REVALORISATION DES DECHETS DE CANTINE EN PRODUITS COMMERCIAUX

ou

Production d'un agrosolvant (l'éthanol) à partir de pain rassis

Concours C Génial

INTERVENANTS :

Le lycée des métiers Heinlex de Saint-Nazaire :

- Elèves de terminale Bac professionnel Procédés de la Chimie, de l'Eau et du Papier Carton- Lycée des métiers Heinlex à Saint-Nazaire.
- Professeur référent : Mme Mauguet- Ferreira Marie-Céline (Professeur PLP en Génie chimique, Docteur en Génie Chimique-Génie des Procédés)
- Proviseure du Lycée : Mme Colin Dominique
- Directeur Délégué aux Formations Professionnelles et Technologiques : Monsieur Vallée Dominique

.

Monsieur Laurent Botta, Responsable de la brasserie artisanale LA BOC

- Premier entrepreneur français ayant produit une bière à partir de pain

REVALORISATION DES DECHETS DE CANTINE EN PRODUITS COMMERCIAUX

ou

Production d'un agrosolvant (l'éthanol) à partir de pain rassis

RESUME

L'objectif principal de ce projet réside dans la mise au point et l'optimisation d'un procédé permettant l'obtention d'un agro-solvant (l'éthanol) à partir d'amidon. La matière première de ce procédé est le pain rassis issu du service restauration de notre établissement. La valorisation d'un des principaux déchets de cantine en solvant utilisable (l'éthanol) lors de nos Travaux pratiques en laboratoire de chimie s'intègre dans la démarche de développement durable engagé au Lycée Heinlex. Le procédé (Solubilisation, Hydrolyse, Fermentation et Distillation) a été mis au point et optimisé à partir de recherches bibliographiques et surtout grâce au partenariat avec Mr Laurent Botta, spécialiste du brassage et de la fermentation alcoolique à partir de pain. Ses apports scientifiques et expérimentaux ont guidés, enrichis en connaissances et en pratique ce projet et ont permis de le mener à bien.

Concours C Genial

I-INTRODUCTION

Depuis quelques années, au sein de notre établissement, une réflexion particulière a été engagée concernant le développement durable. Différentes actions ont été menées dans ce sens afin de réduire nos déchets, nos consommations énergétiques. L'établissement a été labelisé E3D (Etablissement en Démarche globale de Developpement Durable), en juin 2017.

Notre participation au concours C'Génial, en tant qu'élèves de la section Procédés de la Chimie, de l'Eau et du Papier Carton (PCEPC), s'inscrit dans ce cadre là, le but étant de nous faire réfléchir sur ce que pourrait devenir les différents déchêts de cantine.

Après avoir identifié les deux principaux déchets (huile usagée de friture et pain rassis), nous avons cherché les différentes solutions qui s'offraient à nous pour pouvoir les valoriser.

Nos deux premières pistes étaient de faire du savon noir à partir de l'huile de friture et de l'éthanol à partir du pain rassis, mais nous avons vite pris conscience que les deux projets prendraient trop de temps à être réalisés et nous avons décidé de nous concentrer sur l'obtention d'éthanol à partir de l'amidon du pain.

Ce projet nous a permis d'avoir une démarche qui n'est pas celle que nous avons habituellement. Il nous a fallu poser une problématique et aller chercher dans la littérature scientifique ce qui pouvaient nous aider. D'abord essayer de comprendre ce qu'était une fermentation et voir si nous pouvions la mettre en place, se questionner sur les différentes analyses que nous pourrions faire, avoir une analyse critique sur nos premiers résultats. Cela nous a également permis d'échanger nos expériences et de poser nos questions à un entrepreneur qui a su à chaque fois nous débloquer et nous conseiller. Etant en terminale baccalauréat professionnel, nous étions limité en temps pour mener ce projet car nous partions en stage, cela nous a donc demandé d'être efficaces assez rapidement en travaillant en groupe et en se répartissant les différentes tâches.

Nous voudrions remercier le comité du Concours C'Génial qui nous a permis d'acheter du matériel pour mettre en place nos différentes expériences et Mr Laurent Botta pour nous avoir guidé dans ce projet.

.

