe est lisse et brillant, le mésocarpe est très peu charnu, ce cultivar est de consistance demi-molle et de faible valeur marchande, ses caractéristique physique sont représenté dans le Tableau 4.





**Photo 3.** Aspect des dattes cultivar "Tefeziwin" (*Photos personnelles*).

Ce cultivar a été choisi pour sa disponibilité et son abondance dans la région sud-est algérienne ; mais également pour sa faible valeur marchande, nécessitant des moyens et des techniques de valorisation.

**Tableau 4.** Aspect général des dattes Tefeziwin.

Dattes Tefeziwin							
Consistance	Longueur/diamètre (cm)	Poids moyen (g)	Utilisation	Commercialisation	Appréciation		
Demi-molle	Demi-molle 4,2/2		Fraîche et conservée	Importante	Bonne		

### 2. Préparation de la matière première

Les dattes qualifiées de perdues, ou encore écarts de tri, sont les dattes qui ne sont pas consommées, soit du fait de leur faibles qualités gustatives, soit du fait de leur texture rébarbative, soit tout simplement parce qu'elles sont altérées.

Les dattes Tefeziwin sont parmi les dattes les moins consommées. De ce fait, elles sont utilisées dans la production de sous-produits. Les plus répondus dans la région de Ouargla, sont la transformation traditionnellement de dattes en moût (le jus est la première étape de la production du Rob de dattes), et en vinaigre de dattes.

### Préparation du moût

Après le tri manuel des dattes Tefeziwin, pour éliminer les particules telles que les grains de sable et de la poussière, elles sont lavées à l'eau du robinet pour diminuer la charge microbienne. Après égouttage, les dattes entières sont immergées dans de l'eau distillée, à une température de 75-80°C, à raison de 1 kilogramme de dattes pour 2.5 litres d'eau distillée. Le tout est porté au bain-marie à 80°C pendant 3 heures, sous agitation continue (Ould El Had, et *al.*, 2006).

### Préparation du vinaigre

Après triage des dattes, à une mesure de datte est ajoutée deux mesures d'eau de robinet. Au mélange ainsi obtenu, est additionné, selon les habitudes traditionnelles des zones de production, divers produits en faible proportion, parmi lesquels : grains de blé (7 grains), grains d'orge (7 grains), harmel (7 grains), coriandre (7 grains), quelques pincées de piment et de sel de table, un ou deux clou en fer ; en fonction du volume du produit. Le mélange est mis en fermentation durant quarante à cinquante jours à la température ambiante, dans une gargoulette ou jarre, bouchée avec du gypse ou avec du lif de palmier en laissant un microtrou d'aération. Ce temps écoulé, la jarre ou le récipient est débouché, puis on procède au tamisage. Le produit ainsi obtenu est le vinaigre traditionnel (Ould El Hadj et *al.*, 2001).

### Coproduits de la datte

Dans la présente étude, nous avons mis en évidence les coproduits (déchets) de ces deux sous produits (vinaigre et moût), voir **photo 2**.



Photo 4. (a) Déchets du vinaigre. (b) Déchets du moût (Photos personnelles).

### Echantillonnage

La biomasse ligno-cellulosique, utilisée pour cette étude, subit les différentes étapes, représentées dans la Figure 13. Opérations utilisées pour la production de la poudre..

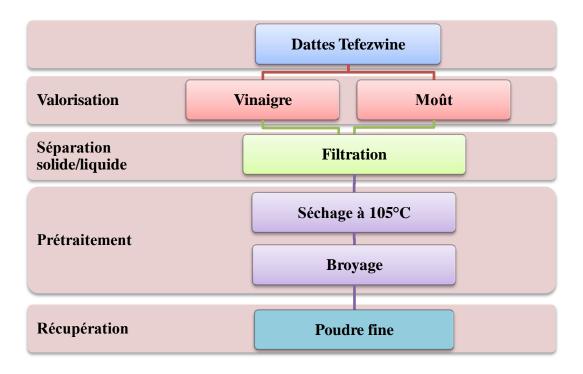


Figure 13. Opérations utilisées pour la production de la poudre.

### Prétraitement de la matière première

La valorisation est la première étape pendant laquelle les dattes sont transformées en vinaigre et en moût. Après une durée d'incubation et une durée d'ébullition, une étape de séparation est nécessaire pour permettre de récupérer les déchets qui vont être exposés à un prétraitement mécanique. Après le séchage, on obtient une poudre fine que nous considérons comme étant notre matière première. Le prétraitement vise à préparer la matière végétale pour faciliter les étapes ultérieures de dosages et de traitements chimiques.

### II. Méthodes

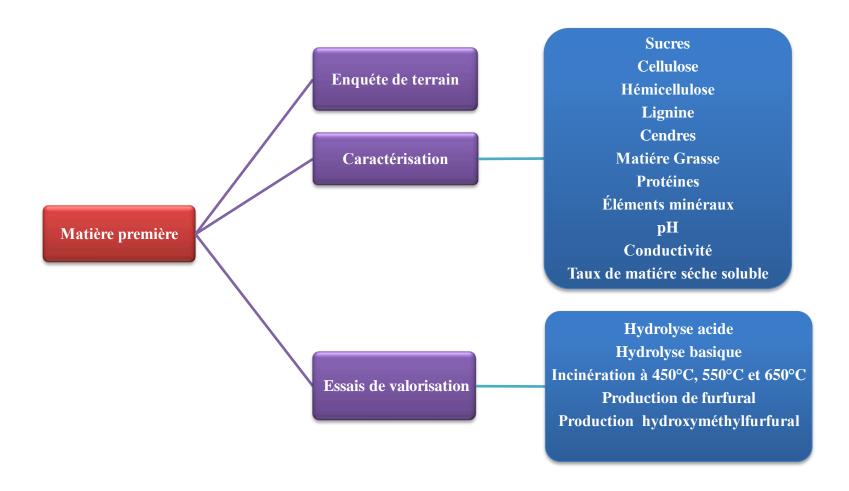


Figure 14. Plan expérimental.

Après le prétraitement, la matière première sera traitée selon le procédé expérimental représenté dans la Figure 14.

### II.1. Enquête de terrain

Une enquête de terrain a été réalisée afin de recenser les entreprises productrices de produits à base de dattes. Cette enquête est réalisée à Biskra, Ouargla et Ghardaïa. L'enquête s'oriente vers la nature et destination des déchets de transformation de dattes (Figure 15).

	Fiche d'enquête d	e transformation de	dattes							
Wilaya, com	Wilaya, commune:									
Procédé:	☐ Technolo	gique $\square$	Biotechnologique							
Produit issu:	•									
Variétés de d	Variétés de dattes utilisées:									
Nature et mé	Nature et méthodes de traitement de dattes:									
	<b>léchets:</b> □ solide	☐ liquio	de							
Type:	□ D^( C1	□ D 1 1 1	П <b>Б</b> . и							
•	☐ Pate fibreuse	☐ Poudre de datte	☐ Dattes							
entières	1• / /									
Quantité util										
<b>Quantité de</b>	déchets/kg de datt	es:								

Figure 15. Fiche d'enquête.

II.2. Analyses physico-chimiques des co-produits de la valorisation des dattes

La matière première des deux déchets est récupérée après le broyage afin de caractériser

ses éléments constitutifs. Plusieurs analyses sont effectuées :

1. Détermination du pH

Le pH est déterminé suivant les étapes suivantes (AFNOR, 1970; in Djoudi, 2013):

1. Prendre une partie de l'échantillon ;

2. Mettre l'échantillon dans un bécher et ajouter 3 fois son volume d'eau distillée ;

3. Chauffer au bain-marie, pendant 30 mn;

4. Broyer le mélange obtenu dans un mortier et procéder à la détermination du pH; en

prenant soin que l'électrode soit complètement immergée dans la solution.

2. Conductivité électrique

Sur le même extrait obtenu précédemment, nous avons mesuré la conductivité électrique

par un conductimètre de type (HI 8733).

3. Taux de cendres

Les cendres totales permettent de juger de la richesse en éléments minéraux et de la

composition minérale du produit.

L'analyse repose sur l'incinération d'une prise d'essai jusqu'à combustion complète des

matières organiques, suivie d'une pesée du résidu obtenu (AFNOR V18-101., 1977).

2 g de dattes broyées sont mis dans le four à moufle à 550 °C, pendant 5 heures. Les capsules

sont ensuite retirées et mises directement dans un dessiccateur (AFNOR, 1970; in Djoudi,

2013).

Cendre (%) = (M1-M2)/P\*100

M1 : masse de capsule + matière fraîche.

M2 : masse de capsule + cendre.

P : prise d'essai.

29

### 4. Détermination de la teneur en éléments minéraux

La détermination des éléments minéraux s'effectue par les méthodes suivantes:

### 4.1. Calcium et magnésium

Selon: (NA 2482, 1973, conformément aux ISO 6058 et 6059)

Nous nous limiterons aux dosages utilisant l'E.D.T.A (acide éthylène diamine tétracétique), l'ion éthylènediamine tétracétate ( $Y^{4-}$ ) donne avec de nombreux cations des complexes très stables, mais en général incolores. Aussi doit-on utiliser un indicateur de fin de réaction pour mettre en évidence la fin du dosage par l'E.D.T.A : *le noir d'Eriochrome T* sera utilisé pour doser les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . Cet indicateur en solution aqueuse, dépend du pH, il est bleu lorsque le pH est voisin de 9, pourpre en milieu nettement basique (pH > 12) et rose pâle en milieu nettement acide (pH < 5). En solution dans l'éthanol, cet indicateur est rose violacé par un titrage, avec l'.E.D.T.A.

### 4.2. Fer

L'analyse s'effectue par Hach méthode de ferrover. Cette méthode se base sur l'utilisation de l'Hach programmé à 265 Fer, FerroVer. Par l'utilisation du réactif de Fer, on effectue la lecture directe sur l'Hach.

### 4.3. Sodium et Potassium

La détermination se réalise par photométrie à flamme, selon (ISO 9964/3). Cette méthode se base sur un réglage préalable de l'appareil à l'aide des solutions étalon de Na<sup>+</sup> ou de K<sup>+</sup> (selon le cas) à 10 mg/l, ensuite on passe à l'échantillon; jusqu'à ce que la valeur affichée sur l'écran soit stable (trois essais sont effectués). Les résultats sont donnés directement en mg/l.

### 4.4. Phosphore

Cette analyse s'effectue par spectrophotomètre DR 2500, selon (ISO 6878). La méthode se base sur la formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. La réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm.

### 4. Dosage des sucres

Préparation de l'échantillon (extraction des sucres)

Une défécation des dattes est d'abord effectuée, elle consiste à porter au bain marie bouillant, pendant 30 minutes, 100 ml de l'échantillon. Après refroidissement, le volume est ajusté à 100 ml; puis filtré. Dix millilitres d'acétate de plomb à 10 % sont ajoutés au filtrat. Après agitation de la solution, celle-ci est filtrée. L'excès de plomb est éliminé par l'addition d'environ 1g de carbonate de sodium au filtrat. Une seconde filtration, en vérifiant l'absence définitive de plomb (absence de précipité), est réalisée (Audigie et *al.*, 1984; Hanover, 1964).

Dosage des sucres réducteurs initiaux

On prélève 10 ml du jus (j) que nous ajustons jusqu' à 250 ml, on obtient un jus (j1). Le dosage est effectué par la méthode de Bertrand, citée par Audigie et *al*. (1984) et Hanover (1964).

Dosage des sucres réducteurs et totaux

La méthode utilisée est celle de CLERCET (Audigie et *al.*, 1984; Hanover 1964). Elle consiste à prélever 50 ml de jus (j) et l'additionner de 5 ml d'HCl pur à 20%. La fiole contenant le tout est portée au bain marie de telle sorte que le liquide atteigne 70°C en 12 minutes. On laisse refroidir à 40°C, puis à 20 °C et on agite bien le tout et on ajuste à 55 ml. On prend 10 ml de jus (j) inverti et on fait le dosage des sucres réducteurs comme précédemment.

Teneur en saccharose

Teneur en saccharose en %= (SRT -SRI) 0.95

SRI (sucre réducteurs initiaux)

SRT (sucres réducteurs totaux)

### 5. Dosage de cellulose, d'hémicellulose et de lignine

Selon la méthode de Weende (1977), cité par Van Soest & McQueen (1973), ce dosage consiste en une double hydrolyse acide par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et basique par KOH. Selon cette méthode, l'échantillon est traité par une solution d'acide sulfurique, puis le résidu insoluble est traité par une solution d'hydroxyde de potassium. La cellulose brute est le résidu séché de ce

deuxième traitement, dont les matières minérales, déterminées par incinération, ont été soustraites.

Cette hydrolyse est réalisée à l'aide d'un appareil semi-automatique «FIBER EXTACTOR».

### 6. Dosage des protéines

Le principe de la méthode Kjeldahl est la digestion (Figure 16) et la neutralisation des échantillons par de l'acide sulfurique concentré, en utilisant du sulfate de cuivre (II) comme catalyseur, la matière organique étant oxydée en acide carbonique.

L'azote, qui est libéré sous forme d'ammonium, forme du sulfate d'ammonium avec de l'acide sulfurique.

La solution dans le ballon de digestion est ensuite alcalinisée par addition d'hydroxyde de sodium qui transforme le sulfate d'ammonium en gaz ammoniac.

L'ammoniac gazeux, qui se forme, est libéré de la solution et sort du ballon de digestion et pénètre dans le ballon récepteur - qui contient un excès d'acide borique. Le pH bas de la solution dans le ballon récepteur transforme le gaz ammoniac en ion ammonium et convertit simultanément l'acide borique en ion borate.

La teneur en azote est ensuite estimée par titrage du borate d'ammonium, formé avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique standard, en utilisant un indicateur approprié pour déterminer le point final de la réaction.

Une fois que la teneur en azote a été déterminée, elle est convertie en une teneur en protéines en utilisant le facteur de conversion approprié: Protéine [%] = 6,25 x N [%] (Mihaljev et *al.*, 2015).



Figure 16. Digestion des protéines

### 7. Détermination du taux de solides solubles (degré Brix)

Le taux de solides soluble (TSS), exprimé en degré Brix est déterminé à l'aide d'un réfractomètre. Après filtration et homogénéisation, on verse quelques gouttes de jus sur le prisme du réfractomètre et tourner l'appareil vers une source de lumière. La lecture se fait sur l'échelle de l'oculaire, à l'intersection des zones claire et sombre (Board, 1987).

Le réfractomètre à main utilisé corrige automatiquement la température.

### 8. Détermination de l'acidité titrable

Nous avons utilisé la méthode colorimétrique décrite par la norme française (NF V 05-101 du janvier 1974).

Le titrage de l'acidité se fait avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de 0,1 N, en présence de quelques gouttes de phénophtaléine, comme indicateur (A.O.A.C, 1975).

### 9. Détermination de la matière grasse

La méthode Soxhlet est la méthode de référence (FAO, 1986), utilisée pour la détermination de la matière grasse dans les aliments solides déshydratés. C'est une méthode gravimétrique, puisqu'on pèse l'échantillon au début et la matière grasse à la fin de l'extraction.

Principe de la méthode: L'échantillon solide est pesé et placé dans une capsule de cellulose. L'échantillon est extrait en continu par un solvant organique (l'éther éthylique) à ébullition qui dissout graduellement la matière grasse. Le solvant contenant la matière grasse retourne dans le ballon par déversements successifs, causés par un effet de siphon dans le coude latéral. Comme seul le solvant peut s'évaporer de nouveau, la matière grasse s'accumule dans le ballon jusqu'à ce que l'extraction soit complète. Une fois l'extraction est terminée, l'éther est évaporé, généralement sur un évaporateur rotatif et la matière grasse est pesée. Les capsules de cellulose sont perméables au solvant et à la matière grasse, qui y est dissoute. Ces capsules sont jetables.

% lipides = 
$$\frac{M \text{ (lipides)}}{M \text{(échantillon)}} x 100$$

### II.3. Essais de valorisation

Les essais de valorisation (Figure 14) ont pour but d'orienter chaque déchet vers sa meilleure méthode de valorisation. Plusieurs essais ont été réalisés : une hydrolyse acide et basique dans le but d'avoir le rendement en matière sèche soluble réutilisable comme source de carbone, incinération à 450°C, 550°C et 650°C pour étudier les teneurs des éléments minéraux fournis lors de l'enrichissement du sol et du milieux de fermentation par les cendres comme source des minéraux, production de furfural et d'hydroxyméthylfurfural pour étudier la possibilité de valoriser ces déchets pour la production de solvants organiques.

### 1. Hydrolyse des déchets

L'essai de l'hydrolyse de déchets est effectué dans le but de réutiliser cette matière première comme source de carbone dans les industries de fermentation telle que la production du bioéthanol de la deuxième génération, la production de levures, etc.

Le prétraitement mécanique (broyage) est un procédé physique. Cependant, les procédés de l'hydrolyse chimique sont résumés dans la Figure 17.

Pour atteindre nos objectifs, deux types de procédés ont été essayés dans le but d'hydrolyser à la fois les hémicelluloses et la cellulose.

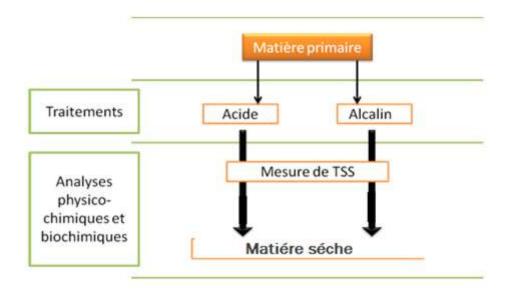


Figure 17. Présentation des procédés de l'hydrolyse chimique.

La réalisation de l'hydrolyse chimique requiert de l'acide (acide hydrochlorique : HCl) et de l'alcaline (hydroxyde de sodium : NaOH). Les concentrations utilisées sont de notre choix.

Les solutions (solution mère) à traiter sont préparées à partir de 5g de l'échantillon broyé, auxquels on ajuste à 100 ml de l'eau distillée.

Pour optimiser cette étape d'hydrolyse, on doit définir des variables sur lesquelles on va jouer pour obtenir les différents résultats et finalement trouver la combinaison de variables menant au meilleur rendement. Également, il sera intéressant d'établir une relation générale de cause à effet entre la modification de chaque variable et le rendement de l'hydrolyse.

