



HAL
open science

Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides

Hamid Mellouk

► **To cite this version:**

Hamid Mellouk. Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides. Génie des procédés. Université de La Rochelle, 2007. Français. NNT: . tel-00397799

HAL Id: tel-00397799

<https://theses.hal.science/tel-00397799>

Submitted on 23 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

De

L'UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

Par

Hamid MELLOUK

**EXTRACTION DES VOLATILS A PARTIR DU BOIS PAR
DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC): VALORISATION
INDUSTRIELLE DES EXTRAITS ET DES RESIDUS SOLIDES**

Soutenue le 3 Avril 2007, devant le jury composé de :

M O. BARKAT, PROFESSEUR, MC NEESE STATE UNIVERSITY, LOUISIANA

M R. CAPART, MAÎTRE DE CONFÉRENCES, UNIVERSITÉ DE COMPIEGNE

M F. CHEMAT, PROFESSEUR, UNIVERSITÉ D'AVIGNON

M A. BELGHIT, PROFESSEUR, UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

M S-A. REZZOUG, MAÎTRE DE CONFÉRENCES, UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

M K. ALLAF, PROFESSEUR, UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

M F. CIOFFI, DIRECTEUR, CONTENTO TRADE SRL, ITALIE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	6
CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE ET ETAT DE L'ART	9
I.1. QUELQUES CHIFFRES	9
I.2. INTRODUCTION	9
I.3. CLASSEMENT DES ESPECES DU BOIS	9
I.4. ANATOMIE DU BOIS	10
<i>I.4.1. Structure cellulaire du bois</i>	<i>10</i>
<i>I.4.2. Structure des parois cellulaires.....</i>	<i>11</i>
<i>I.4.3. Aspect microscopique.....</i>	<i>11</i>
<i>I.4.4. Du microscopique au macroscopique</i>	<i>13</i>
I.5. COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS	14
<i>I.5.1. La cellulose</i>	<i>15</i>
<i>I.5.2. Les hémicelluloses.....</i>	<i>16</i>
<i>I.5.3. La lignine</i>	<i>17</i>
<i>I.5.4. Les extractibles.....</i>	<i>19</i>
I.5.4.a. Les terpènes et terpénoïdes.....	20
I.5.4.b. Les résines	20
I.5.4.c. L'ester de gomme	21
I.5.4.d. Les esters et résines maléiques	21
I.5.4.e. Les résines synthétiques à base de phénol formaldéhyde	22
I.5.4.f. Les résines formophénoliques modifiées par la colophane.....	22
<i>I.5.5. Les composés aliphatiques</i>	<i>22</i>
<i>I.5.6. Les composés phénoliques</i>	<i>23</i>
I.5.6.a. Les tannins	24
I.5.6.b. Autres composés	26
I.6. L'EXTRACTION OU L'ISOLEMENT DES COMPOSES.....	26
<i>I.6.1. L'extraction des lignines</i>	<i>26</i>
I.6.1.a. Lignines isolées par des "procédés doux"	26
I.6.1.b. Lignines isolées par des procédés énergiques.....	27
<i>I.6.2. L'extraction de la cellulose</i>	<i>27</i>
<i>I.6.3. L'extraction des hémicelluloses</i>	<i>28</i>
<i>I.6.4. L'extraction des volatils.....</i>	<i>28</i>
I.7. EXTRACTION DES COMPOSES VOLATILS DU BOIS.	28
<i>I.7.1. Distillation ou entraînement à la vapeur.....</i>	<i>29</i>
<i>I.7.2. L'extraction à l'eau à l'état supercritique (SWE).....</i>	<i>30</i>
<i>I.7.3. Extraction aux solvants volatils</i>	<i>33</i>

I.7.3.a.	Extraction aux solvants organiques	33
<i>I.7.4.</i>	<i>Extraction par fluide supercritique (SFE)</i>	36
<i>I.7.5.</i>	<i>Extraction assistée par micro-ondes (PAM)</i>	39
I.7.5.a.	Intérêt des micro-ondes	39
I.7.5.b.	Extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM)	40
I.7.5.c.	Hydrodistillation sous vide assistée par micro-ondes (VMHD)	42
I.8.	LE PROCEDE FLASH DETENTE	44
I.9.	EXTRACTION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTOLEE (DIC).....	45
I.10.	ETUDE COMPARATIVE DES PRINCIPAUX PROCEDES D'EXTRACTION.	46
<i>I.10.1.</i>	<i>Les techniques conventionnelles</i>	47
I.10.1.a.	techniques d'hydrodistillation	47
I.10.1.b.	Techniques d'extraction aux solvants organiques	47
<i>I.10.2.</i>	<i>Les techniques nouvelles</i>	48
I.10.2.a.	L'extraction assistée par micro-onde (MAE)	48
I.10.2.b.	L'extraction par CO2 supercritique	48
I.10.2.c.	L'extraction continue à l'eau supercritique	49
<i>I.10.3.</i>	<i>Conclusion</i>	50
I.11.	VALORISATION DES PRODUITS ISSUS DU BOIS	51
<i>I.11.1.</i>	<i>Valorisation des extraits</i>	51
I.11.1.a.	Les huiles essentielles	51
I.11.1.b.	Les terpènes.....	54
I.11.1.c.	Les résines et les colophanes	54
I.11.1.d.	Les tannins	55
<i>I.11.2.</i>	<i>Valorisation des déchets solides</i>	55
I.11.2.a.	Valorisations classiques.....	55
I.11.2.b.	Transformations chimiques	55
<i>I.11.3.</i>	<i>Conclusion</i>	56
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES.....		58
II.1.	MATIERE PREMIERE	58
II.2.	OPERATIONS DE TRAITEMENTS.....	58
<i>II.2.1.</i>	<i>Opérations d'extraction</i>	58
II.2.1.a.	Hydrodistillation des composants volatils du bois.....	58
II.2.1.b.	Extraction au Soxhlet	59
II.2.1.c.	Extraction par détente instantanée contrôlée (DIC).....	59
<i>II.2.2.</i>	<i>Préparation du charbon actif</i>	65
II.2.2.a.	Pyrolyse simple	65
II.2.2.b.	Activation chimique suivie de la pyrolyse.....	65
II.2.2.c.	Analyse de la surface spécifique	66
II.3.	CARACTERISATION ET ANALYSES	66
<i>II.3.1.</i>	<i>Séparation des extraits volatils</i>	66

II.3.2.	<i>Les conditions d'analyse par CPG/SM</i>	66
II.3.3.	<i>L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB)</i>	67
II.4.	PROCOLE GENERAL.....	67
II.5.	PLAN D'EXPERIENCE.....	68
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION.....		72
III.1.	CHOIX DU SOLVANT.....	72
III.1.1.	<i>Introduction</i>	72
III.1.2.	<i>Analyse Comparative en rendement total</i>	72
III.1.2.a.	Protocole expérimental.....	72
III.1.2.b.	Résultat expérimental	73
III.1.3.	<i>Analyse Comparative de la composition de l'extrait</i>	73
III.2.	CHOIX DU BOIS	77
III.2.1.	<i>Caractéristiques des bois choisis pour l'étude</i>	79
III.3.	CARACTERISATION DES EXTRAITS DU CHENE ET CEDRE ROUGE PAR LES PROCEDES CONVENTIONNELS	79
III.3.1.	<i>Cinétique de l'extraction par chloroforme</i>	79
III.3.1.a.	Méthode expérimentale	79
III.3.1.b.	Identification de la composition des extraits par GC/MS	80
III.3.2.	<i>Cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur</i>	81
III.3.2.a.	Méthode expérimentale	81
III.3.2.b.	Identification de la composition des extraits par GC/MS	82
III.4.	EXTRACTION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC).....	83
III.4.1.	<i>Analyse et optimisation des paramètres opératoires de l'extraction par dic</i>	84
III.4.1.a.	Effet de la pression et du temps de traitement	84
III.4.1.b.	Analyse de l'effet des paramètres opératoires de la DIC sur les rendements des molécules extraites.	91
III.4.1.c.	Effet de l'épaisseur des copeaux de bois	102
III.4.1.d.	Effet de l'humidité initiale du bois	103
III.4.1.e.	Effet de l'instantanéité ou la vitesse de la détente	105
III.4.1.f.	Effet du nombre de détentes	107
III.5.	COMPARAISON DE L'EXTRACTION PAR DIC AVEC LES METHODES CONVENTIONNELLES.....	110
III.5.1.	<i>Comparaison quantitative</i>	110
III.5.2.	<i>Comparaison qualitative</i>	111
III.5.2.a.	Cas du cèdre rouge	111
III.5.2.b.	Cas du chêne.....	112
III.6.	EVALUATION DE LA QUANTITE DES MOLECULES VALORISABLES ENCORE PRESENTE DANS LE BOIS	
	APRES EXTRACTION PAR DIC.	114
III.6.1.	<i>Cas du cèdre rouge</i>	114
III.6.2.	<i>Cas du chêne</i>	114
III.7.	VALORISATION DES RESIDUS SOLIDES	115
III.7.1.	<i>Valorisation classique</i>	115

III.7.2.	Valorisation par amélioration de l'extraction au solvant organique par traitement dic	116
III.7.2.a.	Plan préliminaire	116
III.7.3.	Valorisation par production du charbon actif a partir du bois traité par dic	119
III.7.3.a.	Introduction	119
III.7.3.b.	Activation par simple Pyrolyse.....	120
III.7.3.c.	Activation chimique à l'acide phosphorique	121
III.7.4.	Conclusions	122
CHAPITRE IV. INDUSTRIALISATION		125
IV.1.	CONDITIONS DU SCALING UP.....	125
IV.1.1.	Épaisseur du traitement.....	125
IV.1.2.	Choix des conditions opératoires	126
IV.1.3.	Choix du réacteur.....	127
IV.1.3.a.	Définition des réacteurs.....	127
IV.1.3.b.	Comparaison des réacteurs	136
IV.1.4.	Définition du réacteur 45° pour l'extraction par DIC	136
IV.1.4.a.	Enceinte de traitement	136
IV.1.4.b.	Etanchéité.....	137
IV.1.4.c.	Système du vide	138
IV.1.4.d.	Vanne de détente	139
IV.1.4.e.	Le système de condensation	140
IV.1.4.f.	Système de chargement	141
IV.1.4.g.	Supervision.....	141
IV.1.4.h.	Chaudière	142
IV.1.4.i.	Compresseur.....	142
IV.2.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		125

INTRODUCTION

Le bois est un matériau composite naturel se distinguant par des propriétés mécaniques spécifiques et exceptionnelles. A l'opposé des matériaux composites de synthèse qui sont constitués de fibres longues ou courtes, mono- ou poly orientées noyées dans une matrice de polymères, le plus souvent therm durcissables mais parfois aussi thermoplastiques, le bois est composé, de façon très schématique, de fibres de structure complexe. Ces fibres sont constituées de micro-fibrilles de cellulose partiellement cristallines enrobées de deux polymères amorphes, de la lignine et des hémicelluloses. Outre ces trois types de polymères (cellulose, hémicelluloses, lignine), le bois contient également une quantité de composés organiques de plus faible masse moléculaire et de structures très variées. Ces composés se regroupent sous le terme d'extractibles.

Ces extractibles couvrent une large gamme de composés volatils de structure et de polarité différentes tels que les terpènes, les résines, les tanins et autres. Ils présentent de 2 à 5 % par rapport au bois sec dans le cas des feuillus et les résineux des pays tempérés mais peuvent atteindre 20 % dans le cas des bois tropicaux. Ces composés généralement oxygénés sont des produits à haute valeur ajoutée très recherchés en diverses industries pour des applications pharmaceutiques, aromathérapie, des parfums, diffuseurs d'ambiance et aussi dans des industries de transformations pour la fabrication de l'encre (offset) ou des adhésifs.

La principale méthode industrielle d'extraction de ces volatils reste principalement fondée sur l'entraînement à la vapeur nécessitant généralement plusieurs heures. L'extraction par solvant organique n'est en effet utilisée qu'à de très faibles échelles. L'entraînement à la vapeur souffre cependant d'inconvénients majeurs dont la durée particulièrement importante et la forte consommation d'énergie, ainsi que l'énorme dégradation thermique liée aux modifications chimiques irréversibles des composants thermolabiles. En revanche, bien que l'utilisation de solvants implique inévitablement des étapes de séparation et mène ainsi à un produit relativement pur, la présence de traces de solvants respecte mal les normes de qualité de plus en plus contraignantes. Ces difficultés ont mené à proposer l'utilisation de fluides à l'état supercritique (exemple : CO₂) dans l'extraction des huiles essentielles. Bien que le procédé permette d'obtenir un extrait de haute qualité, les conditions technologiques (~100 bar) requises impliquent un coût trop élevé.

En raison de son importance économique, et afin de répondre aux exigences sans cesse croissantes des consommateurs, nous avons mené une étude visant la définition,

l'optimisation et la réalisation à l'échelle industrielle d'un procédé innovant applicable au cas du bois. Ce procédé de Détente Instantané Contrôlée (DIC), est fondé sur le processus d'autovaporisation instantanée. L'autovaporisation du liquide complexe (eau + composés volatils) est corrélée au passage abrupt donc très rapide du système vers un niveau de pression voisin de 50 mbar, à partir d'un état initial de haute pression de vapeur (quelques bars) et de température nettement supérieure à celle de l'équilibre final. Le taux d'évolution $\Delta P/\Delta t$ supérieur à $5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ caractérisant la détente DIC, permet des modifications de structure des parois cellulaires et améliore la libération de composés « volatils ». Le refroidissement lié à cette détente induit l'arrêt des réactions de dégradation thermique. Ce procédé permet d'aboutir à un produit de haute qualité (absence de solvant organique et de dégradation thermique). La cinétique de l'opération est très intéressante, quelques minutes permettent d'aboutir à des rendements d'extraction importants ce qui pourrait impliquer des coûts de fonctionnement relativement intéressants.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I.

BIBLIOGRAPHIE ET ÉTAT DE L'ART

I.1. QUELQUES CHIFFRES

Les estimations pour la consommation annuelle mondiale du bois se situent entre 3,8 et 6,2 milliards de m³. Cette demande peut se diviser selon (Lenger A.B. et al., 1999).

Les besoins pour la production de papier : environ 1,2 milliards de m³.

Les besoins pour des fins énergétiques : environ 1,5 milliards de m³.

Les besoins pour l'industrie (bois de construction).

I.2. INTRODUCTION

Le bois est un tissu conducteur à l'intérieur duquel circule la sève brute ou sève ascendante. Composée d'eau et de sels minéraux, elle est puisée dans le sol par les racines et monte jusqu'aux feuilles. Le principal moteur de la montée de celle-ci est la transpiration.

Les éléments conducteurs du bois se prolongent dans les racines et dans les feuilles et forment autant de petites colonnes d'eau. Celles-ci présentent une telle cohésion qu'un départ d'eau par transpiration au niveau des feuilles est compensé par une entrée d'eau au niveau des racines.

La bonne compréhension et la maîtrise des modifications subies par le matériau au cours du traitement Hydro-Thermo-Mécanique (HTM) nécessitent la connaissance de l'anatomie du bois naturel et la définition de ses constituants chimiques.

I.3. CLASSEMENT DES ESPECES DU BOIS

Du point de vue de la systématique (science de la classification des êtres vivants), les végétaux possédant un cambium et produisant du bois appartiennent tous au sous-règne des vasculaires (plantes possédant des éléments conducteurs) et à l'embranchement des spermatophytes (plantes à graines). Cet embranchement comprend deux sous-embranchements (Dulbeco P. et Luro D., 1998) :

- les gymnospermes (plantes à graines nues, non incluses dans un fruit fermé).
- les angiospermes (plantes à graines enfermées dans un fruit fermé).

Pour le bois, il existe une grande biodiversité dans les différentes espèces d'arbre, mais la principale distinction se fait entre résineux ou conifères à bois tendre (gymnospermes) et feuillus à bois dur (angiospermes).

I.4. ANATOMIE DU BOIS

I.4.1. STRUCTURE CELLULAIRE DU BOIS

C'est le fonctionnement de l'assise génératrice libéro-ligneuse (A.G.L.L.) ou cambiale qui permet la croissance en diamètre de l'arbre. Les cellules de cette assise donneront naissance:

par division centrifuge, aux cellules du liber,

par division centripète, aux cellules du xylème ou bois (Keller R., 1983).

Les cellules de bois sont caractérisées par la lignification des parois cellulaires, du notamment grâce à la lignine, composé naturel du bois. Grâce à cette lignification, le bois est rigide, relativement hydrophobe et résistant à la biodégradation par rapport aux autres tissus végétaux. Ainsi les couches de bois formées au cours de la vie de l'arbre sont conservées et forment un cylindre sur lequel vient s'appliquer chaque année un nouveau cerne de diamètre supérieur. L'arbre se dote ainsi chaque année de nouveaux éléments conducteurs qui croissent en même temps que ses besoins en sève brute.

N'étant plus fonctionnelles, les couches de bois les plus profondes forment le bois parfait et ne contiennent plus que des cellules mortes. Le bois fonctionnel, correspondant aux dernières couches formées, est appelé aubier.

Chez certaines essences, dites essences à aubier différencié, le bois parfait est coloré et nettement distinct de la couronne d'aubier périphérique. Ceci est dû à une transformation dite duraminisation subie par le bois parfait qui est alors appelé Duramen ; ce terme doit donc être strictement réservé aux bois parfaits ayant effectivement subi une duraminisation. Cette dernière est provoquée et contrôlée par les seules cellules vivantes présentes dans l'aubier, les cellules de parenchyme. On note par exemple l'élaboration de substances qui vont imprégner le bois et lui conférer sa couleur et une certaine résistance naturelle vis-à-vis des champignons ou des insectes ravageurs.

Les voies de circulation de la sève sont fermées (fermeture des ponctuations aréolées des trachéides de résineux) ou bouchées (bouchage des vaisseaux de feuillus par des expansions membranaires appelées thylls ou par des substances obstruantes), ce qui a pour effet de rendre le bois parfait duraminisé imperméable. La duraminisation explique en grande partie

certaines caractéristiques essentielles des essences, à savoir la durabilité naturelle et l'imprégnabilité.

I.4.2. STRUCTURE DES PAROIS CELLULAIRES

A l'extérieur de la cellule de soutien (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) on distingue, la lamelle mitoyenne (ou couche intercellulaire) d'une épaisseur de 0,5 à 2 μ m. Elle est composée essentiellement de lignine (environ 70%), et d'hémicelluloses.

En ce qui concerne la fibre lignocellulosique, on distingue deux grandes parties, composées essentiellement de cellulose:

- La paroi primaire très mince (30 à 100nm d'épaisseur),
- La paroi secondaire qui se divise en 3 parties :
 - La paroi externe S_1 (100 à 200nm d'épaisseur),
 - La paroi centrale S_2 (0,5 à 0,8 μ m),
 - La paroi interne S_3 (70 à 100nm).

Ces différentes parties sont illustrées dans la figure suivante :

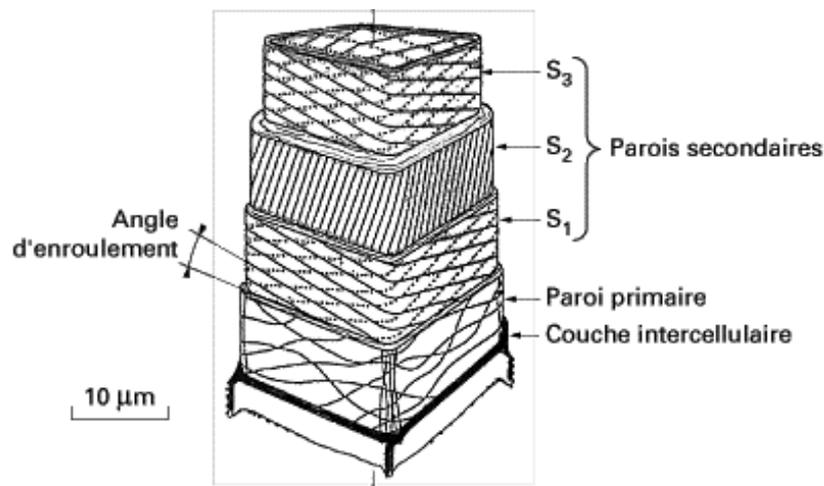


Figure I-1: Organisation de la paroi cellulaire

I.4.3. ASPECT MICROSCOPIQUE

Les deux grands groupes d'arbres (résineux et feuillus) se distinguent très nettement à l'échelle microscopique.

Le bois de résineux a une anatomie relativement simple (

Figure I-2). Il est composé à 95 % de trachéides, cellules allongées aux extrémités fermées qui communiquent entre elles et avec les cellules parenchymateuses (tissu de réserve et de

remplissage) voisines par des ponctuations aréolées. Ces dernières jouent un rôle important dans l'écoulement des fluides. Les trachéides ont des parois épaisses chez les bois finaux (lumen ou cavité interne de diamètre de 7 μm) et de très grands lumens chez les bois initiaux (diamètre de 32 μm) (Fengel D. et Stoll M., 1973). Quelques " trachéides de rayon " et " cellules parenchymateuses " sont orientées en rayon. Des canaux résinifères sont également visibles.

Les bois de feuillus (Figure I-3) sont constitués de vaisseaux, de fibres ligneuses et de cellules parenchymateuses. Les vaisseaux sont élaborés à partir d'une file de cellules dont les cloisons sont percées d'une ou plusieurs perforations. Les fibres, cellules allongées aux extrémités effilées et aux parois épaisses, communiquent également par des ponctuations. Ces fibres ont une fonction de soutien. Des cellules parenchymateuses stockent l'amidon (nutriment de réserve). Pour les feuillus, on distingue les bois à pores diffus (ex. : hêtre, peuplier) pour lesquels les vaisseaux sont uniformément répartis dans la couche de croissance annuelle quoiqu'on puisse observer une certaine diminution du diamètre de ceux-ci entre les bois initial et final, et ceux à zones poreuses initiales (ex. : chêne, frêne) qui ont de gros vaisseaux dans le bois initial et petits dans le bois final.

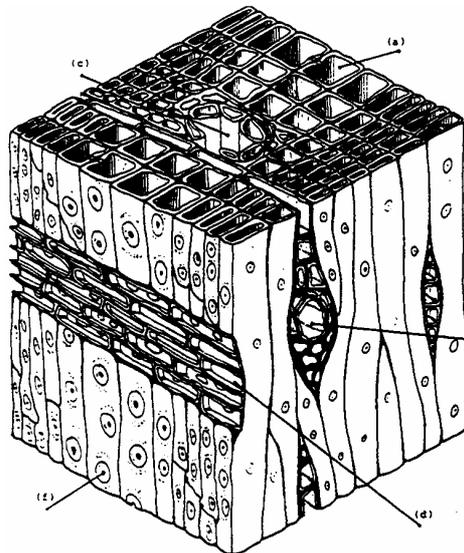


Figure I-2 : Anatomie des résineux

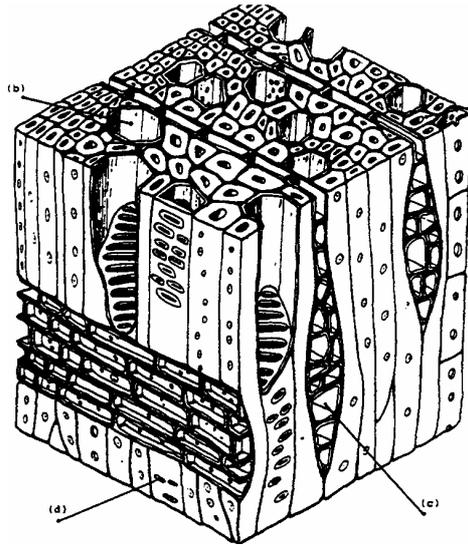


Figure I-3 : Anatomie des feuillus

- a - Trachéide (bois initial)
- b - Trachéide (bois final)
- c - Canal résinière
- d - Rayon ligneux
- e - Rayon ligneux avec canal résinier
- f - Ponctuation

- A - Fibre
- b - Vaisseau
- c - Rayon
- d - Ponctuation

Le nombre et le diamètre des vaisseaux, l'épaisseur des parois des fibres et des trachéides déterminent la densité du bois (Fengel D. et Grosser D., 1976).

Essence	Densité apparente	pourcentages des éléments constitutifs				Trachéide		Vaisseau	
		Trachéide	Vaisseau	Parenchyme	Rayon	L(mm)	D(µm)	L(mm)	D(µm)
Pin	0,49	93,1%		1,4-5,8%	5,5%	3,1	10-50		
Hêtre	0,68	37,4%	31%	4,6%	27%	0,6-1,3	15-25	300- 700	5-100
Peuplier	0,4	61,8%	26,9%		11,3%	0,7-1,6	20-40	500	20-150

Table I-1: Densité apparente, pourcentages des éléments constitutifs du bois et dimensions de cellules pour quelques espèces (L: longueur, D: diamètre).

I.4.4. DU MICROSCOPIQUE AU MACROSCOPIQUE

La nature et la disposition des cellules de bois formées par le cambium constituent le plan ligneux. Il est propre à chaque essence et son étude permet l'identification des espèces. Certains caractères sont perceptibles à l'œil nu ou à la loupe à main, ils permettent une reconnaissance à l'échelle macroscopique. D'autres ne sont accessibles qu'à l'aide d'une loupe à fort grossissement ou d'un microscope.

La reconnaissance microscopique s'avère souvent nécessaire pour différencier des espèces voisines.

Dans le cambium, on distingue deux types de cellules :

- Les cellules initiales fusiformes qui, en se divisant, produisent des cellules de bois allongées dans la direction longitudinale (parallèle à l'axe de l'arbre).
- Les cellules isodiamétriques ou cellules initiales des rayons sont à l'origine des cellules de bois allongées dans la direction radiale (perpendiculaire à l'axe de l'arbre et passant par son centre structurel, qui ne correspond pas toujours à son centre géométrique).

Dans l'étude ou la reconnaissance d'un bois, les observations doivent se faire selon trois plans parfaitement définis :

- le plan transversal, perpendiculaire à l'axe de l'arbre (bois de bout).
- le plan radial, parallèle à l'axe et passant par le centre structurel de l'arbre (débit sur quartier)
- le plan tangentiel, tangent aux cernes de croissance (débit sur dosse).

La figure suivante illustre l'aspect microscopique pour un résineux.

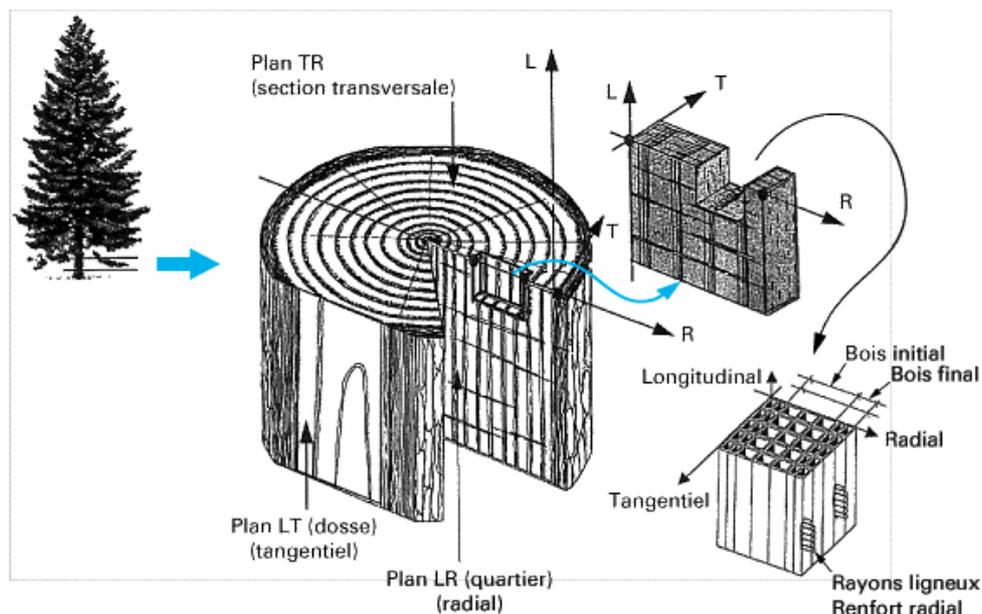


Figure I-4 : Aspect microscopique d'un résineux

I.5. COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

La constitution chimique du bois est complexe présentant une grande hétérogénéité. L'isolement des constituants est difficile en raison de leur étroite association dans les parois cellulaires.