Concours C'Genial

II- LES AGROSOLVANTS ,*(INRS, ED4230, 2012)*

II.1 Origine

Les agrosolvants ne constituent pas une nouvelle classe de solvants mais se définissent plutôt par rapport à la matière première dont ils sont issus. Ils sont produits à partir de matières premières végétales. Ils font partie d'une classe de produits chimiques plus vaste qui pourrait être appelée, arbitrairement aussi, les bio-produits et qui englobe les bio-lubrifiants, les bio-carburants, des tensioactifs et autres molécules chimiques de provenance végétale.
L'apparition et le developpement de cette famille d'agrosolvants sont le résultat de la recherche de solutions de remplacement des matières premières classiques comme le pétrole. Même s'ils répondent aux préoccupations de developpement durable et de sécurité et santé au travail, leur production représente moins de 10% de la production de solvants.
Les agrosolvants sont classés en trois grandes catégories en fonction de la matière première dont ils sont issus : bois, céréales ou oléagineux.

Origine	Caractérisques des agrosolvants
BOIS	Solvants produits principalement à partir de conifères . Cette filère permet d'obtenir les terpènes et dérivés terpéniques
CEREALES	Les céréales sont une des matières premières principales pour la fabrication de solvants, car elles sont riches en sucre. L'obtention des solvants est basé sur la fermentation. Les principaux solvants sont le bio-ethanol, le lactate d'éthyle.
OLEAGINEUX	Les solvants obtenus à partir de ces plantes riches en huile végétale (colza, tournesol…) sont les esters méthyliques et le glycérol

Concours C Genial

II.2 Le Bioéthanol

Le terme bioéthanol est un amalgame entre le préfixe bio du grec *bios, vie, vivant* et du terme éthanol. Le préfixe bio indique que l'éthanol est produit à partir de matière organique (biomasse) et n'a pas de lien avec le terme « bio » généralement utilisé pour désigner l'agriculture biologique..

Les végétaux contenant du saccharose (betterave, canne à sucre…) ou de l'amidon (blé, maïs…) peuvent être transformés pour donner du bioéthanol, obtenu par fermentation du sucre extrait de la plante sucrière ou par **hydrolyse enzymatiques de l'amidon contenu dans les céréales**. On parle généralement de filière « sucre » pour désigner cette filière de production du « bioéthanol ».

Cet éthanol d'origine végétale n'est rien d'autre que de l'alcool éthylique, le même que celui que l'on trouve dans **toutes les boissons alcoolisées**.

La principale utilisation du bioethanol est comme biocarburant dans les moteurs à essence.

La France est le premier pays producteur de bioéthanol en Europe. Sur les 43,4 millions d'hectolitres (MhL) produits en 2011 en Europe, 12 MhL ont été produits sur le territoire français. Le bioéthanol y est produit à 58 % à partir de céréales, 38 % à partir de betterave et 4 % à partir d'éthanol vinique.

II.3 : Le pain rassis comme matière première

Le pain est un aliment composé de farine de blé tendre panifiable, d'eau, de sel (Chlorure de sodium), de levures (*Saccharomyces cerevisiae*) et éventuellement de levain (bactéries lactiques). La farine de blé tendre est un féculent contenant une grande quantité d'amidon (56 % en masse sèche relative), mais également une grande quantité de protéines (8 % le gluten essentiellement). Lors de sa cuisson à 250 °C se forme une croûte d'autant plus colorée et aromatique que l'atmosphère est humide dans le four en fin de cuisson. A la différence de la mie dont la composition est quasi identique à celle de la pâte crue, la croûte contient de nouvelles substances très complexes qui résultent de la condensation chimique à haute température entre les groupements hydroxyle (OH) et surtout aldéhyde des sucres (simples

Concours C Genial

comme le maltose, et composé comme les dérivés de l'amidon) et les groupement aminés des protéines (glutens). Ces réactions dites de Maillard forment des composés qui sont malheureusement toxiques pour les microorganismes telle que la levure de boulanger permettant la fermentation.

Les premières recherches bibliographiques nous ont révélé que l'industrie fabriquait de l'éthanol à partir d'amidon ([…]bioéthanol, obtenu par fermentation du sucre extrait de la plante sucrière ou par ***hydrolyse enzymatiques de l'amidon contenu dans les céréales[.])***.
La mie du pain rassis composée d'amidon pourrait donc être notre matière première.

