

OLYMPIADES DE LA CHIMIE 2016

ACADEMIE DE CLERMONT FERRAND

Thème : Chimie et Energie

Sujet de l'épreuve pratique :

Le bioéthanol 2G : une alternative aux carburants fossiles pour une énergie propre

(14h30-18h)

En Europe, la consommation de biocarburants de première génération (1G), produits à partir de cultures alimentaires, a connu un essor important depuis une dizaine d'années. Le bioéthanol est, de loin, le biocarburant le plus utilisé dans le monde, soit directement mélangé à l'essence, soit sous une forme chimique différente, et la filière française est le leader européen avec 32 % de sa production. Pour atteindre l'objectif européen à l'horizon 2020 d'incorporation de 10 % d'énergies renouvelables dans les transports et pour lutter contre le réchauffement climatique, la commercialisation du SP95-E10 devra être généralisée et la filière des biocarburants de deuxième génération (2G) devra poursuivre son développement. Des critères de durabilité des biocarburants sont également définis par la directive européenne avec un niveau de réduction de 60 % des émissions de gaz à effet de serre en 2018.

Les biocarburants 2G sont issus de la biomasse lignocellulosique, ressource non-vivrière, disponible en grande quantité et sous différentes formes (résidus agricoles et forestiers, déchets agroalimentaires, cultures dédiées). Le choix de la voie de valorisation de cette biomasse dépend de ses caractéristiques. Deux voies principales sont à l'étude : une voie biochimique et une voie thermochimique.

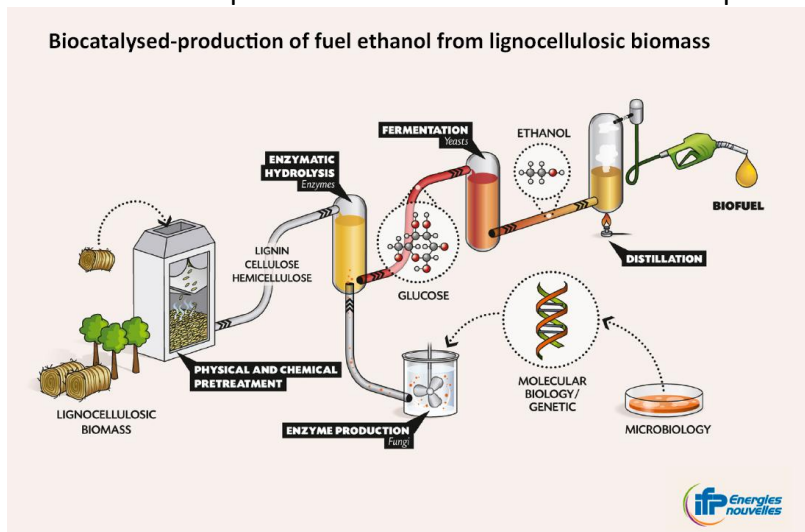
Vous allez étudier le principe des deux dernières étapes du projet français FUTUROL de production de bioéthanol 2G qui est en phase finale de développement depuis juin 2015. Vous proposerez et mettrez en œuvre différentes techniques expérimentales au cours de ces deux étapes. Vous consignerez, au fur et à mesure de l'épreuve, toutes vos démarches sur des copies qui vont constituer votre cahier de laboratoire.

Inscrire votre numéro de candidat sur chaque copie fournie. Noter également le titre du TP et celui de la partie traitée avant de répondre aux questions.

Un cahier de laboratoire est un support de communication essentiel. Le chimiste l'utilise dans toutes les phases de la démarche scientifique. Il y note ses observations et les interprétations qui en découlent. Il y consigne les conditions expérimentales et en justifie certaines. Il y présente et exploite ses résultats avec un regard critique afin de pouvoir tirer les conclusions de ses expériences. Il y envisage de nouvelles hypothèses et de futures expériences... Des protocoles rédigés, des successions d'idées, des organigrammes, des tableaux, des schémas, des équations chimiques, des calculs ou des graphiques sont, ainsi, des outils quotidiens du chimiste.