Trois types de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) forment les principaux composés du bois et y sont présents à environ 95% en masse. En plus, on trouve une petite quantité de composés de faible masse moléculaire représentant environ 5% en masse. Ils sont désignés en tant qu'extractibles du bois grâce à des solvants plus ou moins neutres.

Les quantités relatives de ces composés varient fortement en fonction de l'essence de bois étudiée, de son âge, de la saison de récolte, des conditions de récolte.

	Composition massique (%)		Rôle
	Résineux	Feuillus	
Cellulose	40 à 45	38 à 50	Renfort
Hémicellulose	7 à 15	19 à 26	Matrice
Lignine	26 à 34	23 à 30	Matrice
Extractibles	3 à 5	4 à 6	Lubrifiant
Cendres	< 1	< 1	-

Table I-2: Répartition moyenne des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux (Gandini et Belgacem, 2002).

Le bois des résineux est plus riche en lignines que celui des feuillus alors qu'il possède moins de carbohydrates et de composés extractibles que les bois durs.

I.5.1. LA CELLULOSE

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre puisque elle est présente en proportions majoritaires quasiment dans toutes les espèces végétales. Elle a toujours été largement exploitée surtout dans la fabrication du papier et du coton. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. La cellulose est un homopolysaccharide (ou polymère glucidique) composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β 1 \rightarrow 4).

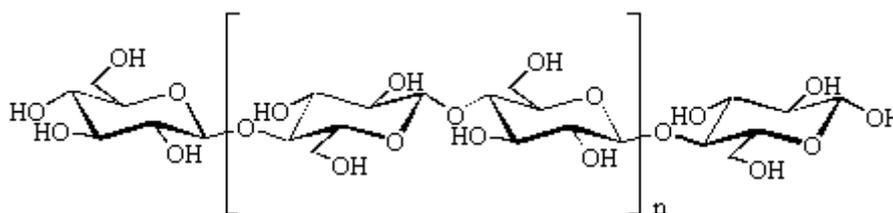


Figure I-5: Structure de la cellulose

La molécule de cellulose est complètement linéaire (contrairement à l'amylose qui a une structure en double hélice (David., 1995)) et forme des liaisons hydrogène intra et

intermoléculaires. Les «paquets» de molécules de cellulose sont agrégés entre eux pour former des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes).

La conséquence immédiate de ces deux dernières caractéristiques structurales est que la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Pour solubiliser la cellulose, il est nécessaire d'utiliser des mélanges de type métal / solvants (hydroxyde de cupriéthylènediamine (CED), hydroxyde de cadmium éthylènediamine (Cadoxen) ou de cuprammonium).

I.5.2. LES HEMICELLULOSES

Les hémicelluloses sont des polysaccharides omniprésents dans tous les végétaux, caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes.

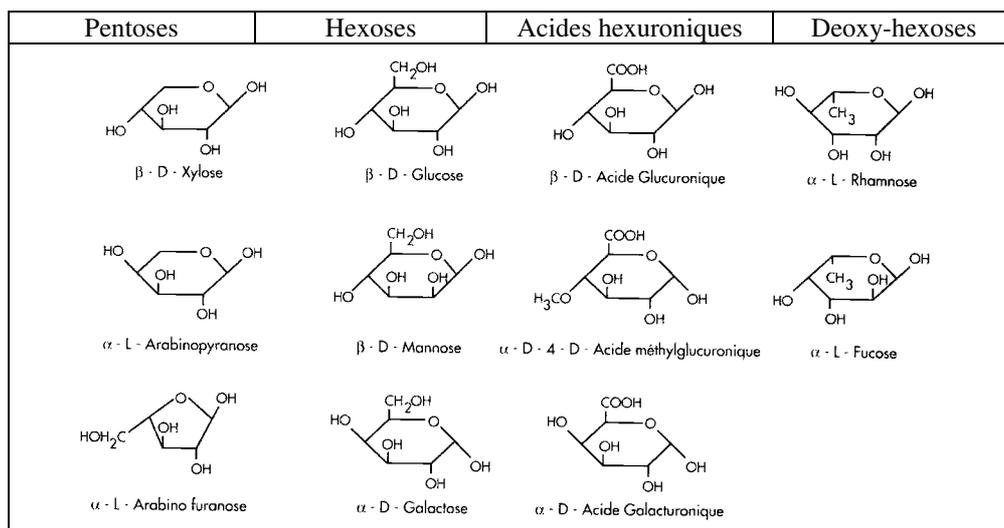


Figure I-6: Sucres composant les hémicelluloses (Lenger A.B. et al., 1999).

La (Table I-3) donne également la teneur en ces différents sucres de quelques bois typiques. Les résineux et les feuillus sont différents non seulement par la quantité mais également par la nature des hémicelluloses.

Le composant principal des hémicelluloses de feuillus est un copolymère constitué d'une chaîne linéaire d'unités xylose reliées entre elles par les liaisons 8 (1-4) et possédant une unité d'acide 8-glucuronique en chaîne latérale, en moyenne toutes les dix unités xylose. Les deux composants sont partiellement acétylés. Leur degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 100 à 200 et est caractérisé par une très large distribution. Les feuillus contiennent également des glucomannanes constitués d'unités glucose et mannose dans un rapport de l'ordre de 1 à 1,5-2. Leur degré de polymérisation est de l'ordre de 60 à 70%.

Espèces	Man	Xyl	Gal	Ara	A. uron	Rha	Acétyle
Larix decidua	11,5%	5,1%	6,1%	2%	2,2%*	0	-
Picea abies	13,6%	5,6%	2,8%	1,2%	1,8%*	0,3%	-
Pinus sylvestris	12,4%	7,6%	1,9%	1,5%	5%	-	1,6%
Betula verrucosa	3,2%	24,9%	0,7%	0,4%	3,6%*	0,6%	-
Fagus sylvatica	0,9%	19%	1,4%	0,7%	4,8%*	0,5%	-
Fraxinus excelsior	3,8%	18,3%	0,9%	0,6%	6%*	0,5%	-

* acide 4-0- méthylglucuronique

Table I-3 : Composition des hémicelluloses de quelques bois (à l'exception du glucose et de ses dérivés) (Fengel D. et Wegener G., 1984).

Le composant principal des résineux est le mannose présent sous forme de O-acétyl-galactoglucomannose. Le rapport mannose/glucose est de l'ordre de 3/1. Les résineux contiennent également du xylose sous forme de arabino-4-0-méthylglucurono xylane. Les hémicelluloses ont en général une masse molaire relativement faible et sont amorphes comme les copolymères statistiques de synthèse.

I.5.3. LA LIGNINE

La lignine est le principal constituant du bois. Elle représente de l'ordre de 20 à 30 % du carbone de la biomasse végétale ; c'est, après la cellulose, le deuxième composé organique de la biosphère et une ressource naturelle renouvelable et abondante. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

Lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de composition et de structure variables et complexes. Les lignines résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénylpropénoïques: les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I-8). L'unité caractéristique de la lignine est représentée sur la figure suivante :

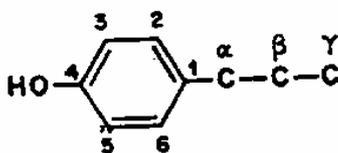


Figure I-7: Structure et notation usuelle des unités phénylpropanes constitutives des lignines

Les carbones aliphatiques (α , β et γ) et aromatiques (C1 à C6) sont notés de manière usuelle mais non conforme aux règles internationales de la nomenclature (Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., 1971). Une double liaison est souvent présente entre les carbone α et β .

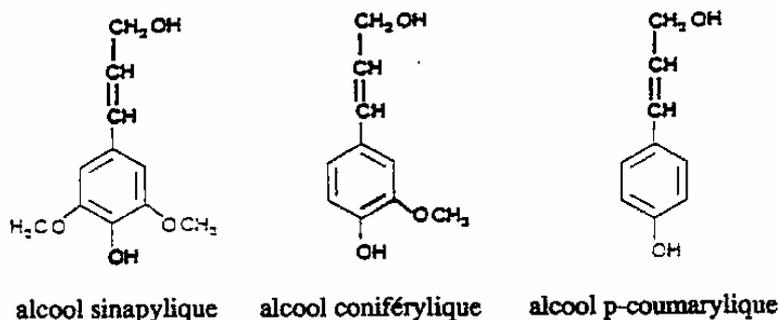


Figure I-8: Motif élémentaire de la lignine (Sarkanen K.V. et Ludwig C.H., 1971).

Le cycle aromatique peut être substitué par les radicaux de la Table I-4 formant les cycles hydroxy-benzoyle (H), guaïacyle (G) et syringyle (S):

Nom du cycle	Hydroxybenzole (H)	Guaïacyle (G)	Syringyle (S)
Substitution du cycle	4 hydroxy-	3 méthoxy-4 hydroxy-	3,5 diméthoxy-4 hydroxy-
OH (γ)	Alcool coumarylique	Alcool coniférique	Alcool sinapylique

Table I-4: Radicaux substituant le cycle aromatique des lignines

Les structures alkyl-aryl éther β -O-4 sont les plus abondantes dans la lignine. Dans les structures non condensées (pas de liaison C-C entre deux unités voisines), ces liaisons jouent un rôle important au cours des réactions de dégradation de la lignine.

Les unités syringyles ont tendance à s'associer en longues chaînes linéaires, à l'aide de liaisons β -O-4 (Lange et al., 1983). L'augmentation des précurseurs syringyles entraîne une augmentation de la masse moléculaire (Faix et al., 1981).

Outre les différences entre résineux et feuillus (Table I-5), d'autres apparaissent au niveau des tissus, des cellules et des parois.

	%Hydroxy-benzoyle	% Guaïacyle	% Syringyle
Gymnospermes (<i>Picea</i>)	6 à 7	90 à 89	4
Angiospermes (<i>Fagus sp</i>)	5 à 7	45 à 47	50 à 46

Table I-5: Pourcentages des diverses unités dans les deux grandes classes de bois (Faix 1976).

Nimz H.H. (1974) a établi la formule de la lignine du hêtre comportant 25 monomères, Adler E., (1977) et Glasser W.G., (1990) celle de résineux. La grande hétérogénéité des lignines due aux fréquences des monomères, des liaisons intermonomères et des liaisons avec les autres molécules du bois rend difficile l'élucidation de ces structures (Monties B., 1980).

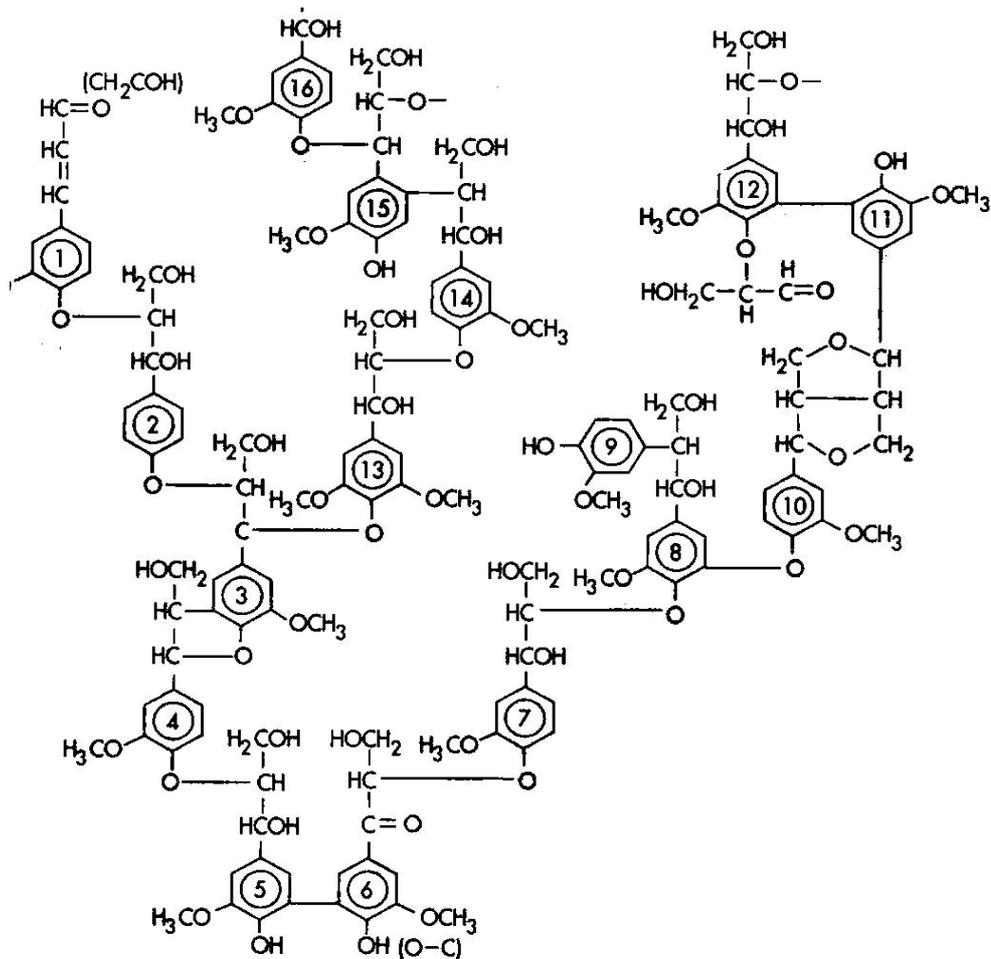


Figure I-9 : Structure de la lignine (Fengel et Wegener, 1984)

I.5.4. LES EXTRACTIBLES

Les produits extractibles aux solvants neutres sont localisés dans les lumens des cellules, les rayons parenchymateux ou dans les canaux résinifères. Leur concentration est très variable d'une essence à l'autre.

Ces composés sont très divers. De ce fait, on pourra les diviser en 5 groupes :

1. Terpènes et terpénoïdes,
2. Résines,
3. Composés aliphatiques,
4. Composés phénoliques,
5. Composés inorganiques.

I.5.4.a. LES TERPENES ET TERPENOÏDES

Les terpènes sont des hydrocarbures formés par l'agglomération de plusieurs isoprène (Figure I-10 : Isoprène). Une bonne partie de ces terpènes forment une famille d'arômes très courant dans les végétaux. Ils ont généralement des propriétés fongicides, insecticides et ils attirent les pollinisateurs.

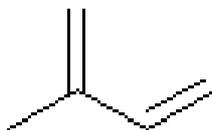


Figure I-10 : Isoprène

Les terpènes peuvent être classés par leur nombre de motifs isoprène ainsi que par leurs arrangements :

Unité de base	Nombre d'unités (5C)	Structure	Terpènes	Terpénoïdes
Isoprène	1 x 5C			
Monoterpène	2 x 5C		 α - pinène	 α - terpinéol
Sesquiterpène	3 x 5C		 α - cadinène	 γ - cadinol
Diterpène	4 x 5C		 pimaradiène	 acide abiétique
Triterpène	6 x 5C		 squalène	 β - sitostérol

Figure I-11 : Structure des mono-, sesqui-, di- et triterpènes (Lenger A.B. et al., 1999).

I.5.4.b. LES RESINES

Les résines dures peuvent se classer en deux catégories : les dérivés d'esters de colophane et des polymères issus de la chimie pétrolière. La colophane est extraite des conifères (pin) et peut provenir de la gomme, du bois ou du tall-oil. Elle présente l'avantage d'être peu coûteuse.

Etant donné son acidité, elle subit en général des transformations pour être utilisée dans les encres. En effet, la colophane contient 90 % d'acides organiques (le principal étant l'acide abiétique (Figure I-12), qui peut se transformer en acide lévopimarique sous l'action de la chaleur) et 10 % de composés neutres.

Les colophanes sont utilisées dans les encres d'imprimerie sous forme dimérisée ou polymérisée, sous forme de résinates métalliques ou d'esters, ou en combinaison avec des résines alkydes.

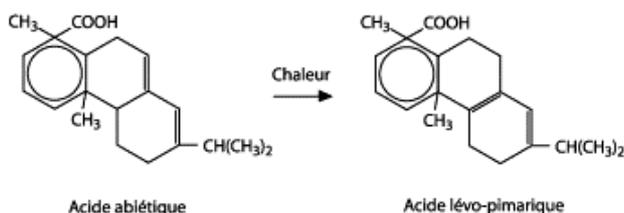


Figure I-12 : Transformation de l'acide abiétique (Blayo A., 2002).

Les composés les plus employés sont :

l'ester de gomme

les esters et résines maléiques

les résines synthétiques à base de phénol formaldéhyde

les résines formophénoliques modifiées par la colophane

I.5.4.c. L'ESTER DE GOMME

L'ester de gomme est un ester de colophane, issu d'un polyol (glycérol ou pentaérythritol), soluble dans les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et dans les huiles siccatives. Les formules des dérivés de la colophane sont spécifiées dans la figure suivante, où R représente le résidu d'un acide de colophane.

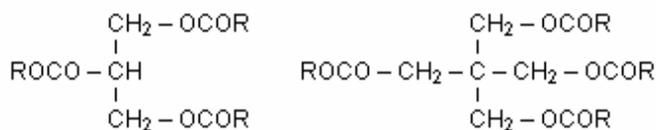


Figure I-13: Esters de colophane

I.5.4.d. LES ESTERS ET RESINES MALEIQUES

Les esters et résines maléiques constituent une famille de produits assez nombreux que l'on obtient par exemple par réaction de l'anhydride maléique avec l'acide lévopimarique. Un exemple de formule développée est représenté sur la figure suivante. Ces résines peuvent

encore être modifiées pour les encres quickset et heatset en agissant sur les groupements carboxyles par estérification avec un polyol (glycérol ou pentaérythritol), pour modifier leur solubilité et leur acidité.

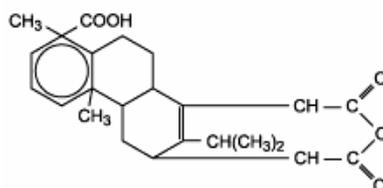


Figure I-14 : Résine maléique

I.5.4.e. LES RESINES SYNTHETIQUES A BASE DE PHENOL FORMALDEHYDE

Les résines formophénoliques pures sont synthétisées par action d'un phénol para substitué avec un formaldéhyde.

Le phénol employé ainsi que le choix d'une catalyse acide ou basique permet d'obtenir différentes résines. Elles sont employées avec l'huile de Tung dans les véhicules des encres offset pour leur bonne propriété de séchage.

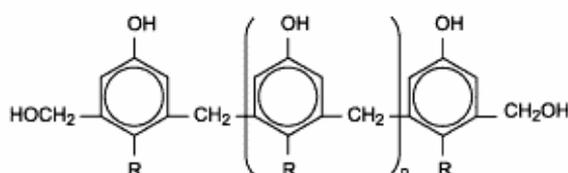


Figure I-15 : Résine formophénolique

I.5.4.f. LES RESINES FORMOPHENOLIQUES MODIFIEES PAR LA COLOPHANE

Les résines formophénoliques modifiées par la colophane sont très utilisées dans les encres offset, plus spécialement dans les encres quickset et heatset. Elles peuvent être combinées avec des résines alkydes qui leur donnent de bonnes propriétés de brillance et de résistance à l'abrasion.

I.5.5. LES COMPOSES ALIPHATIQUES

Les corps gras d'origine végétale sont, en très grande majorité, constitués par des esters d'un trialcool, le glycérol, et d'acides linéaires à nombre pair d'atomes de carbone éventuellement

insaturés ou porteurs d'une fonction alcool appelés acides gras (glycérides). Les cires végétales (cérides) sont des esters d'acides gras et d'alcools à longue chaîne.

Groupe	Structure	Remarques
n – Alcanes	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	n = 8-30
Alcools gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	n = 16-22
Acides gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	n = 10-24
Graisses (glycérol esters)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OR} \\ \\ \text{CH}-\text{OR}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{OR}'' \end{array}$	R,R',R'' peuvent être des dérivés d'acides gras ou des hydrogènes
Cires (esters d'autres alcools)	$\begin{array}{c} \text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \\ \text{RO-stérol} \\ \text{RO-hydroxy terpènes} \end{array}$	R est un dérivé d'acide gras
Subérine	$\begin{array}{c} (-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m \\ (-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m \end{array}$	n = 18-28

Table I-6 : Les extractibles aliphatiques (SJÖSTROM E., 1981).

Les acides gras insaturés linoléique et oléique sont les principaux de cette classe. Le taux des alcools et alcanes est relativement faible, l'arachinol (C20), le béhénol (C22) et le lignocérol (C24) sont les plus représentés. Ceux-ci sont lipophiles et stables.

Les graisses sont des esters d'acides gras avec le glycérol. Les cires sont des esters d'acides gras avec des alcools gras ou dérivés des terpènes.

<p style="text-align: center;">Glycérol</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ + \\ \text{Acide gras} \\ \text{Formule générale: Alk COOH} \\ \text{Exemple: CH}_3 - (\text{CH}_2) \text{COOH} \\ \text{Acide palmique} \end{array}$	<p style="text-align: center;">Graisse</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 - \text{C} - \text{OCO} - \text{R}_1 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OCO} - \text{R}_2 \\ \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{OCO} - \text{R}_3 \end{array}$ <p>triglycérade $\text{R}_1=\text{Alk}$ $\text{R}_2=\text{Alk}$ $\text{R}_3=\text{Alk}$ diglycérade $\text{R}_1=\text{Alk}$ $\text{R}_2=\text{Alk}$ $\text{R}_3=\text{H}$ monoglycérade $\text{R}_1=\text{Alk}$ $\text{R}_2=\text{H}$ $\text{R}_3=\text{H}$</p>
<p style="text-align: center;">Alcool gras</p> <p>Formule générale: Alk OH Exemple: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}-\text{OH}$ Alcool arachidique</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p style="text-align: center;">Acides gras</p>	<p style="text-align: center;">Cire</p> <p style="text-align: center;">$\text{Alk}' - \text{O} - \text{CO} - \text{Alk}''$</p>

Table I-7 : Les graisses et cires (Lenger A.B. et al., 1999).

I.5.6. LES COMPOSES PHENOLIQUES

Parmi ceux-ci, on trouve un premier groupe comprenant un grand nombre de phénols contenant un seul noyau aromatique. Un deuxième groupe comprend les lignanes avec 2 unités phénylpropane substituées et reliées entre elles de manières diverses. Un autre grand groupe d'extractibles est connu sous le nom de flavonoïdes il se divise en de nombreux sous

groupes. Un exemple type de chacun de ces 3 groupes (phénols simples, lignanes et flavonoïdes) est donné ci-après Table I-8.

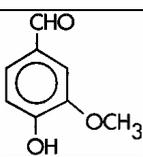
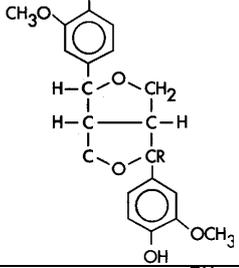
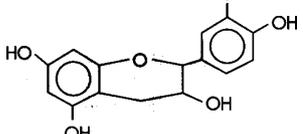
Type	Exemple	
Phénols simples		vanilline
Lignanes		pinorésinol
Flavonoïdes		catéchine

Table I-8 : Quelques dérivés phénoliques du bois (Lenger A.B. et al. 1999).

I.5.6.a. LES TANNINS

Ce sont des polymères phénoliques qui peuvent être utilisés comme substituant, partiel ou total, du phénol dans la fabrication des résines du type phénol- formaldéhyde. Ces macromolécules naturelles sont classifiées en deux catégories: condensées et hydrolysables. Leur caractéristique principale est qu'ils lient et précipitent des protéines.

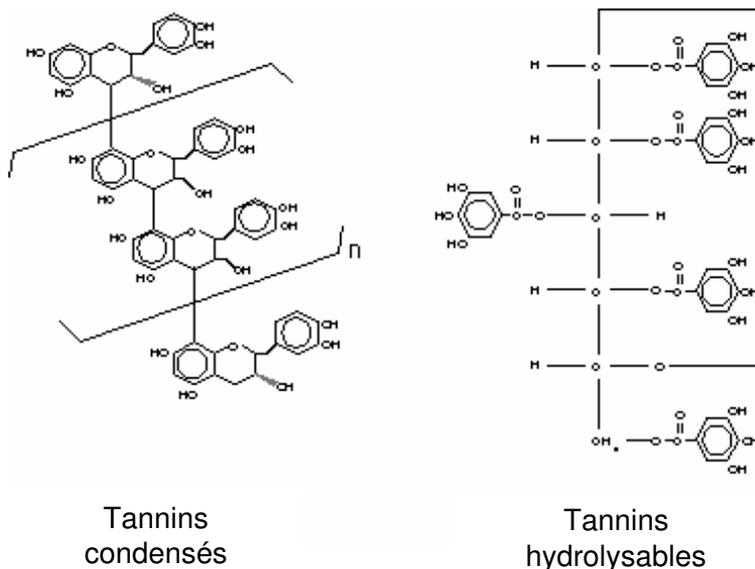


Figure I-16 : Structure des tannins condensés et hydrolysables

i. Les tannins condensés

Les tannins condensés sont de nature résorcinolique ou phloroglucinolique et on les retrouve dans les tissus végétaux lignifiés. Ils ont été énormément étudiés dans les dernières années pour la préparation d'adhésifs pour bois.

Ils représentent 90% de la production mondiale et se révèlent très intéressants sur le plan chimique dans la préparation d'adhésifs.

Ils sont présents en grande quantité dans la nature, en particulier dans le bois et l'écorce de nombreuses espèces comme l'acacia, l'écorce de pin...

Ils sont constitués par la répétition d'un monomère appelé flavonoïde.

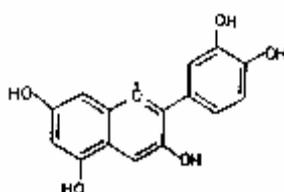


Figure I-17 : Structure d'un flavonoïde

La pureté des extraits de tannins végétaux varie énormément, et un tannin commercial ne comprend au maximum que 80% d'agents phénoliques actifs pour la production d'adhésifs.

ii. Les tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables, beaucoup moins étudiés, sont constitués de plusieurs composés individuels et oligomères à base d'acide gallique avec des sucres simples.

Ce sont des mélanges de composés phénoliques simples, tels que le pyrogallol ou l'acide ellagique, et d'esters de carbohydrates de type glucose principalement avec les acides gallique et digallique.

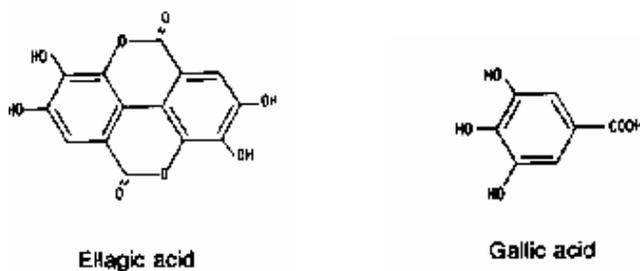


Figure I-18 : Structure des tannins condensée et hydrolysables

I.5.6.b. AUTRES COMPOSES

i. Les composés organiques

Dans le bois, on trouve également des hydrocarbures saturés, des sucres, des acides aminés libres ou sous la forme de protéines. Certains bois tropicaux contiendraient également des alcaloïdes.

ii. Les composés inorganiques

La combustion du bois conduit à la formation de cendres qui contiennent les composants inorganiques du bois. Leur concentration est faible (0,1 à 1%) pour le bois des régions tempérées. Par ordre d'importance décroissante, on trouve du calcium, du potassium, du magnésium, du manganèse, du sodium, du phosphore et du chlore. De nombreux autres éléments sont présents à l'état de traces.

I.6. L'EXTRACTION OU L'ISOLEMENT DES COMPOSES

La séparation des différents composés est rendue difficile par leur étroite association dans les parois cellulaires. Ils sont dans la plupart des cas dégradés ou modifiés.

I.6.1. L'EXTRACTION DES LIGNINES

Les lignines sont réactives de par leurs fonctions chimiques mais généralement insolubles dans les solvants classiques car elles forment un réseau infini. Leur extraction est donc difficile et les lignines isolées appelées lignines d'extraction sont souvent différentes des lignines in situ (protolignines) (Monties, 1980).

Les solvants neutres ne permettent l'extraction que d'une fraction minime des lignines du bois. La partie restante doit être séparée des composés glucidiques par des procédés plus énergiques. Ces traitements consistent :

soit à hydrolyser la cellulose et les hémicelluloses laissant ainsi les lignines

soit à dissoudre les lignines dans un solvant approprié et à les précipiter ensuite

I.6.1.a. LIGNINES ISOLEES PAR DES "PROCEDES DOUX"

Les méthodes sont peu nombreuses et consistent à extraire la fraction soluble du bois au moyen de solvants neutres (éthanol, acétone...) après une désintégration mécanique très poussée jusqu'à l'obtention de particules de l'ordre du micron ce qui donne les lignines de bois

moulu ou lignines de Bjorkman (MWL) très proches des protolignines des bois ou après une attaque enzymatique à l'aide de champignons cellulolytiques appelées lignines enzymatiques.