Les paramètres pouvant varier lors de la réaction d'hydrolyse sont: La concentration du réactif et le temps de la réaction.

On a choisi d'effectuer chaque test avec sept concentrations de l'HCl et six concentrations de NaOH (Tableau 5), car ces paramètre parait avoir une relation directe avec le rendement. Les concentrations choisies ont subi une hydrolyse à 160°C pendant 30 min qui sont les mêmes conditions d'hydrolyse de Dadamoussa O. (2017). Les différentes manipulations sont résumées dans la Figure 17.

**Tableau 5.** Concentrations choisies pour les deux réactifs.

Réactifs		Concentrations							
NaOH	0,5%	0,5% 1% 5% 10% 15%		20%					
HCl	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%		

Le rendement de d'hydrolyse est suivi par l'indice réfractomètre, le degré Brix et la matière sèche.

### 2. Incinération des déchets à 450, 550 et 650 °C

L'enrichissement du sol et des milieux de fermentation par les cendres, comme source d'éléments minéraux est réalisé selon les besoins des organismes vivants ciblés, pour assurer leurs besoins. Le choix de la température d'incinération et les analyses des cendres sont indispensables pour fixer les doses d'ajout des cendres au milieu.

Dans l'essai de valorisation, trois températures ont été choisies pour l'incinération; 550°C (la température de la production des cendres selon la norme), 450°C (100°C moins que la température standard) et 650°C (100°C plus que la température standard) pour fixer la

meilleure température de destruction des liaisons entre les molécules et la libération des minéraux. La détermination des minéraux est effectuée selon les méthodes précédemment citées.

### 3. Production de furfural et d'hydroxyméthylfurfural

Acide

acétique

**HCl** 

5%

10%

La matière première broyée a subi un traitement chimique par des acides forts dans le but de déshydrater les hexoses en furfural et en hydroxyméthylefurfural. Le procédé de déshydratation chimique est schématisé dans la (Figure 18). Deux acides ont été utilisés; l'acide chlorhydrique (acide fort) et l'acide acétique (acide faible). Les concentrations des acides sont de notre choix. Elles sont représentées dans le Tableau 6 et la figure 18. La température choisie est 160°C pendant une durée de 5 heures. Ces conditions sont proches de celles de Quaker Oats (1922), la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle (Mittal et al., 2017).

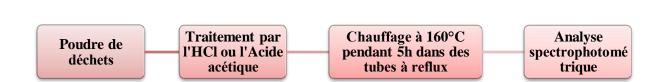
**Concentrations** Réactifs 10% 15% 20% 25% 5% 30%

20%

25%

30%

**Tableau 6.** Concentrations choisies pour les deux réactifs.



15%

Figure 18. Procédé expérimental de la préparation de furfural et d'hydroxyméthylfurfural

Les tubes à essai sont remplis à raison de 5 g/100 ml de solution; ensuite ils sont transférés vers un digesteur, réglé à 160°C.

Les tests catalytiques, réalisés dans un réacteur à reflux (technique qui implique la condensation de vapeurs qui sont ensuite renvoyées dans l'échantillon) comme représenté dans la Figure 17, où le dispositif est utilisé pour accélérer les réactions chimiques ; en évitant les pertes de réactifs ou de produits.

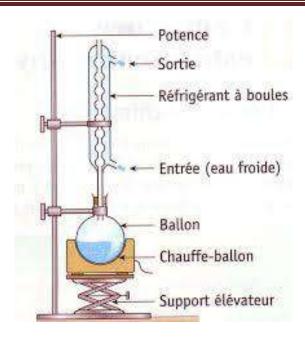


Figure 19. Montage à reflux.

### 4. Analyse de furfural et hydroxyméthylfurfural

Les analyses du furfural et du hydroxyméthylfurfural ont été effectuées par spectrophotométrie à UV.

Les produits chimiques d'étalonnage utilisés dans les expériences provenaient de sources commerciales, importées de la Chine. Six solutions HMF de la marque commerciale RWCHEM d'une pureté de 89 % (la plage de concentration est de 0 à 20  $\mu$ g / ml) et six solutions de furfural d'une pureté de 99% de la marque commerciale HAIHANG (la plage de concentration est de 0 à 20  $\mu$ g / ml).

Le spectrophotomètre, utilisé pour les expériences est de type UV-Vis (Termoscientific, Evolution 201, (Figure 20). Il est équipé d'une cellule à écoulement de 1 cm de longueur de trajet et accompagné d'un logiciel de traitement des résultats automatiques.

L'étalonnage a été effectué en préparant un ensemble de solutions étalon, à savoir 2, 6, 10, 14, 18 et  $20 \,\mu\text{g}$  / ml de HMF et de furfural. Chaque solution a été mesurée à une longueur d'onde, respectivement de  $284 \,\text{nm}$  et  $277 \,\text{nm}$ .



Figure 20. Spectrophotomètre UV-V (Termoscientific, Evolution 201)

### 5. Analyse statistique

Les analyses des résultats sont effectuées par IBM SPSS statistic 26. Une analyse descriptive et le test d'ANOVA avec une régression linéaire et non linéaire ont été utilisés pour démontrer la signification de nos tests.

### 6. Approche économique

Afin d'évaluer les retombées économiques de notre travail, une approche économique parait nécessaire afin d'évaluer la rentabilité de l'étude. Une enquête économique des prix a été réalisée à travers 04 fournisseurs de gros des produits chimiques de la Wilaya d'Alger, Tlemcen et Sétif, sur les prix de furfural et d'HMF importés directement de leurs usines d'origine en Chine.

# Résultats et discussion

Chapitre III Résultats et discussion

### Chapitre III. Résultats et discussion

Ce chapitre traite des résultats des mesures et des analyses physicochimiques, ainsi que des analyses biochimiques des déchets ligno-cellulosiques, issus de la transformation technologique et/ou biotechnologue des dattes du cultivar Tefeziwin (DTD). Nous présenterons ensuite une étude comparative des résultats obtenus suite aux traitements acide et alcalin appliqués. La dernière partie des résultats concerne la production de furfural et d'hydroxyméthylfurfural.

### I. Enquête de terrain

Nous avons recensé 20 unités de transformation de dattes en 2015-2016 pour les wilaya du Sud-Est de l'Algérie, distribuées comme suit :

**Tableau 7.** Unités de transformation de dattes dans les willayas du sud-Est de l'Algérie recensées.

Wilaya	Nombre
Ouargla	01 Industrielle, 02 Artisanales
Biskra	15 Unités
Ghardaïa	02 Unités

Dans la willaya de Ouargla, nous avons recensé 3 unités de transformation de dattes. Les déchets de ces unités sont des fibres ligno-cellulosiques sous forme solide. Ces déchets seront soit transférés aux sols agricoles, comme fertilisants biodégradables, soit séchés à l'abri de l'air et transformés en aliments de bétails. La quantité de ces déchets varie en fonction de la production annuelle.

**Tableau 8.** Unités de transformation de dattes dans la wilaya de Ouargla

Les unités	Les produits	Nature de déchets	Destin de déchets
Hassi Messaoud (Industrielle)	Mélasse	Solide (pâte)	Compost
02 Ouargla (Artisanales)	Vinaigre	Solide (dattes moulues)	Aliments de bétail

## II. Caractérisation physico-chimique et composition biochimique des déchets de transformation de dattes

### 1. Caractérisation physico-chimique

Les paramètres physico-chimiques étudiés sur les matières premières des déchets sont: le pH, la conductivité électrique (mS/cm), l'acidité titrable (%), le Taux de Solides Solubles (TSS) (Brix).

Tableau 9. Caractéristiques physico-chimiques des deux catégories de déchets.

		Déchets du vinaigre (DV)	Déchets du moût (DM)
pН		1,45±0,003	4,81±0,65
Conductivité électrique (mS/cm)		8.42±0,01	5.78±0,00
TSS	IR	1,34±0,001	1,41±0,002
Brix°		7,6±0,0	46,8±0,0

### 1.1. pH

Les analyses physico-chimiques des différents DTD montrent que leurs pH sont acides, ils se situent entre 4,88 et 1,33. Les déchets du moût de dattes (DM) présentent un pH supérieur à celui des déchets du vinaigre de dattes (DV), 4,81 et 1,45 respectivement (voir Tableau 9). En comparant le pH des DM avec le pH du moût, rapporté par Kemassi (2015) qui est de 4.98, nous pouvons remarquer que les valeurs sont presque similaires. Le pH des DV est nettement inférieur à ceux rapportés par Ould El Hadj et *al.*, (2001) pour le vinaigre des cultivars Hchef Deglet-Nour (3,12), Harchaya (3,25) et Hamraya (3,65). La fermentation acétique diminue le pH du vinaigre, par conséquent celui de son DV.

### 1.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) est liée à la teneur en matière ionisable, dont la matière minérale constitue l'essentiel. Elle dépend de la nature des ions dissous et de leurs concentrations (Rejsek, 2002).

La CE la plus élevée est observée pour les DV, avec une valeur de 8.42 mS/cm. La CE des DM est de 5.78 mS/cm. Ces résultats peuvent être expliqués par la destruction de la structure ionique des sels par la chaleur et l'acide du vinaigre.

### 1.3. Taux de solides solubles (TSS) en °Brix

Pour le degré Brix, les résultats montrent que le taux de solides solubles des DM est nettement supérieur à celui des DV (respectivement 46,8 et 7,6). Le résultat des DM est supérieur à celui rapporté par Kemassi (2009), pour le moût des dattes de la même variété Tefeziwin, qui est de 24,6. Ces résultats nous poussent à dire que, quel que soit le mode de traitement par hydratation, l'extraction intense augmente le taux des matières solubles dans le milieu. Toutefois, il reste toujours une quantité importante dans les déchets qui pourra être revalorisée, surtout pour les DM.

### 2. Composition biochimique des deux catégories de déchets.

Les résultats des compositions biochimiques sont représentés dans le tableau 10.

Tableau 10. Composition biochimique des deux catégories de déchets.

	Déchets du vinaigre (DV)	Déchets du moût (DM)		
Matière sèche (%)	$94,3 \pm 0,0$	$91,9 \pm 0,1$		
Sucres totaux (% MS)	2,5± 0,0	$36,2 \pm 3,0$		
Sucres réducteurs (% MS)	1,2 ±0,0	$19,4 \pm 3,0$		
Saccharose (% MS)	1,1 ±0,0	$15,6 \pm 3,0$		
Cellulose (% MS)	18,2± 0,1	$12,9 \pm 0,3$		
Hémicellulose (% MS)	$13,6 \pm 0,2$	10,4 ±0,4		
Lignine (% MS)	22,1± 0,6	15,7± 1,1		
Protéines (% MS)	$6,4 \pm 0,2$	5,4 ±0,0		
Matière grasse (% MS)	$3,5 \pm 0,0$	5,1±0,0		
Cendres (% MS)	10,8 ±0,3	7,5 ±0,3		
Acidité titrable (%)	0,45±0,001	$0,\!28 \pm 0,\!001$		

### 2.1. Glucides

### A. Teneur en sucres totaux, sucres réducteurs et saccharose

Les teneurs obtenues sont différentes des teneurs de la datte fraîche Tefeziwin, qui sont de 13,2 % de sucres totaux et 2,1% de saccharose (Kemassi, 2017). Toutefois, elles semblent être comparables à celles rapportées par Ould El Hadj et *al.* (2006), soit 16,6% de sucres totaux et 2,7% de saccharose, pour les rebuts de dattes H'chef.

Acourène & Tama (2001) affirment que le jus issu de rebuts de Deglet-Nour présente une teneur en sucres totaux de 23,6%. Ceci montre que l'extraction traditionnelle des dattes induit des pertes énormes en sucres qui peuvent être ré-exploités pour d'autres bioproduits, tels que: le bioéthanol, le vinaigre et les acides organiques.

En outre, la teneur en sucres totaux dans le déchet de vinaigre est très faible par rapport aux vinaigres échantillonnés par Ould El Hadj et *al.* (2001), qui ont présenté 18,3% en sucres totaux pour la variété Harchaya; 16,6%, pour Deglet-Nour et 9,8% pour Hamraya. Ceci montre que les sucres sont quasi-totalement dégradés par les levures lors de la fermentation. Ainsi, la durée d'incubation influe sur le rendement des sucres monomères restants après la fermentation.

En outre, la teneur en sucres totaux de la datte Tefeziwin est comprise entre 75% et 79%, selon Bousdira (2007) et Nasserallah & Kerboua (2016). Cette teneur est très élevée, en comparaison avec celle de son déchet.

La forte teneur en sucres totaux dans les déchets signifie que l'extraction des sucres n'était pas totale; surtout pour les déchets de production de moût de datte. Donc ces sucres peuvent être réutilisés pour d'autres produits nécessitant des sucres comme la production de levures ou de vinaigre et il faut trouver des procédés plus efficaces et rentables pour l'extraction totale des sucres de moût.

Dans les sucres totaux, les sucres réducteurs sont moyennement élevés pour les DM; par contre ils sont faibles dans les DV. Ces teneurs montrent que les sucres réducteurs ne sont pas totalement utilisés par les microorganismes (métabolisme incomplet) pour les DV et l'hydratation dans DM, qui ne permet pas l'extraction de la totalité des sucres simples.

Le saccharose est très soluble dans l'eau, sa solubilité augmente avec la température. La teneur que nous avons trouvée est très élevée, soit 16,0% pour les DM, et 1,2% pour les DV. Ceci signifie que la dégradation de ce sucre n'était pas maximale, malgré que la température fût de 80°C pour la production de moût.

Nous pouvons constater, d'après ces résultats et ceux sur les dattes communes, que ces déchets peuvent être utilisés dans l'alimentation du bétail. Selon Boudechiche, (2010):

«Du fait de leur teneur importante en sucres totaux, ces dattes communes peuvent constituer un concentré de haute valeur énergétique, ce qui encourage leur incorporation dans l'alimentation animale. Sachant que la fraction glucidique des dattes est constituée essentiellement de glucose, fructose et saccharose (Cook et Furr, 1952); avec de fortes proportions de glucose et de fructose (Harrak et al., 2005). Ceci peut constituer un atout majeur car les glucides hydrosolubles sont totalement fermentés dans le rumen (Andrieu et al., 1981) ce qui justifie leur utilisation en alimentation animale».

Cette richesse pourrait être exploitée également en biotechnologie comme substrat de fermentation pour les levures, pour la production d'acétone, de butanol, d'éthanol et d'acides organiques tels que: les acides acétique et butyrique.

### B. Celluloses, hémicellulose et lignine

Nous remarquons que les constituants structuraux représentent la quasi totalité des composants. La cellulose représente 18,2% dans les DV et 12,9% dans les DM. Ces valeurs sont supérieurs à celles des rebuts de dattes, qui sont de l'ordre de 9,6%, et inférieures aux taux trouvés dans les palmes sèches, les pédicelles et la paille d'orge qui enregistrent respectivement 30,7%, 36,6% et 30,1% (Chehma & Longo, 2001). Ainsi, la teneur des déchets étudies en cellulose est très élevée par rapport à celle trouvée dans les dattes ellesmêmes, soit 4,2%.

L'augmentation de la teneur en cellulose, dans les DV, par rapport aux DM, peut-être justifiée par le fait que la cellulose est une substance solide insoluble. Elle est hydrolysée par divers enzymes, mais difficilement dégradée par les micro-organismes du vinaigre (Saccharomyces et Acetobacter). Le fait que la teneur de cellulose est plus faible dans les DM que dans les DV, ceci peut être dû à l'effet de la température qui peut induire la dégradation de ce type de fibres et par conséquent augmenter la teneur en sucres totaux. L'augmentation des teneurs en sucres est également expliquée par ce phénomène. Cette teneur en cellulose peut être revalorisée par la production des dérivés furfuraliques, après un traitement acide à chaud.

La lignine est une macromolécule polymère polyphénolique; elle offre à la datte une barrière de protection contre les attaques microbiennes. Le taux de lignine est nettement remarquable dans les DV et les DM; il est respectivement de 22,1% et 15,7%. Le traitement par la chaleur dégrade une quantité importante de lignine dans les DM. Par contre, la lignine

est une matière extrêmement résistante à divers agents chimiques et à la dégradation biologique (Candolle et *al.*, 1813), ce qui justifie sa teneur élevée dans les DV.

La lignine présente une structure chimique lui permettant d'être intégrée à de nombreuses applications actuellement d'origine pétrolière (Bontems, 2014). Peu digestes, les lignines sont peu recherchées dans la culture de plantes fourragères, mais elles sont néanmoins utilisées comme liant dans l'alimentation animale industrielle (Schorr, 2014).

Les hémicelluloses sont des polysaccharides. Elles donnent des propriétés importantes à de nombreux produits alimentaires et ont des propriétés prébiotiques. Elles se trouvent aussi dans des applications comme dans les films et les revêtements durables. Enfin, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement les pentoses, qui peuvent être chimiquement ou biochimiquement convertis en éthanol ou en une multitude de produits chimiques (Wertz, 2011).

Dans les DV, l'hémicellulose représente 13,6% et 10,4% dans les DM. Ces quantités peuvent être revalorisées dans la production de dérivés furfuraliques, tels que l'hydroxyméthylfurfural (HMF).

### 2.2. Protéines

Les protéines représentent un nutriment important pour le fonctionnement, la structure et l'entretien de l'organisme. Des travaux réalisés par Alkaabi et *al.* (2011), sur cinq variétés de dattes saoudiennes, montrent que les dattes renferment une teneur en protéines oscillant entre 1,1% et 1,6%. Nos résultats sont nettement supérieurs à ceux cités ci-dessus; les valeurs sont de 5,4% et 6,4% respectivement pour les DM et les DV. La présence de la biomasse microbienne dans les DV et la séparation de la fraction glucidique au niveau des DM augmente en conséquence la teneur en protéines.

Une légère différence entre les deux voies de transformation peut être interprétée par le fait que l'hydratation à 80°C ne favorise pas l'extraction maximale des protéines pour les DM par le fait de la dénaturation des protéines et la condensation avec l'amas ligno-cellulosique. La présence des microorganismes (saccharomycès et acétobacters) augmente la teneur en protéine dans le milieu, ce qui signifie que ces déchets peuvent représenter une ressource de protéines à revaloriser.