Document 1 : Le projet FUTUROL

Lancé en 2008, le projet FUTUROL associe onze partenaires scientifiques, industriels et financiers. Il vise le développement et la commercialisation d'une solution complète de production d'éthanol cellulosique, depuis le champ jusqu'à l'obtention du produit fini en utilisant la valorisation par voie biochimique.



La voie biochimique a pour but d'hydrolyser la biomasse lignocellulosique afin d'en extraire des sucres qui seront ensuite fermentés. Le principal produit est l'éthanol, obtenu en quatre étapes : le prétraitement, l'hydrolyse de la cellulose à l'aide d'enzymes, la fermentation alcoolique des sucres libérés par des levures, généralement du genre *Saccharomyces*, et la purification par distillation du jus fermenté limpide. Le projet utilise un cocktail breveté d'enzymes et de levures produit *in situ* dans le procédé à partir de coproduits, aux performances équivalentes aux cocktails industriels disponibles. La technologie permet aussi une valorisation énergétique (chaleur et électricité) de l'ultime résidu du procédé, la lignine. L'industrialisation de la technologie issue du projet est attendue dès 2016 pour une commercialisation de bioéthanol 2G à l'horizon 2020, à un prix compétitif.

Document 2 : *Saccharomyces cerevisiae*, levure de bière ou de boulanger

La levure a la particularité de pouvoir vivre en présence ou en absence d'air ; ses deux processus énergétiques sont la respiration et la fermentation. Elle se nourrit de glucose et de fructose de même formule brute $C_6H_{12}O_6$.

En présence de dioxygène, la levure respire et dégrade les sucres en C_6 par un métabolisme oxydatif qui conduit à la formation d'eau, de dioxyde de carbone et d'une grande quantité d'énergie (686 kcal). Cette voie métabolique permet une importante multiplication.

En absence de dioxygène, la levure fermente. Grâce à ses enzymes, elle dégrade les sucres en C_6 par un métabolisme fermentatif qui conduit à la formation d'éthanol, de dioxyde de carbone et d'un peu moins d'énergie (27 kcal).

La levure est généralement commercialisée sous forme déshydratée.

Document 3 : Paramètres influençant l'activité de la levure


-L'eau facilite l'activité de la levure en améliorant la mobilité, en dissolvant les constituants fermentescibles et en assurant le contact entre les enzymes et le substrat.

-La plage optimale de pH se situe entre 4,6 et 6.

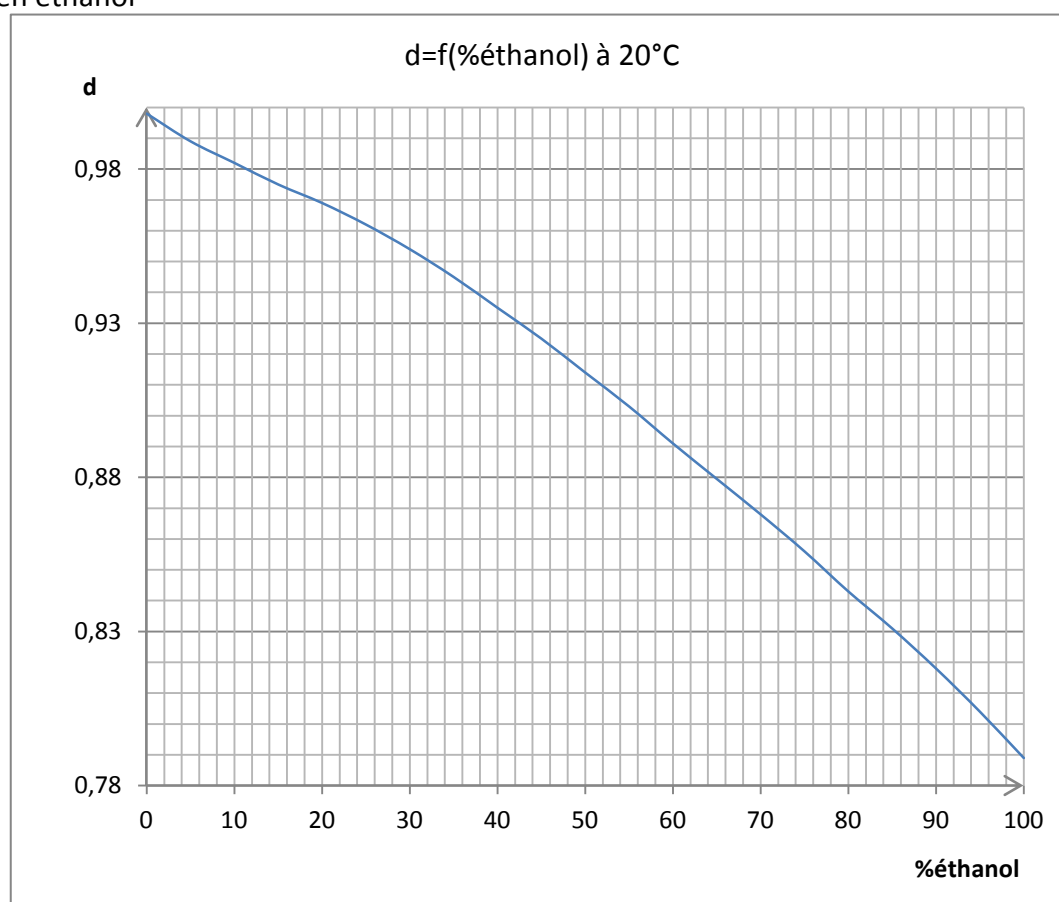
-Aux températures proches de $0^{\circ}C$, l'activité est quasiment nulle. L'augmentation de la température jusque vers $35^{\circ}C$ accélère la fermentation.