I.6.1.b. LIGNINES ISOLEES PAR DES PROCEDES ENERGIQUES

Les différents procédés sont résumés dans le tableau suivant

Hydrolyse des sucres → résidu=lignines	avec H ₂ SO ₄ 72% → Lignines de Klason	avec HCl 40-42% → Lignines de Willstätter	
Solubilisation des lignines → Récupération des lignines	Solvants organiques	Dioxane	Phénol
	Solvants inorganiques	Acide organique	Diméthylsulfoxyde
		Dérivés alcalins	Bisulfite de calcium

Table I-9 : Procédés énergiques pour isoler les lignines

Quel que soit leur mode d'isolement, les lignines d'extraction solubles dans les solvants ont des propriétés physico-chimiques similaires les distinguant des lignines d'extraction insolubles dans l'acide comme les lignines de KLASON ; ces dernières ne sont donc pas tout à fait identiques aux protolignines des bois. Les lignines dioxane sont souvent considérées par comparaison avec les lignines de bois moulus (MWL) comme représentatives des protolignines (Monties, 1980).

I.6.2. L'EXTRACTION DE LA CELLULOSE

La cellulose est difficile à isoler de son contexte naturel sans qu'elle ne se dégrade.

La première étape consiste à éliminer les lignines. Les structures résiduelles correspondent à l'holocellulose qui contient toujours 2 à 3 % de lignines résiduelles. La délignification peut être réalisée par plusieurs méthodes :

- ✓ Au chlore : L'une des premières méthodes qui fût est l'isolation de L'holocellulose par une chloration suivie d'un traitement à l'alcool monoéthanolamine, cette méthode donne une cellulose plus proche de la cellulose "totale" telle qu'elle existe dans les tissus du bois (Norme ASTM D1104-56).
- ✓ Le procédé au bioxyde de chlore élimine très rapidement les lignines mais quelques hémicelluloses sont aussi entraînées.
- ✓ Le chlorite de sodium délignifie progressivement et presque complètement le bois. Cependant la cellulose et les hémicelluloses sont alors légèrement dégradées.

La deuxième étape consiste à extraire les hémicellulose par des solutions alcalines à fortes concentrations (4,3M). Cette extraction provoque une dépolymérisation partielle de la cellulose. Le produit obtenu appelé □-cellulose, caractérisé par une faible masse moléculaire, contient encore quelques hémicelluloses qu'il est difficile de solubiliser (Barnoud, 1980).

L'industrie papetière utilise deux procédés pour isoler la cellulose : le procédé acide avec des solutions de bisulfite de calcium et les procédés alcalins (avec le procédé Kraft) qui emploie des solutions d'hydroxyde de sodium, et du sulfure de sodium.

I.6.3. L'EXTRACTION DES HEMICELLULOSES

Il faut des conditions suffisantes pour rompre les liaisons avec les autres polysaccharides ou les lignines (complexe ligno-carbohydate) sans pour autant dégrader les hémicelluloses et cependant avoir un rendement maximum.

Plusieurs méthodes permettent d'extraire les hémicelluloses. Les arabinogalactanes et xylanes peuvent être extraits du bois à température ambiante si le bois n'est pas trop riche en lignines avec une solution de soude à 4,3 M (17,5%) après un prétraitement à la soude 0,1M.

Les autres sont extraites à partir de l'holocellulose avec des solutions alcalines de concentration croissante (jusqu'à 24 % en KOH).

Une autre méthode consiste à extraire les hémicelluloses à partir de l'holocellulose, à travers l'utilisation du diméthylsulfoxyde si les groupements acétyles des xylanes et glucomannanes sont conservés.

I.6.4. L'EXTRACTION DES VOLATILS

A l'opposé des autres composés, les extractibles forment la seule fraction qui peut être isolée sans dégrader ni modifier les autres. La plupart des dérivés extractibles sont extraits par simple distillation à la vapeur d'eau, d'autres par des solvants organiques comme l'hexane et le dichlorométhane. Malgré sa faible teneur, l'intérêt économique et industriel de cette fraction a donné naissance à des techniques d'extraction différentes par le type de solvants, par la consommation d'énergie nécessaire ou par leurs sélectivités. Ces techniques seront développées dans le chapitre suivant.

I.7. EXTRACTION DES COMPOSES VOLATILS DU BOIS.

Les techniques d'extraction de volatils (que l'on identifiera sous le terme d'huiles essentielles) du bois sont traditionnellement classifiées en tant que procédés discontinus, continus ou hybrides. Ces techniques incluent l'utilisation des solvants organiques (simple ou assistée par ultrasons) ou de l'eau, l'entraînement à la vapeur et la distillation sous vide. L'hydrodistillation et l'extraction au Soxhlet seront également discutées.

I.7.1. DISTILLATION OU ENTRAINEMENT A LA VAPEUR

Selon Anizon et al., (2003) l'entraînement à la vapeur est la méthode d'extraction permettant d'obtenir une huile essentielle à partir d'un végétal (à l'exception des agrumes pour lesquels un procédé mécanique d'expression peut être utilisé). Le plus souvent, de la vapeur d'eau est injectée au bas d'une charge végétale. La vapeur d'eau chargée en molécules volatils est récupérée par condensation au sommet de la charge. Par décantation, une fraction hydrophobe se sépare de la phase aqueuse : il s'agit de l'huile essentielle. Dans ce procédé, le transfert de chaleur s'effectue par condensation sur la charge végétale d'une partie de la vapeur d'eau, cédant ainsi la chaleur latente nécessaire à l'évaporation de l'huile essentielle.

Dans le cas des huiles essentielles « superficielles » contenues dans des glandes situées à la surface du végétal, la vapeur provoque la rupture d'un certain nombre de ces glandes dont le contenu se répand à l'extérieur du végétal. Localement, la vapeur d'eau se sature en molécules d'huile essentielle, ce qui a pour effet d'abaisser la température de la vapeur saturée et celle de l'huile essentielle à son contact. Dans l'espace qui n'est pas en contact direct avec l'huile essentielle, la température de la vapeur d'eau et celle de l'eau condensée sur le végétal sont légèrement supérieures à celle de la vapeur d'eau saturée en huile essentielle. C'est le gradient de température existant entre l'huile essentielle et l'eau condensée sur la charge qui permet le transfert de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'huile essentielle et qui est le véritable moteur de l'extraction.

Dans le cas des huiles essentielles contenues à l'intérieur du végétal, l'huile essentielle doit diffuser à travers le végétal pour entrer en contact avec la vapeur d'eau. Dans un premier temps, la vapeur d'eau condensée imprègne la charge. Le gradient thermique qui s'établit dans la charge est tel que la température la plus basse se situe au cœur de chaque morceau de végétal. Les molécules d'huile essentielle, qui sont légèrement solubles dans cette eau bouillante, vont diffuser lentement à l'intérieur du végétal, jusqu'à entrer en contact avec la vapeur d'eau circulant à l'extérieur, la diffusion de l'huile essentielle étant le facteur qui limite la vitesse de l'extraction, la vapeur d'eau se charge en huile essentielle mais sans atteindre la saturation. Par conséquent, l'extraction des huiles essentielles non superficielles est plus longue et exige plus de vapeur que celle des huiles essentielles superficielles.

L'entraînement à la vapeur est un procédé utilisé depuis plusieurs millénaires mais a été particulièrement bien défini par Avicenne vers l'an mille. Pendant plusieurs centaines d'années, il a été principalement utilisé dans l'industrie de la parfumerie à Damas et en Iran, pour être par la suite fidèlement copié par Grasse, en France. Ce procédé est susceptible, s'il

est bien conduit, de fournir des produits de qualité (Viaud, 1993). Les végétaux sont traversés par de la vapeur d'eau. A la sortie du récipient, cette vapeur qui s'est chargée d'huile essentielle, est condensée dans un serpentín refroidi par un courant froid. Un séparateur ou essencier recueille eau et huile et permet de retirer cette dernière par différence de densité. Cette technique, encore employée de nos jours pour l'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux abondants et moins précieux comme pour les feuilles des résineux, présente toutefois certains inconvénients majeurs : la haute température de fonctionnement (100-120°C) combinée à un long temps entraînent une certaine dégradation thermique sinon une modification d'un grand nombre de molécules thermolabiles et la genèse d'artéfacts, aussi le végétal doit présenter une compacité uniforme et la garder tout au long de l'extraction et une granulométrie pas trop grosse (passage rapide de la vapeur d'eau) ni trop fine (mauvaise répartition de la vapeur d'eau).

Pour remédier à ces inconvénients, ce procédé s'est vu transformé plusieurs fois en passant par une extraction sous pression réduite pour faciliter l'entraînement de certains composés ou aussi l'extraction à la vapeur sèche pour une extraction plus rapide et une possibilité de travail à des températures plus élevées pour entraîner des composés plus lourds et enfin dernièrement la combinaison de toutes ces innovations a donné ce qu'on appelle l'extraction à l'eau surchauffée ou SWE (Superheated water extraction).

I.7.2. L'EXTRACTION A L'EAU A L'ETAT SUPERCRITIQUE (SWE)

L'eau est un solvant unique en raison de sa structure en pont d'hydrogène. A la pression ambiante, elle a un point d'ébullition très élevé par rapport à sa masse molaire, une constante diélectrique et une polarité élevées. Cependant, une fois chauffée, l'eau voit ses propriétés profondément changer à cause de l'agitation thermique entraînant une diminution remarquable et systématique de la constante diélectrique de l'eau (Meyer, 1993), une augmentation du son taux de diffusion et une diminution de sa viscosité et de sa tension superficielle (Yang et al., 1998). Si la pression est augmentée de sorte que l'eau reste dans un état condensé, ces changements continuent au-delà de 100°C et jusqu'au point critique à 374°C et 218 bar, tout en maintenant une densité presque constante de sorte que l'effet de pression sur les propriétés citées précédemment reste minimal (Meyer, 1993).

A l'état condensé « surchauffé », l'eau a une constante diélectrique bien inférieure à celle de température ambiante et un taux de diffusion et une viscosité proches de celles des gaz. Ces effets de température signifient que l'eau surchauffée peut avoir une constante diélectrique

semblable à celles des solvants organiques typiques. Ainsi, par exemple, l'eau ayant une constante diélectrique $\epsilon=30$ à $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (alors, qu'à titre d'exemple, le méthanol, $\epsilon=33$ à la température ambiante) (Meyer., 1993), peut dissoudre une large gamme de composés de moyenne et basse polarité.

L'eau liquide à des températures supérieures à 100°C , c.à.d. sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, a, pendant plusieurs années, été employée à l'échelle industrielle comme produit de dissolution et d'épuration pour l'extraction des schistes pétroliers (Ogunsola et al., 1995) et l'extraction du soufre des corps de minerai dans le procédé Frasch (Williams et al., 1999).

L'intérêt analytique récent pour l'eau surchauffée comme solvant d'extraction a commencé par le travail de Hawthorne et ses collègues en 1994, intéressés par des méthodes d'extraction écologiques pour les sols et les déchets solides.

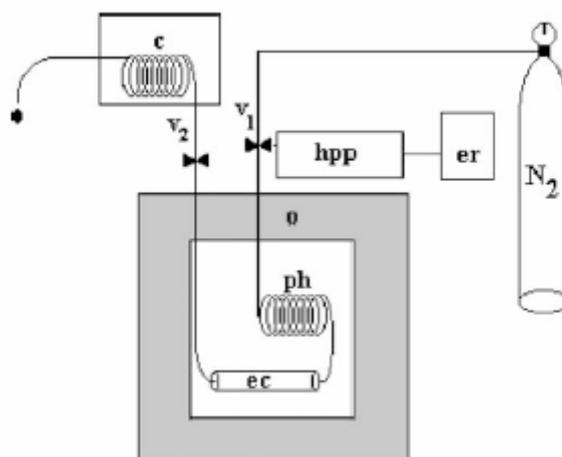


Figure I-19 : Le système d'extraction SWE (Gonzalez-Rodriguez et al., 2004). hpp : pompe haute pression, er : réservoir du solvant, ph : pré-surchauffeur, ec : cellule d'extraction, o : four, c : refroidisseur, v1 et v2 : vanne

Après le placement de la plante en morceaux dans la cellule d'extraction, deux papiers filtres sont insérés à ses extrémités pour prévenir l'encrassement des frites. Après l'assemblage de la cellule dans le four, ce dernier est mis en marche à 200°C et ensuite pressurisé à 40 bar par une solution eau – alcool. Une fois la pression de 40 bar atteinte, la vanne v1 est fermée et le système est maintenu sous pression pendant 60 min. Par la suite, on ouvre la vanne v1 pour permettre à l'azote d'évacuer l'extrait, ce dernier refroidi est récupéré dans un récipient à température ambiante (Gonzalez-Rodriguez et al., 2004).

Les études sur les matières végétales se sont concentrées sur deux secteurs : l'extraction des produits naturels à partir des plantes, principalement les huiles essentielles, et deuxièmement

sur la détermination des résidus de pesticides (Smith., 2002). Un examen récent des méthodes d'extraction des huiles essentielles compare l'extraction au fluides supercritiques (SFE), SWE, l'extraction aux micro-ondes et l'entraînement à la vapeur (Luque de Castro et al., 1999). Les auteurs suggèrent que SWE est préférable à SFE parce qu'elle évite l'extraction des cires et des lipides et ne nécessite pas le séchage de la matière végétale avant extraction.

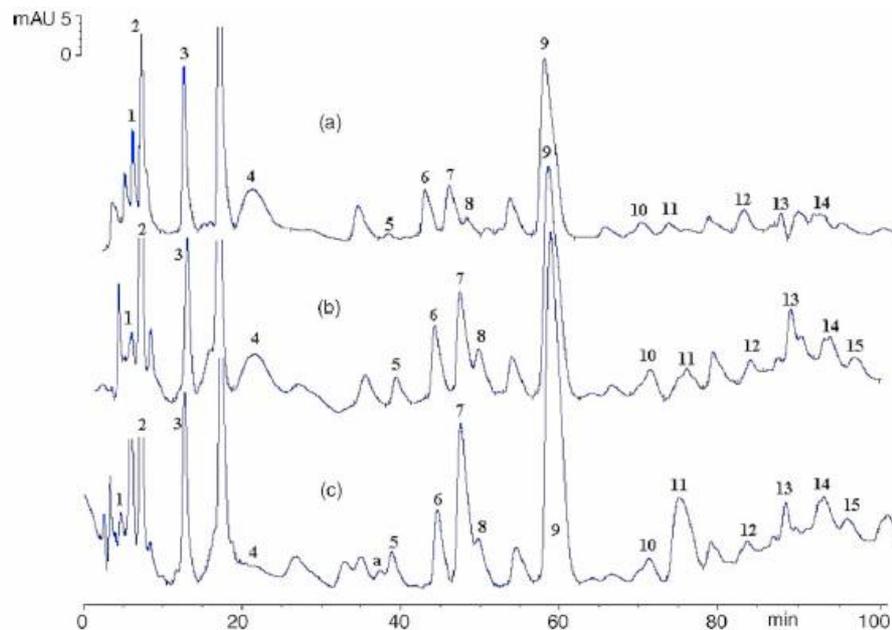


Figure I-20 : Chromatogrammes HPLC des extraits du chêne américain (Gonzalez-Rodriguez et al., 2004). (a) et (c) extraits commerciaux, (b) extrait SWE. Les composés communs pour les trois chromatogrammes sont : (1) acide *m*-hydroxybenzoïque, (2) acide gallique, (3) acide protocatechique, (4) acide *p*-hydroxybenzoïque, (5) acide vanillique, (6) acide caféique, (7) vanilline, (8) acide syringique, (9) syringaldehyde, (10) acide *p*-coumarique, (11) acide ferulique, (12) coniferaldehyde, (13) sinapaldehyde, (14) acide α -hydroxycinnamique, (15) scopoletin.

La comparaison des chromatogrammes HPLC (Figure I-20) montre que l'extrait SWE est similaire à deux extraits commerciaux, à la variabilité des échantillons près. Ceci rend faisable l'exploitation industrielle de la méthode proposée pour l'acquisition des extraits commerciaux du chêne. Des études approfondies ont prouvé que la plupart des composés non-volatils exceptionnels peuvent être extraites au moyen seulement deux cycles d'extraction avec des rendements de 75 à 95%. Les auteurs se voient ainsi proposer une nouvelle méthode plus efficace et plus économique pour obtenir les extraits du chêne pour les établissements vinicoles.

I.7.3. EXTRACTION AUX SOLVANTS VOLATILS

I.7.3.a. EXTRACTION AUX SOLVANTS ORGANIQUES

L'extraction par solvant consiste à dissoudre le ou les composés recherchés dans un solvant non miscible avec l'eau.

En effet, pour ce type d'opérations, la matière première est lavée à l'aide d'un solvant. Il faut ensuite séparer le solvant des molécules extraites ; pour cela on effectue une décantation et si nécessaire une distillation partielle. D'un côté, on récupère les molécules odorantes, les cires, les pigments...et de l'autre côté le solvant qui après lavage sera recyclé. Dans le cas du bois, les extraits sont appelés résinoïdes, celles-ci sont obtenues par extraction au moyen d'un solvant non aqueux à partir du bois séché.

Le solvant doit être liquide à la température et la pression de l'extraction et immiscible avec la phase qui contient initialement les composés à extraire (généralement aqueuse). Les composés à extraire doivent être très solubles dans le solvant, c'est à dire que leur solubilité dans le solvant doit être supérieure à celle de leur milieu initial.

Etant donné le grand nombre d'extractibles présents dans une seule espèce de bois, le fractionnement et l'analyse quantitative de ces dérivés sont extrêmement complexes. C'est pourquoi, on trouve très difficilement dans la littérature des analyses complètes des extractibles. Des fractionnements en catégories de dérivés (terpènes, dérivés phénoliques, résines acides...) sont effectués par extractions successives au moyen de solvants de polarités différentes et de solutions basiques. Certaines fractions sont alors séparées par d'autres méthodes telles que la chromatographie liquide ou la chromatographie en phase gazeuse.

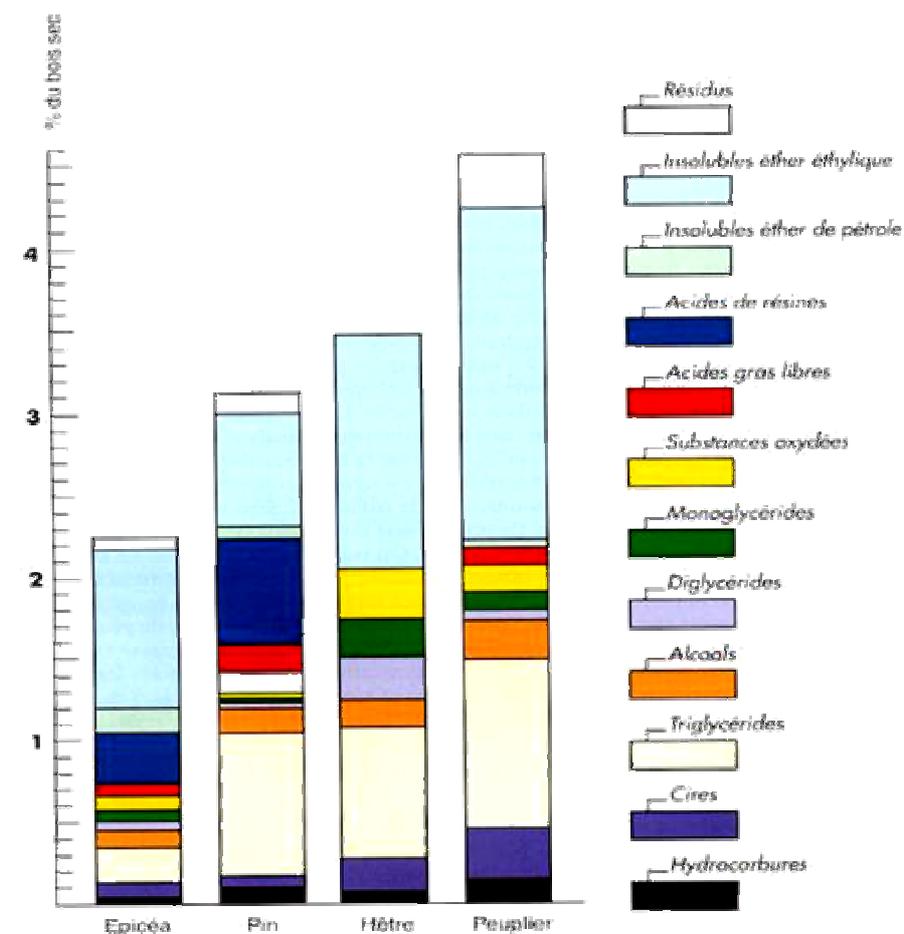


Figure I-21 : Composition des extractibles de quelques bois : épicea, pin, hêtre, peuplier (Assarson et Akerlund, 1966).

Afin de montrer la différence entre feuillus et résineux d'une part et entre deux feuillus et deux résineux d'autre part, Assarson et Akerlund, (1966) ont analysé quatre types de bois différents (*Picea abies*, *Pinus silvestris*, *Betula verrucosa* et *Populus tremula*). Les bois sont d'abord extraits à l'acétone. Après évaporation de celle-ci, les extractibles sont séparés en deux fractions : l'une soluble et l'autre insoluble dans l'éther éthylique. Après évaporation de l'éther de la fraction soluble, le résidu est extrait à l'éther de pétrole et ainsi séparé en deux autres fractions : l'une insoluble, l'autre soluble dans l'éther de pétrole. C'est cette dernière fraction, la moins polaire, qui fait l'objet d'une analyse plus détaillée et dont les résultats sont illustrés dans la Figure I-21.

La Figure I-21 montre la présence d'une fraction très importante de glycérides et plus particulièrement de triglycérides dans les extractibles. Les résines acides se trouvent seulement dans les résineux. Les autres groupes de produits se retrouvent en proportions variables dans les quatre bois.

Pour extraire les molécules volatils du chêne, Perez-Coello et al., (1997) ont trempé du chêne dans un mélange d'alcool eau de 12% (v/v) pendant 6 mois à l'abri de la lumière, l'analyse GC/MS des extraits après leur concentration et séchage sous un courant d'azote montre l'existence d'un éventail de molécules. Ces auteurs ont identifiés de grandes quantités de 5 principales molécules : trans- β -Methyl- γ -octalactone, cis- β -Methyl- γ -octalactone, Eugenol, Vanilline et Syringaldehyde. Ils ont pu démontrer, à la même occasion, que les pourcentages des molécules précédentes ne changent pas seulement d'un pays à l'autre mais aussi bien d'une région à l'autre comme le montre le tableau suivant :

Composé	Chêne Américain	Chêne Français		
		Allier	Centre	Vosges
trans- β -Methyl- γ -octalactone	4,04	4,82	22,58	11,77
cis- β -Methyl- γ -octalactone	37,02	27,82	25,36	44,51
Eugenol	1,93	2,46	5,14	2,78
Vanillin	9,84	4,82	5,46	8,99
Syringaldehyde	23,97	14,12	13,16	22,68

Table I-10 : Les composés volatils extraits du bois de chêne Américain et Français (l'Allier, le Centre et les Vosges) en $\mu\text{g/g}$ du bois par 12% (v/v) alcool-eau (Perez-Coello et al., 1997).

Vu les temps d'extraction très longs, l'extraction aux solvants organiques s'est vue assistée par les ultrasons (ce qu'on appelle la sonication). Cette technique est largement utilisée pour l'extraction des huiles essentielles des végétaux. Ainsi, des méthodes de sonication basées sur l'extraction en 30 et 20 minutes avec des mélanges de méthanol-chloroforme ont été employées pour l'isolement d'huiles essentielles du clou de girofle blanc avant la détection des composés de sélénium et des glucosides cyanogéniques (Luque de Castro et al., 1999).

Notons que ce mode d'obtention est à proscrire dans le cas des huiles essentielles à destination thérapeutique à cause des traces résiduelles inévitables des solvants utilisés pour l'extraction. Cette technique est actuellement appliquée dans le monde entier, soit pour obtenir des produits que l'on ne peut extraire par un autre procédé, soit en vue d'un rendement bien supérieur. Les solvants organiques utilisés sont généralement assez dangereux, tout autant pour l'ouvrier qui les manipule, que pour celui qui absorbe les produits ainsi obtenus.

Le tableau suivant (Table I-11) indique les principaux solvants utilisés et leurs principaux symptômes d'intoxication.

	Indication chronique	Intoxication aiguë
Propane, Hexane	Altération de l'état général, anémie, irritation des muqueuses superficielles, troubles sensitifs et moteurs	Intoxication du système nerveux central, agitation, incohérence du langage, tremblements, convulsions, accélération du pouls, narcose avec cyanose des lèvres.
Benzène, toluène	Anémie, éosinophilie constante, action élective sur le système nerveux central et périphérique, manifestations pathologiques respiratoires, cardiaques, du foie, de la rate, hémorragies des muqueuses,	Lésions des organes hématopoïétiques, vertiges, céphalées, nausées puis mouvements convulsifs, paralysie et perte de connaissance. Une atmosphère à 7,5 % présente un danger mortel en 30 min, à 20 % elle entraîne la mort

	dégénérescence graisseuse, avitaminose C.	en quelques minutes.
Méthanol	Irritation des muqueuses, céphalées, manifestations pathologiques au niveau de la foie et de la rate, action élective sur le système nerveux central et périphérique.	Lésions du système nerveux, narcose, séquelles oculaires (cécité).
Alcool éthylique	Céphalées, manifestations pathologiques au niveau de la foie et de la rate, action élective sur le système nerveux central et périphérique	Vertige, ébriété, nausées, syncopes
Acétone	Vertiges, syncopes.	Irritation des muqueuses, narcose. Certains individus ont une idiosyncrasie accusée pour ce solvant.

Table I-11 : Tableaux extraits de "Technologie et parfums naturels" par Naves, Masson, 1974.

Des analyses précises par les méthodes les plus modernes montrent que les proportions de solvants résiduels dans les concrètes se situent entre 2 et 4 % atteignant souvent 6 % et même parfois 25 % ; les absolues obtenues par lavage à l'alcool des concrètes, contiennent encore des p.p.m importantes de ces solvants. Les p.p.m admises par la US Food Drug Administration sont au maximum de 25 p.p.m. pour l'hexane et de 30 p.p.m. pour les solvants chlorés. Des produits satisfaisants à ces normes sont exceptionnellement chers. Alors que pour un usage médical, on ne peut même pas admettre ces p.p.m.

I.7.4. EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE (SFE)

Les corps purs se trouvent généralement à l'état solide, à l'état liquide, ou à l'état gazeux ; dans le diagramme température-pression (Figure I-22), les régions correspondant à ces trois états sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple. Il se trouve que la courbe de vaporisation (liquide-gaz) présente un point d'arrêt dit point critique (PC) correspondant à un couple de pression-température (P_c , T_c) assez facile à atteindre pour la plupart des composés organiques simples.

Au-delà de ce point critique ($p > p_c$ et $T > T_c$), l'état est dit supercritique et le fluide présente des propriétés spécifiques très particulières. En effet, les fluides supercritiques et les liquides « subcritiques » ($p > p_c$ mais $T < T_c$) sont généralement utilisés dans un domaine de pression allant de 0,9 à 1,2 P_c , où ils ont une masse volumique voisine de celle des liquides, une viscosité à peine supérieure à celle des gaz, une diffusivité comprise entre celle des liquides et celle des gaz. Ces propriétés font des fluides supercritiques des solvants « à géométrie variable » : excellents solvants dans les conditions supercritiques.

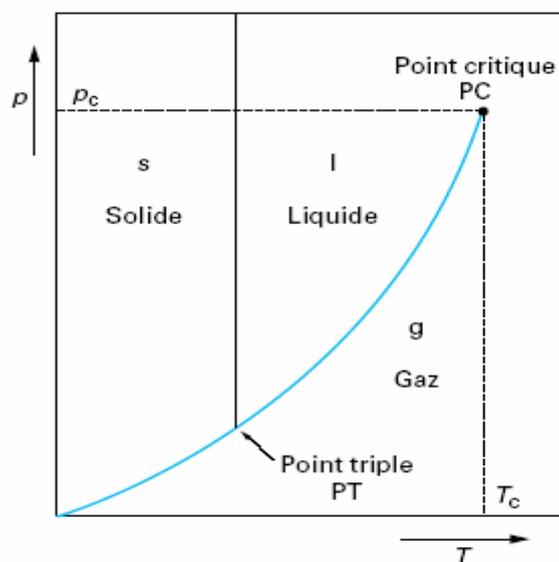


Figure I-22 : Diagramme du corps pur.