### 2.3. Matières grasses

Le taux des matières grasses dans les DV est de 3,5%. Cette teneur est inférieure à celle des DM qui est de 5,1%. Ces teneurs sont nettement supérieures à celles de Mkaouar &

Kechaou (2013) qui ont trouvé 0,3%, pour les rebuts de dattes entières. La présence des micro-organismes dans le milieu diminue la teneur en matière grasse d'une manière significative. La température de 80°C ne permet pas la libération totale de la matière grasse dans les DM. Des quantités importantes peuvent être revalorisées après caractérisation de la nature des acides gras constitutifs.

### 2.4. Cendres

Le taux des cendres des déchets de transformation technologique (DM) de notre cultivar est de 7,5%. Il est inférieur à celui trouvé pour les déchets issus de la transformation biotechnologique (DV) (10,8%); (voir Tableau 10). En effet, en transformation technologique, l'hydratation des dattes favorise une extraction importante des minéraux, mais il reste une quantité importante dans les déchets. La même chose se produit pour les DV; la présence de micro-organismes retient une quantité non négligeable de sels minéraux qui peuvent être réexploités dans les milieux de fermentation.

### 2.5. Acidité titrable

Nous remarquons qu'il y'a une légère différence d'acidité entre les deux voies de transformation. Nous avons trouvé 0,28% pour les DM et 0,45% pour les DV.

Les résultats obtenus sont justifiés par le fait que le milieu DV contient de l'acide acétique (vinaigre), qui augmente en conséquence-son acidité. Ce résultat confirme les résultats du pH. L'acidité des DM reste inférieure à celle rapportée par Kemassi (2015).

### 3. Conclusion partielle

En Algérie, il existe véritablement une opportunité pour le développement de la transformation de dattes ou de possibilités de générer de nouveaux produits dérivés et variés. Mais les produits utilisés dans la consommation, qui ont toujours existé, sont principalement issus d'initiatives privées, à caractère localisé.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une caractérisation physico-chimique des déchets de transformation des dattes Tefeziwin par voie technologique (effet de la chaleur) et biotechnologique (effet des micro-organismes) dans le but de comparer les effets de ces deux procédés sur la matière première (dattes) et sur leurs déchets pour avoir les meilleurs méthodes qui permettent de les valoriser.

Les analyses physico-chimiques et biochimiques sur les deux types de déchets de transformations technologique et biotechnologique des dattes Tefeziwin nous ont permis de

constater que ces derniers peuvent être considérés comme de bonnes ressources pour la valorisation grâce à leur composition en quantités considérables de sucres totaux, d'hémicellulose, de cellulose, de lignine et de matières grasses. La chaleur et les microorganismes n'épuisent pas la teneur en sucres des déchets de transformation et leur revalorisation s'avère possible.

Nos déchets ont une haute valeur énergétique, ce qui encourage leur incorporation en alimentation du bétail. La cellulose et l'hémicellulose présentes dans les DV peuvent être réutilisées dans la production de dérivés furfuraliques.

Globalement, les déchets analysés sont également très riches en éléments minéraux. Leur valorisation dans les milieux de fermentation s'avère intéressante. La valorisation des dattes par des procédés biotechnologique (vinaigre) et technologique (moût), peut contribuer à sauvegarder la biodiversité et donc préserver le patrimoine phoenicicole.

Cette étude nécessite toutefois d'autres investigations telles que des essais d'incorporation de ces déchets dans des milieux de fermentation sous forme de cendres et des essais de production de bioproduits à base de ces déchets. Par conséquent, trois axes seront traités. Le premier traitera de la variation de la concentration des éléments minéraux dans les cendres des déchets en fonction de la température d'incinération; le deuxième consistera en un essai d'hydrolyse de ces déchets par voie acide et basique ; et le troisième aura pour objectif l'essai d'optimisation de la production de furfural et d'hydroxyméthylefurfural à partir de ces deux déchets.

### III. Tests de valorisation des déchets de dattes

Les tests de valorisation ont pour but de mettre en évidence la meilleure méthode de valorisation de chaque type de déchets.

### 1. Caractérisation des cendres

Trois températures ont été choisies pour incinérer les déchets. Les résultats sont représentés dans le Tableau 11. Si nous analysons les résultats, nous pouvons remarquer qu'il y a une différence entre les teneurs des minéraux pour les deux types de déchets, en fonction des températures.

Les résultats d'analyses des éléments minéraux montrent que les deux types de coproduits présentent des résultats similaires pour la teneur en calcium ( $Ca^{+2}$ ) et en sodium ( $Na^{+}$ ) à 550°C; mais ces éléments sont transformés en éléments difficiles à extraire à 450 et 650°C. Donc pour enrichir un milieu de fermentation par le calcium et le sodium, il faut incinérer les déchets à 550°C pour avoir la meilleure rentabilité.

D'après Kemassi (2015), les teneurs en calcium et en sodium des cendres dans les noyaux de dattes du même cultivar Tefeziwin sont respectivement de 384,6 mg/100g et 60 mg/100g.

D'après Yousif et *al.*, (1982), les teneurs en calcium et en sodium des cendres de pulpe de dattes varient respectivement de 20-150 mg/100g et de 27-70,10 mg/100g. Notre matière première est donc très riche en calcium et en sodium.

Concernant les teneurs en magnésium (**Mg**<sup>+2</sup>) et en phosphore (**P**), les DMB ont des valeurs légèrement différentes. Pour les DM, la teneur en magnésium est de 145,8 mg/100g, celle du phosphore est de 370,23 mg/100g. Ces teneurs diminuent pour les DV. Elles sont respectivement de 116,44 mg/100g et 239,97 mg/100g.

La diminution est expliquée par l'assimilation de ces sels par les micro-organismes se trouvant dans les DV. La teneur en **Mg** est similaire à celle des noyaux frais, trouvée par Kemassi (2015); mais celle du phosphore est nettement inférieure.

Concernant la différence des températures, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la température de l'incinération augmente l'accessibilité et la rupture des liaisons de **Mg** avec la matière liée. Les déchets de moût de dattes sont les plus riches en **Mg**; donc la valorisation dans le but de l'enrichissement en **Mg** est plus rentable à 650°C pour les deux déchets ; mais elle est plus rentable pour les déchets de moût de dattes.

Les valeurs trouvées sont nettement supérieures à celles de Al-Gboori et Krepl (2010) cités par Mimouni (2015), qui ont analysé six éléments pour Deglet Nour, Ghars et Degla Beida. Leurs résultats sont les suivants: **Ca** (133 – 203 mg/100g), **P** (13 – 16 mg/100 g),

K(833 - 894 mg/100 g), Na~(5 - 16 mg/100 g), Cl~(260 - 342 mg/100 g) et Mg~(56 - 60 mg/100 g).

Pour la teneur en Fer (**Fe**<sup>+2</sup>) et en potassium (**K**<sup>+</sup>), nous avons remarqué qu'il y a une grande différence entre les deux coproduits, les DM ont des valeurs supérieures à celles des DV 18 mg/100g de Fer (**Fe**<sup>+2</sup>) par rapport à 00 mg/100g de (**Fe**<sup>+2</sup>) dans les DV et 1700 mg/100g de potassium (**K**<sup>+</sup>) par rapport à 500mg/100g de (**K**<sup>+</sup>) dans les DV. Ces résultats sont différents de ceux de Kemassi (2015) qui a trouvé 2.6 mg/100g de (**Fe**<sup>+2</sup>) et 2200 mg/100g de (**K**<sup>+</sup>). Si on compare entre la teneur obtenue aux différentes températures d'incinération, on remarque que l'augmentation de la température augmente la libération de Fe et de K quelque soit la nature du déchet, mais la température d'incinération la plus rentable est 650°C.

Donc, pour valoriser les déchets dans le but d'enrichir un milieu en Fe et en K, il faut incinérer les déchets à 650°C pour avoir le meilleur résultat.

D'après les teneurs en éléments minéraux, nous pouvons remarquer que les DM sont très riches en éléments minéraux. Donc leur possibilité de valorisation comme milieux d'enrichissement sous forme de cendres dans les activités de valorisation de dattes par voie biotechnologique s'avère importante. Par contre, les DV sont pauvres par le fait de l'assimilation des micro-organismes.

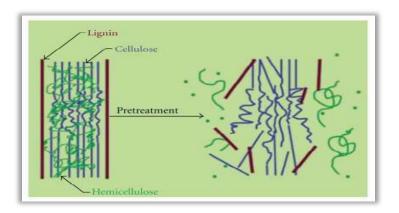
**Tableau 11.** Composition minéralogique des cendres des deux catégories de déchets (mg/100g).

	Déo	chets du v	inaigre	Déchets du moût			
	Tempé	ratures d'i	ncinération	Températures d'incinération			
Eléments minéraux	450°C	550°C	650°C	450°C	550°C	650°C	
Ca <sup>2+</sup>	/	136	643,3 408,32	48,09 306,3 98,95	136 800 146	36,07 537,5 585,75	
Na <sup>+</sup>	482,5	800					
$\mathrm{Mg}^{2+}$	/	116					
P	/	/ 240		/	370	/	
Fe <sup>2+</sup>	0	0	0	0	18	20	
K <sup>+</sup>	155	500	1825	1065	1700	2250	

### 2. Hydrolyse acide et basique

Le procédé de transformation de Biomasse ligno-cellulosique débute par un prétraitement ayant pour but d'éliminer la lignine et l'hémicellulose, de réduire la cristallinité de la cellulose et d'augmenter la porosité des matériaux ligno-cellulosiques (Figure 21). Le prétraitement doit répondre aux exigences suivantes: (1) améliorer la formation de sucres ou la capacité de former ultérieurement des sucres par hydrolyse, (2) éviter la dégradation ou la perte d'hydrate de carbone, (3) éviter la formation de sous-produits qui sont inhibiteurs pour les procédés d'hydrolyse et de fermentation, et (4) être rentables (Parveen et *al.*, 2009). Le broyage mécanique que nous avons effectué sert à augmenter la surface de contact de la biomasse avec le catalyseur.

.



**Figure 21.** Illustration de l'impact du prétraitement sur la biomasse ligno-cellulosique (Radhakumari et *al.*, 2016).

Nos procédés utilisent deux réactifs chimiques dans le but d'hydrolyser à la fois les hémicelluloses et la cellulose. Les hémicelluloses de structure hétérogène et de faible degré de polymérisation sont hydrolysées en premier (Thibaud, 2012). Ils interviennent comme agents de couplage entre les fibrilles de cellulose et la matrice de lignine. Ils sont associés aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes. Ce sont des molécules facilement hydrolysables (Privas, 2013). Quant à l'hydrolyse de la cellulose (Figure 22), elle est rendue plus difficile par sa structure cristalline et son étroite association avec la lignine. (Ogier et *al.*, 1999). Le degré Brix est un indice qui reflète qu'il y a un procédé d'hydrolyse dans lequel la biomasse lignocellulosique est fractionnée en monomères de sucres élémentaires (principalement des glucoses, et quelques pentoses résultant de l'hydrolyse initiale de l'hémicellulose. Le Tableau 12 représente les unités monomériques composant l'hémicellulose (Thibaud, 2012).

Chapitre III Résultats et discussion

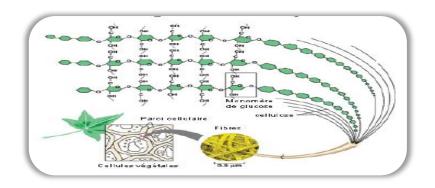


Figure 22. Cellules végétales aux microfibrilles de cellulose (Chambon, 2011).

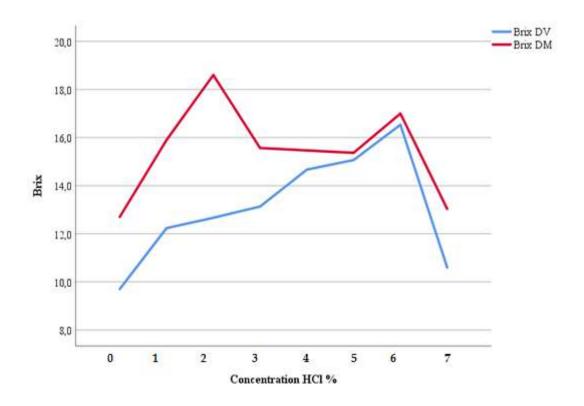
**Tableau 12**. Formules des sucres (unités monomériques) composant les hémicelluloses (Thiebaud, 1995).

Pentoses	Hexoses	Acides hexuroniques	Deoxy-hexoses
но	HO OH OH	HO OH OH	HO Me OH OH
B-D-xylose	<b>B-D-Glucose</b>	B-D-Acide glucuronique	A-L-Rhamnose
HOOHOHOH	HO OH HO	O MeO OH OH	HO Me HO
A-L- Arabinopyranose	<b>B-D-Mannose</b>	A-D-4-O-Acide méthylglucuronique	A-L-Fucose
HOH <sup>5</sup> C OH OH	HO OH OH	HO OH OH	
A-L- Arabinofuranose	A-D-Galactose	A-D- Acide galacturonique	

### 2.1. Hydrolyse Acide

Les résultats de l'hydrolyse acide sont représentés dans la figure suivante:

Résultats et discussion



**Figure 23.** Variation du degré Brix en fonction de la concentration d'acide.

L'hydrolyse acide consiste en une réaction chimique utilisant des catalyseurs acides comme l'acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, nitrique ou formique. Les acides chlorhydrique et sulfurique étant les seuls à être utilisés à échelle industrielle (Thibaud, 2012).

D'après les résultats de la Figure 23, nous remarquons que le traitement des deux déchets par l'acide ne présente pas une relation significative présentée dans le Tableau 13 avec la concentration du catalyseur. Cette remarque est justifiée par les résultats statistiques du tableau suivant :

Tableau 13: Récapitulatif des modèles de l'hydrolyse par l'acide.

		Variables		R	R <sup>2</sup> %	Significa tion	F	Significa tion	t	Signification	
DV	DV	Dépendante	Concentration %	0,409	0,409 16,7	0,047	4,407	0,047	2,099	0,047	
	2 ,	Indépendante	Brix		- 3,.	0,017					
	DM	dépendante	Concentration %	0,115	0.115	1,3	0,592	0,296	0,592	-0,544	0,592
		Indépendante	Brix	·,=10	1,3	5,57	0,296	0,372	2,2		

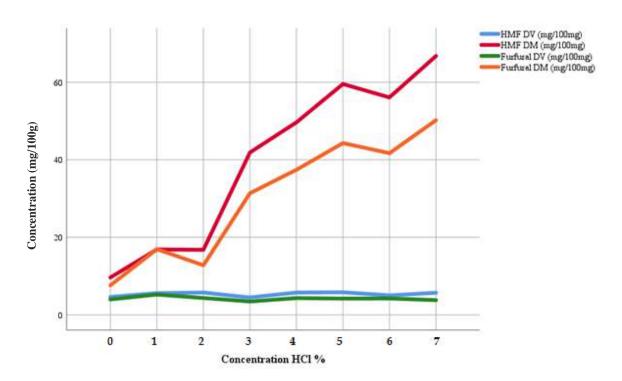
Pour ressortir la relation entre les variables (les concentrations et Brix), nous avons utilisé le modèle de régression linéaire dans le quel nous avons considéré la concentration comme variable "dépendante" et le degré Brix comme "indépendant". Les résultats des analyses statistiques montrent qu'il y'a une très faible relation entre le changement de concentration et le degré Brix, pour les deux déchets, où le R présente un faible pourcentage, de 40 et 11,5%, respectivement pour les DV et les DM. D'après les valeurs de F calculées, avec une signification respectivement de 0,047 et 0,592, pour DV et DM, il est constaté que la régression est non significative par rapport à un niveau de signification de 5% d'analyse d'ANOVA. Le rendement maximum atteint est 12,677 % de DV et 15,128% de DM. D'après Sánchez & Cardona (2005), cette méthode est utilisée pour le maïs, la bagasse de canne, le bois de peuplier, le panic raide, la paille de blé, les copeaux de peuplier, la Canne bagasse et la sciure de bois dur. Ces résultats sont proches de ceux d'Eloutassi et al. (2014). Le traitement de la matière ligno-cellulosique par l'acide sulfurique avec différentes concentrations (de 0.1 à 20 %) ne donne pas un effet significatif. La concentration des sucres totaux passe directement de 10.85 à 22.5g/l, mais par contre avec l'hydrolyse enzymatique, le rendement des sucres simples varie entre 75% et 85%. D'après Radhakumari et al. (2016), les procédés d'hydrolyse acide dilué, réalisés en deux étapes avec des concentrations d'acide différentes à chaque étape, variant de 0,05% à 2,5%, donnent un rendement qui atteint environ 80 à 85% des sucres disponibles dans la biomasse. Ces résultats sont nettement supérieurs à nos résultats. Par conséquent, une quantité importante de la biomasse n'a pas été valorisée par nos essais.

D'une manière générale, plus la concentration de l'acide est importante, plus la quantité du monomère d'hydrolyse de DM est importante. En augmentant le volume utilisé (de 0 à 6%), nous augmentons la quantité de sucres obtenue pour atteindre jusqu'à 16% avec la concentration 6% d'acide et 18% pour DV à 3% d'HCl (Figure 23).

Le traitement des dattes par la chaleur facilite la digestion de la matière ligno-cellulosique par le HCl, par contre, la présence de deux acides (acide acétique de biomasse et HCl comme catalysateur) diminue la digestion de la biomasse.

Les sucres obtenus dans la concentration 7% sont moins importants que dans la concentration 6%, pour les deux types de déchets. Cette différence peut être expliquée par l'orientation de la réaction vers la production du furfural et de l'hydroxyméthylfufural (HMF).