Mais pour mettre au point un procédé simple, une autre phrase nous a « frappé » (*Cet éthanol d'origine végétale n'est rien d'autre que de l'alcool éthylique, le même que celui que l'on trouve dans* ***toutes les boissons alcoolisées***).

Nous avons donc cherché si par hasard, une boisson alcoolisée était produite à base de pain. Nous avons découvert Le kwas ou kvas. C'est un breuvage traditionnel dans les campagnes russes et en Europe centrale, appelé "khlebnoe pivo" (la bière de pain). Cette boisson fermentée est faite à base de levure, de pain noir de seigle et de sucre. Malheureusement, nous avons trouvé peu d'explication sur sa fabrication. Nous avons alors centré nos recherches sur la possible existence d'une bière à base de pain.

Nous avons été très surpris de trouver une brasserie appelé LA BOC sur Perpignan qui en avait fait sa spécialité et nous sommes rentrés en contact avec Laurent Botta, son dirigeant.

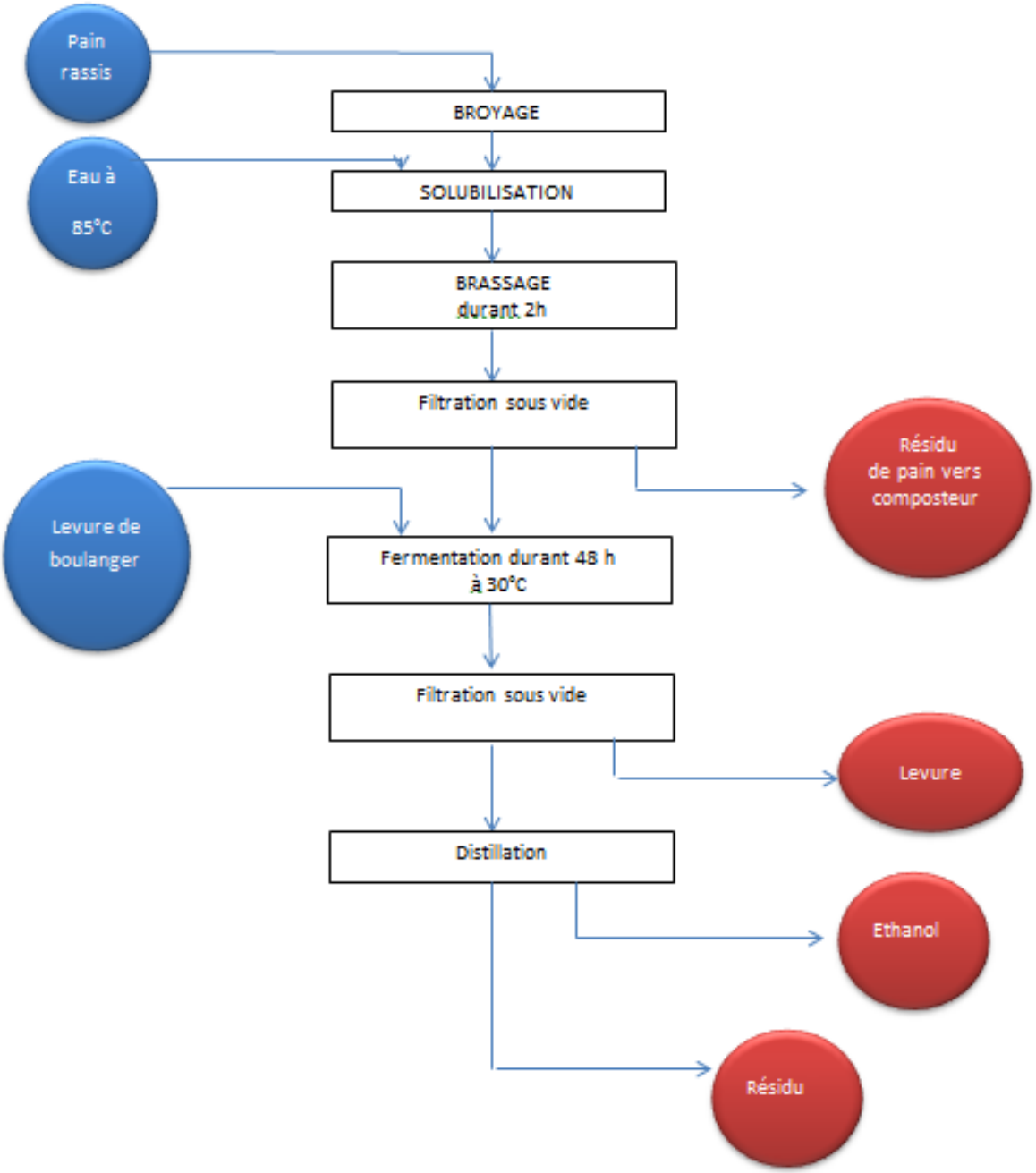
III- DEMARCHE EXPERIMENTALE

III.1 Mise au point d'un procédé

- **Procédé initial**

A partir de nos premières recherches bibiographiques, nous avons élaboré le procédé expliqué dans le schéma de principe ci-dessous :