Le véritable intérêt du dioxyde de carbone CO₂ comme fluide supercritique est lié à ses propriétés notamment ses coordonnées critiques ($T_c = 31\text{ °C}$, $p_c = 7,38\text{ MPa}$) qui permettent son emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions « acceptables » (de 8 à 20 MPa) ; bon marché et abondant, le CO₂ a en plus l'avantage décisif d'être non toxique, non combustible et « naturel ». C'est donc un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques..., où l'extraction et le fractionnement conduits à des températures voisines de l'ambiante ont l'avantage d'éviter toute dégradation thermique. L'élimination de toute trace de solvant s'effectue par simple retour à l'état gazeux et les traces résiduelles éventuelles bénéficient d'une innocuité toujours sujette à caution.

Beaucoup d'autres corps purs pourraient être envisagés pour être utilisés à l'état supercritiques (propane, N₂O, hydrocarbures halogénés...), sans, pour autant, qu'elle ne présente tous ces avantages. En revanche, certaines applications nécessitent la mise en œuvre de mélanges, le CO₂ étant additionné d'un « entraîneur » ou d'un « modificateur polaire », afin de renforcer son pouvoir solvant vis-à-vis de certaines molécules. Ainsi, Gonzalez-Vila et al., (2000) ont testé un mélange de CO₂ et de méthanol pour extraire des lipides à partir du bois d'eucalyptus en. Ces auteurs ont montré que CO₂ avec du méthanol est toujours plus efficace que CO₂ seul. Le méthanol augmente l'efficacité d'extraction en raison de son interaction avec la matière.

A Partir d'un plan d'expériences assemblant les trois paramètres (température, pression et pourcentage en méthanol) ces auteurs démontrent que la température est le facteur qui

influence le plus le rendement d'extraction des lipides suivie par le pourcentage de méthanol puis par la pression.

Une analyse GC/FID des extraits de l'eucalyptus démontre que le CO₂ supercritique extrait les principaux groupes des extractibles, tels que les acides gras, les triglycérides de stérols (le sitostérol en particulier) et des esters de stérol et que les extraits sont qualitativement semblables à ceux obtenus par l'extraction au Soxhlet.

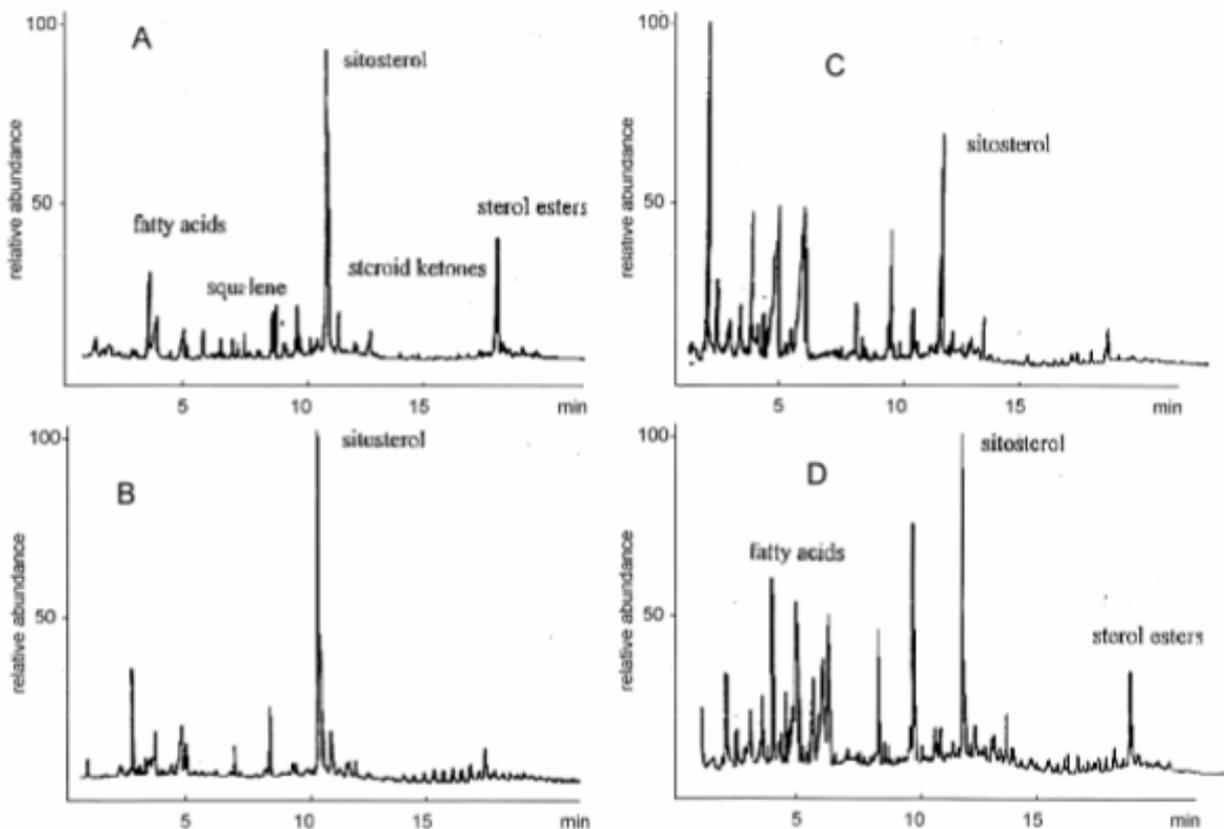


Figure I-23 : Les chromatogrammes GC/FID des extractifs d'*Eucalyptus Globulus* : (a) Soxhlet, et l'extraction CO₂ dans diverses conditions. (b) : 20% MeOH, 25 Mpa, 75°C; (c) : 0% MeOH, 10 Mpa, 75°C; (d) : 20% MeOH, 10 Mpa, 75°C, (Gonzalez-Vila et al., 2000).

L'étude menée par Demirbas en 1991 sur l'extraction des extractibles du sapin oriental par CO₂ supercritique confirme le résultat ci-dessus à propos des acides gras mais démontre à la même occasion qu'on extrait moins d'acides et de résine qu'avec le soxhlet.

Les réalisations actuelles comme les développements futurs visent principalement la fabrication de produits destinés à l'alimentation pour lesquels la qualité « naturelle » et l'innocuité du CO₂ sont déterminants même si, dans certains cas, le prix de revient est plus élevé que ceux obtenus avec un solvant organique comme par exemple dans le cas de la décaféination du café ou l'extraction d'arômes (Perrut, 1999). Pour ce qui concerne spécifiquement le domaine des arômes, force est de constater que les extraits CO₂ ont certes

été considérés très positivement sur le plan organoleptique mais leur marché reste très limité du fait de leur prix plus élevé. De plus ces arômes sont souvent différents de ceux obtenus par les procédés classiques, ce qui fait leur intérêt mais constitue en même temps un frein à leur diffusion.

Incontestablement, les développements les plus prometteurs concernent à présent les applications pharmaceutiques comme dans le cas d'extraction de principes actifs à partir de plantes médicinales du fait que la législation sur les solvants chlorés est de plus en plus rigoureuse et contraignante.

I.7.5. EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDES (PAM)

Les technologies traditionnelles d'extraction solide-liquide et d'entraînement à la vapeur, dont certaines sont séculaires, ont certes démontré leur efficacité mais aussi leurs limites en termes de productivité, de rentabilité et de qualité des extraits. La nécessité de dépasser ces limites a favorisé l'émergence de technologies nouvelles, dont font partie les procédés d'extraction assistée par micro-ondes.

I.7.5.a. INTERET DES MICRO-ONDES

Selon les caractéristiques diélectriques respectives du solvant et de la charge, deux cas extrêmes sont à considérer :

le solvant absorbe la totalité de l'énergie micro-ondes ;

le solvant est transparent aux micro-ondes et le solide absorbe la totalité de l'énergie micro-ondes.

Dans le cas d'un solvant absorbant la totalité de l'énergie micro-ondes, le transfert de chaleur dans la matrice solide s'effectue par conduction à partir du solvant. Le gradient de température dans le solide s'établit avec la température la plus basse au cœur de celui-ci. Le mécanisme de l'extraction assistée par micro-ondes n'est donc pas fondamentalement différent de celui de l'extraction solide-liquide traditionnelle. Cependant, les micro-ondes présentent l'intérêt d'être une source d'énergie contrôlable de façon instantanée et réglable avec précision. Le chauffage micro-ondes n'a pas l'inertie thermique du chauffage par conduction et convection à partir d'une paroi chaude, pour lequel l'efficacité du transfert thermique est limitée notamment par la surface de contact du produit avec la double enveloppe et par la température maximale pouvant être supportée par le produit en contact avec la paroi chaude.

Le deuxième cas de figure est celui d'un solide placé dans un solvant n'absorbant pas les micro-ondes. Le produit solide, s'il possède un facteur de pertes élevé, va absorber la totalité de l'énergie micro-ondes et s'échauffer très rapidement. Le solvant n'est chauffé que par les pertes thermiques issues de la surface du solide.

D'après Paré et al., 1990, l'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures cellulaires riches en eau provoque une augmentation de la pression interne des cellules, conduisant à leur dislocation et au largage de leur contenu dans le milieu d'extraction. Dans le cas de matières premières à faible teneur en eau, ce sont les constituants polarisables du solide qui vont s'échauffer sous l'action des micro-ondes. Un gradient thermique inversé va s'établir dans le produit, avec la température la plus élevée au coeur de celui-ci. Il est admis que sous l'effet de ce gradient thermique inversé, la vitesse de diffusion des solutés est augmentée. Une autre interprétation s'appuie sur l'hypothèse d'une microébullition du solvant d'imprégnation dans le volume intraparticulaire. La solution intraparticulaire serait alors expulsée par les microvolumes gazeux en expansion.

Quels que soient les mécanismes impliqués, l'extraction sous micro-ondes est caractérisée par des vitesses d'extraction supérieures à celle de l'extraction traditionnelle et qui peuvent, dans certains cas, s'accompagner d'une modification de la sélectivité de l'extraction (ANIZON et al., 2003).

I.7.5.b. EXTRACTION PAR SOLVANT ASSISTEE PAR MICRO-ONDES (ESAM)

L'extraction par solvant assistée par micro-ondes (ESAM) consiste à traiter sous micro-ondes un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant partiellement ou totalement transparent aux micro-ondes. Les micro-ondes permettent d'accélérer la cinétique d'extraction et de réduire le ratio solvant/charge. Un paramétrage adapté conduit, pour des durées d'extraction de l'ordre de la minute, à des rendements ordinairement obtenus en 30 à 60 min (ANIZON et al., 2003). Cette mise en oeuvre extrêmement courte préserve les composés les plus thermolabiles (acides gras polyinsaturés, caroténoïdes, chlorophylles par exemple) des réactions de dégradation traditionnelles. De plus, en raison de la rapidité du procédé, on observe parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode traditionnelle. Pour résumer, les avantages du procédé ESAM sont :

l'augmentation de la vitesse d'extraction d'un facteur 2 à 20 ;

une plus grande sélectivité de l'extraction ;

la diminution de la consommation de solvant d'un facteur 2 à 5.

Ganzler et al., 1986, furent les premiers à travailler sur l'extraction de produits naturels par solvant assistée par micro-ondes. Ils ont étudié l'extraction d'espèces polaires par des solvants absorbants fortement les micro-ondes (méthanol ou mélanges hydrométhanoliques) ainsi que l'extraction d'espèces apolaires par un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane). Depuis cette première publication, l'extraction assistée par micro-ondes est devenue une méthode répandue dans les laboratoires d'analyse.

La cellule d'extraction est constituée d'un tube en verre, dans lequel circule en continu la charge grâce à une vis sans fin (vis d'extraction). Le tube en verre traverse l'applicateur en longueur. Les micro-ondes sont appliquées sur la charge par quatre générateurs possédant chacun une puissance réglable et mesurable en continu. La vis d'extraction permet de convoier le produit à extraire, avec une vitesse de rotation réglable permettant de contrôler les temps de passage dans l'applicateur. La vis d'extraction est couplée à une seconde vis sans fin placée perpendiculairement, qui permet de régler le débit de produit solide. La vis d'alimentation est elle-même placée à la base d'une cuve d'alimentation remplie par la matière première ou par le mélange de la matière première et du solvant. L'introduction du solvant peut également se faire au niveau d'un piquage placé à la base de la vis d'extraction. La vis d'extraction déverse le produit dans une cuve de réception, avec mesure de la température du produit à la sortie du tube.

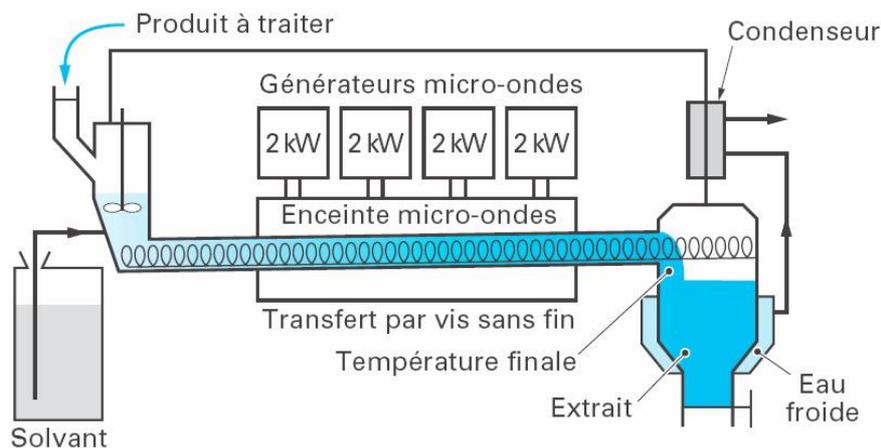


Figure I-24 : Exemple d'un pilote d'extraction ESAM en continu

En application de ce procédé, Alfaro et ses collaborateurs (2002) ont étudié l'effet de la nature du solvant et de la puissance des micro-ondes appliquée pour l'extraction du gingembre par le procédé PAM. Ces auteurs démontrent (Table I-12) que l'éthanol est le solvant qui permet l'obtention du meilleur rendement, ceci est dû à son importante constante diélectrique. Cette étude démontre aussi que la quantité d'énergie absorbée est plus importante que le niveau de

puissance simple. Le tableau ci-dessous démontre qu'une puissance plus élevée ne provoque aucun avantage une fois assez d'énergie a été appliquée pour affecter la rupture de la structure de la matière végétale et pour libérer les produits chimiques contenus là-dedans.

Solvant	Puissance (W)	Temps (s)	Energie (J)	Rendement relatif
Hexane	300	30	9000	0,920
	300	60	18000	0,853
	150	60	9000	0,833
	150	120	18000	0,876
Ethanol	300	30	9000	1,28
	300	60	18000	1,22
	150	60	9000	1,16
	150	120	18000	1,14

Table I-12 : L'extraction MAP du gingembre dans l'hexane et l'éthanol avec différents temps de traitement et différentes puissance de micro-ondes (Alfaro et al., 2002).

Cette fois-ci dans le domaine du bois, Pensado et al., 2000, ont appliqué le procédé MAP pour l'extraction des hydrocarbures polycycliques aromatiques du bois de pin. Emergés dans de l'acétonitrile et après une irradiation par micro-ondes (950 W, 254 GHz) de 20 min, ces auteurs affirment que la Benzoanthracène, la benzopyrène et la benzofluoranthène (polluants potentiels) ont été dégradées à 99%.

Enfin, cette méthode peut être appliquée dans l'industrie des arômes et des parfums, les industries pharmaceutique, agroalimentaire et cosmétique (Laforet et al., 1999 et Bousquet, 1997) toute en respectant la réglementation sur les résidus en solvant organique.

I.7.5.c. HYDRODISTILLATION SOUS VIDE ASSISTEE PAR MICRO-ONDES (VMHD)

Le procédé Vacuum Microwave HydroDistillation (VMHD), breveté par Archimex (Mengal et Monpon, 1994), est basé sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé, les micro-ondes accélérant le transfert des molécules vers le milieu extérieur, le vide pulsé permettant de réaliser l'entraînement azéotropique à une température inférieure à 100 °C.

La Figure I-25 représente le schéma de principe d'un pilote VMHD, constitué d'une enceinte équipée d'une double enveloppe et d'une pale d'agitation, muni d'un générateur micro-ondes, d'un système permettant de condenser et de récupérer les vapeurs, des moyens permettant d'appliquer et de réguler le vide dans l'enceinte et de fixer la température de la double enveloppe.

Dès le début, la puissance incidente des micro-ondes est généralement fixée pendant toute l'opération, à une valeur dépendant essentiellement du taux de chargement de l'extracteur et de certaines caractéristiques de la matière première (teneur en matière sèche, masse

volumique apparente, fragilité des espèces à extraire). Sous l'effet des micro-ondes et du chauffage par double enveloppe, la température de la charge augmente jusqu'à atteindre une température de consigne T_c , généralement comprise entre 65 et 80 °C. On applique alors pendant une durée d'environ 1 min une pression réduite inférieure à la tension de vapeur de l'eau à la température T_c .

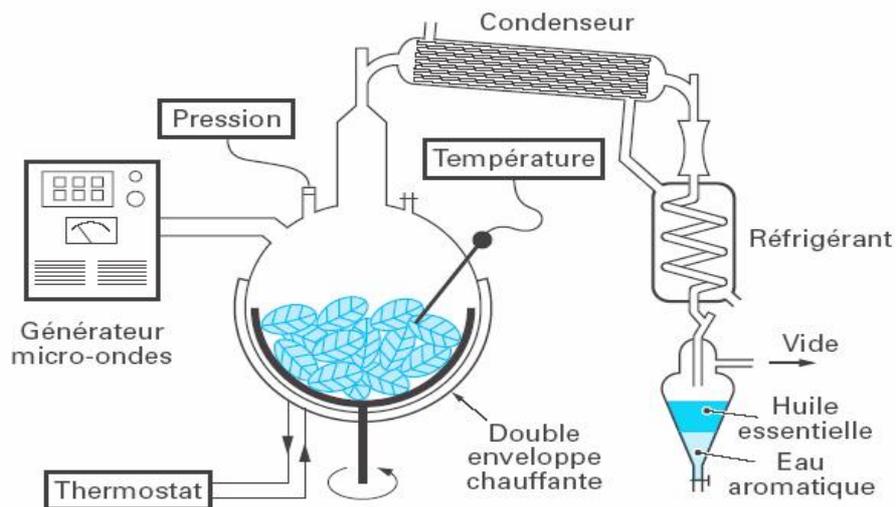


Figure I-25 : Exemple d'un pilote d'extraction VMHD

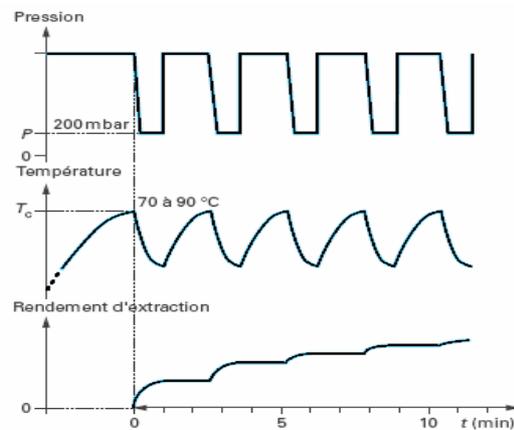


Figure I-26 : Évolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps (ANIZON et al., 2003)

Pendant cette phase sous pression réduite, l'eau de constitution du végétal est vaporisée et les condensats chargés en espèces aromatiques sont récupérés dans la recette. En raison de l'effet endothermique de l'évaporation de l'eau, la température du produit baisse. L'apport d'énergie (micro-ondes et double enveloppe) est insuffisant pour maintenir le débit de condensat. L'enceinte d'extraction est donc remise à pression atmosphérique. La température de la charge augmente jusqu'à atteindre à nouveau la température T_c . En quelques phases sous vide, la quasi-totalité de l'huile essentielle est extraite (Figure I-26).

Grâce à une extraction 5 à 10 fois plus rapide et réalisée à une température plus basse que les méthodes traditionnelles, le procédé VMHD permet de réduire les risques de dégradation thermique. Par conséquent, les huiles essentielles extraites par le procédé VMHD présentent un profil très proche des essences contenues dans la matière première, en conservant la note « fraîche » du végétal d'origine.

I.8. LE PROCÉDE FLASH DETENTE

En 1992, les chercheurs de l'INRA se penchent sur un nouveau procédé, mis au point pour extraire les arômes de bananes, mangues ou litchis. Conçu par l'industriel réunionnais Aurore Développement, il consiste à chauffer rapidement la matière végétale à 85-90°C puis le placer rapidement (« en quelques secondes ») sous vide, (environ 30 mBar). La température du produit dans ces conditions de vide se situe entre 27 et 30°C. Cette mise rapide sous vide provoque l'évaporation d'une partie de l'eau de constitution du matériel végétal et une chute rapide de la température du milieu. Ce bouleversement et cette explosion cellulaire confèrent aux produits des qualités chimiques, rhéologiques et organoleptiques bien particulières (Brat, 2001).

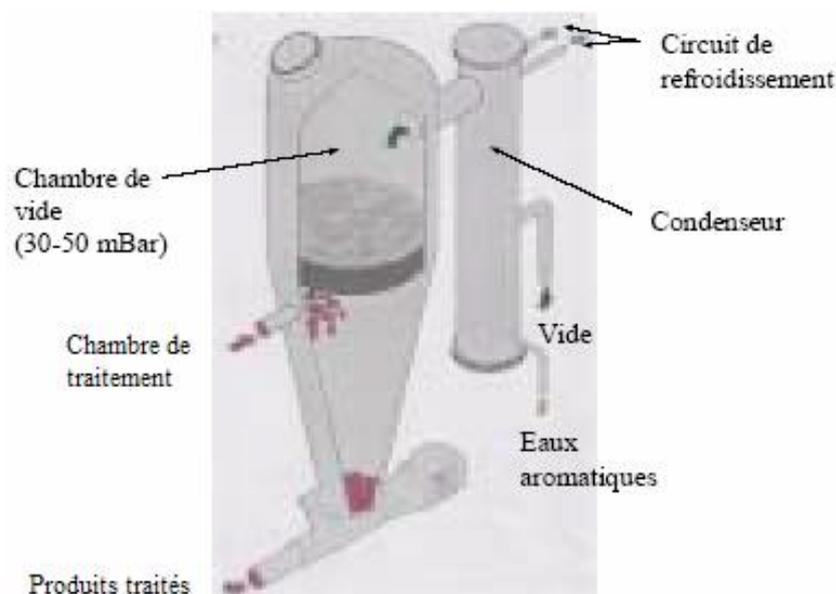


Figure I-27 : Schéma de principe du procédé Flash détente (Brat, 2001).

En collaboration avec la société Aurore Développement, les chercheurs de l'INRA adaptent ce procédé au traitement de la vendange. La première vinification est réalisée en 1993 par la station expérimentale de Pech Rouge. Par rapport aux vins témoins, le gain qualitatif est en moyenne de 50% pour les colorants, 30% pour les polysaccharides et plus de 50% pour l'ensemble des composés phénoliques (Moutounet et Escudier, 2000).

Le procédé n'est cependant pas applicable à tous les raisins : un raisin pas assez mûr ou une vendange mal « éraflée » (la rafle est le « squelette » de la grappe) peuvent donner des vins de mauvaise qualité. En outre, il concerne des vins d'assemblage, car un vin « 100 % Flash-Détente » serait trop riche car trop concentré en composés extraits.

En ce qui concerne l'extraction, Les huiles essentielles obtenues à partir d'écorces d'agrumes traitées en Flash-Détente sont qualitativement proches de celles obtenues par pressage à froid. Les rendements sont égaux, voire supérieurs, à ceux obtenus par un procédé classique type F.M.C (Figure I- 29). Ce procédé permet donc de valoriser les écorces d'agrumes dont l'intérêt économique est faible.

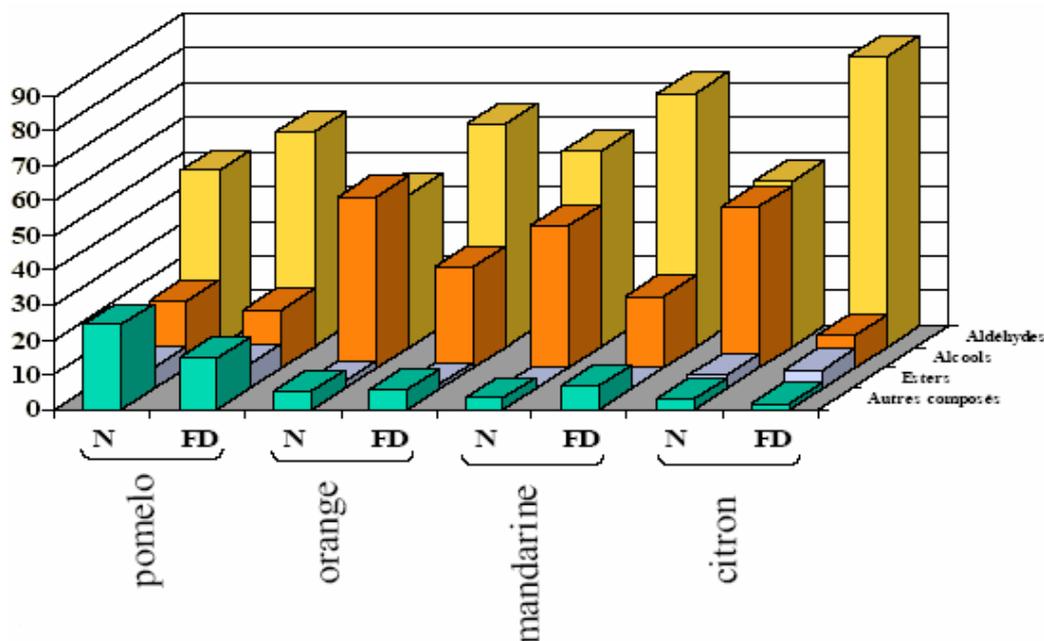


Figure I-28 : Caractéristiques des huiles essentielles des écorces d'agrumes traitées et non traitées par Flash-Détente. (Brat, 2001). FD= traité par flash détente ; N= non traité par flash détente

I.9. EXTRACTION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTOLEE (DIC).

Issu des études théoriques (Allaf, 1988) sur l'expansion par extrusion suivies des travaux expérimentaux lancés sur plusieurs applications (Allaf, 1993, 1994, 1998), la détente instantanée contrôlée est fondée sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation couplés à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux polymères à usages alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, etc. (Duong Thai, 2003). Les applications industrielles ont, par la suite, montré le large domaine d'application (séchage, étuvage,

débaictérisation, extraction, etc.) de cette technologie capable de coupler, presque systématiquement la maîtrise de la haute qualité à une réduction du coût énergétique.

La technologie DIC consiste en un traitement thermique de courte durée sous haute pression et haute température suivie d'une détente très rapide vers le vide. Ce passage provoque une forte baisse de pression au voisinage du produit. La faible pression relative en vapeur d'eau proche de la pression du vide implique une autovaporisation. Cette vapeur produit une force mécanique capable de causer des déformations structurales du produit dont l'amplitude dépend des propriétés rhéologiques du produit fonction de son degré d'humidité et de sa température (Rezzoug et al., 1997).

L'application de ce procédé en vue de l'extraction des huiles essentielles du romarin a révélé l'efficacité de ce procédé en comparaison avec la distillation à la vapeur, l'extraction au solvants et aussi par rapport à beaucoup d'autres procédés utilisant les fluides supercritiques (Rezzoug et al., 1997). Ces même auteurs ont pu extraire la majorité des composés volatils du romarin avec seulement deux détentes de 10 min et sous 3 bar de pression de vapeur d'eau (Rezzoug et al., 2000).

composé	DIC à 3bar 10min et	DIC à 3bar 10min et
	1 détentes	2 détentes
α -Pinene	0.019	-
Camphene	0.006	-
β -Pinene	-	-
1,8-Cineole	0.246	-
Camphor	0.517	0.167
Borneol	0.353	-
Terpinen-4-ol	0.032	-
α -Terpineol	0.214	-
Bornyl acetate	0.082	-
β -Caryophyllene	1.304	2.493

Table I-13 :: Comparaison des quantité résiduelles ($g/10^4 g$ du romarin) des composés après traitement DIC (Rezzoug et al., 2000).