-L'augmentation de la concentration en alcool au cours de la fermentation diminue progressivement l'activité.

Document 4 : L'eau, l'éthanol et le mélange binaire eau-éthanol

<p>L'eau H_2O $M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{ébullition}} = 100^\circ\text{C}$ $T_{\text{fusion}} = 0^\circ\text{C}$ $\rho = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$ $n = 1,3333$</p>	<p>L'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $M = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{ébullition}} = 78^\circ\text{C}$ $T_{\text{fusion}} = -114^\circ\text{C}$ $d = 0,789$ $n = 1,3594$ </p>	<p>Le mélange eau-éthanol est un mélange binaire azéotropique donc il est impossible d'obtenir de l'éthanol pur à 100 % par distillation fractionnée du mélange quelle que soit la qualité de celle-ci ou le nombre de fois qu'on l'aura faite. Le maximum de pureté que l'on peut atteindre est de 95,6 % d'éthanol à une température de $78,2^\circ\text{C}$ sous un bar.</p>
--	--	--

Document 5 : Graphe représentant la densité d'un mélange eau-éthanol en fonction du pourcentage volumique en éthanol



IMPORTANT : PORTER UNE BLOUSE ET DES LUNETTES PENDANT TOUT LE TP.

MANIPULER LE PLUS POSSIBLE SOUS LE BRAS ARTICULÉ.

RINCER LE MATÉRIEL APRES CHAQUE UTILISATION.

A la fin de l'épreuve, jeter les différents déchets dans les bidons appropriés.

Toutes les fiches distribuées à la suite d'un appel doivent être collées sur le cahier de laboratoire.

1^{ère} étape : Principe de la fermentation alcoolique

1° Ecrire l'équation de la fermentation du glucose en éthanol.

2° Elaborer un protocole expérimental pour illustrer le principe de cette fermentation à petite échelle et pour vérifier la nature du gaz libéré au cours de cette transformation. La réponse peut comporter un schéma.

Appel n°1 : Présenter le protocole élaboré au professeur et après accord, mettre en œuvre le protocole distribué.

3° Pour un travail à grande échelle, une étape expérimentale sur le jus issu de la fermentation est indispensable avant la phase finale de récupération du bioéthanol. Justifier et schématiser cette étape.

Appel n°2 : Montrer le schéma au professeur et après accord, mettre en œuvre cette étape.

2^{ème} étape : Distillation du bioéthanol

Vous disposez d'une solution alcoolique équivalente à celle issue d'un processus de fermentation.

1° Réaliser le montage pour obtenir le distillat le plus riche possible en éthanol. Justifier par écrit la technique choisie et indiquer les résultats attendus.