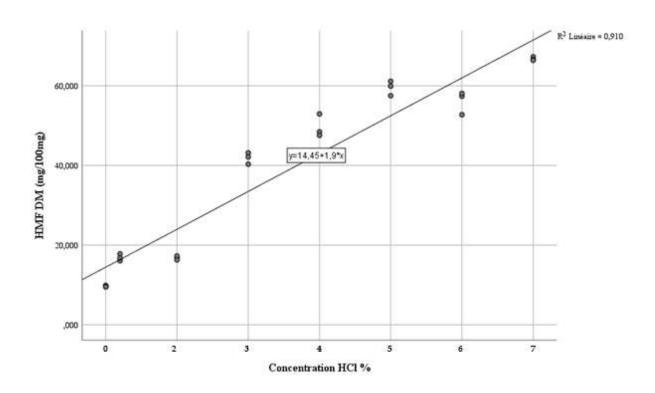
Pour avoir l'orientation de la réaction d'hydrolyse et la formation de coproduits qui sont des inhibiteurs de croissance des micro-organismes, nous avons analysé le furfural et l'HMF. Les résultats d'analyse sont représentés dans la figure 24:



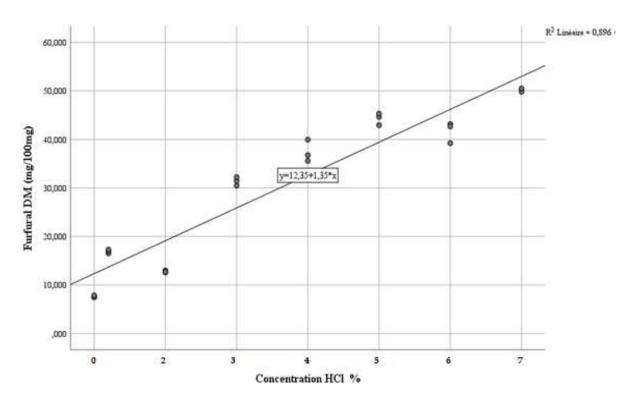
**Figure 24.** Variation de la concentration d'HMF et de furfural en fonction de la concentration d'HCl

D'après les résultats de la Figure 24, nous remarquons qu'il ya une forte relation entre la variation de la concentration d'acide et la formation des inhibiteurs; surtout pour les déchets de moût de dattes. La relation entre la production d'HMF et de furfural avec la concentration d'HCl est très significative, la production atteint 66,769 (mg/100mg) HMF et 50,208(mg/100mg) de furfural, pour les DM.

Les diagrammes de dispersion (BIVAR) qui sont définis par la concentration du HCl; avec HMF et le furfural pour le MD (Figure 25 et Figure 26) donnent une linéarité très significative : (R<sup>2</sup>=0.910), pour le HMF et (R<sup>2</sup>=0.896), pour le furfural.



**Figure 25.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec HMF, pour le MD.



**Figure 26.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec le furfural, pour le MD.

Nous pouvons conclure que le traitement par l'acide n'a pas un effet significatif sur l'hydrolyse des deux types de déchets; mais par contre il permet d'obtenir un bon rendement pour la production du furfural et d'HMF, pour les DM. Le traitement des déchets par la chaleur (80°C) est un bon prétraitement de la biomasse avant sa digestion.

#### 2.2. Hydrolyse alcaline

Le procédé d'hydrolyse alcaline consiste à l'attaque des ions OH sur des atomes de carbone anomérique, ce qui provoque la rupture des liaisons éthers. Le glucose, le fructose, ou le cellobiose sont sévèrement décomposés par l'alcali, même à des températures inférieures à 100°C (Debboub, 2012).

L'hydrolyse alcaline provoque le gonflement de la fibre et donc une augmentation de la surface interne qui devient plus accessible. La diminution de la cristallinité est un relâchement des liens structurels entre la lignine et les hydrates de carbone. Elle pourra être recommandée comme une méthode de prétraitement de la biomasse ligno-cellulosique.

En effet, ces dommages provoqués à la structure de la biomasse ont pour effet de faciliter les autres types d'hydrolyse (Debboub, 2012).

Les teneurs en degré Brix, obtenues pour chacun cas, sont exprimées dans le graphique la Figure 27.

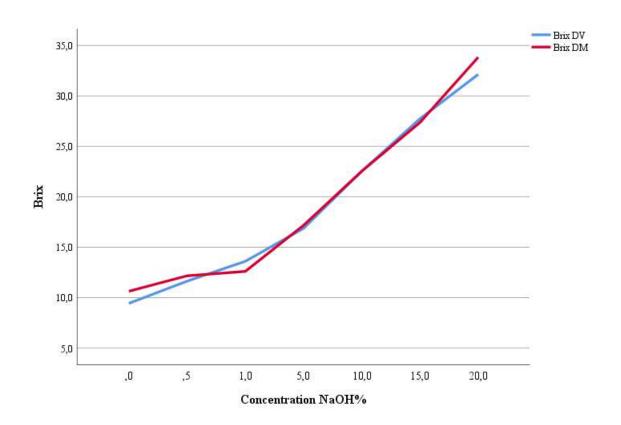


Figure 27. Variation du degré Brix en fonction de la concentration en NaOH.

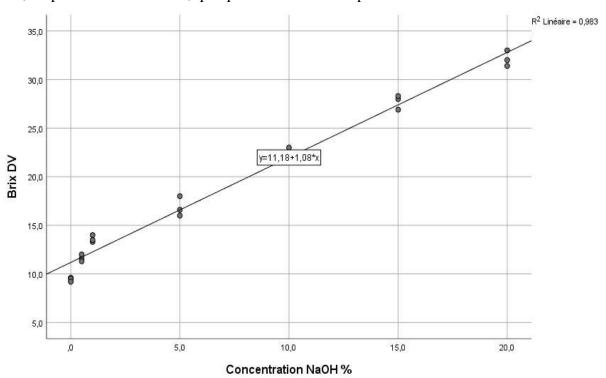
D'après les résultats de hydrolyse alcaline (Figure 27), nous remarquons qu'il y a une relation significative entre l'augmentation de la concentration de NaOH et le degré Brix. L'augmentation de la concentration à 20,0%, donne un rendement de 33,833%±1,25 pour les DM et 32,133±0,8083 pour les DV. Les deux types de déchets ont des rendements proches; ils sont nettement supérieurs à celui du bois dur, de la pailles à faible teneur en lignine, des déchets de maïs, de la bagasse de canne à sucre, des feuilles de canne à sucre qui sont de 10 à 18% (Sánchez & Cardona, 2005).

Nous remarquons que le déchet de moût donne toujours les rendements les plus élevés, puisque il est riche en sucres simples et composés. Cependant, à partir du taux initial, le déchet du vinaigre donne des rendements élevés après le traitement chimique qui peuvent atteindre 32,133±0,80° Brix.

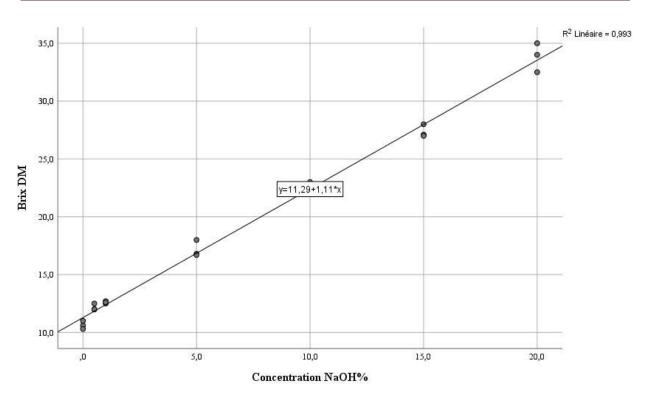
Ces résultats sont différents de ceux trouvés pour l'hydrolyse acide. En effet, bien que les résultats les plus faibles soient obtenus également pour de faibles concentrations de réactif, nous remarquons que plus la concentration du catalysateur est élevée, plus la teneur de monomères est importante.

En comparaison avec l'hydrolyse acide, l'hydrolyse avec le NaOH a un rendement d'hydrolyse de matière ligno-cellulosique très élevé. Il est de l'ordre de 42,115% DV et 59,487% DM. Nous pouvons dire dans ce cas, que l'hydrolyse basique est plus efficace que l'hydrolyse acide.

Les diagrammes de dispersion (Figure 28 et Figure 29) montrent qu'il y à une forte corrélation entre la concentration de NaOH et celle de degré Brix pour les deux types de déchets. Le R<sup>2</sup> de DM est de 0.993 et celui de DV est de 0.983. Une bonne linéarité des deux déchets signifie que l'hypothèse d'hydrolyse des déchets de transformation de dattes est très efficace, en présence de le NaOH; quelque soit la nature du prétraitement.



**Figure 28**. Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de le NaOH avec Brix, pour les DV



**Figure 29.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de NaOH avec Brix pour les DM

D'aprés Thibaud (2012), la méthode la plus communément utilisée est l'hydrolyse acide, dans laquelle, en théorie, n'importe quel acide pourrait être utilisé; selon nos résultats, l'hydrolyse alcaline est la plus rentable. Les travaux de Ibarra et *al.*, (2004), sur l'hydrolyse enzymatique de la matière ligno-cellulosique affirment que le rendement de la réaction est de 45%; très proche de l'hydrolyse alcaline.

Un prétraitement alcalin peut être effectué aux conditions ambiantes, mais les temps de prétraitement sont de l'ordre de plusieurs heures ou de jours; plutôt que de minutes ou de secondes. Comparés aux procédés acides, les procédés alcalins provoquent moins de dégradation de sucres (Parveen et *al.*, 2009); mais nos résultats montrent l'effet inverse. Chosdu et *al.*, (1993) ont utilisé une combinaison d'irradiation et de NaOH à 2% pour le prétraitement de la tige de maïs, de l'écorce de manioc et de la cosse d'arachide. Le rendement en glucose de la tige de maïs était de 20% dans les échantillons non traités, comparativement à 43% après le traitement par irradiation par faisceau d'électrons à une dose de 500 kGy et 2% de NaOH, mais les rendements en glucose de l'écorce de manioc et de la cosse d'arachide n'étaient respectivement que de 3,5% et 2,5%, (Parveen et *al.*, 2009).

Pour résumer, nous remarquons que la quantité de sucres obtenue augmente avec la concentration des réactifs, mis en jeu.

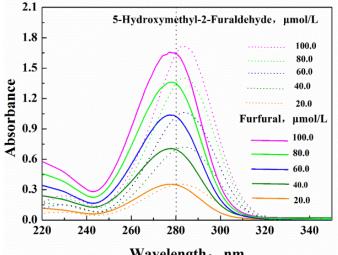
L'hydrolyse alcaline est basée sur la solubilisation de la lignine pour séparer les fibres des celluloses. Cependant, les conditions de cuisson pour la solubilisation totale de la lignine sont aussi favorables à la dégradation de la cellulose et des glucomannanes (hémicelluloses) (Wertz, 2011). Par conséquent, la délignification s'accompagne d'une décomposition des hydrates de carbone et le rendement final de la réaction est significativement plus élevé par rapport à la cible théorique.

Dans le cadre de revalorisation de ces coproduits et d'après les résultats obtenus, la richesse de d'hydrolat de déchets du moût de dattes en monomères (sucres réducteurs) après l'hydrolyse basique (59,5% de DM), nous pousse à donner la recommandation de les utiliser pour la production d'éthanol de la deuxième génération, la production de la biomasse telle que la levure alimentaire (*Saccharomyces cerevisiae*), la production d'acide citrique par *Aspergillus niger*. La teneur faible en monomères d'hydrolat des coproduits du vinaigre rend leur utilisation moins efficace dans la valorisation biotechnologique. Il est possible de les utiliser comme cendre pour l'enrichissement en éléments minéraux dans les industries biotechnologiques de la biomasse.

#### 3. Production de furfural et d'HMF

Les tests suivants visent à étudier la possibilité de production du furfural et du HMF à partir des déchets de transformation de dattes par voie technologique et biotechnologique et de quantifier le furfural et l'HMF, formés lors d'une réaction catalysée par l'acide acétique et l'HCl.

Une courbe d'étalonnage est réalisée grâce à des introductions de furfural et d'HMF (20 µg/ml) à différentes concentrations. Nous effectuons la manipulation pour 6 concentrations de chaque solution standard. Les spectres caractéristiques d'HMF et de furfural sont représentés respectivement dans la Figure 31 et la Figure 3.



**Wavelength, nm Figure 30**. Spectre de caractérisation de 5-hydrométhylfurfural et de furfural (Yingying et *al.*, 2016).

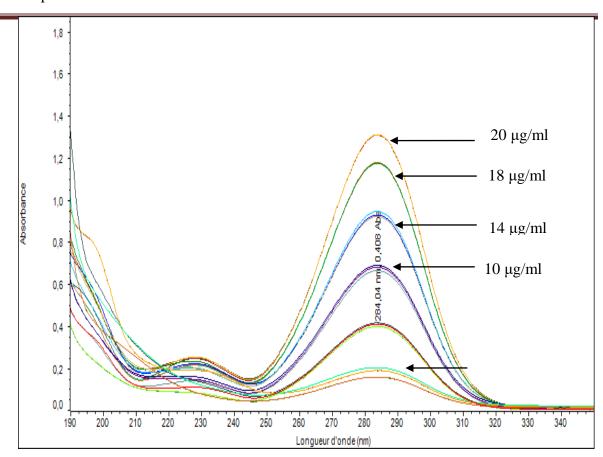


Figure 31. Spectre de caractérisation de 5-hydrométhylfurfural

Le spectre de caractérisation de 5-hydrométhylfurfural obtenu ressemble au spectre de caractérisation de Junhua et *al.* (2013), représenté dans la Figure 32. Cette ressemblance est un bon indice de pureté des solutions témoins d'étalonnage.

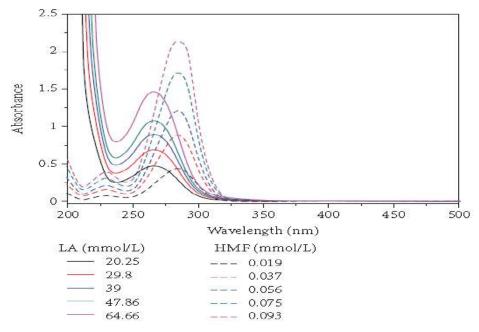


Figure 32. Spectre d'HMF (Junhua et al., 2013).

Le spectre du furfural du standard de Boopathy et *al.* (1993) représenté dans la Figure 34 à une légère différence d'absorbance par rapport à notre standard, ceci est dû à la différence d'origine du produit.

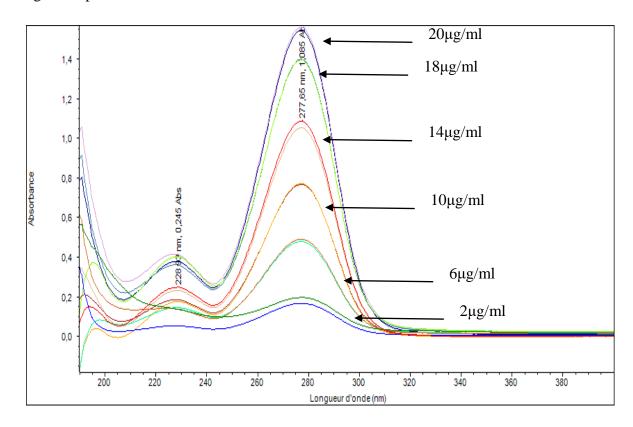


Figure 33. Spectre de caractérisation du furfural.

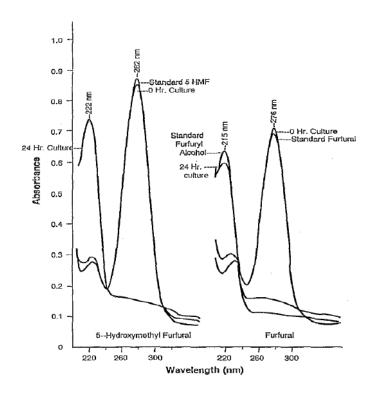


Figure 34. Spectre de caractérisation du furfural (Boopathy et al., 1993).

Le logiciel de traitement des résultats permet de donner la surface du pic de furfural est d'HMF. Il est alors possible d'établir les courbes d'étalonnage suivantes (Figure 35 et Figure 36) qui représentent la surface du pic en fonction de la concentration, respectivement en furfural et en HMF.

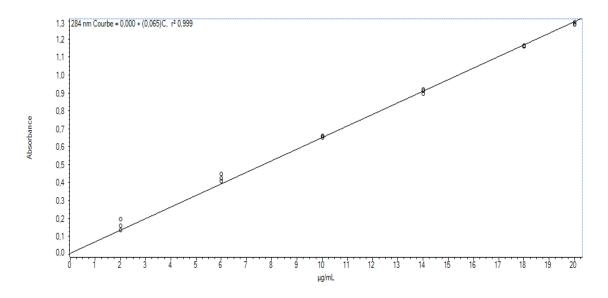


Figure 35. Courbe d'étalonnage standard d'HMF

$$A_{HMF} = 0.000 + (0.065)C, r^2 = 0.999$$
 (1)

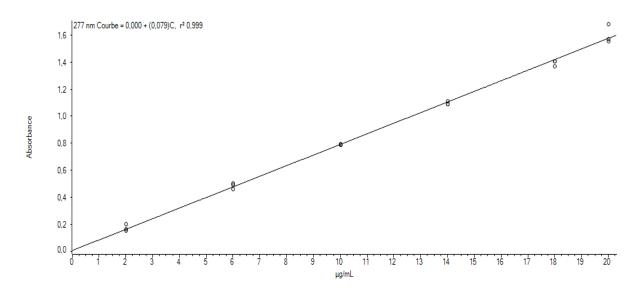


Figure 36. Courbe d'étalonnage standard de furfural

$$A_{\text{Furfural}} = 0,000 + (0,079)\text{C}, r^2 = 0,999$$
 (2)

D'après les équations (1) et (2) des Figure 35 et Figure 36, nous pouvons remarquer qu'il existe une bonne relation linéaire pour les deux courbes d'étalonnage.

Les courbes obtenues nous permettront par la suite de connaître les quantités de furfural et d'HMF synthétisées aux cours des réactions.

Les solutions de biomasse mises en réaction ont été filtrées par un papier filtre, ensuite diluées à 10<sup>4</sup>. L'aspect physique de déshydratation par le HCl et l'Acide acétique, après 5 h, à 160°C, est présenté dans la Figure 37. Nous pouvons remarquer la différence de couleurs entre les différents échantillons. Ceci nous donne un reflet sur une différence constitutionnelle.



**Figure 37.** Les différentes couleurs de solutions de déchets aux différentes concentrations utilisées

Les analyses des essais de déshydratation sont les tests spectroscopiques du furfural et d'HMF. Le degré Brix et la biomasse consommée sont présentés ci-dessous.

## 3.1. Degré Brix

Les solides solubles représentent l'ensemble de tous les solides dissous dans l'eau, incluant les sucres, les sels, les protéines et les acides carboxyliques (Benazzouz, 2008). Les réactions de déshydratation libèrent des monomères de la biomasse ligno-cellulosique. La quantification de ces monomères est réalisée par un réfractomètre. Les résultats sont représentés dans la Figure 38.