I.10. ETUDE COMPARATIVE DES PRINCIPAUX PROCÉDES D'EXTRACTION.

La possibilité de développement d'une technique d'extraction dépend de nos jours de ses avantages par rapport à ses concurrentes : efficacité d'extraction (qualité et quantité), durée de l'opération, coûts d'installations, coûts de fonctionnement (coût d'énergie, impact

environnemental, entretien, degré d'automatisation, ...). L'absence de solvant organique devient également un élément important du fait des exigences réglementaires de plus en plus contraignantes.

Dans ce paragraphe, nous allons mener une approche comparative des procédés d'extraction des huiles essentielles les plus étudiés à savoir les procédés conventionnels comme l'hydrodistillation et l'extraction aux solvants organiques et les nouvelles technologies comme l'extraction au CO₂ supercritique, l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction à l'eau sub-critique.

I.10.1. LES TECHNIQUES CONVENTIONNELLES

I.10.1.a. TECHNIQUES D'HYDRODISTILLATION

Les techniques d'extraction d'huiles essentielles par hydrodistillation (aux conditions ambiantes) se sont avérées efficaces pour l'isolement d'huile essentielle (Lancas et al., 1990). Les imperfections principales de cette opération résident dans sa lenteur (liée à difficulté de diffusion), la quantité d'énergie importante qu'elle nécessite, sa nature non quantitative et l'impossibilité de son automatisation. L'opération effectuée à une pression réduite, (exemple : extraction d'huile essentielle d'eucalyptus australien par Bignell et al., 1997), réduit, sans pour autant la supprimer, la dégradation thermique de la matière résiduelle et des huiles essentielles extraites. Le risque de pertes de composés thermolabiles, un des principaux inconvénients majeurs du procédé, persiste mais à un niveau inférieur.

I.10.1.b. TECHNIQUES D'EXTRACTION AUX SOLVANTS ORGANIQUES

L'extraction aux solvants organiques (assistée ou pas par les ultrasons) a comme principale imperfection la présence de « traces » de solvant résiduel avec un risque toxicologique évident. Le long temps d'extraction et la faible sélectivité de la plupart des solvants organiques sont également des inconvénients importants. Ainsi, indépendamment des substances désirées, ce procédé mène généralement à l'obtention des composants non-volatils de haut poids moléculaire, tels que les graisses, résines, cires et tanins. Notons enfin l'absence d'automatisation possible de la technique qui présente ainsi un autre point négatif à prendre en considération.

I.10.2. LES TECHNIQUES NOUVELLES

L'extraction assistée par micro-onde (MAE) ainsi que SC-CO₂ et l'extraction continue à l'eau subcritique (CSWE) sont considérées ainsi comme solutions de rechange récentes pour l'isolement d'huiles essentielles fortement valables.

I.10.2.a. L'EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDE (MAE)

La comparaison entre MAE et les techniques conventionnelles, telles que l'extraction au Soxhlet, a été rapportée pour l'isolement d'huile essentielle de menthe poivrée fraîche (Paré et al., 1993). L'extraction au Soxhlet a été effectuée en 6 heures et le traitement aux micro-ondes s'est composé d'une seule période d'irradiation de 20 s, en utilisant l'hexane dans les deux cas. L'étude a démontré que le rendement d'extraction du MAE était de loin supérieur et que les extraits MAE ne contiennent pas de chlorophylle, évitant de ce fait le besoin de purification d'huile essentielle. D'ailleurs, MAE offre d'autres avantages, telles que la consommation réduite d'énergie, l'utilisation de faibles quantités de solvants organiques moins toxiques et la faible quantité de déchets.

I.10.2.b. L'EXTRACTION PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

En tant que techniques d'extraction d'huiles essentielles, l'hydrodistillation et la SC-CO₂ ont largement été comparés dans le cas des épices mexicaines (Sanchez et Ondarza, 1990), du romarin (Reverchon et Senatore, 1992) et du bois de santal australien (Piggot et al., 1997). Des comparaisons entre l'extraction SC-CO₂, l'entraînement à la vapeur et le Soxhlet ont été rapportées pour la lavande, le basilic, le clou de girofle et le gingembre (Pallado et al., 1997) et pour l'huile essentielle d'iris (Bicchi et al., 1993). L'extraction SC-CO₂ et la sonication ont été également comparées comme méthode d'extraction pour la détermination des antioxydants normaux en romarin (Tena et al., 1997). De toutes ces études, on peut conclure que l'utilisation de l'extraction SC-CO₂ pour l'extraction d'huiles essentielles offre plusieurs avantages significatifs par rapport aux techniques conventionnelles (Table I-13). Les extractions sont rapides et elles peuvent être exécutées à des températures plus basses (évitant des pertes par dégradation des composés thermolabiles). La technique est également apte pour l'automatisation, une extraction sélective (fractionnée) peut être obtenue en utilisant différent gradient de pression ou de température. Pour ces raisons, l'application de l'extraction SC-CO₂ à la place des techniques conventionnelles pour l'extraction d'huiles essentielles des herbes a été considérée très prometteuse. Malheureusement, quelques difficultés existent, parce que

SC-CO₂ montre une grande affinité non seulement pour des composants d'huile essentielle mais également pour beaucoup d'autres classes de composés de basse polarité contenue dans la matière végétale, telle que les cires, les acides gras, les tannins et les résines. Excepté les cires, la teneur de ces composés non désirés peut être commandée en choisissant des états appropriés d'extraction. Un autre inconvénient lié à l'utilisation de l'extraction SC-CO₂ est le coût élevé d'achat et d'entretien exigé pour cet équipement.

I.10.2.c. L'EXTRACTION CONTINUE A L'EAU SUPERCRITIQUE

Basile et al., 1998 ont démontré la faisabilité de l'utilisation de l'eau subcritique pour l'extraction continue d'huiles essentielles. Ils ont en plus procédé à la comparaison de ce procédé avec le procédé classique d'hydrodistillation et le procédé SC-CO₂.

L'utilisation de l'eau surchauffée comme solvant présente plusieurs avantages par rapport à l'Hydrodistillation. Ainsi, le temps d'extraction requis est inférieur et la qualité d'huile produite par SCWE est bien meilleure, en raison de la teneur élevée en composés oxygénés (les plus odoriférants) et par conséquent de la faible teneur en terpènes. L'efficacité de la SCWE est également meilleure. En conclusion, le SCWE est économiquement avantageux, dû au fait que l'énergie consommée pour produire de l'eau subcritique est 20 fois plus faible que celle qu'exige une opération classique d'entraînement à la vapeur.

Par comparaison avec l'extraction SC-CO₂, le SCWE présente également des avantages évidents concernant l'absence de toute extraction de cires, ce qui permet d'éviter l'utilisation de systèmes sophistiqués exigés par l'extraction de SC-CO₂ pour obtenir les huiles essentielles pures. D'autre part, l'étape de séchage, indispensable pour rendre l'extraction par CO₂ efficace et qui a un coût additionnel important tout en présentant des risques de perdre les composés aromatiques volatils, est absente dans l'extraction à l'eau subcritique. Les pressions requises par SCWE sont bien inférieures à celles du SC-CO₂; l'équipement pour SCWE est ainsi nettement moins coûteux que celui exigé pour le SC-CO₂. L'utilisation de l'eau tient compte également d'une économie substantielle en coût d'entretien, car le prix du CO₂ supercritique est prohibitif.

Les deux imperfections principales de l'extraction d'huiles essentielles des plantes par eau subcritique peuvent être facilement surmontées : d'abord, la réactivité de l'eau dans les conditions du traitement qui peut endommager l'appareillage, peut être surpassée en employant de l'eau ultra pure et dégazée. L'inconvénient le plus important de SCWE est le

niveau très élevé de température d'extraction, ce qui rend obligatoire la réalisation d'une étude préliminaire sur la stabilité thermique des composés extraits.

Ainsi, la SCWE émerge comme alternative prometteuse et puissante face aux techniques conventionnelles (hydrodistillation et extraction aux solvants organiques) et nouvelles (extraction SC-CO₂), s'en distinguant par des avantages significatifs et décisifs.

Aspect	Techniques conventionnelles	Techniques nouvelles
Durée d'extraction	Longue (-)	Rapide (+)
Efficacité	Bonne	Mauvaise a / Meilleure b, c
Qualité des extraits	Mauvaise	Bonne
Présence des résidus toxiques dans les extraits	Oui (-)	Non (+)
Faisabilité pour l'automatisation	Non (-)	Oui (+)
Conditions d'extraction	Drastique	Plus douces
Sélectivité	Non (-)	Non a, b / Oui c (-/+)
Coût	Moyen (-)	Moyen b / Faible a, c (-/+)

Table I-14 : Comparaison entre les techniques nouvelles et conventionnelles pour l'extraction d'huiles essentielles des plantes (Luque de Castro et al., 1999) ; a = MAE ; b = SC-CO₂ ; c = SCWE.

Aspect	SC-CO ₂	SCWE
Etape de séchage	Oui (-)	Non (+)
Extraction des résines	Oui (-)	Non (+)
Coût d'acquisition	Elevé (-)	Moyen (+)
Coût de maintenance	Elevé (-)	Faible (+)
Conditions d'extraction	Douces (+)	Moyennes (-)
Effet de pré-concentration	Oui (+)	Non (-)
Caractère écologique	Oui (+)	Oui (+)

Table I-15 : Comparaison entre SC-CO₂ et SCWE pour l'extraction d'huiles essentielles des plantes (Luque de Castro et al., 1999).

I.10.3. CONCLUSION

Les besoins d'utilisation des huiles essentielles dans de nombreuses et diverses industries sont tellement massifs et croissants qu'il est indispensable d'agir en vue d'aboutir à des produits de la plus haute qualité dépourvus de toute trace de solvant organique et à une technique d'extraction préservant les composés thermolabiles et volatils, de bonne sélectivité et de faible coût ainsi de bon contenu environnemental. Or, aucune des technologies d'extraction d'huiles essentielles actuellement connues (Soxhlet et Hydrodistillation, CO₂ supercritique et SCWE) ne semble capable de parfaitement répondre à ces diverses exigences.

Dans ce contexte, l'émergence d'une nouvelle technique d'extraction plus pertinente à ces divers points de vue serait, sans nul doute, très favorablement accueillie dans ce domaine.

I.11. VALORISATION DES PRODUITS ISSUS DU BOIS

I.11.1. VALORISATION DES EXTRAITS

I.11.1.a. LES HUILES ESSENTIELLES

Déjà 20 siècles av J.C., l'empereur de Chine Kwayg.T mentionne les propriétés de très nombreuses plantes. La civilisation humaine a, dès ses origines en Sumérie et Egypte, développé à côté de l'agriculture, la médecine par les plantes et la plupart des premiers grands médecins ont été des phytothérapeutes. Par la suite, dès le 20ème siècle, cette utilisation s'est appelée PHYTOTHERAPIE, puis AROMATHERAPIE grâce à Gattefossé en 1927.

Selon les époques, les caractéristiques médicinales ou aromatiques, ont prévalu (conservation des momies, aromatisation des bains, désinfection des plaies avec les onguents, parfums, vins aromatiques au moyen âge). Actuellement, bien que peu enseignée dans les écoles officielles, la science de l'aromathérapie se développe et s'accroît offrant un marché potentiel de plus en plus large.

Sevelinge est un de ceux qui ont eu le mérite de lancer, dès 1945, des spécialités pharmaceutiques naturelles, notamment avec des Huiles Essentielles en usage oral, à une époque très en opposition avec ses idées. Autre pionnier, Max Fesneau s'intéresse à l'utilisation des Huiles Essentielles poussant en 1925, avec Melin et Sevelinge, dans des congrès (inter)nationaux, au développement de l'aromathérapie, en France, mais également en Italie, en Suisse. Par la suite, Dr. Louis-Claude Vincent apporta avec la bioélectronique d'intéressantes ouvertures (Belaiche, 1979).

i. Propriétés fondamentales des huiles essentielles

Le rôle physiologique des essences aromatiques est aujourd'hui mis en lumière par le progrès scientifique.

La propriété antiseptique, c'est-à-dire microbicide. Elles s'affirment par endroit supérieures aux "antibiotiques" classiques parce qu'elles ont une action bactériolytique et non pas simplement bactériostatique.

La propriété de défloculation: les HE sont défloculantes (solvantes). C'est-à-dire qu'elles "lysent" colles (mucosités visqueuses) et cristaux (noyaux durs) issus des métabolismes et engendrés par les excès de viande et d'amidons, causes profondes de la plupart des maladies. Les huiles essentielles saponifient les viscosités insolubles et disloquent les congrégations

dures leur permettant d'être entraînées par les plasmas circulants. Elles normalisent ce qu'on appelle le terrain humoral en naturopathie.

La propriété de diurèse fait fonctionner la peau avec ses 3 glandes, reins, poumons et les intestins, facilitant drainage des déchets et résidus humoraux solubles et insolubles vers leurs émonctoires spécialisés : les "colles" vers le foie, la vésicule et l'intestin, ou encore vers les glandes sébacées, les diverses muqueuses et les "cristaux" vers les reins et les glandes sudoripares. Aussi, les essences aromatiques contribuent-elles à toutes les guérisons et en profondeur (propriété remarquable).

Le pouvoir osmotique s'emploie en cosmétique, en kinésithérapie, en balnéothérapie. Les HE employées contre les affections de la peau ont des propriétés cicatrisantes dues à leur activité physicochimique et leur action vasomotrice. Ce pouvoir osmotique s'exerce pleinement sur le système respiratoire, par la pénétration dans la voie pulmonaire au moyen de brouillard micronisé ; il apporte, ainsi, une voie originale de désinfection. Les HE sont dites vitalogènes (revitalisantes) par les "bombardements ultimatiques" dont elles sont le siège, elles pénètrent profondément dans les tissus et cellules, atteignant même les "petits moteurs atomiques" où elles règlent la vitesse des électrons (chaleur), reconstituent les carences des orbites périphériques (négativation), nettoient les charges excédentaires (galvanismes) et régularisent la valse des électrons autour du noyau (magnétisme). Elles assurent en un mot une meilleure répartition des énergies intra-atomiques à l'intérieur des cellules de la matière vivante. C'est en ce sens que l'on a pu dire que les essences aromatiques étaient cytophylactiques (protectrices des cellules vivantes). Ainsi, dans cette même utilisation pulmonaire, la recherche fondamentale aux USA met en évidence l'intérêt de certaines chaînes aromatiques agissant sur le mental (relaxation, excitation..), et l'organisme en général.

Le pouvoir bioélectronique mis en avant par Vincent en 1948 avec ses 3 mesures fondamentales qui sont recherchées dans les 3 liquides humoraux : sang, salive, urine.

- Le pH ou mesure acido-basique qui, pour les Huiles Essentielles, est presque toujours acide, ce qui contrarie le développement pathogène évoluant toujours dans des milieux alcalins.
- L'oxydoréduction, ce paramètre indique la tendance ou non des cellules à s'oxyder, et donc à former des radicaux libres. Or, les HE sont presque toujours dans des valeurs réductrices s'opposant à l'oxydation.

-
- La résistivité ou résistance ionique (conducto-résistivité) permet de savoir si les électrolytes (minéraux) sont suffisants ou non pour permettre le passage normal des courants électromagnétiques qui circulent dans l'organisme.

En conséquence, l'usage des Huiles Essentielles, par ces 3 actions, réduit les atteintes virales et microbiennes, réduit l'oxydation des cellules et augmente la vitalité de l'organisme. Chaque HE possède une action unique, car elle peut avoir de multiples fonctions : antiseptique, diurétique, tonique, antispasmodique, antirhumatismale, antitussive, apéritive...etc et ceci du fait de ses éléments chimiques variés. Elle possède cependant une indication majeure due à l'importance éminente d'un principe actif ou chémotype ou chimiotype.

On admet désormais, que cette multitude d'Huiles Essentielles pures, savamment dosées et préparées parfois en mélange, sont d'un grand secours à l'organisme, si elles sont de qualité, et prescrites de manière avisée. Postulat essentiel : en effet, si les Huiles Essentielles possèdent des qualités extraordinaires, il convient d'être prudent dans leur maniement en usage interne : insolubles dans l'eau, elle peuvent être cause de brûlures buccales et gastriques sérieuses, et même être toxiques en raison de certaines fonctions chimiques, ou même être caustiques en usage externe.

ii. Marché des huiles essentielles et son évolution

Jusqu'à il y a presque plus d'un siècle, les produits aromatiques étaient presque exclusivement destinés à la parfumerie disposant ainsi d'un quasi monopole. Or, en ce domaine, la considération du prix de revient a, au tout premier rang, conditionnée le marché. Le principal souci a été d'abaisser le prix de revient souvent élevé et parfois prohibitif. Chez les industriels de la parfumerie, les normes de qualité ne visaient pas la recherche de pureté ni l'obtention d'un produit naturel ; seul comptait le souci d'une impression olfactive stable. Cet impératif lié à celui de rentabilité a conduit à abaisser le prix de revient : augmentation du rendement en utilisant des extractions par solvants ou en admettant des substances composées de produits chimiques de synthèse. En l'espace de vingt ans, devant un engouement du public pour les médecines naturelles, malgré les réticences de la médecine officielle à reconnaître la valeur thérapeutique des huiles essentielles, ce marché "médical" s'est considérablement développé. Des laboratoires commerciaux diffusants ces produits se sont particulièrement multipliés.

A titre indicatif, le prix d'une huile essentielles classée biologique du bois du cèdre atlantique extraite par entraînement à la vapeur est de 40€/100ml autour de 60€/100ml pour des huiles moins abondantes ou difficiles à extraire tel l'huiles essentielle du bois du pin sylvestre (prix moyens calculés à partir des prix proposés sur le marché actuel).

I.11.1.b. LES TERPENES

Les terpènes ne sont généralement pas seulement utilisés à l'état brut pour leurs propriétés fongicides et insecticides mais elles subissent aussi certaines transformations chimiques.

En milieu acide, le phénol se combine aux terpènes et aux alcools terpéniques pour former un produit résineux, ces résines terpène-phénoliques sont utilisées pour la fabrication de certains types d'encre (offset), des vernis, mais aussi comme constituants d'adhésifs (en combinaison avec les polyisocyanates) (Blayo ; 2003).

I.11.1.c. LES RESINES ET LES COLOPHANES

L'emploi des seules colophanes est relativement limité, en raison des défauts qu'elles présentent pour un certain nombre d'applications : point de ramollissement bas, sensibilité à l'oxydation, acidité élevée, tendance à la cristallisation et rétention de solvant élevée (Grandou et Pastour ; 1966). Par contre, les dérivées de colophanes sont très largement exploitées. En effet, l'acide abiétique peut être isomérisé en acide lévopimarique, plus réactif, qui permet de nombreuses réactions grâce à la position de ses doubles liaisons : estérifications, polymérisation, réaction d'addition.

Parmi les exemples couramment rencontrés dans l'industrie on peut, selon Blayo (2003), citer les encres, les peintures et les vernis

- L'ester de gomme : c'est un ester de colophane, issu d'un polyol (glycérol ou pentaérythritol), soluble dans les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et dans les huiles siccatives.
- Les esters et résines maléiques : ils constituent une famille de produits assez nombreuse que l'on obtient par exemple par réaction de l'anhydride maléique avec l'acide lévopimarique. Ces résines peuvent encore être modifiées pour les encres quickset et heatset en agissant sur les groupements carboxyles par estérification avec un polyol (glycérol ou pentaérythritol), pour modifier leur solubilité et leur acidité.
- Les résines synthétiques à base de phénol formaldéhyde : elles sont synthétisées par action d'un phénol para substitué avec un formaldéhyde. Le phénol employé ainsi que le choix d'une catalyse acide ou basique permet d'obtenir différentes résines. Elles sont employées avec l'huile de Tung dans les véhicules des encres offset pour leur bonne propriété de séchage.
- Les résines formophénoliques modifiées par la colophane : sont très utilisées dans les encres offset, plus spécialement dans les encres quickset et heatset (Solomon ; 1982 et Blayo ;

2003). Elles peuvent être combinées avec des résines alkydes qui leur donnent de bonnes propriétés de brillance et de résistance à l'abrasion.

I.11.1.d. LES TANNINS

Le « tannin » est employé de façon plutôt impropre pour désigner deux familles distinctes de composés chimiques de nature phénolique : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. A l'origine, la commercialisation des tannins était destinée à l'industrie de tannage du cuir. Cette utilisation fut maximale après la seconde guerre mondiale pour progressivement décliner au profit de la production d'adhésifs (Simon et Pizzi ; 2002).

Les tannins hydrolysables ont été et sont encore utilisés avec succès comme substituts du phénol dans la fabrication des résines phénol-formaldéhyde (Kulvik ; 1976) en effet leur comportement chimique vis-à-vis du formaldéhyde est analogue à celui des phénols de basse réactivité. Les tannins condensés représentent plus de 90 % de la production mondiale et se révèlent bien plus intéressants que les précédents, aussi bien sur le plan économique que sur le plan chimique dans la préparation des adhésifs

Les tannins sont aussi utilisés dans la production de vin. En effet, ils sont importants dans la production de bons vins rouges parce qu'ils fournissent la saveur, structure et texture et, en raison de leurs traits antioxydants, contribuent au long et gracieux vieillissement. Ils donnent souvent à de jeunes vins une astringence apparente et développent leur caractère.

I.11.2. VALORISATION DES DECHETS SOLIDES

I.11.2.a. VALORISATIONS CLASSIQUES

Les déchets solides du bois sont valorisés à 90% sous forme d'énergie par combustion, l'autre partie est utilisée pour produire des absorbants sous forme de litières ou de composts ou pour la fabrication des panneaux agglomérés. Une partie infime est utilisée pour la production du charbon actif soit par traitement mécanique suivie d'une pyrolyse ou d'un traitement chimique suivie d'une pyrolyse (Toles, et al., 1996) cette partie fera l'objet de notre étude plus tard dans le chapitre des résultats est discussions.

I.11.2.b. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Après séparations des trois principaux constituants du bois en le curant, la lignine, la cellulose et l'hémicellulose, ces dernières peuvent être transformées à leur tour selon des mécanismes chimiques bien établies pour produire des molécules naturelles valorisables directement dans

le domaine industriel tels que le phénol, la vanilline et les acides vanilliques à partir de la lignine (Rodrigues et Araujo ; 2002), le furfural et ses dérivées à partir des hémicelluloses (Gandini et Belgacem ; 1997) des sucres tels que le sorbitol et le xylitol utilisés comme aliments fonctionnels (Holmbom ; 2002). Plusieurs d'autres produits sont issus des procédés de fermentation (Gandini et Belgacem ; 2002) sans oublier les procédés de liquéfaction ou de solvolysse en vue de la production du fuel.

I.11.3. CONCLUSION

Bien que l'aperçu présenté ne soit pas exhaustif, notre objectif est d'essayer de couvrir les aspects les plus saillants de l'étendue des applications industrielles basées sur la biomasse végétale et en particulier sur le bois. A partir des exemples cités précédemment on se rend compte que sur certains aspects le bois peut avantageusement remplacer la chimie du pétrole ou du charbon. A cela, il faut ajouter l'intérêt de pouvoir valoriser les déchets du bois qui constituent souvent une nuisance environnementale évidente.

MATERIELS ET MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II.

MATERIELS ET METHODES

II.1.MATIERE PREMIERE

L'étude est effectuée sur des échantillons de Cèdre Rouge (Western Red Cedar) en provenance de la Colombie britannique au Canada et de Chêne Américain des Etats-Unis (Chêne US). Ces échantillons sont séchés à l'air libre et coupés sous forme de sciures rectangulaire de 0.5mm d'épaisseurs à l'aide d'un rabot électrique.

II.2.OPERATIONS DE TRAITEMENTS

II.2.1. OPERATIONS D'EXTRACTION

II.2.1.a. HYDRODISTILLATION DES COMPOSANTS VOLATILS DU BOIS

Une quantité de sciure de bois est placée dans une grille en inox (Figure II-1), qu'on place dans l'enceinte (1) juste au dessus d'une certaine quantité d'eau en ébullition permanente ; la vapeur d'eau traverse la grille et par conséquent l'échantillon du bois entraînant ainsi des composés volatils. La vapeur ainsi chargée est condensée à la sortie de l'enceinte à l'aide d'un réfrigérant à température moyenne de 25°C. Les condensats sont récupérés dans l'enceinte (5) dont le niveau est maintenu par la crosse de réglage de niveau (6). L'eau est recyclée en permanence dans l'enceinte de chauffage. Les extraits sont séparés par simple décantation.

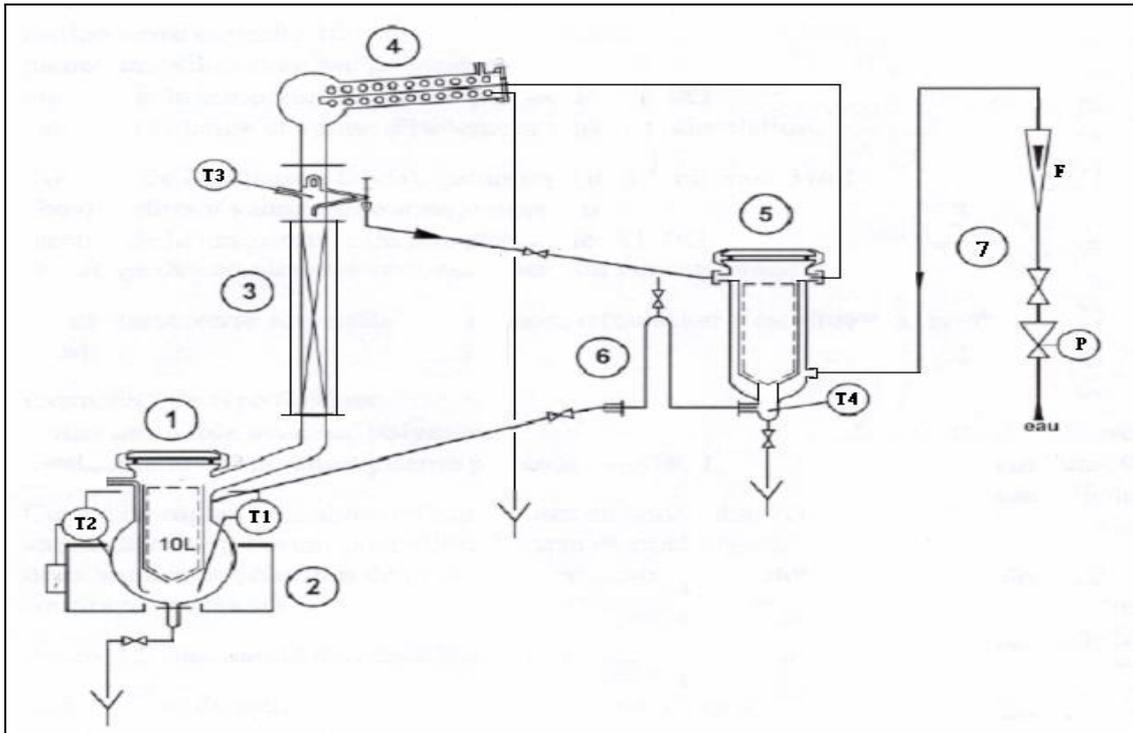


Figure II-1: Module d'extraction à la vapeur ; 1 : enceinte d'extraction ; 2 : chauffe-ballon ; 3 : colonne calorifugée ; 4 : réfrigérant ; 5 : récupérateur ; 6 : régulateur de niveau ; 7 : circuit de refroidissement ; T : sonde de température ; P : manomètre ; F : débitmètre.

II.2.1.b. EXTRACTION AU SOXHLET

Une masse de 10g de sciure de bois pesée dans une cartouche en cellulose et placée dans l'appareil Soxhlet et trempée dans 80 ml de solvant organique. L'extraction est effectuée à raison de 4 à 5 cycles (trempage/lessivage) par heure.