Concours C Genial



Les premiers essais n'ont pas été très concluants car nous n'avons réussi à distiller que quelques ml d'éthanol à partir d'une solution initiale d'1 litre (100 g de pain pour 1 litre d'eau).

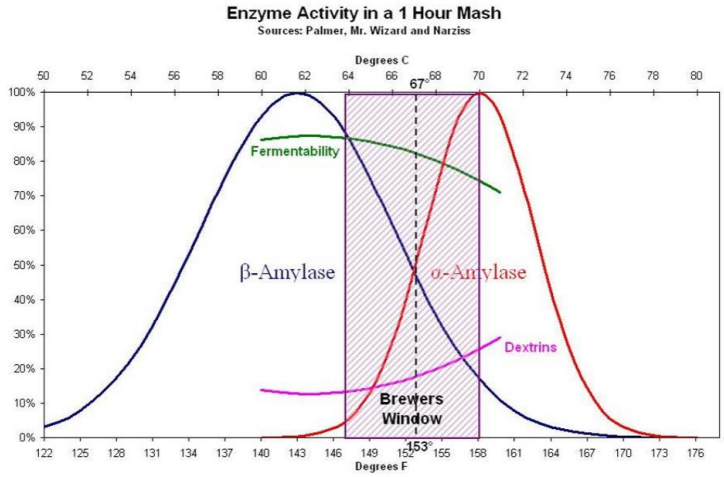
Nous avons donc décidé de nous arrêter sur chacune des étapes importantes afin de mieux les comprendre et de chercher à les optimiser. Nous avons envoyé toutes nos questions à Mr Botta qui en retour nous a transmis son procédé de fabrication de la bière au pain et nous a apporté des réponses scientifiques à chacune de nos questions.

- **Compréhension des différentes étapes :**

La solubilisation : Cette étape permet de solubiliser l'amidon contenue dans la mie de pain .
L'amidon est insoluble dans l'eau froide et commence à se solubiliser vers des températures de 60°C.
Afin de vérifier si cette étape est « efficace », nous avons fait un test de caractérisation de l'amidon à l'eau iodée. En présence d'amidon, la solution d'eau iodée se colore en bleu.
Ce test doit se faire impérativement à température ambiante et à PH neutre ou acide, car une température élevée et un pH alcalin fait disparaître la coloration.