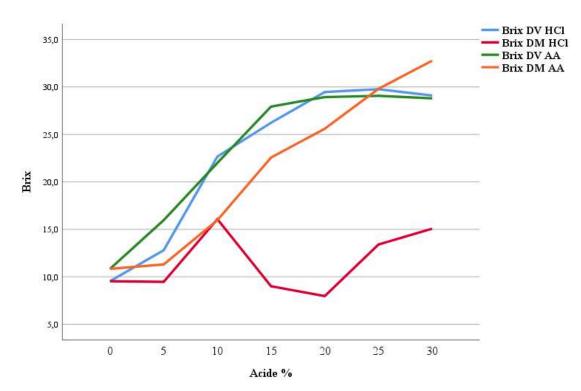
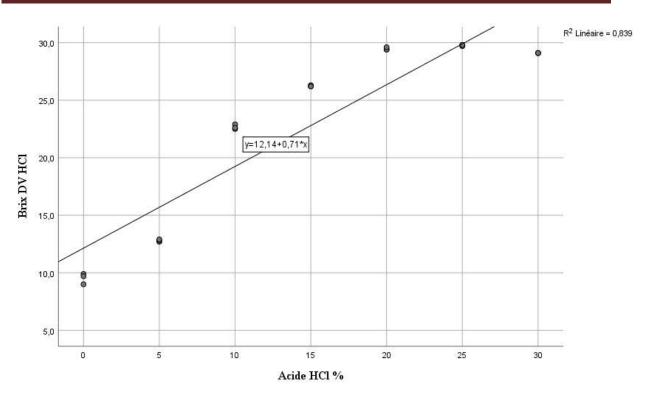
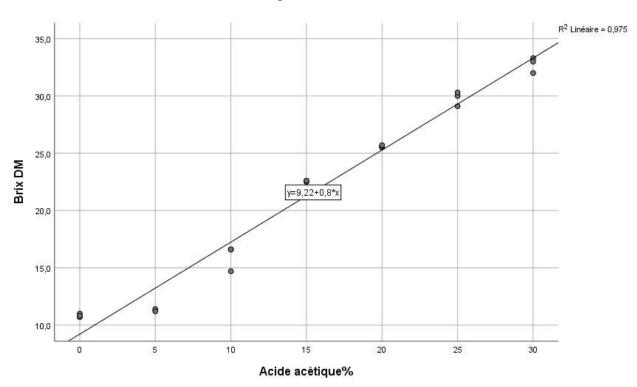


Figure 38. Variation du degré Brix de la biomasse en fonction des catalyseurs.

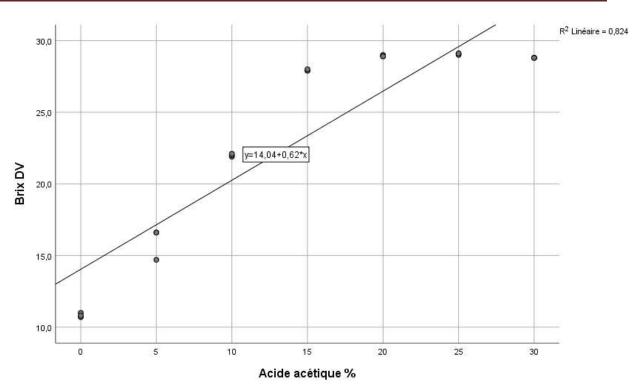
D'après les résultats, nous remarquons que le degré Brix augmente en augmentant la concentration pour les déchets de la production de vinaigre; mais cette augmentation se stabilise à 30%, pour les deux acides. Pour les DM, le traitement par l'acide acétique augmente la libération des monomères; par contre l'HCl n'a pas un effet significatif. Les diagrammes de dispersion du degré Brix des DV, catalysés par les deux acides et les DM catalysés à l'acide acétique, sont représentés dans les figures suivantes.



**Figure 39.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration de HCl avec le degré Brix, pour les DV.



**Figure 40.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec le degré Brix, pour les DM.



**Figure 41.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec le degré Brix, pour les DV.

Une bonne linéarité a été observée pour les trois tests, les analyses d'ANOVA des trois tests sont :

- Brix DV HCl à facteur F de 99.29, avec une signification de 100%, R 91.6% et R<sup>2</sup> 83,9%;
- Brix DV AA à facteur F de 88,824, avec une signification de 100%, R 90,8% et  $\mathbb{R}^2$  82,4% ;
- Brix DM AA à facteur F de 730,469, avec une signification de 100%, R 98,7% et R<sup>2</sup> 97,5%.

Une bonne corrélation entre la concentration et le degré Brix est justifiée par les valeurs de  $R^2$ .

#### 3.2. Production du furfural

Le furfural est produit à l'échelle mondiale par le traitement de la biomasse hémicellulosique en milieu acide. L'influence de la nature de l'acide et sa concentration sur la réaction de déshydratation des sucres en furfural a été testée. L'évolution du furfural est montrée dans la figure suivante :

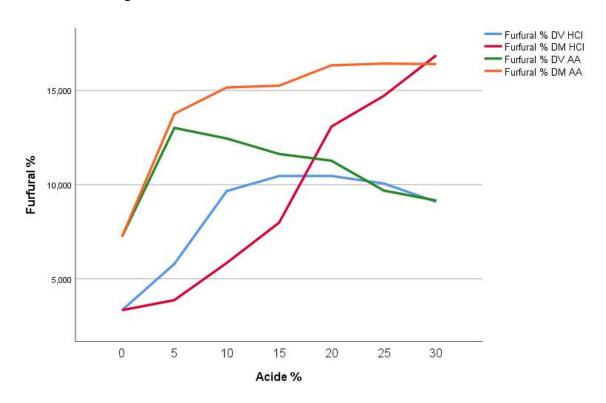


Figure 42. Variation de la concentration du Furfural en fonction des catalyseurs

D'après la Figure 42, nous constatons que le taux de furfural augmente avec l'augmentation de la concentration du réactif pour les DM. Au contraire, chez les DV, la concentration du furfural diminue.

Le rendement le plus élevé en furfural est enregistré pour les DM, soit 16,86±0,08% pour la concentration 30%, catalysés par l'HCl, suivie par le rendement des DM catalysés par l'acide acétique à 25%, soit 16,42±1,76%. Le rendement commence à régressé de 10,46±0,39%, qui a été enregistré pour les déchets de vinaigre, à la concentration 20% d'HCl.

Le résultat le moins satisfaisant est obtenu lorsque la concentration du réactif est la plus faible (5%); alors que le plus satisfaisant est obtenu pour la concentration la plus haute (25%).

Le procédé que nous avons utilisé est proche de celui de Quaker Oats (1922). La production industrielle du furfural dans un réacteur discontinu, en utilisant de l'acide

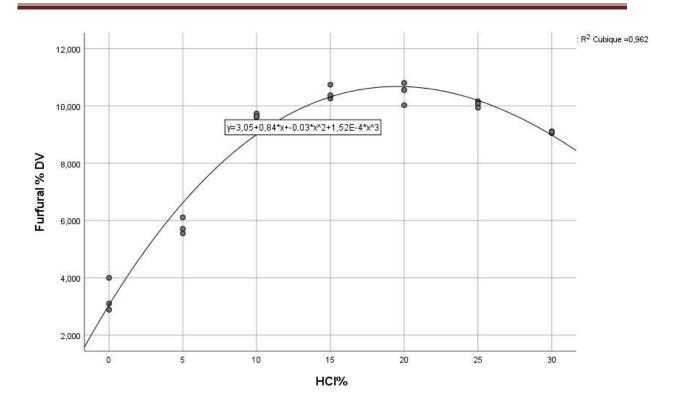
sulfurique concentré (de 3% à 12%) comme catalyseur et la xylose comme matière première, atteint des rendements de l'ordre de 45% en furfural, après distillation. Le procédé combine un long temps (5 heures) et une haute température. Malgré les inconvénients liés à ce procédé, tels que la corrosion engendrée par l'utilisation d'un acide homogène fort et la nécessité du traitement des rejets très acides, ce procédé est encore largement utilisé aujourd'hui (Doiseau, 2014).

Le Tableau 14, ci-dessous, récapitule les différentes conditions utilisées dans le procédé industriel présenté pour la production du furfural.

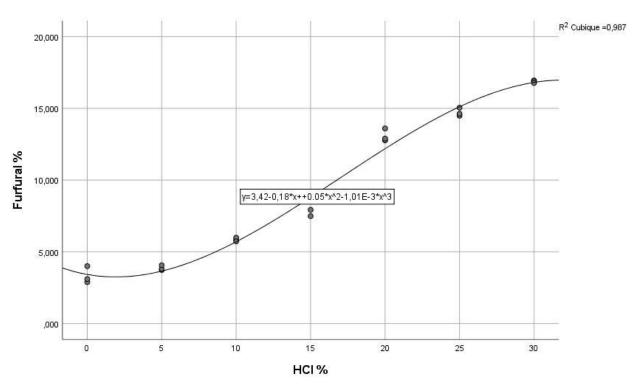
**Tableau 14.** Procédé industriel présenté pour la production du furfural (Ait Rass, 2014; Doiseau, 2014; Wang, 2019).

Procédés	Réacteur	Catalyseur	Températu	Durée de	Rendemen
			re °C	réaction	t
Quaker Oats	Fermé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué	153	5 heurs	40-52
	Continu	$H_2SO_4$	184	1 heure	55
Agrifurane	Fermé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	177-161	-	-
Vedernikov's	Fermé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	188	-	75
Supra Yield	Fermé/ continu	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	200-240	-	50-70
Escher Wyss	Continu	$H_2SO_4$	170	45 min	
Rosenlew	Continu	Acides organique	180	120 min	60
Biofine	Continu	-	190-200	-	70

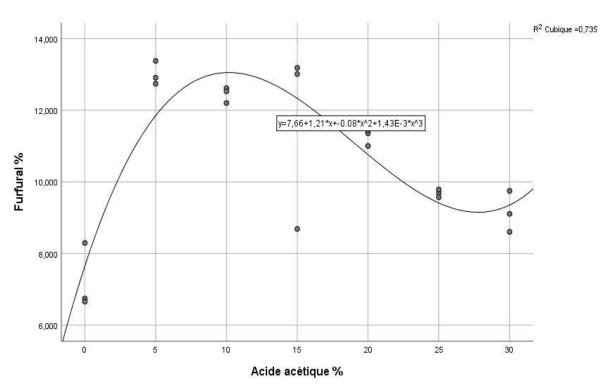
Les diagrammes de dispersions de la production du furfural des tests les plus significatifs sont ceux des DM, catalysé par les deux acides. Les résultats sont représentés dans les figures qui suivent.



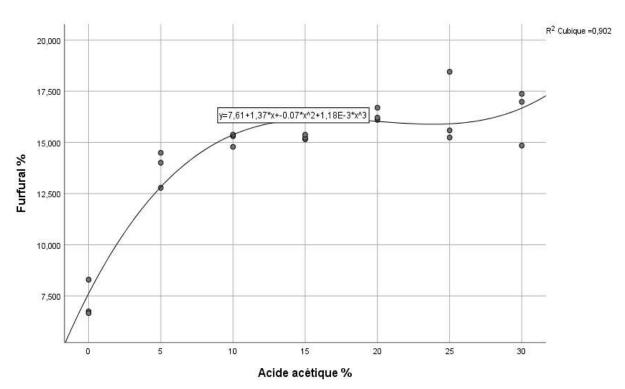
**Figure 43.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration du furfural, pour les DV.



**Figure 44.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration du furfural, pour les DM.



**Figure 45.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec concentration de furfural, pour les DV.



**Figure 46.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec concentration de furfural, pour les DM.

D'après l'estimation statique, les diagrammes de dispersion sont de types cubiques pour les quatre types d'essais. Le tableau suivant récapitule ces différents paramètres statistiques.

Tableau 15. Récapitulatif des modèles de production du furfural

Teste	R	R-deux	F ANOVA	Signification
DV HCl	0,981	0,962	145,129	,000
DM HCl	0,993	0,987	429,863	,000
DV AA	0,857	0,735	15,717	,000
DM AA	0,950	0,902	51,939	,000

Les modèles les plus représentatifs de nos résultats sont des régressions non linéaires, cubiques (Figure 43, Figure 44, Figure 45 et Figure 46). Les valeurs de R<sup>2</sup> confirment notre remarque, les résultats les plus significatifs sont ceux des déchets catalysés par HCl, suivis par les DM traités par l'acide acétique.

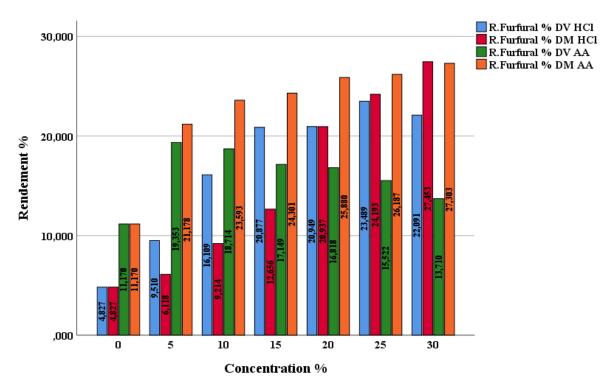


Figure 47. Rendement de la production du Furfural.

Le rendement de la production du furfural (Figure 47) est nettement supérieur pour les déchets de la production de moût, avec une légère différence entre ceux traités par l'HCl et l'acide acétique. Concernant le meilleur rendement des déchets de vinaigre est ceux catalysés par HCl à 25%; mais la catalysation par l'acide acétique donne un bon rendement à faible concentration.

Ces résultats diffèrent de ceux de Marcotullio & Jong (2010) qui ont rapporté que les ions Clfavorisent la formation du 1,2-énediol à partir de la forme acyclique du xylose et donc la déshydratation catalysée par l'acide en furfural. La présence d'ions Clfa conduit à des améliorations significatives par rapport au cas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'addition de NaCl à une solution

aqueuse de HCl 50 mM a donné une sélectivité de 90% pour le furfural. Parmi les sels testés, le FeCl<sub>3</sub> a montré des résultats préliminaires très intéressants, produisant une vitesses de réaction du xylose.

## 3.3. Production d'hydroxyméthylfurfural (HMF)

Les sucres ou plus précisément le fructose se déshydrate en HMF en présence d'acide, selon la figure suivante:

 $1 \rightarrow 2$ : le fructopyranose est converti en fructofuranose

 $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ : le fructofuranose subit une double <u>déshydratation</u> via deux intermédiaires non isolés

 $4 \rightarrow 5$ : le second intermédiaire subit à son tour une déshydratation en HMF

**Figure 48.** Série de réactions chimiques permettant la conversion du fructose en HMF. Les taux d'HMF obtenu pour chaque déchet sont exprimés dans les graphiques suivants.

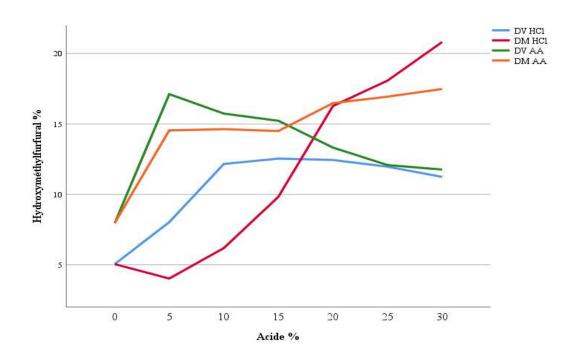
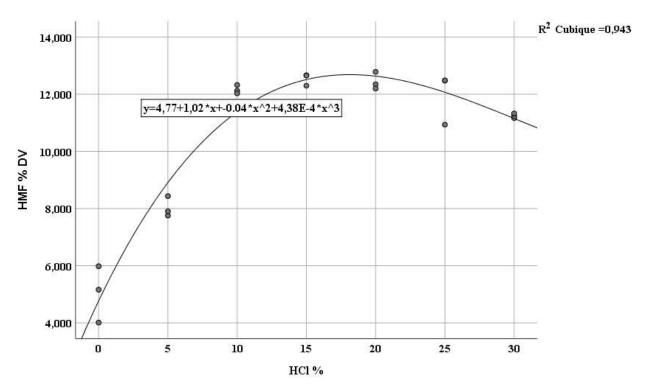
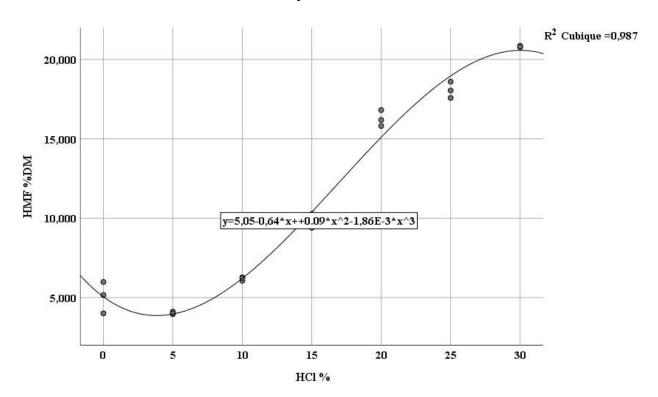


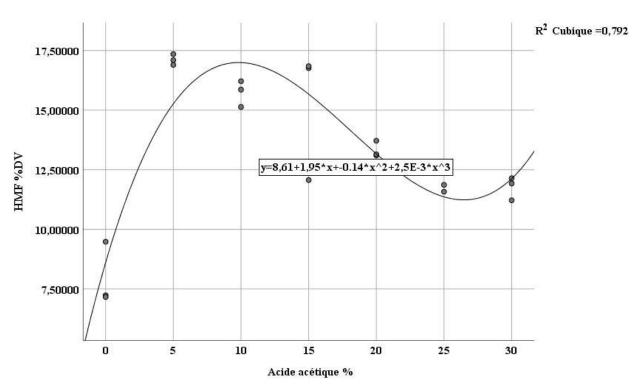
Figure 49. Variation de la concentration d'HMF en fonction des catalyseurs.