II.2.1.c. EXTRACTION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTROLÉE (DIC)

i. Principe D'Extraction par DIC

L'extraction par DIC consiste en un traitement thermique de courte durée sous haute pression de vapeur d'eau (de 1 à 8 bar) et haute température (inférieure à 160°C) suivie d'une détente brutale et très rapide vers le vide (pression de 50 mbar). Ce passage provoque une forte baisse de pression au voisinage du produit. La température élevée du produit et la faible pression relative en vapeur d'eau proche de la pression du vide impliquent une autovaporisation de l'eau du produit et de ses molécules volatils. Ce traitement peut être schématisé de la manière suivante (Figure II-2) :

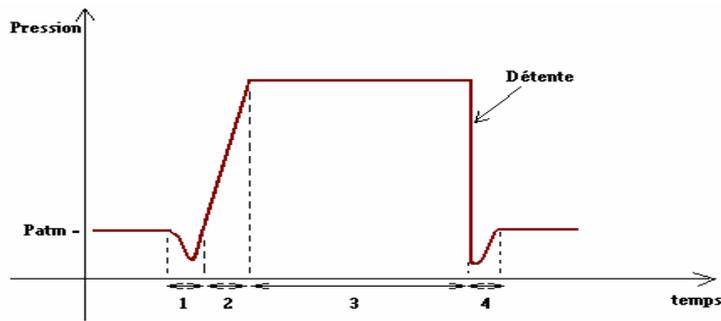


Figure II-2: Diagramme d'évolution de la pression lors de l'extraction par DIC avec une seule détente
 1 : vide initial ; 2 : montée en pression ; 3 : phase de traitement ; 4 : remise en pression atmosphérique

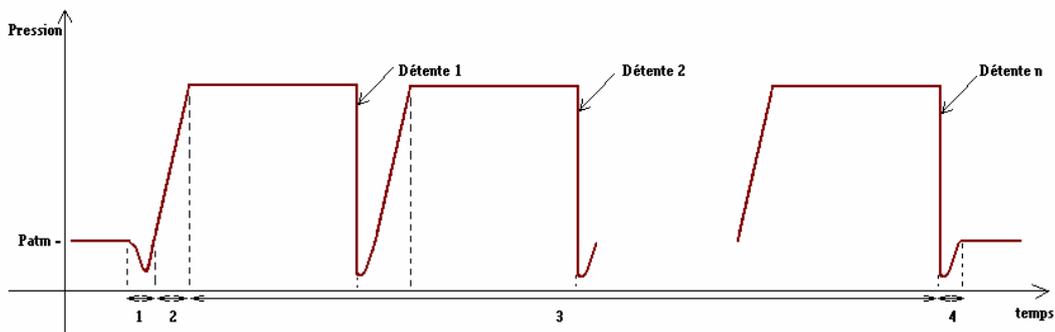


Figure II-3: Diagramme d'évolution de la pression lors de l'extraction à plusieurs cycles de DIC
 1 : vide initial ; 2 : montée en pression ; 3 : phase de traitement ; 4 : remise en pression atmosphérique

Pour certains traitements, un seul cycle DIC est utilisé pour l'étude de l'extraction des molécules dites volatils ; dans d'autres cas, nous avons appliqué plusieurs cycles de DIC ce qui devrait permettre d'améliorer le rendement d'extraction.

ii. Dispositif technique de traitement par DIC

Le réacteur DIC utilisé a, à l'origine, été conçu en vue de l'expansion des produits alimentaires (Louka, 1996). L'objectif de la présente étude étant l'extraction de composés volatils, certains aspects techniques ont été réexaminés et plusieurs modifications ont été apportées au réacteur d'origine afin qu'il puisse répondre aux exigences de la nouvelle application. La Figure II-4 est une représentation schématique globale du réacteur de traitement hydro-thermo-mécanique à la suite des modifications en question.

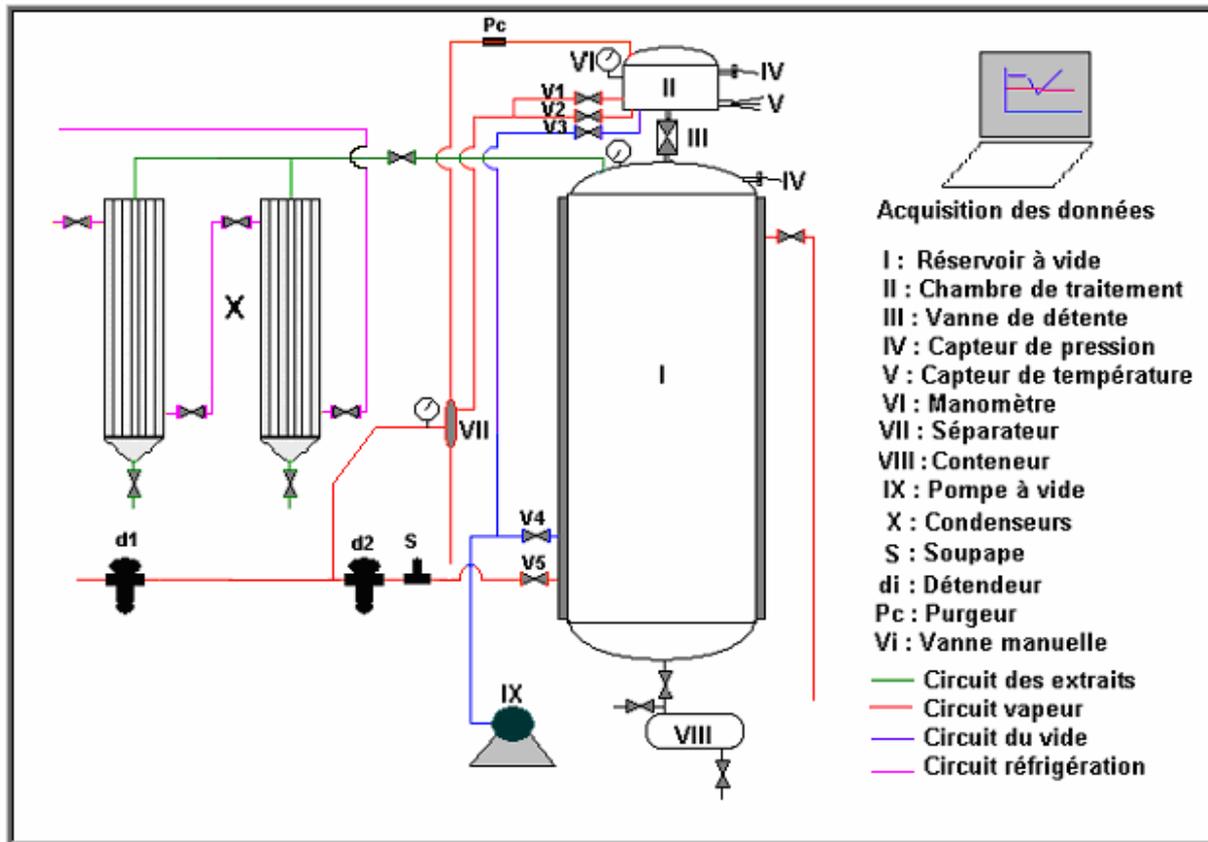


Figure II-4: Schéma de principe du réacteur de traitement DIC.

I: Réservoir à vide ; II: Enceinte de traitement à double enveloppe ; III : Vanne électro-pneumatique de détente à ouverture rapide ; IV : Capteur de pression ; V: Thermocouples de type K ; VI: Manomètre mécanique ; VII : Séparateur vapeur/condensat ; VIII: Enceinte de récupération du condensat ; IX: Pompe à vide à anneau Liquide ; X: Condenseurs a double enveloppe ; S1 : Soupape AUTEXIER de protection de la double enveloppe de II de 1bar ; d1 : Détendeur de vapeur BRV2S [3,5- 8,6 bar] ; d2 : Détendeur de vapeur BRV2S [0,14-1,7 bar] ; V1 : Vanne d'admission de vapeur dans la double enveloppe de II ; V2: vanne électro-pneumatique d'admission de vapeur dans II ; V3: vanne manuelle de mise à vide de II ; V4: vanne manuelle de mise à vide de I ; V5: Vanne d'admission de vapeur dans la double enveloppe de I ; Pc: purge des condensats.

Le réacteur comprend 5 parties principales (Figure II-4 et Figure II-5) ; il s'agit de :

ii.a. Système du vide

Il est composé des parties suivantes :

Un réservoir de vide [I] dont le volume est de 360 L environ, bien supérieur à celui de l'enceinte de traitement qui est de 6 litres (soit un rapport de volume de l'ordre de 60).

Une pompe à vide à anneau liquide de 3 kW de type HIBON.

Un manomètre mécanique de type BOURDON (0-1000 mbar) mesurant la pression à l'intérieur du réservoir à vide avec 10 mbar de précision.

ii.b. Enceinte de traitement

Il s'agit d'une chambre de traitement de 6 L de volume, les échantillons peuvent y être disposés sur un plateau et traités sous une pression pouvant aller jusqu'à 8 bars. Le système de fermeture/ouverture de cette chambre est assuré par un couvercle en forme de cloche dont le déplacement s'effectue à l'aide d'un vérin électro-pneumatique.

Dans le but de surchauffer ou de refroidir les parois, l'enceinte est équipée d'une double enveloppe dans laquelle peut être injectée de la vapeur ou de l'eau froide. L'isolation de la double enveloppe est assurée par un système de calorifugeage, permettant ainsi de minimiser la quantité de vapeur condensée et de mieux stabiliser la température de traitement. L'enceinte de traitement est munie des éléments suivants :

Un manomètre mécanique permettant de visualiser la pression (0-10 bars) avec une précision de 1/20 bars.

Une sortie électrique étanche (passage sous vide AUXITROL-PL 16.8) permettant l'installation de 4 thermocouples [V]. Les thermocouples utilisés sont de type K (Chromel-Alumel) de 0,2 mm de diamètre. Il est ainsi possible de mesurer la température simultanément à différents endroits dans l'enceinte et en contact avec l'échantillon. Deux acquisitions sont enregistrées toutes les secondes, ces mesures permettent de suivre l'évolution du système à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ tout au long du traitement. L'ensemble est relié à une chaîne d'acquisition composée de cartes électroniques d'interface et d'un ordinateur pour le stockage et la visualisation des acquisitions.

Un capteur de pression (ENTRAN BPNM -M10HT -10A) couplé à un conditionneur (type IEM 200- 15/05-B) indiquant avec une précision de 1 mbar la pression à l'intérieur de la chambre de traitement. Ce capteur possède une étendue de mesure située allant de 1 mbar jusqu'à 12 bars, il est utilisable jusqu'à 200°C et est connecté au même système d'acquisition que les thermocouples.

Un système d'injection de vapeur sous pression [V2] dans l'enceinte et [V1] dans la double enveloppe de l'enceinte.

Un système de mise à vide [V3] lié directement à la pompe à vide.

Un ensemble de pilotage électro-pneumatique assurant l'ouverture / la fermeture du couvercle d'une part et des deux vannes [V2] et [III] d'autre part.

ii.c. Système de communication entre l'enceinte de traitement et le réservoir à vide

Ce système est principalement formé d'une vanne à boisseau sphérique électro-pneumatique [III] de type SFERACO à ouverture très rapide de 100 mm de diamètre assurant la connexion/séparation entre l'enceinte de traitement [II] et le réservoir à vide [I].

ii.d. Système vapeur

Ce système est alimenté par une chaudière industrielle à 15 bars, il contient :

Un détendeur de vapeur principale BRV2S [3,5-8,6 bars] pour réduire la pression initiale de 15 bars à la pression désirée.

Un système de chauffage de la double enveloppe du réservoir à vide par de la vapeur à pression atmosphérique, il contient un détendeur de vapeur BRV2S [0,14-1,7bar] pour détendre la vapeur à la pression atmosphérique et une soupape AUTEXIER [S] de 1 bar pour protéger la double enveloppe d'une éventuelle montée de pression.

ii.e. Système de condensation

Deux condenseurs en double enveloppe en inox connectés en série avec une surface d'échange de ≈ 1 m² chacun. Refroidis par un système de réfrigération de type UBER UC045T pouvant descendre jusqu'à -20°C en température de refroidissement.



Figure II-5: Photo du réacteur de traitement DIC : On distingue les parties principales qui le composent. A droite, l'ordinateur équipé de cartes électroniques permettant l'acquisition des données

iii. Protocole expérimental général

La Figure II-4 et la Figure II-5 représentent l'équipement DIC utilisé pour l'opération d'extraction. Le traitement DIC consiste premièrement à introduire l'échantillon dans la chambre de traitement [II], y installer le vide (~50mbar) en ouvrant la vanne [V3]. Avant d'y injecter la vapeur jusqu'à l'obtention de la pression désirée (1 à 6 bar). Le vide initial a pour objet de permettre une meilleure diffusion de la vapeur à travers la sciure, améliorant par conséquent le transfert thermique. Après cette étape, une fois la durée de traitement achevée, nous procédons à une détente abrupte « instantanée » en ouvrant la vanne électropneumatique [III] (2/10ème de seconde). Après fermeture de la vanne de détente, la chambre de traitement

est remise à pression atmosphérique et l'extrait est récupéré dans les condenseurs [X] et le conteneur [VIII].

En cas de plusieurs cycles de traitement DIC, la nouvelle étape de haute pression vapeur intervient juste après la mise sous vide par détente et la vapeur est alors injectée sans remise du réacteur à pression atmosphérique. On procède ainsi au nombre de cycles qu'il faut, et ce n'est qu'à la fin qu'on remet le réacteur à pression atmosphérique pour récupérer les extraits.

II.2.2. PREPARATION DU CHARBON ACTIF

La carbonisation-activation du bois et autres précurseurs est effectuée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 6 cm de diamètre disposé verticalement. Le réacteur peut être connecté à des bouteilles de gaz comprimé.

Le charbon actif est préparé à partir de deux types de traitement, une simple pyrolyse sous balayage d'azote et une activation « chimique » à l'acide phosphorique.

II.2.2.a. PYROLYSE SIMPLE

Les échantillons de bois traité et non traité par DIC ont été pyrolysés sous atmosphère d'azote. Pendant toute la pyrolyse, l'intérieur du réacteur est balayé par un courant (83 ml/min) d'azote avec une montée en température programmée à 3 °C/min pour atteindre une température finale de pyrolyse de 700 °C. Cette température est maintenue finalement pendant 1 heure.

II.2.2.b. ACTIVATION CHIMIQUE SUIVIE DE LA PYROLYSE

La procédure d'activation chimique comporte en fait 2 étapes successives : une première étape d'imprégnation où les échantillons de bois sont introduits dans une solution d'acide phosphorique concentrée puis placés à l'étuve à une température de 70 °C de façon à obtenir des rapports massiques (taux d'imprégnation) H_3PO_4 / précurseur anhydre compris entre 0,125 et 1,0. Le produit d'imprégnation ainsi obtenu est filtré et séché puis traité thermiquement sous un débit d'azote à une température de 700 °C maintenue pendant deux heures de palier thermique. En fin d'expérience, le charbon actif est abondamment rincé en vue de sa neutralisation avec tout d'abord une solution basique de NaOH (0,1M) puis avec de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre.

Après refroidissement in situ sous N₂ jusqu'à température ambiante, les échantillons de pyrolyse et d'activation chimique sont pesés puis stockés dans des flacons hermétiques ou bien passés au dégazage pour la mesure de la surface spécifique BET.

II.2.2.c. ANALYSE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

Quel que soit le mode d'activation, une partie du charbon actif produit est broyé et réduit en poudre pour sa caractérisation ultérieure, touchant essentiellement à sa porosité. Les caractéristiques des pores sont évaluées à partir de l'isotherme d'adsorption – désorption de l'azote à 77 K, déterminé à l'aide d'un appareil Micrometrics ASAP 2010. Avant chaque mesure, le charbon actif est dégazé à une température de 300 °C et à une pression inférieure à 0,1 mmHg maintenue pendant 12 heures. La surface spécifique moyenne des pores est calculée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). Le volume des micropores et la surface spécifique imputable aux mesopores sont calculés d'après la méthode dite du t-plot de Lippens et de Boer.

II.3. CARACTERISATION ET ANALYSES

II.3.1. SEPARATION DES EXTRAITS VOLATILS

Les extraits sont concentrés dans un évaporateur rotatif sous un vide de l'ordre de 200mbar à une température inférieure à 40°C. Ils sont pesés et re-dilués par la suite dans le même solvant d'extraction pour une éventuelle analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

II.3.2. LES CONDITIONS D'ANALYSE PAR CPG/SM

Le chromatographe utilisé est de type Varian GC 3900 couplé à un spectromètre de masse de type Varian Saturn 2100T. Les échantillons sont introduits à l'aide d'un injecteur "split" avec un ratio de 1 / 100 et un volume injecté de 1 µL. La colonne utilisée est de type capillaire en silice fondue recouverte d'une phase stationnaire apolaire du type CP-Sil 8 CB (le poly dimethylsiloxane) de 30 m de long, de 0,25 mm de diamètre intérieur et 0,25 µm d'épaisseur de film de phase stationnaire. La température du four passe de 50 à 250 °C à raison de 2 °C.min⁻¹. La température de l'injecteur est fixée à 250 °C.

Le spectromètre de masse est à trappe d'ions en impact électronique à 70 eV, avec un balayage de 30 à 400 uma. Les températures de la source et de l'interface sont fixées respectivement à 220 °C et 280 °C. La température de détection par ionisation de flamme

(FID) est fixée à 250 °C. L'identification est confirmée par comparaison avec les spectres de la base de données (« Varian NIST MS Database 1998 » et « Saturn librairies »). La quantification relative du mélange en composés est obtenue (en %) par intégration d'aire des pics de chromatographie.

II.3.3. L'ANALYSE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage de type environnemental (vide partiel pour travailler sur des échantillons non conducteurs tel que le bois), de marque JEOL 5410LV du Centre Commun d'Analyse de l'Université de La Rochelle. Les échantillons de bois sont déposés sur un plot recouvert d'adhésif en carbone, Les observations sont effectuées en vide partiel (7 pascal) avec une tension d'accélération de 20 KV et des grossissements allant de x100 jusqu'à x1000.

II.4.PROTOCOLE GENERAL

Chaque expérience est suivie d'une étape de caractérisation dont le protocole est défini en figure VI. Elle concerne généralement le solide et l'extrait. Les sciures de bois sont traitées par DIC suivant les paramètres définis par le plan d'expériences (paragraphe I.10). Les extraits obtenus sont caractérisés par GC/MS. Les sciures traitées, une partie est utilisée pour des analyses de caractérisation physique (humidité, MEB) l'autre partie subit une extraction au solvant organique pour évaluer l'effet du traitement DIC sur la quantité et la qualité des extraits au solvants. Des sciures ont été traitées par DIC dans le but d'évaluer une éventuelle possibilité de valorisation en charbon actif.

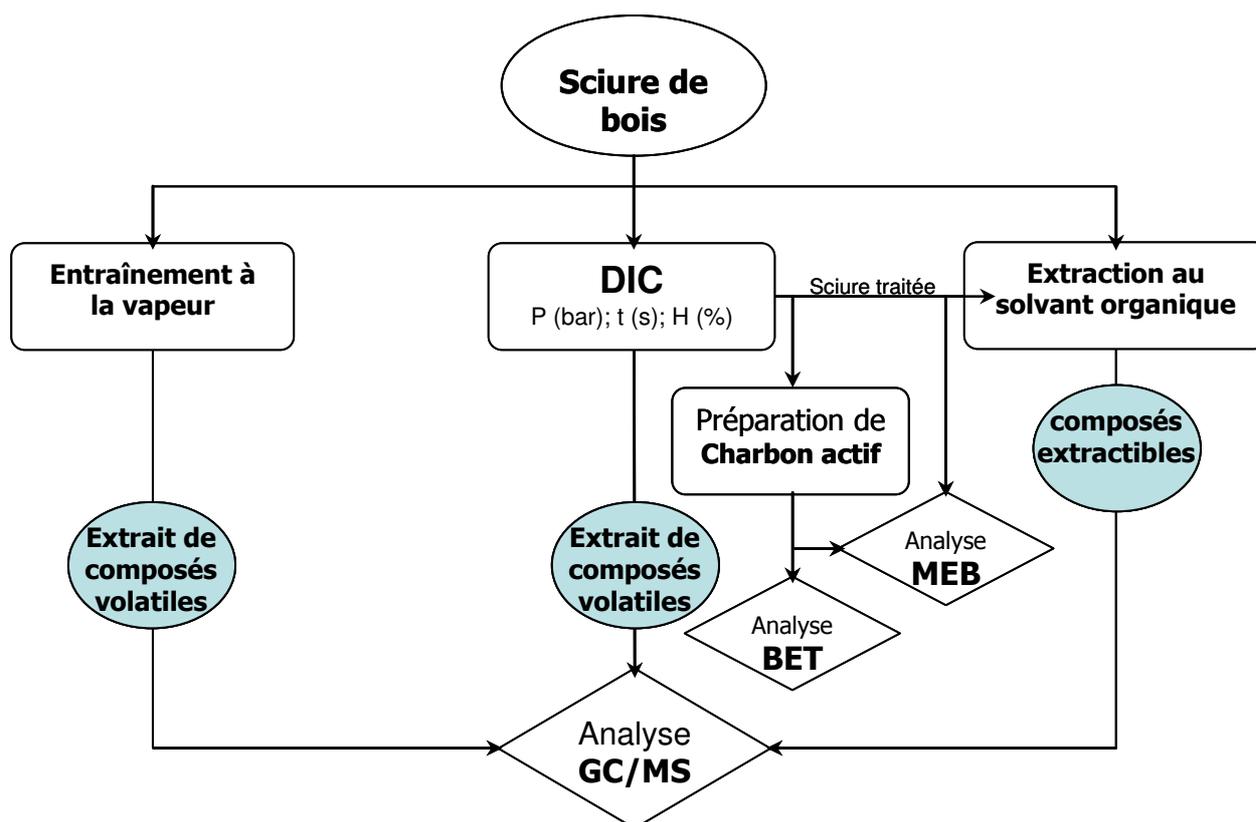


Figure II-6 : Protocole d'extraction et de caractérisation des sciures de bois.

II.5. PLAN D'EXPERIENCE

Dans le but d'explorer le procédé DIC et d'évaluer sa répétabilité, nous avons adopté la gestion de l'étude expérimentale à l'aide de analyse statistique par plan d'expériences en vue de mieux évaluer les résultats avec un nombre d'essais très limité.

Les paramètres opératoires que nous avons choisi d'étudier ont concerné la pression initiale de vapeur d'eau (pression du palier de traitement) et la durée du palier de traitement thermique. Dans ce plan d'expérience, nous avons maintenu constants les autres paramètres (le niveau d'humidité, pression dans le réservoir à vide, le rapport de volume entre la chambre de traitement et du réservoir à vide, etc. Aucune modification de la nature de la vapeur ni au plan de la composition (présence d'air, d'éléments chimiques organique, ...) ni au plan physique (surchauffage de la vapeur, ...) n'a été considérée ; la corrélation entre la pression de la vapeur et la température de traitement reste sensiblement valable.

Le principal paramètre de réponse a été le rendement global. L'analyse de la composition des extraits a permis d'avoir des résultats également identifiables en tant que paramètres de réponse.

L'optimisation de l'extraction a donc été fondée sur l'objectif d'aboutir au rendement le plus élevé possible.

Pour effectuer ces expériences nous avons adopté un plan factoriel à 3 niveaux avec deux paramètres : pression de vapeur P exprimée en bar et la durée du palier thermique de traitement t exprimée en seconde. Trois niveaux de chaque paramètre sont considérés (Table II-1).

Paramètres	Niveaux		
	-1	0	1
P (bar)	1	3,5	6
t (s)	30	90	150

Table II-1 : plan factoriel à 3 niveaux : valeurs opératoires des paramètres.

La combinaison des trois niveaux de valeurs de ces paramètres de traitement donne huit points qui représentent les combinaisons possibles entre les trois niveaux auxquels on ajoute généralement cinq points centraux pour la réplication (Table II-2) ce qui implique un nombre total de 13 expériences.

	Niveau	P	t
Points Factoriels	1	+1	+1
	2	+1	0
	3	+1	-1
	4	0	+1
	5	0	-1
	6	-1	+1
	7	-1	0
	8	-1	-1
points Centraux	9	0	0
	10	0	0
	11	0	0
	12	0	0
	13	0	0

Table II-2: plan factoriel à 3 niveaux: expériences définies par les paramètres normalisés.

Après l'extraction DIC, et la détermination de la masse des composés volatils extraits, les surfaces de réponse ont été obtenues en employant le logiciel Statgraphics plus pour Windows (version 4.1). Le traitement des résultats est effectué par une analyse de variance estimant les effets directs, les interactions et les effets quadratiques des paramètres de traitement. Grâce à cette analyse, nous avons proposé un modèle empirique sous la forme suivante:

$$\text{Réponse} = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 t + \beta_3 P.t + \beta_4 P^2 + \beta_5 t^2$$

Dont β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 et β_5 sont des coefficients de régression, P est la pression de vapeur en bar et t la durée d'extraction en seconde.

L'effet d'autres paramètres opératoires est étudié à partir d'une approche systématique sans se soucier de la réduction du nombre d'essais. Il s'agit de l'humidité initiale du produit, de la vitesse de détente, etc. Ces études sont généralement réalisées au point optimisé en termes de pression de vapeur et de durée de traitement thermique.

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. CHOIX DU SOLVANT

III.1.1. INTRODUCTION

L'extraction des molécules extractibles par les solvants organiques consiste à épuiser la matière végétale en ces molécules extractibles par un solvant puis à éliminer ce dernier par évaporation.

Le choix du solvant obéit à trois critères principalement liés aux caractéristiques physiques de ce solvant.

- Etat physique du solvant : Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction, volatile à des températures pour lesquelles la majeure part des extraits se trouve à l'état liquide.
- Miscibilité du solvant : Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- Solubilité : Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est à dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- Densité du solvant : Il est nécessaire de connaître ce paramètre dans le cas de la séparation par décantation, car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer) dans l'ampoule à décanter.

III.1.2. ANALYSE COMPARATIVE EN RENDEMENT TOTAL

L'analyse quantitative consiste en un calcul du rendement d'extraction des molécules volatils du bois avec différents solvants organiques, dans le but d'en définir le solvant permettant d'extraire la plus grande quantité d'extractibles du produit, soit donc aboutir au meilleur rendement.

III.1.2.a. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Pour effectuer cette expérience, on a choisi le cèdre rouge comme bois de référence, vu la quantité importante d'extractibles qu'il contient.

Une quantité de 3 mg de sciure de cèdre rouge est soumise à une extraction à l'hexane, au chloroforme et au dichlorométhane. L'opération est réalisée dans des conditions opératoires identiques à savoir une durée de l'opération de 2 h et une température de 120 °C.

III.1.2.b. RESULTAT EXPERIMENTAL

L'analyse du rendement de ces extractions (Figure III-1) montre que le chloroforme est le meilleur solvant puisqu'il permet d'obtenir la plus grande quantité d'extractibles, suivi du dichlorométhane ; l'hexane est, en ces termes, le plus mauvais des trois solvants considérés.

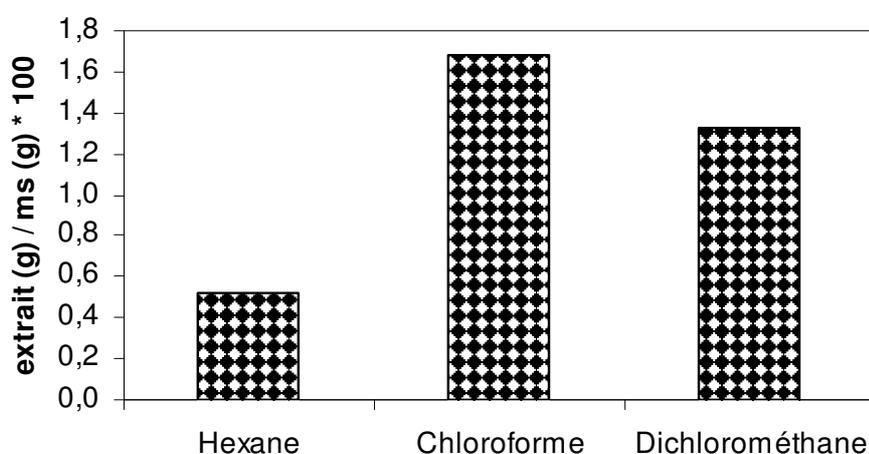


Figure III-1 : Rendements d'extraction du cèdre rouge aux solvants organiques

Pour confirmer le choix du chloroforme, une analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse quantifiant la composition des divers extraits obtenus et permettant d'en dresser une approche comparative est également importante en terme de choix du solvant adéquat à notre étude. Visant principalement l'extraction d'huiles essentielles (soit les molécules volatils des extraits), nous pourrions retenir le solvant permettant d'aboutir à des extraits riches en ces molécules.

III.1.3. ANALYSE COMPARATIVE DE LA COMPOSITION DE L'EXTRAIT

L'analyse chromatographique a, en tout premier lieu, un impact qualitatif ayant pour rôle de définir la nature et la composition de chaque extrait dans le cas de chaque solvant. Il s'agit de procéder à l'analyse des extraits par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

L'appareil chromatographique est équipé d'une colonne de type CP-Sil 8 de 30 m de longueur et de 0,25 µm de diamètre (paragraphe II.3.2). Avant leur injection, les extraits sont dilués 10

fois à l'aide du même solvant d'extraction. La dilution permet d'obtenir des chromatogrammes moins chargés et des pics bien séparés.