Le brassage : Cette étape permet la transformation de l'amidon en sucres moins complexes comme le glucose, assimilables par les levures. Cette transformation s'appelle l'hydrolyse.
L'amidon est un polymère du glucose, c'est-à-dire que de très nombreuses molécules de glucose (200 à 3 000) se sont liées les unes aux autres, formant ainsi une macromolécule.
L'hydrolyse est une réaction qui consiste à « couper » la molécule en des molécules plus petites en présence d'eau. Elle est favorisée en milieu acide et peu se faire soit thermiquement (+ de 100°C), soit enzymatiquement par des enzymes appelées amylases.
Dans la fabrication de la bière, les enzymes se retrouvent naturellement dans le grain d'orge germé (le malt vert) et vont pourvoir provoquer l'hydrolyse de l'amidon en sucres fermenticibles (le glucose).
Dans notre cas, la pain de cantine est un pain « blanc » fait à partir farine non complète.Les enzymes contenues dans l'enveloppe du grain de blé ne sont donc pas présentes dans la farine. Ceci explique peut-être la faible quantité d'éthanol produit lors du premier essai.
En accord avec Mr Botta, nous décidons d'ajouter à cette étape une enzyme, la beta amylase afin de favoriser l'hydrolyse de l'amidon.
Son activité dépend du PH et de la température. D'après les courbes ci-dessous, nous identifions que l'activité maximalede l'enzyme se situe à une température de 62°C et à un pH de 5,5. Nous réaliserons donc cette étape en respectant ces paramètres.

Concours C Genial



	pH optimale	Température optimale	Température d'inactivation
A amylase	5,3 – 5,8	70° – 75°	75° – 80°
B amylase	5,2 – 5,6	63° – 65°	68° – 70°
Protéinase	5,4	45° - 50°	/

Dans le procédé de fabrication de la bière, lors du brassage, il se produit entre 60°C et 65°C, le palier de saccharification ou palier amylolytique qui permet la formation de sucres fermentescibles grâce à la décomposition de l'amidon. La beta amylase décompose l'amidon en brisant la chaîne moléculaire et les dextrines par leurs extrémités, créant ainsi du dextrose et du maltose, des sucres fermentescibles. Cette action a lieu en combinaison avec l'alpha amylase qui décompose les chaînes d'amidon par le centre, la beta amylase ne pouvant s'attaquer qu'à leurs extrémités.

Nous n'avons pas réussi à acheter dans le commerce de l'alpha amylase, seule la beta amylase était disponible. La combinaison des deux auraient sûrement été préférable pour optimiser la dégradation de l'amidon en sucres fermenticibles.

Même si dans la littérature cette étape dure en moyenne 30 minutes, le respect d'une durée de 2 heures nous a été conseillée par Mr Botta.

En fin d'étape, afin de voir si l'amidon avait été transformé sous l'action de l'enzyme nous avons fait un test à l'eau iodée. En présence de sucres fermenticibles, la couleur devient jaune. Nous avons également réalisé une mesure avec un réfractomètre qui permet de mesurer le taux de glucose dans la solution obtenue.

<u>La filtration sous vide</u> : La filtration permet de séparer la solution « jus sucré » (eau + sucres fermentiscibles) des morceaux de croûte de pain qui viendraient freiner l'action de la levure dans l'étape de fermentation.

La fermentation :

La fermentation nécessite l'adjonction dans le « jus sucré » de levure « de boulanger» *Saccharomyces cerevisiae*, qui transforme le glucose en alcool et en gaz carbonique.

La fermentation a lieu durant plusieurs jours à une température comprise entre 25 et 30 degrés, mais l'essentiel de la fermentation se fait durant les 48 premières heures. Lorsque la levure a épuisé le glucose (maltose et sucres simples) elle commence à sédimenter dans le fond du fermenteur.

Dans l'unité de fermentation que nous avons pu acheter avec la subvention C'Génial, la présence d'un bulleur nous permet de visualiser le début et la fin de la fermentation grâce au dégagement de CO_2 qui se produit lors de la réaction de fermentation :

$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{Ethanol}}{2\,C_2H_5OH} + \underset{\text{Dioxyde de carbone}}{2\,CO_2} + \text{Energie}$$

La proportion de levure à ajouter à notre jus sucré nous a été donné par Mr Botta (80g de levures sèches de bière pour fermenter 600L de bière)

Après l'ajout de la levure dans le jus sucré, le fermenteur est placé dans une étuve dont la température est fixée à 30°C. Nous arrêtons l'étape dès qu'il n'y a plus de dégazage au niveau du bulleur.