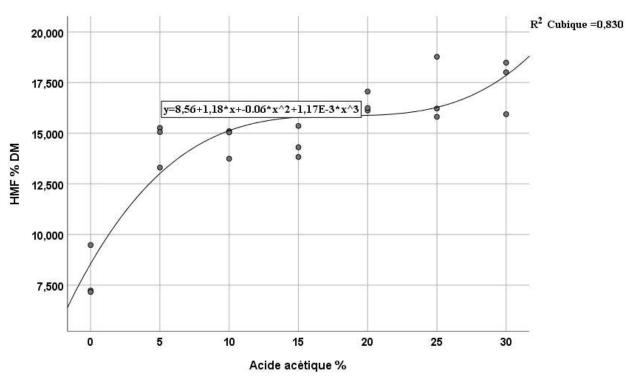
**Figure 50.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration d'HMF, pour les DV.



**Figure 51.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'HCl avec concentration d'HMF, pour le DM.



**Figure 52.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec concentration d'HMF, pour les DV.



**Figure 53.** Diagramme de dispersion (BIVAR)=Concentration d'acide acétique avec concentration d'HMF, pour les DM.

**Tableau 16.** Récapitulatif des modèles de la production d'HMF.

Test	R	R-deux	F ANOVA	Sig
DV HCl	0,971	0,943	93,442	,000
DM HCl	0,993	0,987	431,358	,000
DV AA	0,890	0,792	21,609	,000
DM AA	0,911	0,830	27,721	,000

La valeur du coefficient de corrélation est de 0,971 DV HCl et 0,993 DM HCl et 0,890 DV AA et 0,911 DM AA. Ces valeurs montrent que les données sont très bien ajustées au modèle cubique (Figure 50, Figure 51, Figure 52 et Figure 53).

D'après la Figure 49, nous constatons que le taux d' HMF augmente lorsque la concentration du réactif augmente.

Le taux de déshydratation, le plus élevé, est enregistré pour DM traité par l'HCl, soit 20%, avec la concentration 30% d'acide. En effet, moins serait important le rendement des DM traités par l'acide acétique, plus serait important le rendement des DV traités par l'acide acétique. Le plus faible rendement enregistré est 12,43% (concentration 20%) est obtenu pour les DV traités par l'HCl.

Pour les DM, nous trouvons que le résultat le moins satisfaisant est obtenu lorsque la concentration du réactif est la plus faible (5%); mais le résultat le plus satisfaisant est obtenu pour la concentration la plus haute (30%). Si nous comparons la production d'HMF dans les tests d'hydrolyse, nous remarquons que le rendement d'HMF et de furfural sont très élevés par rapport à une forte concentration et un temps réduit.

Par contre pour les DV, les résultats les plus satisfaisants sont obtenus lorsque la concentration du catalyseur est la plus faible: (5%) pour l'acide acétique et (15%) d' HCl; soit successivement 17,12% et 12,5%.

Donc, la production du furfural est tés rentable pour la production d'HMF à faible concentration.

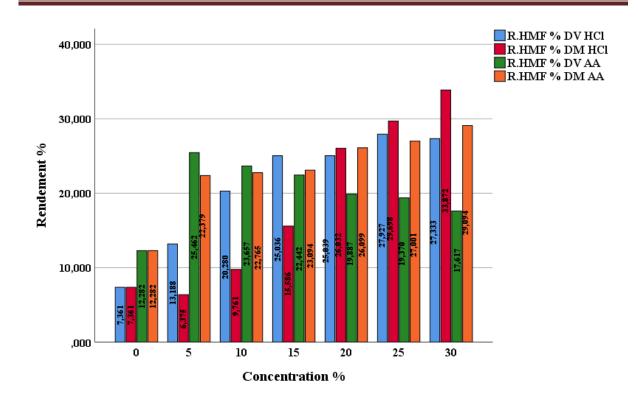


Figure 54. Rendement de la production d'HMF

Finalement, le meilleur rendement de la production d'HMF (Figure 54) est celui des déchets de la production de moût, catalysé par l'HCl et l'acide acétique à forte concentration (30%); suivi par celui des déchets de la production du vinaigre, traité par l'HCl à (25%).

Le rendement le plus faible en HMF est de l'ordre de 25%. Il est obtenu après traitement par l'acide acétique à 5%. Ces valeurs sont faibles par rapport à celles enregistrées par Qi et *al.* (2008) et De Souza et *al.* (2012) ; avec des rendements en HMF de 38% à 200 °C et 43% à 150°C de HMF, traité successivement par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'acide acétique.

Les résultats enregistrés dans la présente étude sont très proches de ceux trouvés par Deng et *al.* (2012) qui ont utilisé l'acide chlorhydrique pour déshydrater la cellulose, en présence d'un catalysateur ZnCl<sub>2</sub> à une température de 120 °C.

Le solvant est crucial pour la dégradation de la biomasse, il peut non seulement dissoudre le substrat, mais il peut également stabiliser l'équilibre thermodynamique du substrat, des intermédiaires et des produits pour obtenir un rendement élevé en produit et être utilisé comme catalyseur pour améliorer la cinétique de réaction (Zhou et *al.*, 2020). Le changement de solvant agit sur le rendement de la production d'HMF. La différence entre la catalyse par l'HCl et l'acide acétique est nettement remarquable.

Ait Rass (2014) ; Antal et *al.* (1990) et Deng et *al.* (2012) rapportent que la nature du substrat de départ et la concentration et la nature d'acide sont des paramètres limitant de la

déshydratation et que le glucose est moins réactif que le fructose. Ceci est expliqué par la stabilité de la structure cyclique du glucose qui empêche la formation de l'intermédiaire acyclique 1,2-ènediol, qui est l'étape limitante à partir du glucose. L'addition d'HCl favorise la production d'HMF par rapport à l'acide acétique. Ces constatations sont semblables à celles de notre analyse. Zhou et *al.* (2020) rapportent que le rendement en HMF augmente avec la concentration en acide. L'intérêt porté à l'acide chlorhydrique comme acide minéral fort, mène à de meilleures sélectivités en HMF que l'acide organique (Deng et *al.*, 2012).

D'autre part, De Souza et *al.*,(2012) rapportent que les acides carboxyliques, qui sont des acides faibles, possèdent l'acidité requise pour convertir efficacement le fructose en 5-HMF sans transformation significative de ce dernier. La formation de 5-HMF dépend fortement du pH. De plus, les acides organiques tels que les acides acétique et formique peuvent être facilement éliminés dans les milieux réactionnels; en raison de leur volatilité relativement élevée. Enfin, cette voie est d'une grande importance, car on peut simplement interdire l'utilisation de solvants d'extraction 5-HMF qui peuvent poser des problèmes à l'échelle industrielle.

En effet, la température, le volume total réactionnel, la concentration initiale en sucres, le type de solvant utilisé et le type de catalyseur employé peuvent tous influencer la réaction et sont autant de facteurs à prendre en compte parce que cela affectera certainement le rendement.

### VI. Conclusion partielle

D'après les résultats des tests de valorisation des déchets de transformation de dattes effectués, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

➤ Pour enrichir un milieu de fermentation par le calcium et le sodium, il faudra incinérer les déchets à 550°C pour avoir la meilleure rentabilité.

Les meilleures rentabilités de valorisation de Mg, Fe, K sont obtenues à une incinération de 650°C des déchets de transformation de dattes.

Les déchets de la production de moût de dattes sont très riches en éléments minéraux, donc leur valorisation comme milieux d'enrichissement sous forme de cendres s'avère intéressante dans le cadre de valorisation de dattes par voie biotechnologique. Par contre, les déchets de production de vinaigre en sont pauvres par le fait de l'assimilation des microorganismes;

Les essais d'hydrolyse de la biomasse ligno-cellulosique ont pour but de tester la quantité de sucres simples (fermentescibles) libérée par les déchets de transformation des dattes.

Le rendement en sucres réducteurs augmente en augmentant la concentration et la nature du réactif.

Nous pouvons également noter que la concentration du réactif semble être le paramètre influant le plus fortement sur le rendement en sucres réducteurs ; mais cela est vrai seulement jusqu'à un certain point. La meilleure méthode d'hydrolyse de coproduits, issus de la préparation du vinaigre est l'hydrolyse acide et l'hydrolyse alcaline, pour le coproduit issu de préparation du moût à 59,5%.

Le traitement par l'acide n'a pas un effet significatif pour l'hydrolyse des deux types de déchets; mais a un bon rendement pour la production de furfural et d'HMF pour les DM. Le traitement des déchets par la chaleur est un bon prétraitement de la biomasse avant sa digestion.

La production de furfural et HMF a une grande importance pour substituer les produits pétroliers par des produits d'origine biologique, issus des déchets des industries agro-alimentaires. Des essais de production de furfural et de HMF ont été effectués pour valoriser les déchets de transformation de dattes.

A cet effet, l'optimisation de cette production par l'étude de l'effet de la nature des acides et leurs concentrations sur le rendement constituent des perspectives d'avenir.

Néanmoins, nous avons pu obtenir un rendement en HMF allant jusqu'à 34% à 160°C après 5h de réaction. D'autre part, l'utilisation de l'acide chlorhydrique pour la déshydratation permet d'améliorer les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de l'acide acétique.

Les concentrations obtenues en 5-Hydroxyméthylfurfural sont faibles dans le cas où on utilise des concentrations faibles en acide chlorhydrique, qui augmentent avec l'augmentation de la concentration. Au contraire, avec l'acide acétique, les meilleurs résultats sont obtenus avec de faibles concentrations d'acide (5% d'acide).

Pour le furfural, les rendements maximums sont enregistrés par les déchets de la production de moût de l'ordre de 27,5%, catalysé par l'HCl ou l'acide acétique à forte concentration (30% d'acide). Les déchets de la production de vinaigre ont enregistré le maximum de rendement à 25% d'HCl, de l'ordre de 23,5%. Avec l'acide acétique, le rendement enregistré est de 19,5% au maximum à 5% d'acide.

Donc, il est possible de produire le furfural et l'HMF biologiques à partir des déchets des industries agro-alimentaires de dattes.

## V. Essai d'approche économique

Le passage du laboratoire à l'usine est généralement long et coûteux. Le premier équipement de l'usine pilote pose un grand nombre de problèmes, dont la solution est essentielle avant de pouvoir construire l'usine à grande échelle. Par conséquent, une étude économique est essentielle pour choisir le bon chemin de valorisation des déchets.

Les procédés de valorisation sont relativement simples. Ils consistent à traiter les déchets avec de l'acide ou la base à une température élevée et il est pratiquement impossible de le faire sans avoir au moins un peu de furfural et d'HMF. Comme le problème, cependant, est de produire des cendres, du furfural et de l'HMF au coût le plus bas possible par tonne, cela signifie qu'il est nécessaire de valoriser le plus grand rendement de furfural et d'HMF, de cendres avec le moins de dépenses pour l'équipement, les produits chimiques, l'énergie et la main-d'œuvre. Une enquête exhaustive sur l'effet de divers facteurs: temps, température, pourcentage d'acide, rapport eau/déchets, finesse des déchets, débit de vapeur, etc. est essentielle. Les courbes ont été tracées et des points optimaux sont déterminés et progressivement un processus initial s'est développé et qu'il faut continuellement améliorer.

La valorisation dans le but de produire des cendres ne nécessite pas une étude approfondie, puisque sa production nécessite seulement un incinérateur.

Les résultats de l'étude économique sont inspirés de l'enquête des prix, précédemment citée au deuxième chapitre, le coût de la consommation d'énergie électrique de différents essais reste en relation avec la qualité de matériel utilisé.

L'hydrolyse des déchets est intéressante pour une industrie de fermentation donnent des produits finaux de deuxième génération (éthanol, biomasse, vinaigre, acides ...). Les prix de ces derniers fixent les prix de revient de la valorisation de nos déchets. En général, puisque le meilleur rendement d'hydrolyse est obtenu par catalyse de NaOH et les deux déchets de transformation de dattes ont le meilleur rendement à 20% de NaOH, si le prix d'un kg de catalyseur est de 150 DA, donc 1 kg de déchets nous donnant 20 litres de solution d'hydrolat de déchets à 20% degrés Brix. Le coût de production est de 480 DA de NaOH.

Il n'y a aucune industrie de production de furfural et l'HMF en Algérie. Le prix d'importation du furfural est de 8000 DA/kg, si le prix de vente au pays d'origine est de 800 DA/kg, donc notre prix de vente proposé sera de 600 DA.

L'HMF est très coûteux par rapport au furfural, le prix d'importation d'un kg est de 500.000 DA, le prix de vente au pays producteur est de 210.000 DA/kg, donc on peut proposer entre 10.000 et 100.000 DA, comme prix de vente de notre produit local.

Une industrie de transformation rejette une importante quantité de déchets qui peut être valorisée en furfural et en HMF.

L'utilisation de ces deux produits reste restreinte, leur présentation aux clients potentiels est la première activité à entreprendre pour mettre en place un marché local de ces produits. Les techniques de production sont très simples et non couteuses.

Pour les déchets de la production du vinaigre, nous pouvons produire 4,5 litres de furfural par kg de déchets, ce qui nous donne un prix de revient de 2000 DA/kg pour un traitement à l'HCl à 25%, malgré le fait que le traitement avec l'acide acétique donne un bon rendement à faible concentration. Ce procédé nécessite un mécanisme continu pour acquérir le meilleur rendement, puisque le prix de l'acide acétique est nettement supérieur à celui du HCl. Le bénéfice escompté serait de 500 DA/kg de déchets; donc le traitement par l'HCl est la meilleure méthode à suivre pour la production de furfural à base de déchets de production du vinaigre.

Un kg de déchets de production du vinaigre donne 4 litres d'HMF; donc un prix de revient de 4.000 DA jusqu'à 300.000 DA par kg de déchets. La nature de traitement par HCl ou par acide acétique est négligeable par rapport au prix de revient de produits, mais la référence d'utilisé L'HCl à 30% ou l'acide acétique à 5%.

L'étude économique de valorisation de déchets de production de moût est un peu différente. Les tests d'hydrolyse de notre étude donnent des rendements en furfural et en HMF plus élevés que ceux de la production en conditions ordinaires. Donc, nous allons étudier les rendements de valorisation en conditions d'hydrolyse.

Les tests d'hydrolyse sont effectués seulement par traitement à l'HCl. Le prix de l'HCl est négligeable par rapport à celui de l'acide acétique, donc nous pouvons utiliser seulement l'HCl pour produire le furfural et l'HMF à base des déchets de moût.

Un kg de déchets produit 13 litres de HMF et 10 litres de furfural, donc les prix de revient de la valorisation d'un kg de déchets seront: de 125.000 DA à 1.250.000 DA pour l'HMF et 6000 DA/kg de DM, pour le furfural.

## IV. Conservation des écosystèmes oasiens et développement durable

Les pays du monde entier cherchent à se remettre d'une récession mondiale. Nous ne devons pas tomber dans de vieilles habitudes. La croissance économique doit être liée à notre lutte contre le changement climatique. La création d'une économie bio-circulaire, où tout ce qui est extrait de la nature retourne à la nature, permettra aux industries et aux économies nationales de se reconstruire de manière durable. Le palmier dattier peut être au cœur même de cette nouvelle économie et du nouveau monde. L'écosystème des oasis de palmiers dattiers souligne l'importance de relier le rural à l'urbain. Les palmiers dattiers peuvent absorber d'énormes concentrations de CO<sub>2</sub>. En fait, chaque pied peut absorber 200 kilogrammes de dioxyde de carbone chaque année (Circular, 2021).

A Ouargla, plusieurs sujets d'étude sont en cours sur l'exploitation des déchets générés par la palmeraie, les industries de conditionnement des dattes, les déchets de dattes et les dattes communes qui s'écoulent difficilement sur le marché. Ces études sont tout à fait justifiées dans la mesure où, les oasis algériennes renferment des quantités très importantes de déchets ligno-cellulosiques produites lors des périodes d'entretien de oasis.

Actuellement, ces déchets sont le plus souvent incinérés car cette opération pourrait réduire le taux d'infestation jusqu'à 60% pour les ravageurs, surtout pour la pyrale de dattes, en se débarrassant des foyers où elle passe les mois d'hivers (CTD, 2017).

Sebihi, (2015) dit : "Plus que jamais, à l'aube du XXI siècle, l'Algérie se voit obligée de mettre sur pied une véritable politique agricole multidimensionnelle, que seule une coopération entre acteurs principaux est plus qu'indispensable. On peut imaginer l'agrotourisme, l'agritourisme, l'écotourisme et l'agro-industrie en zones sahariennes. Ceci pourra donner une nouvelle dynamique à l'économie nationale. C'est ainsi que l'agriculture saharienne doit être réaménagée suivant les stratégies économiques actuelles, reposant notamment sur les secteurs de l'industrie et du tourisme. C'est à travers cette donnée économique que l'agriculture saharienne doit être réaménagée, où la biomasse phoenicicole connaitrait de nouvelles perspectives de valorisation et de développement. C'est ainsi que des produits phoenicicoles de terroirs doivent plus que jamais émerger dans le paysage commercial, à travers divers domaines d'usage. Autrement dit, il s'agit d'une stratégie féconde se greffant dans une perspective de développement durable et synonyme de création de nouveaux postes d'emploi".

Les sous-produits du palmier constituaient une source de bois de construction, de chauffage et d'articles artisanaux; alors que ses dattes interviennent pour l'élaboration d'un grand nombre de produits alimentaires (Sebihi, 2015).

Les ressources génétiques du palmier dattier restent très mal exploitées à l'exception des dattes de la variété Deglet-Nour et à moindre degré la variété Ghars. Parallèlement, les activités agricoles et agro-industrielles génèrent des quantités importantes de déchets qui peuvent constituer de nouvelles matières premières pour de nombreuses industries notamment l'industrie agroalimentaire (Khali et *al.*, 2015).

Cette étude nous donne des solutions et des opportunités scientifiques pour la conservation des variétés de dattes de faible valeur marchande à travers la possibilité de valorisation de ces dattes et la revalorisation de leurs déchets de transformation en aboutissant à des produits économiquement rentables.

Par cette stratégie, nous apporterons à la fois une richesse et des possibilités d'investissement aux régions sahariennes. Cela aidera à s'attaquer aux problèmes systémiques, tels que la pauvreté, particulièrement la pauvreté alimentaire. De cette manière, nous reconstruisons nos économies, développons nos sociétés et cherchons à protéger la planète. Tout doit être lié à la nature. C'est ainsi que nous créerons un monde plus sain, plus riche et plus durable.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

En Algérie, il n'existe pas vraiment d'opportunités pour le développement de la transformation de dattes ou de possibilités de générer de nouveaux produits dérivés et variés. Les produits utilisés dans la consommation, qui ont toujours existé, sont principalement issus des initiatives privées, à caractère localisé.