Cette analyse permet une certaine quantification de la composition des extraits respectifs de chaque solvant permettant ainsi de réaliser une étude comparative sur les chromatogrammes.

La Figure III-2 montre une abondance de molécules volatils dans l'extrait obtenu avec le chloroforme (Tableau III- 1) suivi de l'hexane et du dichlorométhane.

Nous avons ainsi pu conforter notre choix du chloroforme comme le « meilleur » solvant d'extraction de référence pour notre étude.

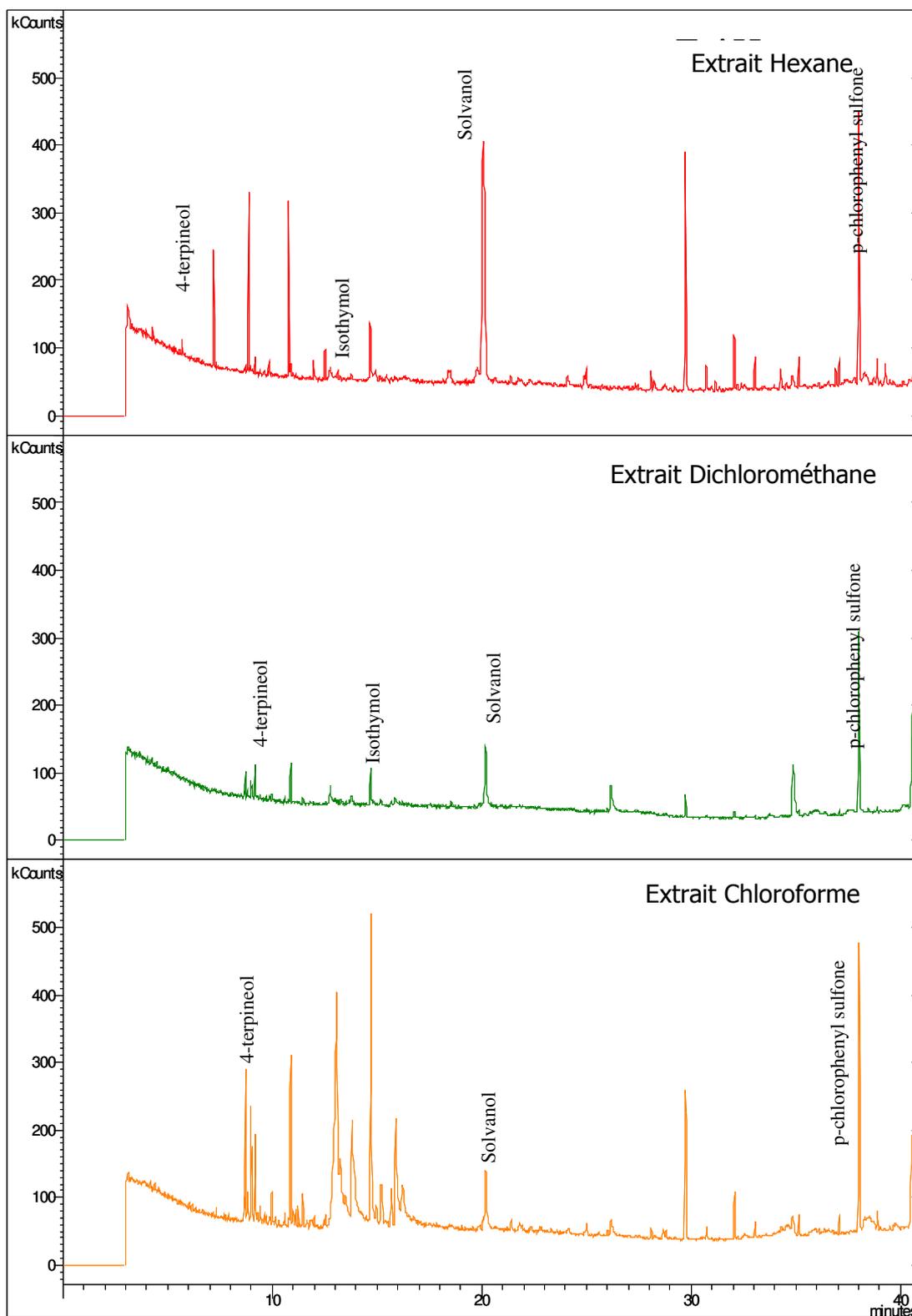


Figure III-2 : Chromatogramme GC/MS d'extrait du cèdre rouge obtenu par extraction aux solvants organiques

molécules	Rc %		
	Chloroforme	Dichlorométhane	Hexane
1-undecene, 4-methyl	-	-	0,51
4-terpineol	2,17	1,32	2,57
p-cymen-8-ol	0,77	0,31	-

alpha-terpineol	0,26	0,1	-
n-heptadecane	-	-	5,05
l-terpinenol	1,56	0,93	-
Myrtenol	1,77	0,57	-
gamma-butylene	1,76	2,05	0,66
Eucarvone	0,23	0,12	-
m-cumenol	0,35	0,11	-
Thymoquinone	0,69	1,10	-
2-carene-10-al	0,36	0,21	-
2,3-dimethyl decane	-	-	4,61
Isothymol	3,33	1,72	0,55
butanoic acid, octyl ester	0,1	0,09	1,00
linoleic acid	0,29	0,08	-
propanoic acid, 2-methyl, hexyl ester	0,11	0,06	1,54
lilac alcohol A	0,55	-	-
Terpin	0,45	-	-
methyl cuminate	1,01	0,55	-
benzoic acid, 3-(1-methylethyl)	19,52	5,54	0,57
diallyl isophthalate	3,95	0,31	-
carbofuran phenol	4,65	-	-
Carbofurane	3,34	0,95	-
Cumol	10,46	6,84	2,88
benzaldehyde, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl), 4-hydroxy	-	-	2,64
1-octanol, 2-methyl	0,21	-	0,91
3-tert-butyl-4-methoxyphenol	1,18	-	-
beta-thujaplicine	4,34	0,40	-
Isoeugenol	0,33	-	-
Solvanol	3,10	13,24	29,07
vinyl octadecyl ether	-	-	0,60
heptasiloxane, hexadecamethyl	-	-	0,56
1-decanol, 2-ethyl	0,11	0,06	0,64
hexyl octylether	-	-	0,62
decane, 3-methyl	-	-	1,01
Cedrol	0,28	-	-
Coniferol	0,30	3,62	-
palatinol IC	3,47	2,01	10,46
2-hexyl, 1-octanol	-	-	1,10
palatinol C	1,64	0,53	3,69
2-butyloctanol	-	-	1,30
beta-resorcylic acid	-	-	1,25
isooctyl phthalate	0,93	9,22	-
2-hexyl, 1-decanol	-	-	1,39
1-octanol, 2-butyl	-	-	1,17
p-chlorophenyl sulfone	9,84	16,07	15,42
Squalene	6,31	19,98	-

Table III-1: Composition chimique d'extrait du « cèdre rouge » obtenue par extraction aux solvants organiques

III.2. CHOIX DU BOIS

Une étude préliminaire a été réalisée sur quatre types de bois : chêne, iroko, sipo et cèdre rouge ayant pour objectif de choisir une ou deux essences de bois présentant la plus grande quantité d'extrait. Pour cela, nous procédons à l'extraction au chloroforme d'une quantité de 3 grammes de sciures de chacune des quatre essence de bois considérées, selon le protocole défini précédemment à 120°C et durant 2 heures.

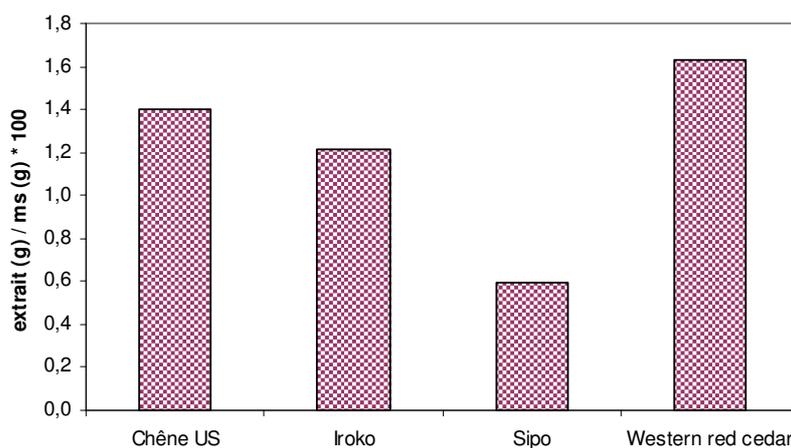


Figure III-3 : Masse d'extraits obtenus pour les différents bois

L'analyse quantitative du rendement total nous montre que le chêne et le cèdre rouge présentent la plus grande quantité relative d'extraits.

En ce qui concerne la composition des extraits déterminée par chromatographie phase gazeuse Figure III-4 et Figure III-5, on s'aperçoit que les extraits du cèdre rouge et du chêne sont également les plus riches en molécules volatils, composés les plus visés par notre étude.

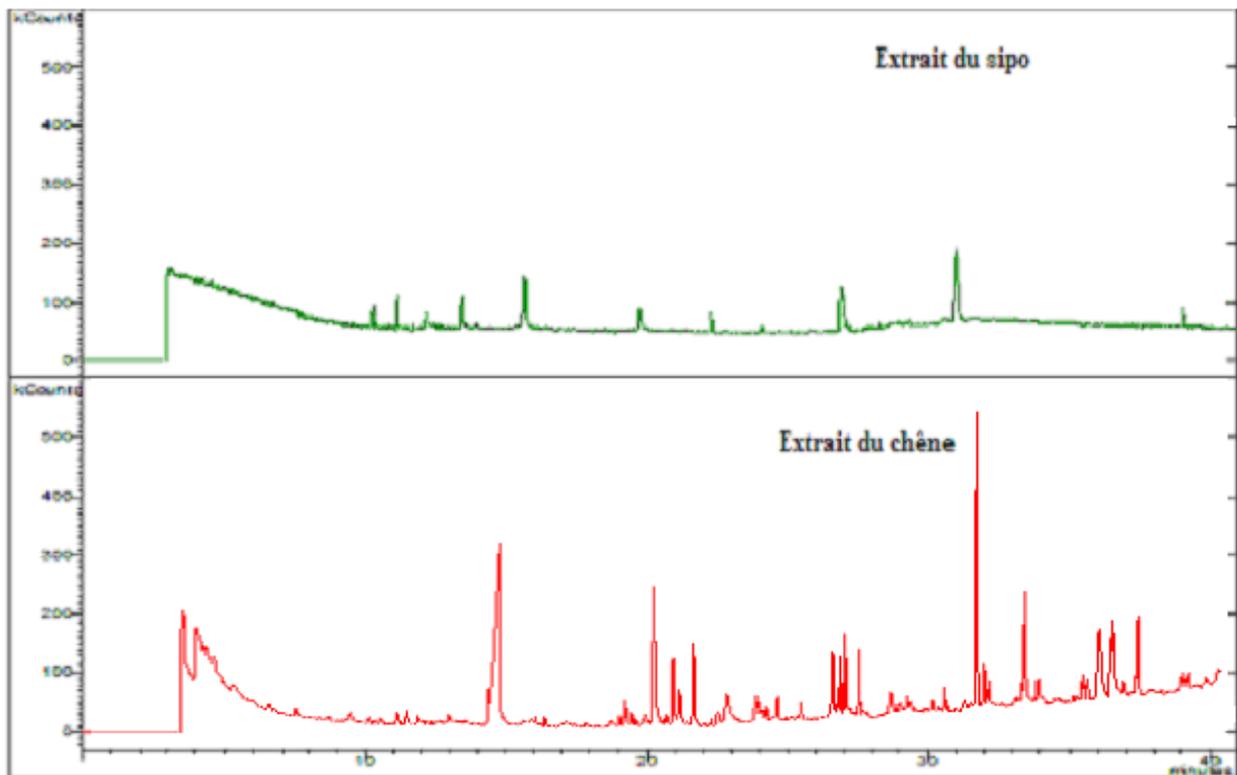


Figure III-4 : Chromatogrammes GC/MS des extraits du bois de sipo et de chêne obtenu avec le chloroforme comme solvant.

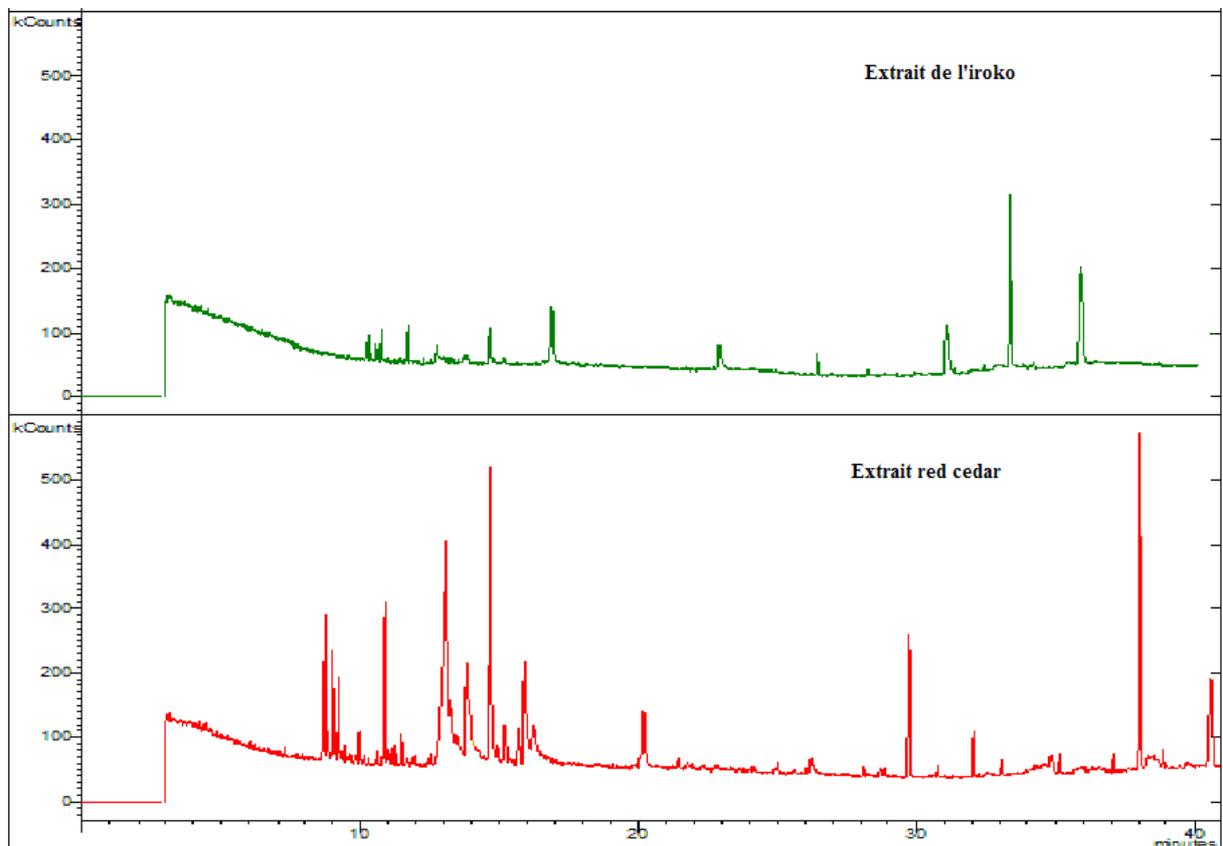


Figure III-5 : Chromatogrammes GC/MS des extraits du bois d'iroko et de cèdre rouge obtenu avec le chloroforme comme solvant.

A partir de ces deux premières approches d'analyse globale et d'analyse de la composition, nous avons retenu le chêne et le cèdre rouge comme essences de bois à étudier. La poursuite de l'étude de ces deux essences de bois visera alors l'approfondissement de notre étude avec les diverses opérations d'extraction en vue d'en dresser une étude comparative à partir des éléments propres aux procédés en question (approches cinétiques globales et en molécules volatils, caractérisation des extraits, ...).

III.2.1. CARACTERISTIQUES DES BOIS CHOISIS POUR L'ETUDE

Le Chêne ou le « common oak » en Anglais est un bois feuillu très répandu dans toute l'Europe, à l'exception de certaines zones méditerranéennes. Il est présent partout en France. C'est un bois dur, parfait, jaunâtre à brun clair, fonçant à la lumière avec un Aubier bien distinct, plus pâle et qui présente une forte maille caractéristique. Il a une masse volumique de 700 à 900 kg/m³ et représente de bonnes propriétés mécaniques avec une élasticité et résilience moyennes. C'est un bois facile à travailler largement utilisé en Charpente, placage, menuiserie, parqueterie, ébénisterie,... et aussi comme bois de feu.

Le Western red cedar ou Thuya plicata est un bois indigène résineux autrement appelé Canoë cedar, cèdre rouge ou west red cedar. Il est originaire de l'ouest des USA. Il est implanté en France et notamment en Belgique. C'est un bois odorant, brun foncé à rose saumon avec un aubier distinct blanchâtre. Il a une masse volumique de 330 à 400 kg/m³ et il est fissile et cassant. C'est un bois peu nerveux assez facile à usiner et il est employé en menuiserie, ébénisterie, fabrication de piquets et poteaux, bardage, moulure et décoration.

III.3. CARACTERISATION DES EXTRAITS DU CHENE ET CEDRE ROUGE PAR LES PROCEDES CONVENTIONNELS

III.3.1. CINETIQUE DE L'EXTRACTION PAR CHLOROFORME

III.3.1.a. METHODE EXPERIMENTALE

L'étude cinétique en question est effectuée à partir du traitement d'une quantité de 3 g de sciure respectivement de cèdre rouge et de chêne. L'extraction est réalisée à 120°C au Soxhlet avec du chloroforme comme solvant (§ II.2.1.b). L'étude consiste à prélever, à plusieurs moments de l'opération, des faibles quantités d'extrait. Ces prélèvements subissent, par la

suite, une analyse globale et une identification des composés qu'ils contiennent par CPG (§ II.3.1 et § II.3.2).

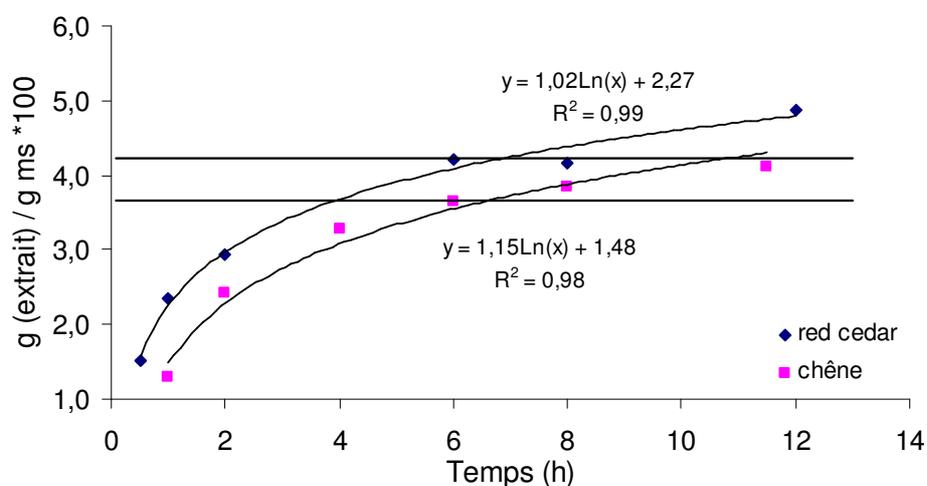


Figure III-6 : Cinétique d'extraction au chloroforme du cèdre rouge et du chêne

III.3.1.b. IDENTIFICATION DE LA COMPOSITION DES EXTRAITS PAR GC/MS

Après avoir quantifié la quantité globale des extraits des deux bois, un échantillon de chaque extrait est diluée 10 fois dans du chloroforme et injectée dans un appareil GC/MS. Cette analyse réalisée à la suite de 6 heures d'extraction sous 120°C est parfaitement identique à celle déjà réalisée en 10 heures de traitement (Figure III-4 et Figure III-5) ; elle nous permet d'identifier les molécules qui composent chaque extrait et d'en évaluer le pourcentage (voir la composition des extraits du « cèdre rouge » Table III-1 et des extraits du « chêne » Table III-2).

L'identification de la composition des extraits montre que, dans le cas des deux bois en question, le chloroforme extrait une très large gamme de molécules organiques à savoir des alcools, acides, phénols, cétone et même des molécules lourdes.

Red Cedar		Chêne	
Molécules principales	Rc %	Molécules principales	Rc %
4-terpineol	2.17	furfural	0,61
p-cymen-8-ol	0.77	Acetic acid	8,95
alpha-terpineol	0.26	n-tetradecane	0,81
l-terpinenol	1.56	n-dodecane	1,01
myrtenol	1.77	m-cumenol	0,5
gamma-butylene	1.76	p-menth-8(10)-ene-2,9-diol	0,85
eucarvone	0.23	4-ethylguaïacol	0,62

m-cuménol	0.35	n-décanoïque acid	0,71
thymoquinone	0.69	Δ -nonalactone	2,32
2-carene-10-al	0.36	thymol	0,6
isothymol	3.33	2(3h)-furanone, 5-butyl-dihydro-4-méthyl	2,66
lilac alcohol A	0.55	eugénol	1,28
terpin	0.45	2-méthyl,1-décanol	0,65
méthyl cuminate	1.01	benzoïque acid,3-(1-méthylethyl)	1,23
Acide plicatic	19.52	carbofuran phénol	3,51
diallyl isophthalate	3.95	3-éthoxy benzamide	4,32
carbofuran phénol	4.65	propanoïque acid, 2-(aminooxy)	2,25
carbofurane	3.34	2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	1,16
cumol	10.46	diéthyl phtalate	2,21
3-tert-butyl-4-méthoxyphénol	1.18	décanoïque acid, 1-méthyl ester	1,1
beta-thujaplicine	4.34	syringic aldehyde	2,1
isoeugénol	0.33	méthoxyeugénol	1,46
solvanol	3.1	Tétradécanoïque acid	1,12
cedrol	0.28	dibutyl phtalate	4,26
coniférol	0.3	z-10-pentadécénol	2,36
palatinol IC	3.47	vinyl ocadécyl ether	1,34
palatinol C	1.64	phtalique acid, butyl octyl ester	1,28
isooctyl phtalate	0.93	vanilline	1,13
p-chlorophényl sulfone	9.84	1-hexadécanol, 2-méthyl	1,25
squalène	6.31	hexadécadiénoïque acid, méthyl ester	4,91
		3-tétradécyloxy, 1,2-propanediol	3,69
		éthanol, 2-octadécyloxy	0,85

Table III-2 : Les principales molécules des extraits au chloroforme du Cèdre rouge et du chêne analysés par GC/MS et identifiés par la bibliothèque de données NIST 98.

III.3.2. CINÉTIQUE D'EXTRACTION PAR ENTRAÎNEMENT À LA VAPEUR

III.3.2.a. MÉTHODE EXPERIMENTALE

Une quantité de 100 g de bois (chêne et cèdre rouge) sous forme de copeaux de 0,5mm d'épaisseur a fait l'objet d'une opération d'entraînement à la vapeur dans un extracteur à recyclage d'eau avec un volume d'eau initial de 3 litres (paragraphe II.I.2).

La séparation entre l'eau et les extraits de bois est intensifiée par l'utilisation de 10 % d'hexane qu'on évapore par la suite dans un évaporateur rotatif sous vide à une température d'environ 40°C (paragraphe II.I.4).

L'humidité moyenne du cèdre rouge est de 9.9 % et celle du chêne est de 8.5 %, elles sont mesurées grâce à un dessiccateur infra rouge à une température de 105 °C durant 30 min.

Les rendements d'extractions sont calculés par rapport à la base sèche du bois avec :

$$R_{\text{extraction}} = \frac{m_{\text{extrait}}}{m_{\text{échantillon}} * (1 - H_i)} * 100$$

- $R_{\text{extraction}}$: Rendement d'extraction en (%)
 m_{extrait} : masse d'extrait en (g)
 $m_{\text{échantillon}}$: masse d'échantillon du bois en (g)
 H_i : humidité initiale du bois en (%)

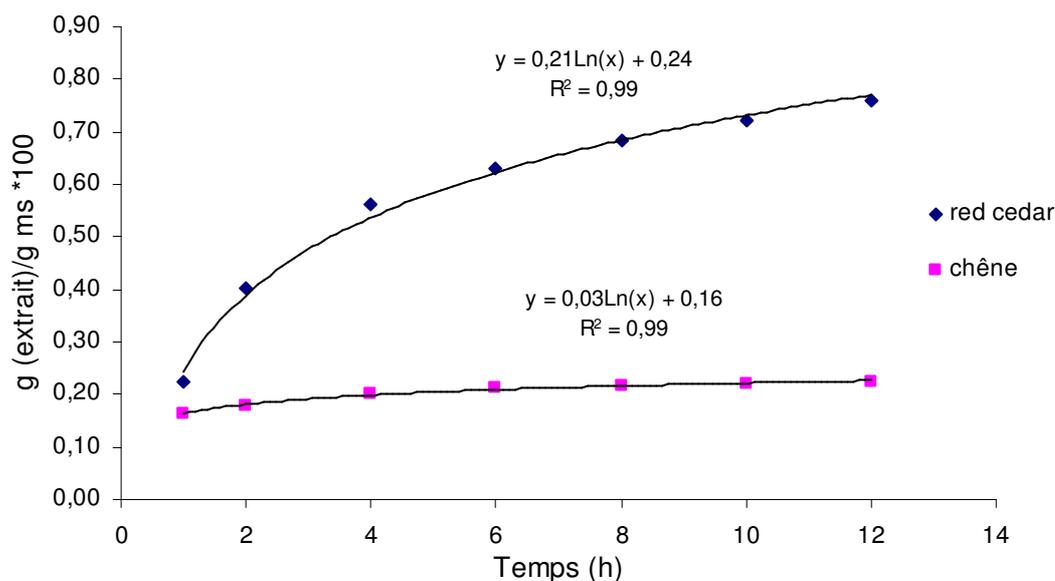


Figure III-7 : Cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau du cèdre rouge et du chêne

On s'aperçoit très clairement que la quantité d'extrait augmente avec la durée d'extraction. Cependant, on peut noter qu'au bout de 10 heures de manipulation, cette masse tend vers une valeur maximale ; l'extraction est alors pseudo-complète.

III.3.2.b. IDENTIFICATION DE LA COMPOSITION DES EXTRAITS PAR GC/MS

Pour étudier la composition des extraits totaux, nous avons choisi le point final de ce procédé, en l'occurrence celui de 10 heures. Les molécules obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Cèdre rouge		Chêne	
Molécules principales	Rc %	Molécules principales	Rc %
p-guaiacol	0.76	Acetic acid	15,68
4-terpineol	2.85	furfural	3,49
p-cymen-8-ol	1.05	n-tetradecane	1,83
p-cresol	1.53	n-dodecane	4,64
l-alpha-terpineol	2.58	m-cuménol	2,6
myrtenol	3.96	p-menth-8(10)-ene-2,9-diol	1

D-verbenone	0.71	4-ethylguaïacol	1,13
m-cuménol	3.58	n-décanoïque acid	1,34
cuminal	0.55	Δ-nonalactone	11,23
thymoquinone	1.68	thymol	1,82
carvenone	0.63	2(3h)-furanone, 5-butyldihydro-4-méthyl	2,31
perillal	0.50	eugénol	4,74
isothymol	8.26	2-méthyl,1-décanol	0,5
lilac alcohol D	0.69	benzoïque acid,3-(1-méthylethyl)	2,39
méthyl cuminate	9.46	carbofuran phénol	4,07
eugénol	1.15	3-éthoxy benzamide	6,28
cinnamic acid, m-hydroxy, méthyl ester	1.4	2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	0,53
phénol, p-(2-méthyl allyl)	2.62	Δ-sélinène	2,27
lachnophyllum ester, cis	0.99	α-eudesmol	1,76
Acid plicatic	1.15	syringic aldehyde	0,77
carbofuran phénol	7.74	Tétradécanoïque acid	0,56
cumol	19.42	dibutyl phtalate	0,74
3-tert-bha	1.05	vanilline	0,75
tert-butylquinone	0.54	1-hexadécanol, 2-méthyl	1,4
gamma-eudesmol	1.86	hexadécadiénoïque acid, méthyl ester	1,64
alpha-eudesmol	1.17	3-tétradécyloxy, 1,2-propanediol	1,61
plastomoll BMB	11.54	éthanol, 2-octadécyloxy	1,28

Table III-3 : Les principales molécules extraites par entraînement à la vapeur du cèdre rouge et du chêne analysées par GC/MS et identifiées par la bibliothèque de données NIST 98.