Le taux d'alcool du jus alcolisé est mesuré grâce à un réfractomètre

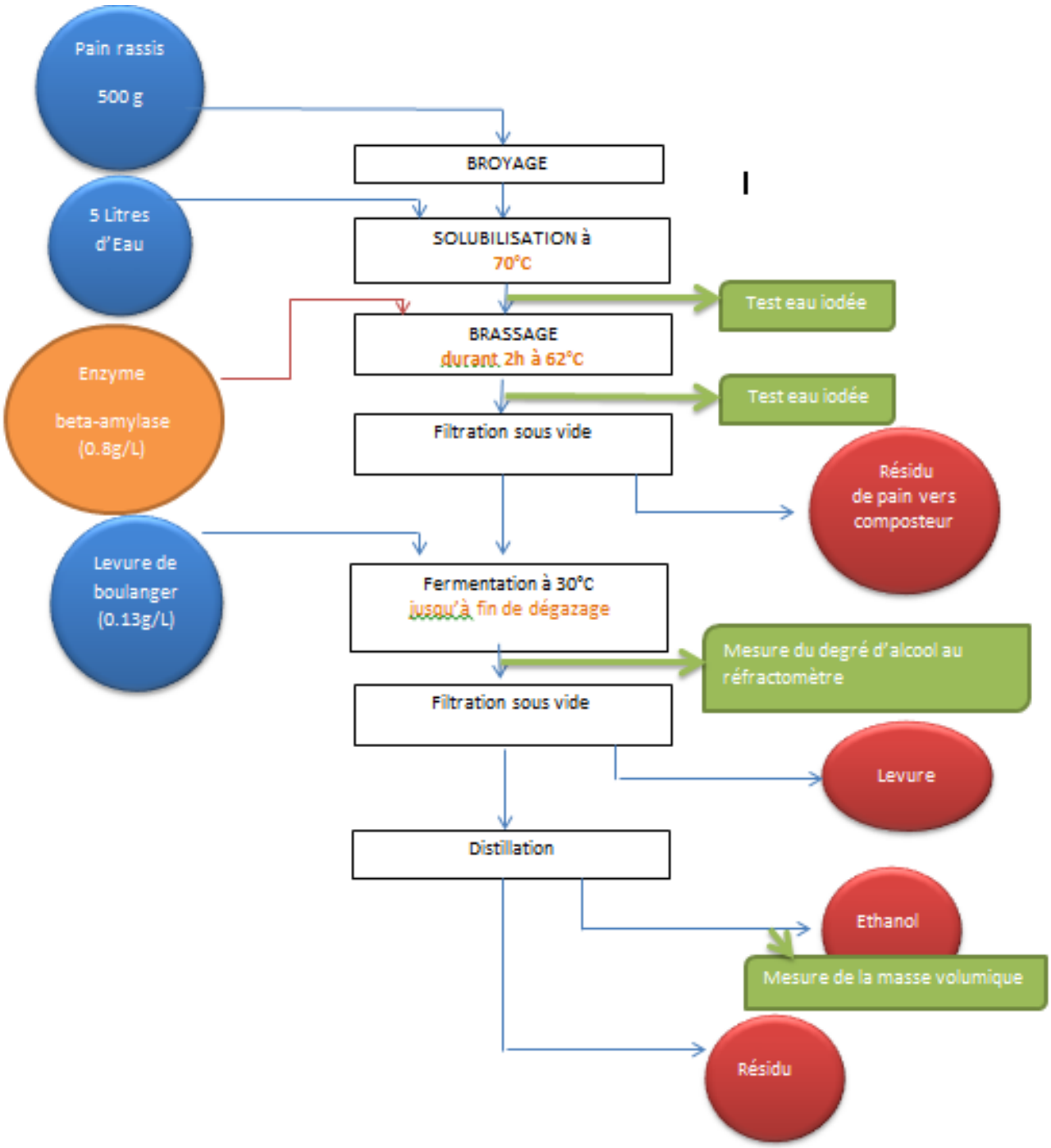
La filtration sous vide : La filtration permet de séparer la solution alocoolisée des levures.

La distillation : La distillation permet de séparer l'éthanol du reste de la solution et de le concentrer. Une mesure de masse volumique du distillat nous permet d'évaluer le titre massique d'éthanol dans ce dernier.

- **Procédé optimisé :**

Le schéma de principe suivant retranscrit le procédé que nous avons finalement utilisé avec les conditions opératoires et les analyses réalisées. Par rapport au premier schéma de principe, les modifications ont été rajoutée en orange et les tests en vert.