Cette étude à permis de mettre en évidence, dans le cadre de la valorisation d'une variété de dattes de faible valeur marchande «Tefeziwin», la possibilité d'exploiter la biomasse lignocellulosique des coproduits de valorisation des dattes. L'utilisation des déchets du vinaigre de dattes et du moût de dattes constitue l'objectif de notre travail.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une caractérisation physico-chimique et biochimiques des déchets de transformation des dattes Tefeziwin par voie technologique (effet de la chaleur) et biotechnologique (effet des micro-organismes) dans le but de comparer les effets de ces deux procédés sur la matière première (dattes) et sur ses coproduits. Les analyses qui ont été effectuées sont des analyses biochimiques (sucres totaux, sucres réducteurs, Saccharose, celluloses, Hémicellulose, Lignine, protéines, Matière grasse, Acidité titrable et Cendres) et des analyses de la composition minérale des cendres.

Les analyses physico-chimiques et biochimiques que nous avons réalisées sur les deux types des coproduits de transformation technologique et biotechnologique des dattes Tefeziwin, nous permettent de constater que ces derniers peuvent être considérés comme de bonnes ressources pour la valorisation, grâce à leur composition en quantité considérable de matière sèche, respectivement égale à, 94,3% et 91,9 %, pour les DV et les DM. La teneur en sucres totaux est très importante dans les DM, donc la chaleur ne les dissout pas totalement dans l'eau. Par conséquent leur revalorisation s'avère possible.

Par ailleurs, les déchets étudiés présentent une haute valeur énergétique, ce qui encourage leur incorporation dans l'alimentation du bétail.

En outre, les deux types de coproduits présentent des résultats similaires pour la teneur en calcium ( $\mathbf{Ca}^{+2}$ ) et en sodium ( $\mathbf{Na}^{+}$ ) à 550°C, mais les teneurs en magnésium ( $\mathbf{Mg}^{+2}$ ) et en phosphore ( $\mathbf{P}$ ) sont légèrement différentes. La valorisation, dans le but d'enrichir des substrats nutritifs en Mg est plus rentable à 650°C, pour les deux déchets. Cependant cette valorisation est plus rentable pour les déchets de moût de dattes.

Pour la teneur en Fer ( $\mathbf{Fe}^{+2}$ ) et en potassium ( $\mathbf{K}^{+}$ ), nous pouvons dire qu'il y a une grande différence entre les deux déchets. Les DM ont des valeurs supérieures à celles des DV, 18 mg/100g de Fer ( $\mathbf{F^{e+2}}$ ) pour les DM, par rapport à 00 mg/100g de ( $\mathbf{F^{e+2}}$ ) dans les DV et 1700 mg/100g de potassium ( $\mathbf{K}^{+}$ ) par rapport à 500mg/100g de ( $\mathbf{K}^{+}$ ) dans les DV. En outre, quelle que soit la nature du déchet, l'augmentation de la température augmente la libération de Fe et de K.

Les DM sont très riches en élément minéraux, leur valorisation comme milieux d'enrichissement sous forme de cendres dans les activités de valorisation de dattes par voie biotechnologique s'avère intéressante. Par contre, les DV sont pauvres par le fait de l'assimilation des micro-organismes.

Les teneurs en cellulose et en pectine des coproduits de transformation biotechnologique sont élevées.

La valorisation des dattes par des procédés biotechnologiques (vinaigre) et technologique (moût), peut contribuer à sauvegarder la biodiversité et donc préserver le patrimoine phoenicicole saharien.

La revalorisation des coproduits (bioéthanol, vinaigre, etc) s'avère possible.

L'étude de la variabilité de la composition de ces deux déchets vise principalement d'une part, une comparaison entre ces déchets, et, d'autre part, une confirmation de la méthode de valorisation soit par hydrolyse, soit par production du furfural et de HMF, soit enfin par incinération. Cette caractérisation a pour but ultime d'optimiser les conditions de valorisation de la biomasse ligno-cellulosique.

D'après les résultats obtenus des tests de valorisation effectués, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

Le rendement en monomères augmente avec l'augmentation de la concentration du réactif.

Le traitement des deux déchets par l'acide ne présente pas une relation significative avec la concentration du catalyseur.

La quantité de sucres obtenue dans la concentration 7% d'acide est moins importante que celle obtenue dans la concentration 6%, pour les deux types de déchets. Cette différence est

expliquée par l'orientation de la réaction vers la production du furfural et de l'hydroxyméthylfufural (HMF).

En effet, en comparaison avec l'hydrolyse acide, l'hydrolyse avec le NaOH a un rendement d'hydrolyse de la matière ligno-cellulosique très élevé, il est de l'ordre de 42,115% pour les DV et 59,487% pour les DM. Nous pouvons dire, dans ce cas, que l'alcalin est plus efficace que l'acide.

La meilleure méthode d'hydrolyse du coproduit issu de la préparation du vinaigre est l'hydrolyse acide et l'hydrolyse alcaline pour les déchets issus de préparation du moût.

Néanmoins, nous avons pu obtenir un rendement en furfural et en HMF variant entre 10.17 mg/kg et 49.40 mg/kg à 160°C, après 5 h de réaction.

D'autre part, l'utilisation de l'acide chlorhydrique pour la déshydratation permet d'améliorer les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de l'acide acétique.

Les concentrations obtenues en 5-Hydroxyméthylfurfural sont faibles dans le cas où on utilise des concentrations faibles en acide chlorhydrique (HCl) et en acide acétique ( $C_2H_4O_2$ ), qui augmente avec l'augmentation de la concentration.

La relation entre la production d'HMF et de furfural avec la concentration d'HCl est très significative. La production atteint 66,769 (mg/100mg) HMF et 50,208(mg/100mg) de furfural, pour les DM.

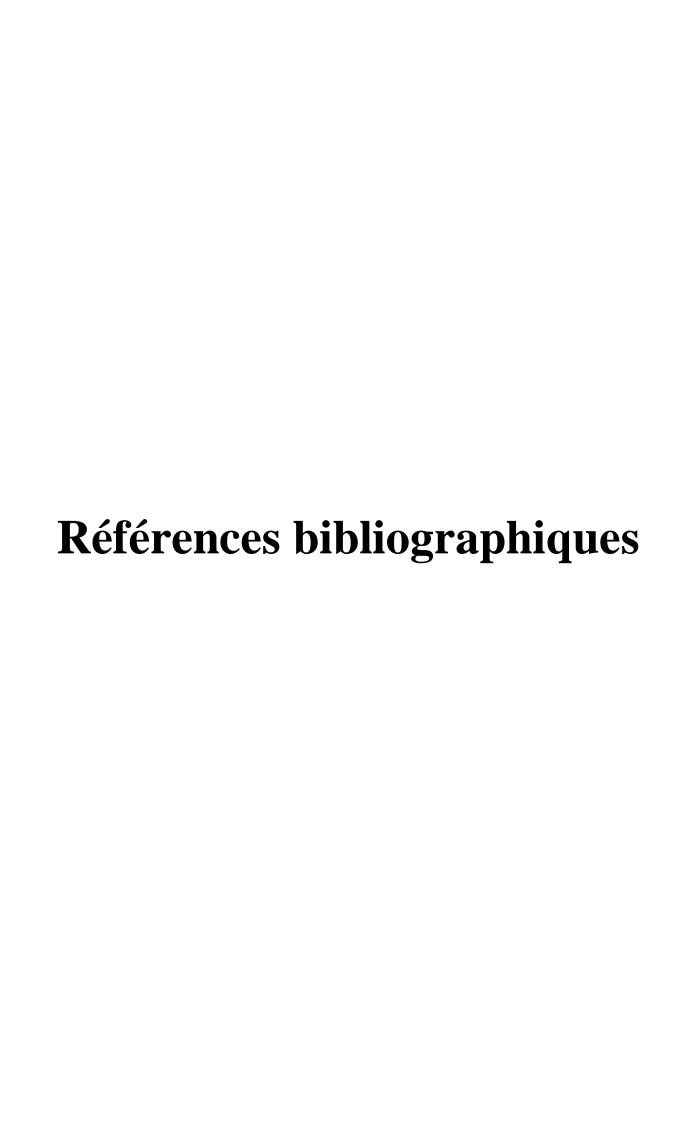
En conclusion, il est possible de produire un furfural biologique et ses drivées à partir des déchets de transformation de dattes.

L'approche d'étude économique montre que la méthode de valorisation la plus rentable est celle de la production de furfural et d'HMF, catalysés par l'HCl. Pour les deux types de déchets.

Cet essai préliminaire a donné des résultats encourageants, mais il est nécessaire toutefois d'effectuer d'autres investigations qui concernent les volets suivants :

➤ Une des perspectives du présent travail serait l'analyse des aptitudes technologiques et le développement des procédés technologiques, tels le dosage des sucres réducteurs et totaux. Il serait alors possible de déterminer les rendements aisément et réduire le maximum d'erreurs de calculs :

- L'étude très précise d'optimisation des conditions opératoires pour comprendre les mécanismes réactionnels et l'influence de ces conditions sur le rendement ;
- la ldevient nécessaire de rechercher les formulations à base de solvants qui permettraient une solubilisation efficace;
- La nécessité de développer un système catalytique plus respectueux de l'environnement afin de pallier les problèmes liés à la corrosion ou à la toxicité, générés par l'utilisation des acides minéraux.



# Références bibliographiques

- Acourène, S., & Tama, M. (2001). Utilisation des dattes de faible valeur marchande (Rebuts de Deglet-Nour, Tinissine et Tantbouchet) comme substrat pour la fabrication de la levure boulangère. Touggourt. *Production et Valorisation-Biomasse* (1). 1-10. https://www.cder.dz/download/bio\_1.pdf
- Aguiar, L., Sorel, E., & Inkel, D. (2011). Évaluation du potentiel de production de biogaz par la méthanisation de la biomasse agricole dans la région de Saint-Jean-Valleyfield (le programme Prime-vert 8.4; Rapport final Fédération régionale de l'Union des Producteurs Agricoles de Saint-Jean-Valleyfield, p. 147).
- Ait Rass, H. (2014). Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène [Doctorat]. CLAUDE BERNARD LYON 1.
- Alkaabi, J. M., Al-Dabbagh, B., Ahmad, S., Saadi, H. F., Gariballa, S., & Ghazali, M. A. (2011). Glycemic indices of five varieties of dates in healthy and diabetic subjects. *Nutrition Journal*, 10(1), 59. https://doi.org/10.1186/1475-2891-10-59
- Anonyme. (2020). *CEH: Furfural* (Chemical Economics Handbook). https://chemstore.ihsmarkit.com/products/ceh-furfural, [Consulter le 28 Octobre 2020]
- Antal, M. J., Mok, W. S. L., & Geoffrey N, R. (1990). Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research*, 199(1), 91-109. https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84096-D
- A.O.A.C. (1975). *Official methods of analysis* (Ed. Washington D.C., Vol. 1-1 th Edition).
- Audigie, Q., Figarella, J., & Zonszami, F. (1982). *Manipulation d'analyse biochimique*, (Doin).
- Benazzouz, H. (2008). Optimisation du processus d immersion—Rehydratation du systeme dattes seches—Jus d orange [Magister], Université M'hamed Bouguera-Boumerdes. https://docplayer.fr/8174224-Optimisation-du-processus-d-immersion-rehydratation-du-systeme-dattes-seches-jus-d-orange.html, [Consulter le 21 Février 2021]

- Benkaddour, A. (2014). Production de nanocelluloses et modification chimique de sa surface par des agents hydrophobes. [Doctorat], Université du Québec à TROIS-RIVIÈRES. http://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/7353/1/030674028.pdf
- Benziouche, S. E., & Chriet, F. (2012). Structure et contraintes de la filière dattes en Algérie. *NEW MEDIT*, *11*(4). https://newmedit.iamb.it/share/img\_new\_medit\_articoli/465\_49benziouche.p df, [Consulter le 29 October 2020]
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Elsevier Science* Ltd, Prog. Polym. Sci. 24. 221-274. https://www.kompozit.org.tr/wp-content/uploads/2021/01/Composites\_reinforced\_with\_cellulose\_bas.pdf
- Board, B. W. (1987). Le contrôle de la qualité dans l'industrie du traitement des fruits et légumes ... (Food and Agriculture Organization of the United Nations, Vol. 39). FAO. http://www.fao.org/3/T0029F/T0029F.pdf
- Bontems, P. O. (2014). Stratégie industrielle du bioraffinage de la lignine et méthode pour atténuer les risques dans le modèle d'affaires [Maîtrise des sciences appliquées], Montréal. https://publications.polymtl.ca/1474/1/2014\_PierreOlivierBontems.pdf, [Consulter le 4 May 2021]
- Boopathy, R., Bokang, H., & Daniels, L. (1993). Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural by enteric bacteria. *Journal of Industrial Microbiology*, 11(3), 147-150. https://doi.org/10.1007/BF01583715
- Boudechiche, L. (2010). *Valorisation des rebuts de dattes dans des rations pour ovins*. [Doctorat], Badji mokhtar -Annaba. https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2015/02/Boudechiche-Lamia.pdf
- p., Boudry, C., Maquet, & Montfort, E. (2012).Le lactoserum en alimentation porcine. L'essentiel du 19, 21. porc, https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/129342/1/Lactoserum%20Boud ry.pdf, [Consulter le 29 June 2020]
- Bousdira, K. (2007). Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de la biomasse : Caractérisation morphologique et biochimique des dattes de cultivars les plus connus de la région du

- *Mzab*, *classification et évaluation de la qualité* [Ingénieur d'état], Boumerdès. http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/handle/123456789/789
- Loi n° 01—19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets., 01-19 148 (2001). http://www.cntppdz.com/pdf/01\_19.pdf
- Candolle, A. P. de. (1813). Théorie élémentaire de la botanique; ou, Exposition des prinicpes de la classification naturelle et de l'art de décrire et d'étudier les végétaux. Paris, Déterville.544p http://archive.org/details/thorielmenc00cand, [Consulter le 4 Mai 2021]
- Cd2e. (2011). *Déchets agricoles et agro-alimentaires / CD2E*. http://www.cd2e.com/node/264, [Consulter le 27 Juin 2020].
- Chambon, F. (2011). Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène [Université Claude Bernard- Lyon]. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829774/document
- Chehma, A., & Longo, HF. (2001). Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail. *Energ. Ren. :*\*Production et Valorisation Biomasse(8), 59-64. 

  https://www.cder.dz/download/bio\_8.pdf
- Chniti, S. (2015). *Optimisation de la bioproduction d'éthanol par valorisation des refus de l'industrie de conditionnement des dattes* [Doctorat], RENNES 1. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01558761/document
- Chosdu, R., Hilmy, N., Erizal, Erlinda, T. B., & Abbas, B. (1993). Radiation and chemical pretreatment of cellulosic waste. *Radiation Physics and Chemistry*, 42(4), 695-698. https://doi.org/10.1016/0969-806X(93)90354-W
- Circular. (2021). Date palm: The secret ingredient for a bio-circular economy?

  [Circular for resource and waste professionals]. https://www.circularonline.co.uk/features/date-palm-the-secret-ingredient-for-a-bio-circular-economy/, [Consulter le 28 Février 2021]
- Dadamoussa O. (2017). Essai d'optimisation des conditions d'hydrolyse physicochimique des déchets issus de la valorisation de dattes. [Mémoire master]. Université de Kasdi-Merbeh Ouargla.75P

- CTD. (2017). CTD Centre Technique des Dattes—المركــز الفنــي للتمــور... http://www.ctd.tn/fr/nettoyage-des-oasis-176.html, [Consulter le 27 Février 2021]
- Н., De Souza. R. L., Yu. Rataboul, F., & Essayem, N. (2012).5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: of Limits Hydrothermal Conditions Heterogeneous Catalysis in and Potential of Organic Acids Solvent Concentrated Aqueous as Reactive System. Challenges, 3(2), 212-232. https://doi.org/10.3390/challe3020212
- Debboub, A. (2012). *Hydrolyse enzymatique de la biomasse llgnocellulosique :*Nouvelle technologie de prétraitement et de catalyse [Mémoire de maitrise]

  Québec. http://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/6160/1/030374198.pdf, [Consulter le 19 September 2020]
- Deng, T., Cui, X., Qi, Y., Wang, Y., Hou, X., & Zhu, Y. (2012). Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ZnCl2 in water. 