Appel n°3 : Faire valider le montage et les réponses écrites au professeur puis suivre les indications fournies pour réaliser l'expérience.

2° Proposer deux méthodes, une chimique et une physique, pour évaluer la teneur en éthanol de la tête de distillation. Rédiger quelques lignes explicatives pour chacune des deux méthodes.

Appel n°4 : Communiquer les propositions au professeur et mettre en œuvre les mesures indiquées.

La méthode chimique ne sera pas réalisée.





3° Pour caractériser l'éthanol obtenu, vous allez réaliser, sous la hotte, un test iodoforme en suivant la procédure ci-dessous.


Experiment: Doing the iodoform reaction

The iodoform reaction is given by compounds with a methyl group next to a carbonyl group. Secondary alcohols with a CH₃ on the carbon carrying the OH that can be oxidised to carbonyl compounds of this type, also give a positive iodoform test. Ethanol is the only primary alcohol which will give the reaction and ethanal the only aldehyde.

Iodine solution is added to a small amount of an alcohol, followed by just enough sodium hydroxide solution to remove the colour of the iodine. If nothing happens in the cold, it may be necessary to warm the mixture very gently. A positive result is the appearance of a very pale yellow precipitate of triiodomethane CHI₃ (previously known as iodoform).

Procedure: Wear goggles  and gloves .

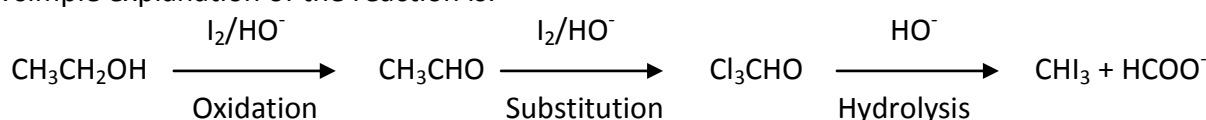
1-Add 1 mL of distillate  and 2.5 mL of iodine solution (0.2 mol.L⁻¹,   ) to a test tube.

2-Add 1.5 mL of sodium hydroxide solution (1 mol.L⁻¹, ) and observe.

3-Gently swirl the test tube.

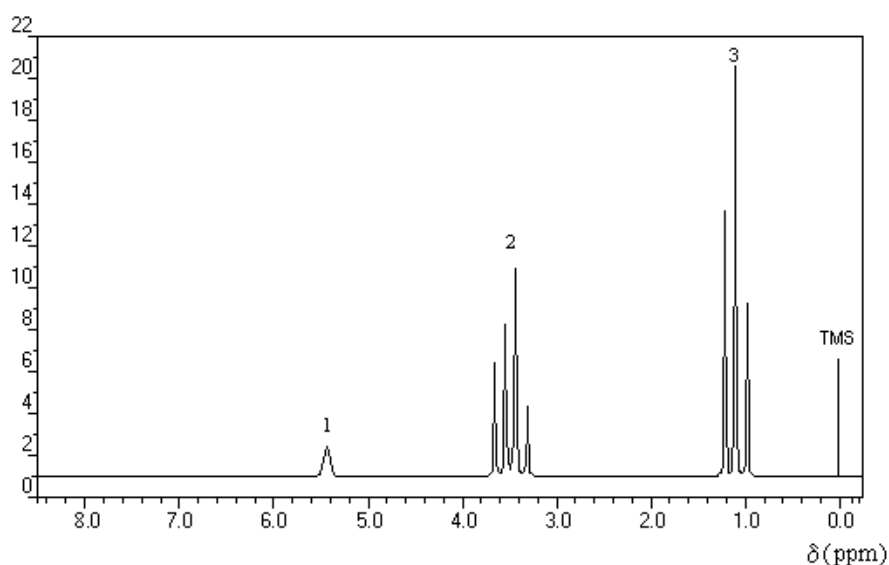
4-After a few minutes carefully observe the test tube.

A simple explanation of the reaction is:



Appel n°5 : Présenter le résultat du test au professeur.

4° Pour confirmer la nature du produit obtenu en fin du procédé, analyser le spectre ci-après.



Conclusion : En quoi le projet français FUTUROL est-il intéressant d'un point de vue énergétique et environnemental ?