Concours C'Génial

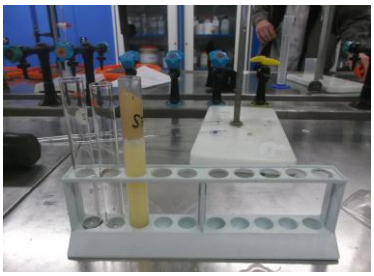

Pain rassis
500 g
5 Litres d'Eau
Enzyme
beta-amylase (0.8g/L)
Levure de boulanger (0.13g/L)
BROYAGE
SOLUBILISATION à 70°C
BRASSAGE durant 2h à 62°C
Filtration sous vide
Fermentation à 30°C jusqu'à fin de dégazage
Filtration sous vide
Distillation
Test eau iodée
Test eau iodée
Résidu de pain vers composteur
Mesure du degré d'alcool au réfractomètre
Levure
Ethanol
Mesure de la masse volumique
Résidu

III.2 Mise en œuvre

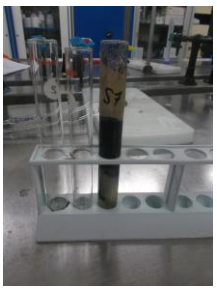
1-Solubilisation

La solubilisation se fait en mélangeant 100g de pain broyé avec 1 litre d'eau dans un bécher en verre de 2 litres. La solution est chauffée à 70°C grâce à une plaque chauffante et maintenue 1h à cette température.
Pour avoir un volume de solution suffisant nous répétons l'opération 5 fois.

En fin d'étape, un échantillon de solution est pris et quelques gouttes d'eau iodée sont ajoutées dedans.



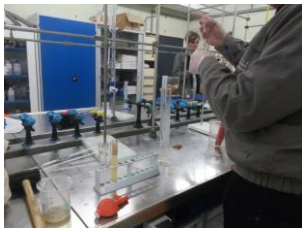
eau iodée



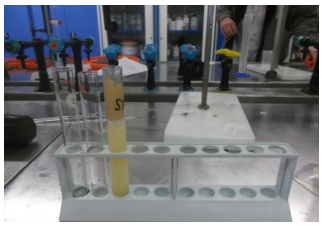
La couleur bleu montre la présence d'amidon

2-Brassage

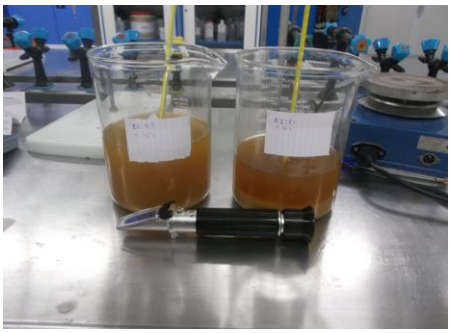
La température de chacun des béchers est maintenue à 62 degrés, le pH est fixé à 5,5 en ajoutant de l'acide chlorhydrique à 1mol/L. Ensuite 0,8 g d' enzymes sont rajoutés dans chaque béchers en verre. A la fin des deux heures un échantillon de solution est prélevé pour faire un test à l'eau iodée et le taux de sucre est mesuré par réfractomètre.



eau iodée



La solution reste jaune



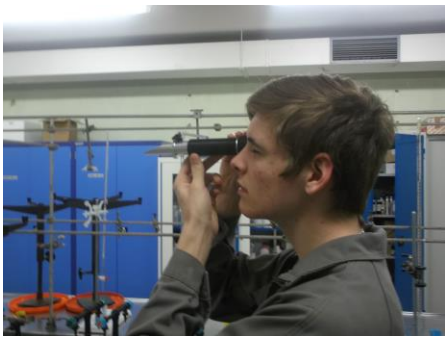
La valeur moyenne donnée par le réfractomètre est un taux de glucose de 5 ° Plato

Il y a bien présence de sucres fermentiscibles en fin de brassage, l'hydrolyse de l'amidon a eu lieu.

3-Fermentation

Après filtration, toutes les solutions sont rassemblées dans le fermenteur. Les levures sont ajoutées. La barboteur nous permet de suivre l'évolution de la fermentation.