  Chemical Communications, 48(44), 5494-5496. 
  https://doi.org/10.1039/C2CC00122E
- Djoudi, I. (2013). Contribution à l'identification et à la caractérisation de quelques accessions du palmier dattier (Phoenix Dactylifera.l) dans la région de Biskra. http://thesis.univ-biskra.dz/40/1/agro\_m1.pdf, [Consulter le 17 Février 2019]
- Doiseau, A.-C. (2014). *Déshydratation catalytique du xylose en furfural* [Thèse] 229p,Claude Bernard Lyon I. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127281/file/2014LYO10200.pdf
- Eloutassi, N., Louaste, B., Boudine, L., & Remmal, A. (2014). Hydrolyse physicochimique et biologique de la biomasse ligno- cellulosique pour la production de bio-éthanol de deuxième génération. *Nature & Technologie*, 5.
- Erba, C. (2017). *Chimie verte* (N° 01; Reagents SAS, p. 8). https://www.dutscher.com/data/pdf\_guides/fr/chimie\_verte\_carlo\_erba.pdf, [Consulter le 22 Octobre 2020]
- Eseyin, A., Eseyin, A., Philip, & Steele, H. (2015). An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3, 42-47. https://doi.org/10.14419/ijac.v3i2.5048

- FAO. (1986). manuals Of food quality control food analysis: General techniques, additives, contaminants, and composition (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Vol. 7). http://www.fao.org/3/AM808E/AM808E.pdf, [Consulter le 31 Octobre 2020]
- Février, C., Aumaitre, A., Houlier, F., Bondu-Dewulf, H., Marion, M., & Dauloudet, C. (1978). Lactosérum sec dans l'alimentation du Porc. II. Adaptation et conséquences sur la croissance et l'efficacité alimentaire (\*). *Annales de zootechnie*, 27(4), 471-494. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00887817, [Consulter le 29 Juin 2020]
- Décret n° 2011-828 du 11 juillet 2011 portant diverses dispositions relatives à la prévention et à la gestion des déchets, 2011-828 12041 (2011).
- Hanover, P. (1964). *Méthodes d'analyses utilisées au laboratoire des glucides* (office de la recherche scientifique). ORSTOM, 29p.
- Houbani, A., & Janoubi, A. E. (2008). والمطابع التمور (النشر العلمي و المطابع التمور (النشر العلمي و المطابع المعارض النشر العلمي و المطابع التمور (2008). Applications techniques dans la production de dattes. Edition scientifique et et impression, K.A.S, P145. (in Arabic) تطبيقات هندسية (2008) تطبيقات هندسية المحادي و المطابع، المملكة العربية السعودية، ص145 في تصنيع التمور، النشر العلمي و المطابع، المملكة العربية السعودية، ص145
- Hoydonckx, H. E., Rhijn, W. M. V., Rhijn, W. V., Vos, D. E. D., & Jacobs, P. A. (2007). Furfural and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Vol. 16). American Cancer Society. https://doi.org/10.1002/14356007.a12 119.pub2
- Hua, D.-R., Wu, Y.-L., Liu, Y.-F., Chen, Y., Yang, M.-D., Lu, X.-N., & Li, J. (2016). Preparation of furfural and reaction kinetics of xylose dehydration to furfural in high-temperature water. *Petroleum Science*, *13*(1), 167-172. https://doi.org/10.1007/s12182-015-0069-y
- Ibarra, D., Río, J. C. del, Gutiérrez, A., Rodríguez, I. M., Romero, J., Martínez, M. J., & Martínez, Á. T. (2004). Isolation of high-purity residual lignins from eucalypt paper pulps by cellulase and proteinase treatments followed by solvent extraction. *Enzyme and Microbial Technology*, 35(2-3), 173-181. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.04.002
- Junhua, Z., Junke, L., Yanjun, T., & Guoxin, X. (2013). Rapid Method for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Using a Double-Wavelength UV Spectroscopy. Hindawi Publishing Corporation The

- Scientific World Journal, Volume 2013,P6 https://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/506329/
- Kemassi, H. (2009). Essai de valorisation de dattes de faible valeur marchande par la production production d'éthanol [Ingénieur d'etat]. Saad d'ahleb Blida.
- Kemassi, H. (2015). Essai de production de levure alimentaire cultivée sur le moût de dattes de faible valeur marchande. Ouargla [Master]. Kasdi Merbeh Ouargla.
- Kemassi, H. (2017). Valorisation des graines « noyaux » de dattes de la région de Ouargla (Sud algérien) par la production de levure alimentaire. Revue des Régions Arides,  $n^{\circ}43(3/2017)$ .
  - https://www.researchgate.net/publication/322745891\_Valorisation\_des\_graines\_noya ux\_de\_dattes\_de\_la\_region\_de\_Ouargla\_Sud\_algerien\_par\_la\_production\_de\_levure\_alimentaire
- Khabarov, Yu. G., Kamakina, N. D., Gusakov, L. V., & Veshnyakov, V. A. (2006).

  A new spectrophotometric method for determination of furfural and pentoses.

  \*Russian Journal of Applied Chemistry, 79(1), 103-106.

  https://doi.org/10.1134/S1070427206010228
- Khali, M., Boussena, Z., & Boutekrabt, L. (2015). Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. *B- Sciences Agronomiques et Biologiques*(12-B), 16-26. https://www.univ-chlef.dz/revuenatec/issue-12/Revue-B/Art\_259.pdf, [Consulter le 27 Février 2021]
- Lewkowski, J. (2001). Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethyl-furfural and Its Derivatives. *ARKIVOC*, USA;Inc 17-54. https://www.researchgate.net/publication/264303772\_Synthesis\_Chemistry\_a nd\_Applications\_of\_5-Hydroxymethyl-furfural\_and\_Its\_Derivatives/related, [Consulter le 25 Octobre 2020]
- Lichtenthaler, F. W. (2010). Carbohydrates as Organic Raw Materials. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. DOI: 10.1002/14356007.n05\_n07, (6) https://doi.org/10.1002/14356007.n05\_n07
- Lieffroy, C. (2007). Une nouvelle branche d'industrie: L'art d'extraire la gélatine des os dans la première moitié du xixe siècle., Documents pour l'histoire des techniques [En ligne], 14 | 2e semestre 2007, mis en ligne le 09 novembre

- 2010,. 37-48. https://journals.openedition.org/dht/pdf/1189 [consulté le 27 Octobre 2020]
- Mácarron Larumbe, R. (1992). *Purification y caracterzacion de endoglucanasa III de Trichodenna reesei QM9414* [Doctorat, COMPLUTENSE DE MADRID]. https://eprints.ucm.es/3700/1/T17943.pdf, [Consulter le 6 Septembre 2020]
- Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E., & P. (2016).Literature Review Eichler. on **Furfural** Production from 115-129. Lignocellulosic Biomass. Natural Resources, 7(3), https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012
- Marcotullio, G., & Jong, W. D. (2010). Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions. *Green Chemistry*, 12(10), 1739-1746. https://doi.org/10.1039/B927424C
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & Granados, M. L. (2016). Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, 9(4), 1144-1189. https://doi.org/10.1039/C5EE02666K
- Markus, P., Sascha, G., & Lifeng, L. (2013). Hemicellulose biosynthesis. Springer, Planta (2013) 238:627–642,
- https://www.researchgate.net/publication/242017260\_Hemicellulose\_biosynthesis, [Consulter le 2 Septembre 2020]
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522-550. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002
- Merair, N., & Salmi, A. (2014). Etude de la biodégradation des eaux usées dans le réacteur à batch séquentiel et l impact du solvant furfural dans le traitement biologique—PDF Free Download [Master], Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf D'ORAN. https://docplayer.fr/5150848-Etude-de-la-biodegradation-des-eaux-usees-dans-le-reacteur-a-batch-sequentiel-et-l-impact-du-solvant-furfural-dans-le-traitement-biologique.html, [Consulter le 20 Octobre 2020].
- Mihaljev, Ž., Jakšić, S., Prica, N., Ćupić, Ž., & Baloš, M. (2015). Comparison of the Kjeldahl method, Dumas method and NIR method for total nitrogen

- determination in meat and meat products. Journal of Agroalimentary 21, Processes Technologies, 365-370. and https://www.researchgate.net/publication/316081340\_Comparison\_of\_the\_Kj eldahl\_method\_Dumas\_method\_and\_NIR\_method\_for\_total\_nitrogen\_deter mination\_in\_meat\_and\_meat\_products
- Mimouni, Y. (2015). Développement de produits diététiques hypoglycémiants à base de dattes molles variété «Ghars», la plus répandue dans la cuvette de Ouargla. [Doctorat], Université de Ouargla. https://bu.univouargla.dz/Theses%20DOCTORAT/Mimouni-Yamina-Doctorat.pdf
- Mittal, A., Black, S. K., Vinzant, T. B., O'Brien, M., Tucker, M. P., & Johnson, D. K. (2017).
  Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(7), 5694-5701. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215
- Mkaouar, S., & Kechaou, N. (2013). Valorisation des écarts de triage de dattes par séchage pour l'obtention d'une poudre pour alimentation animale. dechets-sciences-techniques, 63. https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2651
- Moletta, R. (2008, mai 10). *Méthanisation de la biomasse* (2008) [Text]. Ref: TIP142WEB « Chimie verte »; Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-chimie-verte-tiacv/archive-1/methanisation-de-la-biomasse-bio5100/, [Consulter le 30 June 2020]
- Mukherjee, A., Portillo-Perez, G., & Dumont, M.-J. (2019). Synthesis of hydroxymethylfurfural and furfural from hardwood and softwood pulp using ferric sulphate as catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(3), 531-542. https://doi.org/10.1007/s11705-019-1814-3
- Nasserallah, M., & Kerboua, S. (2016). Classification de quelques cultivars de dattes demimolles algériennes selon leurs index glycémique [Master], Universite Kasdi Merbah,
  Ouargla. http://dspace.univ-ouargla.dz:8080/jspui/handle/123456789/11082,
  [Consulter le 1 November 2020].
- Ogier, J. C., Leygue, J. P., Ballerini, D., Pourquie, J., & Rigal, L. (1999). Production d'éthanol a partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(1), 67-94. https://doi.org/10.2516/ogst:1999004

- P. Olivier, (2011).Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs [Doctorat], Grenoble. https://tel.archivesouvertes.fr/file/index/docid/685846/filename/Pras\_olivier\_2011\_vf.pdf
- Ould El Had, M., Bitour, Z., & Siboukeur, O. (2006). Etude de la production de levure boulangère (saccharomyces cerevisiae) cultivée sur le moût de rebuts de dattes. courrier du savoir, (07), Algérie. pp.13-18
- Ould El Hadj, M., Sebihi, A., & Siboukeur, O. (2001). Qualité hygiénique et caractéristiques physicochimiques du vinaigre traditionnel de quelques variétés de dattes de la cuvette de Ouargla. Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation Biomasse (14), 87-92. https://www.cder.dz/download/bio\_14.pdf
- Parent, R. A. (2005). Furfural. In P. Wexler (Éd.), *Encyclopedia of Toxicology* (Second Edition) (p. 394-397). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00441-5
- Parveen, K., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* (48), 3713-3729.
- Pérez, H. I., Manjarrez, N., Solís, A., Luna, H., Mario, A., Cassani, J., & Cassani, R. (2009). Microbial biocatalytic preparation of 2-furoic acid by oxidation of 2furfuryl alcohol and 2-furanaldehyde with Nocardia corallina. African Journal ofBiotechnology, Vol. 8 (10),2279-2282. pp. https://www.researchgate.net/profile/Hector\_Luna2/publication/268260024\_

Microbial\_biocatalytic\_preparation\_of\_2-furoic\_acid\_by\_oxidation\_of\_2-furfuryl\_alcohol\_and\_2-

furanaldehyde with Nocardia corallina/links/555b4bda08ae6aea0816a361/

Microbial-biocatalytic-preparation-of-2-furoic-acid-by-oxidation-oxidation

furfuryl-alcohol-and-2-furanaldehyde-with-Nocardia-

corallina.pdf?\_sg%5B0%5D=BGCefLFDpbHV0bf-

iMQncxcEWSiKY\_iHnWSGv9QhOpxt3FvzVM4dWFyR-

0zCc1g0oBai9NWvbWhB9DTtPRGP\_Q.R5ULZ4V6oHF\_tFxh4zN606\_9No

FOG8OzHoE4mZ8yyYaUGLUDtp5SxrYRWLKOnpl\_lMR3dLlguAEpYe4

M073ZFA&\_sg%5B1%5D=U6wj8TO3vQW7SlExbKLm-

0wfwgfRkwcX7obNm0yBnle9K0opT-

- 544uFasMZVJtI8NSEbqufI2ADIxbBdJTZBxiCVYIBvU54UK6zOM7EFsw6 j.R5ULZ4V6oHF\_tFxh4zN606\_9NoFOG8OzHoE4mZ8yyYaUGLUDtp5Sxr YRWLKOnpl\_lMR3dLIguAEpYe4M073ZFA&\_iepl=
- « "Élaboration Privas. E. Matériaux *ligno-cellulosiques*: (2013).etcaractérisation" » [Doctorat], Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. https://pastel.archivesouvertes.fr/file/index/docid/933754/filename/2013ENMP0028.pdf
- Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., & Smith, R. L. (2008). Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications*, 13(9), 2244-2249. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.025
- Radhakumari, M., Suresh K., B., Satyavathi, B., & Andrew S., B. (2016). *A Review on 1st and 2nd Generation Bioethanol Production-Recent Progress*. (6), 72-92. https://www.scirp.org/pdf/JSBS\_2016090814345092.pdf, [Consulter le 8 Septembre 2020]
- Razafimandimby, E. A. (2016). *Valorisation des sous-produits de l'hydrolyse de l'amidon de manioc* [Master], Antananarivo. http://biblio.univ-antananarivo.mg/pdfs/razafimandimbyEl-minahA\_CH\_MAST2\_16.pdf, [Consulter le 22 Octobre 2020]
- Rejsek, F. (2002). *Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques* (Canopé-CRDP de Bordeaux). https://www.decitre.fr/livres/analyse-des-eaux-9782866174200.html, [Consulter le 1 Novembre 2020].
- Sánchez, Ó. J., & Cardona, C. A. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante i: Btención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*, 671-678. https://www.redalyc.org/pdf/339/33911003.pdf
- Schorr, D. (2014). Caractérisation et modification des lignines industrielles [Doctorat], université de Québec,. https://corpus.ulaval.ca/jspui/bitstream/20.500.11794/25365/1/31091 .pdf, [Consulter le 22 Septembre 2020]
- Sebihi, A. H. (2015). Valorisation des produits du palmier dattier (Phoenix dactyliferaL); source de promotion des produits de terroirs—Cas de la région de Ouargla [Doctorat], Université Kasdi Merbeh Ouargla.

- http://dspace.univ-ouargla.dz:8080/jspui/handle/123456789/8202, [Consulter le 27 Février 2021]
- Shahzadi, T., Mehmood, S., Irshad, M., Anwar, Z., Afroz, A., Zeeshan, N., Rashid, U., & Sughra, K. (2014). Advances in lignocellulosic biotechnology: A brief review on lignocellulosic biomass and cellulases. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 05(03), 246-251. https://doi.org/10.4236/abb.2014.53031, [Consulter le 26 Octobre 2020]
- Shapla, U. M., Solayman, M., Alam, N., Khalil, M. I., & Gan, S. H. (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: Effects on bees and human health. *Chemistry Central Journal*, 12(1). https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=1752153X&v=2.1&it=r &id=GALE%7CA546850180&sid=googleScholar&linkaccess=abs
- Solenne. E.-M. Developpement de methodologies de synthese (2013).d'hydroxymethylfurfural a artir de biomasse lignocellulosique. [Doctorat] Université de Reims Champagne-Ardenne. file:///C:/Users/Dell/Downloads/40698 DESPAX 2013 diffusion.pdf
- Thibaud, S. (2012). Optimisation d'une hydrolyse enzymatique dans le processus de transformation de matériel ligno-cellulosique en bioéthanol. [Projet de Fin d'Etudes] (ENSTIB3). https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01873217/document, [Consulter le 6 Septembre 2020]
- S. Thiebaud. (1995).Valorisation chimique de composés *lignocellulosiques* : obtention [Doctorat] de matériaux Institut nouveaux National Polytechnique De Toulouse. https://oatao.univtoulouse.fr/7362/1/thiebaud.pdf
- Universalis, E. (2015). Dictionnaire des Idées & Notions en Sciences de la vie et de la Terre: Les Dictionnaires d'Universalis. Encyclopaedia Universalis. https://books.google.dz/books?id=CNyKBAAAQBAJ
- Van Soest, P. J., & McQueen, R. W. (1973). The chemistry and estimation of fibre.

  \*Proceedings of the Nutrition Society, 32(3), 123-130.

  https://doi.org/10.1079/PNS19730029
- Wang, Y. (2019). Synthesis and conversion of furfural-batch versus continuous flow [Doctorat], Chemical engineering. Université de Technologie de Compiègne. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02171959/document

- Wellinger, A., JareŠ, J., & Pesta, G. (2015). *Production de Biogaz à Partir des Biodéchets de l'Industrie Alimentaire*. 20. http://www.fabbiogas.eu/fileadmin/user\_upload/Project\_Results/fabhandbook\_franz1.pdf
- Wertz, J.-L. (2011). Les hémicelluloses (Document Val Biom, p. 16) [Note de synthèse]. Université de Liège. http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/leshemicelluloses132 3437241.pdf
- Yingying L., Hailong L., Jianming Y., Bingyun L., Chunhui Z., and Mengru L. (2016). Determining pentosans in pulps, BioResources 11(3), 6801-6807. https://www.researchgate.net/figure/The-ultraviolet-spectra-of-furfural-and-HMF\_fig3\_306294927 [Consulter le 5 juillet 2021].
- Yousif, K. A., Benjamin, N. D., & Kado, N. (1982). Chemical composition of four Iraquian date cultivars. The date palm. *Regional Project for Palm and Research Centre in the near East and North Africa*, (1) 2, 285-294. https://www.uop.edu.jo/download/research/members/chemical%20compositi on%20of%20four%20iraqi%20date%20cultivars.pdf [Consulter le 27 janvier 2021].
- Zhou, D., Shen, D., Lu, W., Song, T., Wang, M., Feng, H., Shentu, J., & Long, Y. (2020). Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Chitin Biomass: A Review. *Molecules*, 25(3). https://doi.org/10.3390/molecules25030541 [Consulter le 27 janvier 2021].

# Valorisation scientifique

# Valorisation scientifique

### • Publications internationales

1. Caractérisation des déchets ligno-cellulosiques des industries agro-alimentaires de dattes de la région de Ouargla (Sahara septentrional Est algérien). Livestock Research for Rural Development 32 (1) 2020, (en ligne) http://www.lrrd.org/lrrd32/1/kemah32015.html 2. Valorisation des noyaux de dattes de la région d'Ouargla (Sud algérien) par des procédés bio-technologiques pour la production de levure alimentaire. Numéro spécial de la Revue des Régions Arides n°43 (3/2017) est consacré à la publication des actes du 5ème Meeting International "Biotechnologie Végétale en Zone Arides et Oasiennes", du 19 au 21 Décembre 2016. Institut des Régions Arides (Laboratoire d'Aridoculture et Cultures Oasiennes). Zarzis (Tunisie).

### Communications

## 1. Orales:

- Valorisation des noyaux de dattes de la région d'Ouargla (Sud algérien) par des procédés bio-technologiques pour la production de levure alimentaire. Actes du 5ème Meeting International sur l'Aridoculture et les Cultures Oasiennes sous le thème : "BIOTECHNOLOGIE VEGETALE EN ZONE ARIDES ET OASIENNES", Zarzis (Tunisie) 19-21 Décembre 2016. Institut des Régions Arides (Laboratoire d'Aridoculture et Cultures Oasiennes).
- Essai d'optimisation de l'hydrolyse de déchets solide issus de la transformation de dattes. 1er Séminaire national sur La Gestion du Patrimoine Phœnicicole dans les Oasis Algériennes (GPPOA 2021) Ouargla le 30 juin 2021.

### 2. Poster:

- Congrès International sur la Valorisation et la Préservation de la Biomasse (CI-VAPB 2017).
- The 1st International Congress On Biotechnologies for Sustainable Development-CIBSDD, 2017-Boumerdes-Algeria.
- The second International seminar of biology (2nd SIB-VAZB 2017) valorization of Arid zone bioressources.