Le barboteur nous permet de suivre le dégagement de CO_2 qui se produit durant la fermentation. Dès qu'il n'y a plus de dégagement de CO_2, la fermentation est considérée comme finie.



En fin de fermentation, quelques gôutes de solution alcoolique sont prélevées . Grâce à une mesure au réfractomètre, la quantité d'alcool est mesurée, elle est de 8%.
Ce qui correspond à une valeur proche de celle obtenue dans la fabrication de la bière.

4-la distillation

La distillation va permettre de récupérer l'éthanol en le séparant par vaporisation du reste de la solution.
L'unité de distillation utilisée est une unité de laboratoire. Nous avons du fractionner en plusiers échantillons la solution à distiller. La distillation complète n'a pas pu être menée avant la rédaction de ce rapport. Pour l'instant nous avons récupérer 88 ml de distillat à 21% en éthanol.

Conclusion

Ce projet n'est pas complètement aboutit à l'heure actuelle mais il est bien avancé.
Il nous aura permis de nous interesser et de comprendre ce qu'était que la fermentation alocoolique.
La mise au point du protocole à partir de recherches bibiographiques et avec l'aide de Mr Botta, nous a permis d'acquérir des connaissances d'une façon différente aux Tp habituel. Nous avons dû travailler en équipe, analyser nos résultats et chercher des solutions. Il nous a permis également de connaître une nouvelle méthode d'analyse, la réfractométrie.
Avec la poursuite du projet, nous serons capables de déterminer un rendement et un côut énergétique à la production d'un litre de bioéthanol dans ces conditions.

IV- MATERIEL ACHETE avec la subvention C'Génial

- seau de brassage plastique 30 litres avec robinet
- seau de fermentation en plastique 30 litres avec robinet, **strip thermomètre** et barboteur
- densimètre + éprouvette pour contrôler la fermentation

Réfractomètre 0-18 °Plato avec ATC
Ce réfractomètre est un modèle spécial pour les brasseurs de bière, et est utilisé pour mesurer la teneur en sucre du moût, ainsi que de suivre le rinçage des drêches de brasserie. Précis et facile à utiliser : il suffit de déposer simplement quelques gouttes de liquide sur le prisme et la densité est directement lisible. Il n'y a pas besoin de corriger la température due à la Compensation Automatique de la Température (ATC).

- Echelle 0-18 °Plato, lecture par 0,1
- ATC : Compensation Automatique de la Température (10 °C - 30 °C)

Réfractomètre 0-80 % vol. avec ATC
Ce réfractomètre est un modèle spécial pour les distillateurs et les fabricants de liqueur pour déterminer la teneur en alcool de distillats sans sucre. Précis et facile à utiliser : il suffit de déposer simplement quelques gouttes de liquide sur le prisme et la densité est directement lisible. Il n'y a pas besoin de corriger la température due à la Compensation Automatique de la Température (ATC).

- Echelle 0-80 % v/v alcool, lecture par 1 %
- ATC : Compensation Automatique de la Température (10 °C - 30 °C)

Lien vidéo projet :

http://www.kizoa.fr/Montage-Video/d177462436k5754986o1l1/concours-cgenial-2018

Annexe : facture acha de matériel

Concours C Genial

BROUWLAND

Panier

Produit		PRIX UNITAIRE	QUANTITÉ	SOUS-TOTAL
	Brewferm paquet débutant Deluxe En stock 056.041.7	€ 69,95	2	€ 139,90
	Réfractomètre 0-80 % vol. avec ATC En stock 013.047.6	€ 39,95	1	€ 39,95
	Réfractomètre 0-18 °Plato avec ATC Stock épuisé. La date de disponibilité prévue est le 06-12-2017 013.042.7	€ 39,95	1	€ 39,95

SOUS-TOTAL TVA INCLUSE SOUS-TOTAL HORS TVA	€ 219,80 € 181,66
FRAIS D'EXPÉDITION (FRANCE) TVA INCLUSE FRAIS D'EXPÉDITION (FRANCE) HORS TVA	€ 12,75 € 10,54
TOTAL TVA INCLUSE TOTAL HORS TVA	€ 232,55 € 192,20

Concc