NB: Nous n'avons retenu dans la liste notée ci-dessus que les molécules dont le pourcentage est supérieur ou égal à 0.5 % à savoir que la liste complète des constituants de chaque type d'extrait contient plus de 70 molécules identifiées et non identifiées.

Dans ce tableau nous observons la présence d'une majorité d'alcools et d'acides carboxyliques en grande quantité mais pas beaucoup d'acides gras et de phtalates comme dans le cas de l'extraction par chloroforme.

III.4. EXTRACTION PAR DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE (DIC)

La technologie DIC consiste en un traitement thermique de courte durée sous haute pression et haute température suivie d'une détente très rapide vers le vide ($\Delta P/\Delta t > 5$ bar/s). Ce passage provoque une forte baisse de pression au voisinage du produit. La faible pression relative en vapeur d'eau proche de la pression du vide implique une autovaporisation de l'eau du produit et de ses molécules volatils.

Les nombreuses applications industrielles de la DIC se distinguent systématiquement par la capacité de maîtriser la haute qualité tout en aboutissant à une réduction du coût énergétique.

L'application de ce procédé dans le domaine de l'extraction des huiles essentielles a auparavant révélé l'efficacité de ce procédé en comparaison avec la distillation à la vapeur

d'eau et l'extraction aux solvants organiques. L'intérêt de son application pour l'extraction des molécules volatils du bois vise à réduire la durée d'extraction, de préserver la qualité des extraits et de maintenir voire améliorer la capacité de valorisation du bois résiduel.

III.4.1. ANALYSE ET OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES DE L'EXTRACTION PAR DIC

III.4.1.a. EFFET DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT

i. Etude préliminaires

L'intérêt de cette étude est de déterminer une tendance générale et approchée de l'effet de chacun des deux paramètres (pression et temps) sur la quantité de molécules extraites sur un nombre très limité de points expérimentaux. Pour ce fait, nous avons adopté un plan factoriel à 3 niveaux.

L'intérêt d'un tel plan d'expériences est de réaliser le minimum d'expérimentations en vue d'aboutir au maximum d'informations concernant l'effet des paramètres opératoires considérés. Les paramètres de réponse sont le rendement total et les rendements spécifiques de chaque molécule identifiée à la suite de l'opération d'extraction par DIC. L'identification des molécules résiduelles présentes dans le bois après ce traitement thermique, pourrait également être un moyen d'identification de la capacité d'extraction du procédé en question. L'ensemble d'expérimentation nécessite, selon le plan d'expériences factoriel que nous avons précédemment présenté, seulement 13 points expérimentaux.

Ainsi, à la suite de chaque essai, nous procédons à la récupération des extraits condensés dans la cuve à vide que l'on sépare par la suite selon le protocole défini auparavant (paragraphe III.4) ; nous récupérons également le bois résiduel en vue d'une analyse (généralement chromatographique) des composés résiduels.

Essai	Pression (bar)	Temps (s)	Rendement cèdre rouge BS (%)	Rendement chêne BS (%)
1	1	300	0,026	0,012
2	6	30	0,235	0,114
3	3,5	30	0,144	0,011
4	1	30	0,037	0,094
5	3,5	165	0,171	0,111
6	3,5	165	0,161	0,123
7	3,5	165	0,164	0,130
8	3,5	165	0,194	0,096
9	3,5	165	0,236	0,099
10	1	165	0,044	0,097
11	6	165	0,394	0,100
12	3,5	300	0,228	0,129
13	6	300	0,361	0,148

Table III- 4: Rendements d'extraits obtenus par extraction à la DIC

Le calcul des écarts types à partir des points centraux (Essai : 5 ; 6 ; 7 ; 8 et 9) pour les deux bois démontre la reproductibilité des résultats E_{type} (cèdre rouge) = 0,031% et E_{type} (chêne) = 0,015%.

Les effets des interactions linéaires et quadratiques peuvent être représentés graphiquement (figure 10 et 11) en un diagramme normalisé de Pareto avec le logiciel « statgraphics plus » pour windows. La longueur de chaque barre sur un diagramme normalisé de Pareto est proportionnelle à la valeur absolue de son coefficient associé de régression ou effet estimé. Dans ce diagramme, les effets normalisés (chaque effet est divisé par son écart type) sont présentés d'une façon permettant une identification aisée des paramètres dans l'ordre décroissant de leur impact. La ligne verticale présentée sur le diagramme correspond à la limite d'une fiabilité de 95% de signification statistique. Un effet est donc significatif s'il dépasse cette ligne verticale.

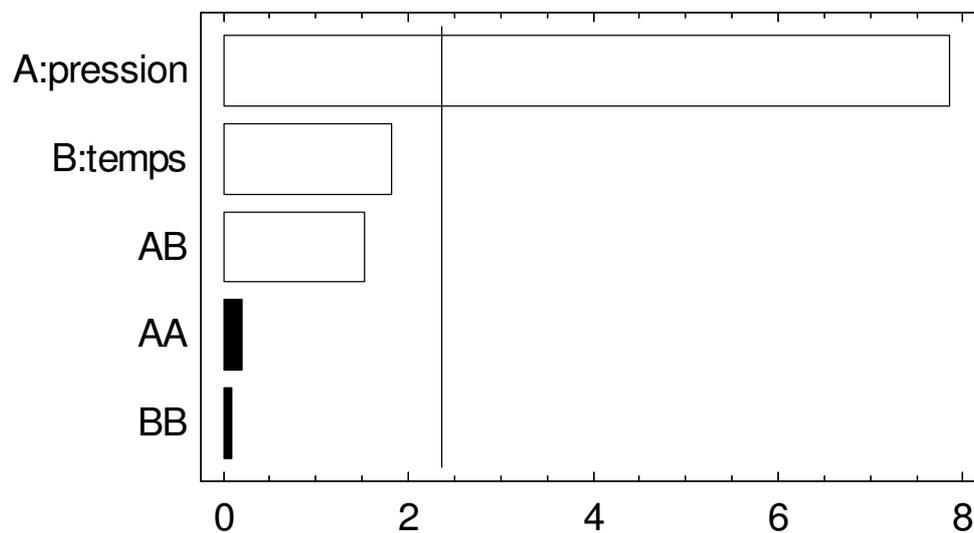


Figure III-8 : Diagramme des effets conjugués (pression, temps) sur le rendement d'extraction du cèdre rouge.

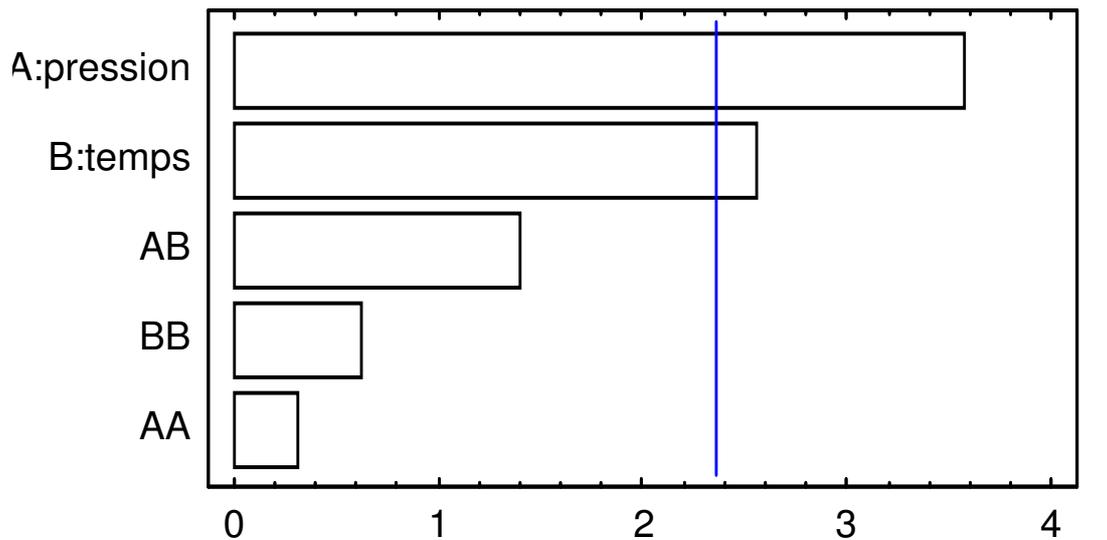


Figure III-9 : Diagramme des effets conjugués (pression, temps) sur le rendement d'extraction du chêne.

La Figure III-8 et La Figure III-9 montrent un effet très significatif de la pression et un effet moins significatif de la durée de traitement sur les rendements des molécules extraites. Pour comprendre ce résultat ces effets sont analysés séparément.

Les figures III-12 et III-13 représente l'évolution des rendements d'extraction par DIC respectives du cèdre rouge et du chêne en fonction de la pression au temps central $t = 165$ sec (courbe 1) et en fonction du temps à la pression centrale $P = 3,5$ bar (courbe 2). Ces figures prouvent que plus la pression est grande plus le rendement des extraits est important. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de la diffusion à la haute pression et à haute température et aussi par l'effet mécanique qui grandit avec la pression et qui cause l'éclatement de la structure du produit traité (Rezzoug, et al., 1998). Nous notons aussi un phénomène semblable avec le temps de traitement mais avec un effet moins aigu.

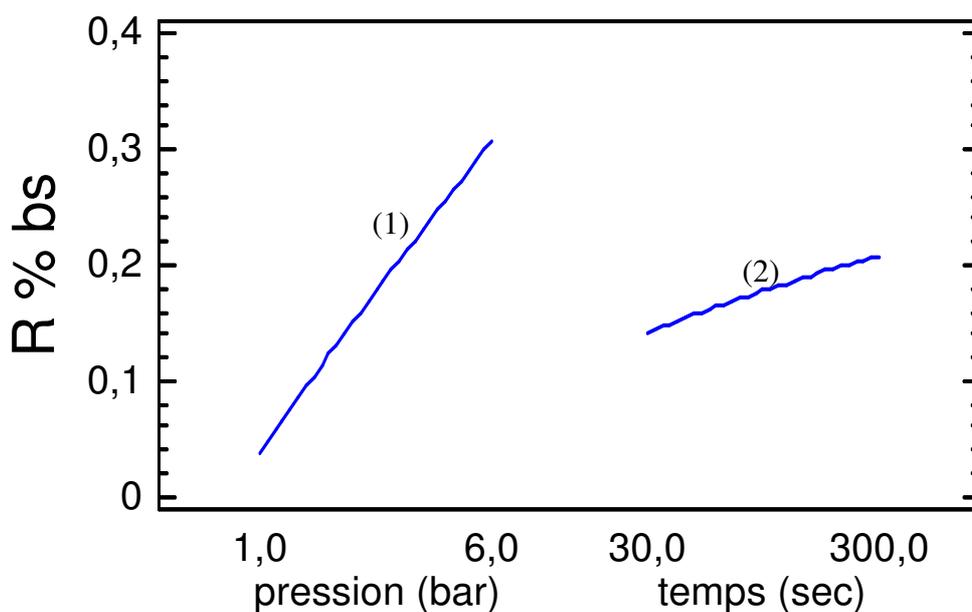


Figure III-10 : Les effets séparés de la pression et du temps de traitement sur le rendement d'extraction du cèdre rouge

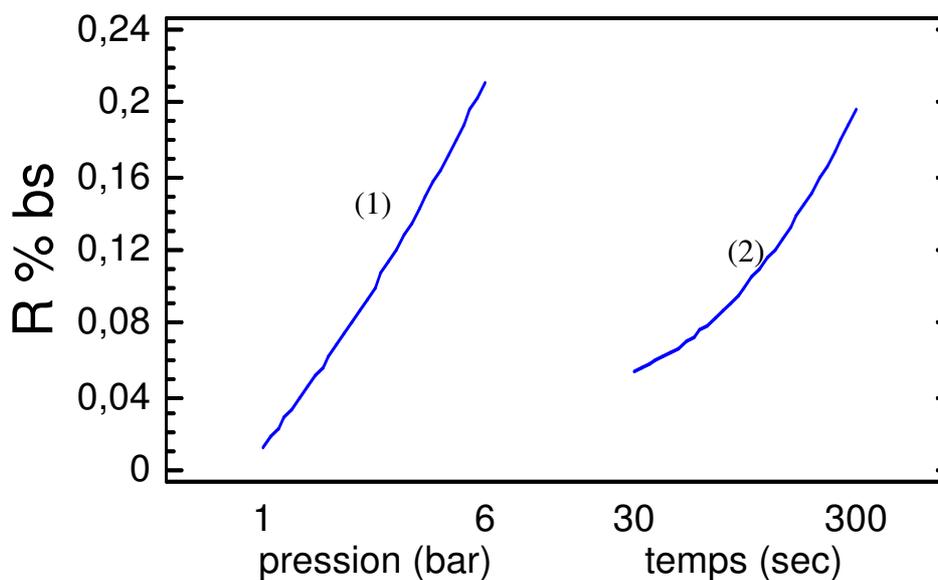


Figure III-11 : Les effets séparés de la pression et du temps de traitement sur le rendement d'extraction du chêne

Le logiciel Statgraphics nous permet de traduire les résultats obtenus par le plan d'expériences (table II-4) sous forme de surfaces de réponses. De telles représentations nous permettent d'optimiser facilement les paramètres opératoires capables de produire le rendement d'extraction le plus élevé.

Cette analyse de surfaces de réponses (figures III-14 et III-15) confirme les effets de pression et du temps que nous avons observés précédemment et démontre que l'extraction DIC dans les deux cas (cèdre rouge et chêne) continue à augmenter avec la pression et le temps. A partir de cette observation nous pouvons conclure que l'extraction n'est pas complète et qu'une pression plus élevée et/ou encore un temps plus grand permettraient d'augmenter encore plus l'extraction.

L'interaction de ces effets obéit aux modèles suivants :

Pour le cèdre rouge :

$$R\% \text{ bs} = -4.66 e^{-2} + 7.85 e^{-2} * P + 8.37 e^{-4} * t + 2.65379 e^{-3} * P^2 + 2.32 e^{-4} * P * t - 3.28 e^{-6} * t^2$$

Pour le chêne :

$$R\% \text{ bs} = 2.65 e^{-3} + 3.79 e^{-4} * P - 6.61 e^{-5} * t + 3.28 e^{-4} * P^2 + 2.29 e^{-5} * P * t + 2.22 e^{-7} * t^2$$

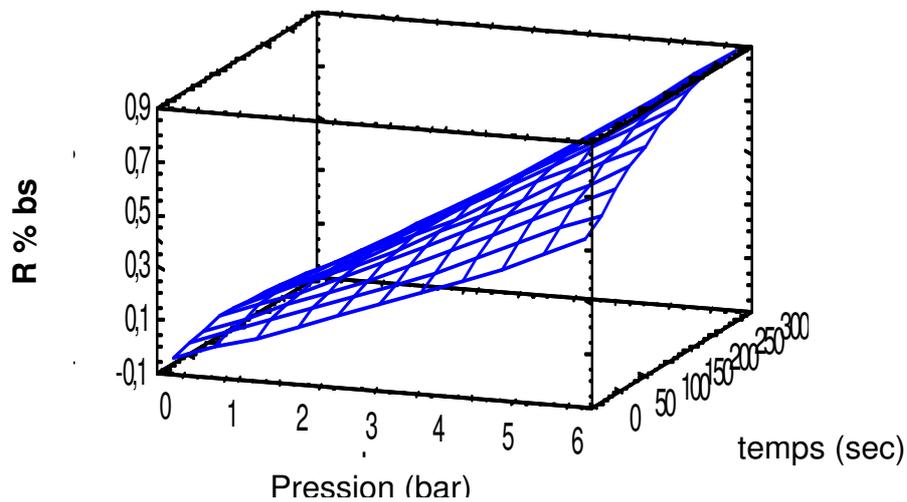


Figure III-12 : Surface de réponse estimée pour le rendement d'extraction par DIC des extraits du cèdre rouge

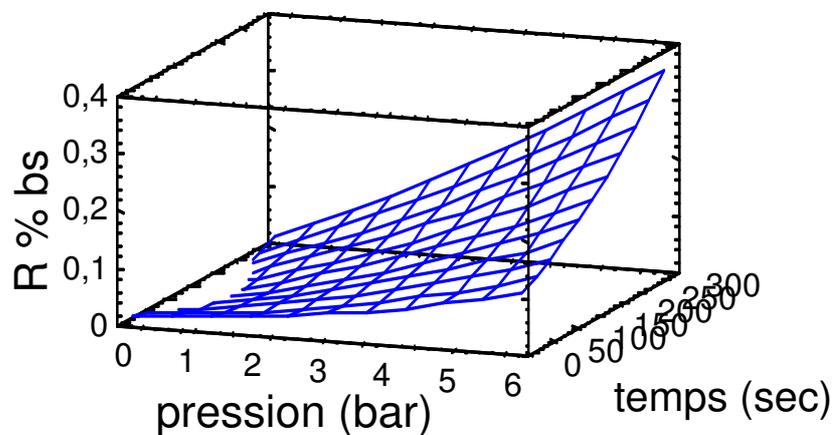


Figure III-13 : Surface de réponse estimée pour le rendement d'extraction par DIC des extraits du chêne

ii. Optimisation de la pression et du temps de traitement

L'analyse du plan d'expériences réalisée dans le paragraphe précédent montre que le rendement d'extraction augmente avec la durée d'extraction et la pression de traitement. Une pression de 6 bar a donc été fixée par la suite comme pression optimale, à cause des contraintes techniques liées à l'appareillage utilisé. De plus des pressions de vapeur supérieures à 6 bar engendreraient, au plan industriel, des coûts de plus en plus importants, et une température plus importante qui pourrait dégrader les molécules. Ainsi après avoir fixé la pression à 6 bar, nous avons étudié des temps de traitement supérieurs à ceux utilisés dans le plan d'expériences.

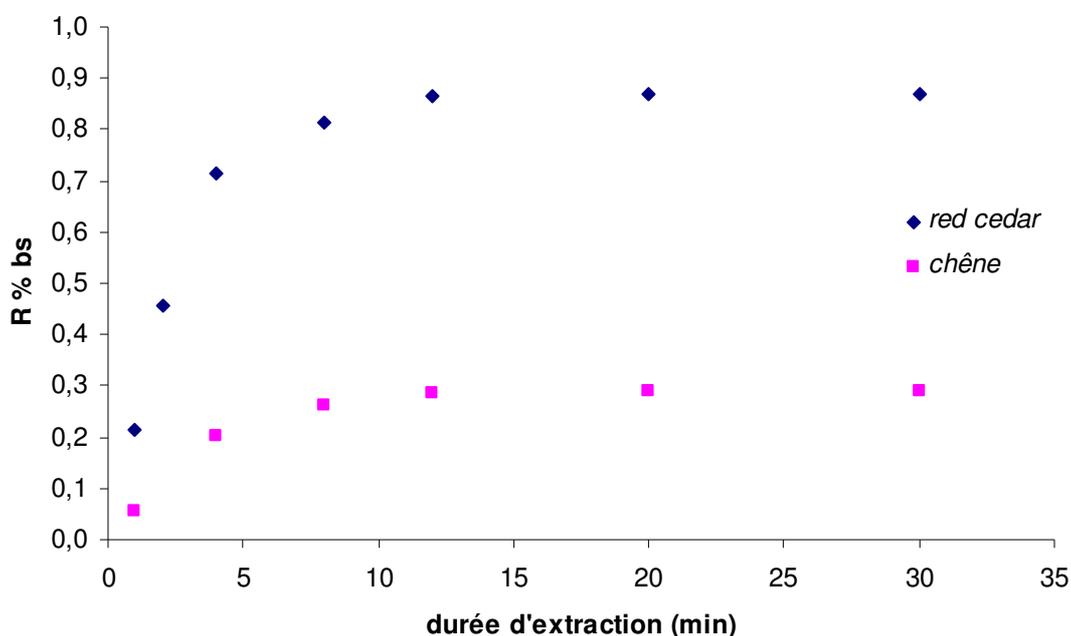


Figure III-14 : Rendement d'extraction par DIC du cèdre rouge et du chêne en fonction de la durée du traitement à 6 bar

La Figure III-14 montre que le rendement d'extraction par DIC des volatils du cèdre rouge augmente en fonction du temps et atteint un palier à partir de 8 minutes avec un rendement de 0,815% pour atteindre un maximum de 0,869% au bout de 12 minutes de traitement, nous observons un comportement similaire avec le chêne avec un palier à partir de 12 minutes (0,285%) et il atteint un maximum de 0,291% pour un temps de traitement de 20 minutes.

iii. Evaluation de la cinétique d'extraction par DIC

L'évolution en fonction du temps des rendements d'extraction décrit précédemment démontre dans tous les cas une augmentation rapide des rendements pendant les premières minutes du traitement, ensuite le rendement commence à se stabiliser pour atteindre une valeur maximale

à la fin du traitement. Pour évaluer cette cinétique d'extraction, nous avons adopté un modèle empirique du type logarithmique :

Équation 1 :
$$\text{Ln}\left(\frac{E_{\infty}}{E_{\infty} - E}\right) = k_i t + a$$

Cette équation est dérivée d'un modèle quasi-statique avec :

E_{∞} : le rendement d'extraction maximum extrait par DIC

E : le rendement extrait à un temps t

K_i : la constante au premier ordre du rendement d'extraction

a : l'abscisse à l'origine

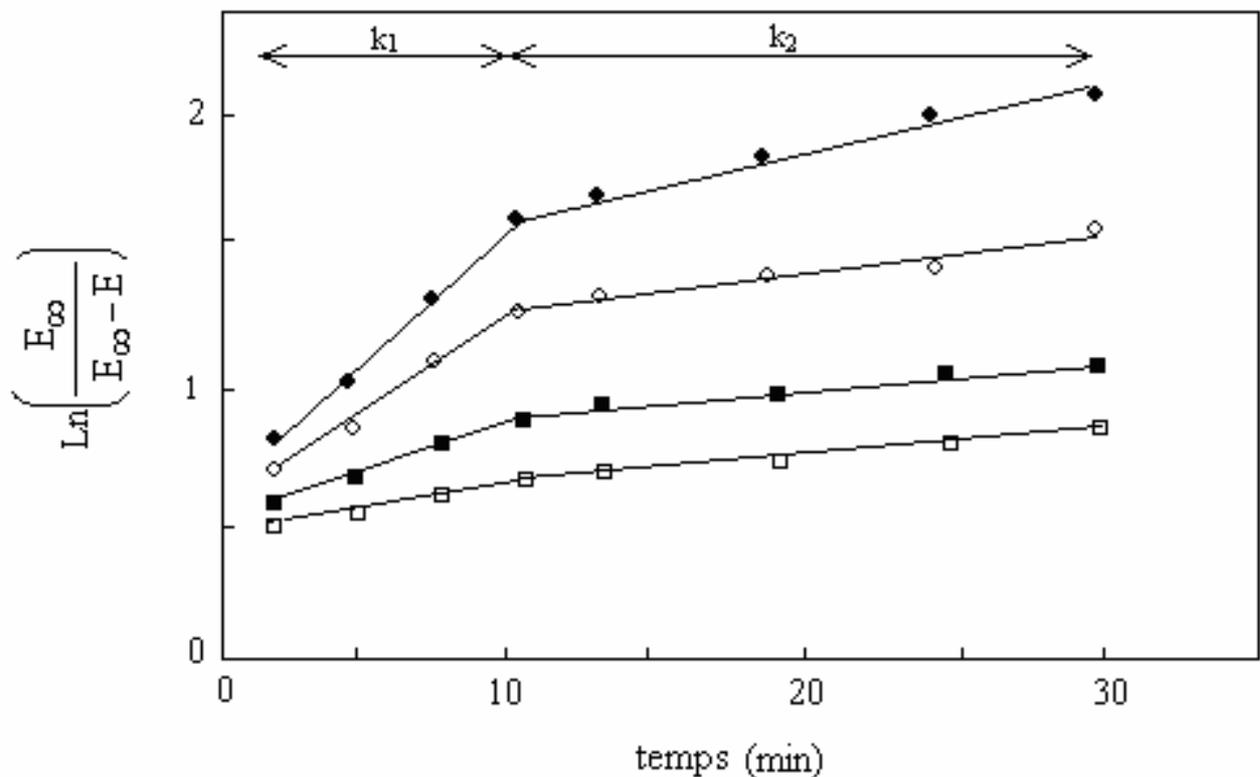


Figure III- 17: Cinétique d'extraction pour le Western Cèdre rouge et le chêne US en fonction de la pression de traitement par DIC

- ◆ Red cedar à 6 bar $k_1=0.264/\text{min}$ $k_2=0.033/\text{min}$
- ◇ Red cedar à 3,5 bar $k_1=0.165/\text{min}$ $k_2=0.022/\text{min}$
- Chêne US à 6 bar $k_1=0.041/\text{min}$ $k_2=0.004/\text{min}$
- Chêne US à 3,5 bar $k_1=0.023/\text{min}$ $k_2=0.006/\text{min}$

Nous pouvons observer à partir de la figure III-17 que l'extraction par DIC suit deux étapes pour le chêne et pour le cèdre rouge, une étape d'extraction rapide jusqu'à environ 10 à 12

min avec des constantes k_1 plus importantes et une deuxième étape avec une extraction plus lente à partir de 12 min avec des valeurs de constantes k_2 plus faibles que k_1 .

A partir de ces résultats nous observons aussi que k_1 devient plus importante à des pressions plus grandes alors que k_2 demeure plus faible.

Nous pouvons expliquer la première étape par un phénomène de diffusion libre qui a eu lieu à la surface du produit. D'autre part, la diminution rapide du rendement d'extraction est due aux sites endogènes de stockage d'huile, l'extraction d'huile était dans ce cas réglée par des phénomènes d'osmose et la diffusion lente vers la surface.

Cependant, la quantité d'huile récupérée dans la deuxième étape est très faible. Il est évident que la partie principale d'huile a été récupérée par un processus simple de diffusion libre d'évaporation.

L'augmentation des valeurs de k_1 en fonction de la pression est due à la présence de vapeur sous haute pression qui permet d'atteindre plus de sites endogènes qu'à la pression atmosphérique. Cette hypothèse sera confirmée plus loin dans ce chapitre.

Ces observations ont bien été vérifiées précédemment par Rezzoug et al., en 2000 dans l'étude de l'effet des paramètres opératoires du procédé DIC sur l'extraction des huiles essentielles du romarin.

III.4.1.b. ANALYSE DE L'EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES DE LA DIC SUR LES RENDEMENTS DES MOLECULES EXTRAITES

Dans cette partie, nous avons analysé l'effet de la pression et de la durée d'extraction sur certaines molécules importantes de chaque type de bois ainsi nous avons optimisé ces deux paramètres pour une extraction plus importante pour chaque molécule.

i. Effet de la pression de traitement

L'analyse GC/MS démontre que les extraits de DIC peuvent être assimilés aux huiles essentielles du cèdre rouge vu l'existence d'une large gamme de molécules et de groupes de molécules qui sont également présents lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau. L'analyse quantitative des quatre molécules principales extraites par DIC (figure III-18) montre que la pression agit de manière spécifique sur chaque molécule, pour le 4-terpénool, m-cuménol, et l'acide plicatique, le rendement d'extraction augmente avec la pression alors que pour l'isothymol, la pression n'a presque pas d'effet. Une pression de 1 bar est suffisante pour extraire la totalité de cette molécule car le palier est atteint. Nous pouvons supposer que cette molécule a une localisation superficielle au sein du bois.

Nous observons le même phénomène dans le cas du chêne (figure III-19), le rendement des molécules acide acétique, guaiacol et le furfural augmente linéairement avec la pression alors que la masse de l'eugenol extraite en fonction de la pression demeure stable tel que l'isothymol dans le 1er cas.

Gonzalez-Rodriguez et al, (2004) et Soto Ayala et Luque de Castro, (2001) ont démontré que l'augmentation de la pression conduit à l'amélioration des rendements d'extraction de volatils à partir du bois et des huiles essentielles à partir de l'origan. Les pressions importantes impliquent des températures importantes par conséquent un transfert de chaleur et de masse plus important. Dans le cas de la DIC les fortes pressions impliquent des ΔP très importants lors de la détente vers le vide, par conséquent un effet mécanique plus important.

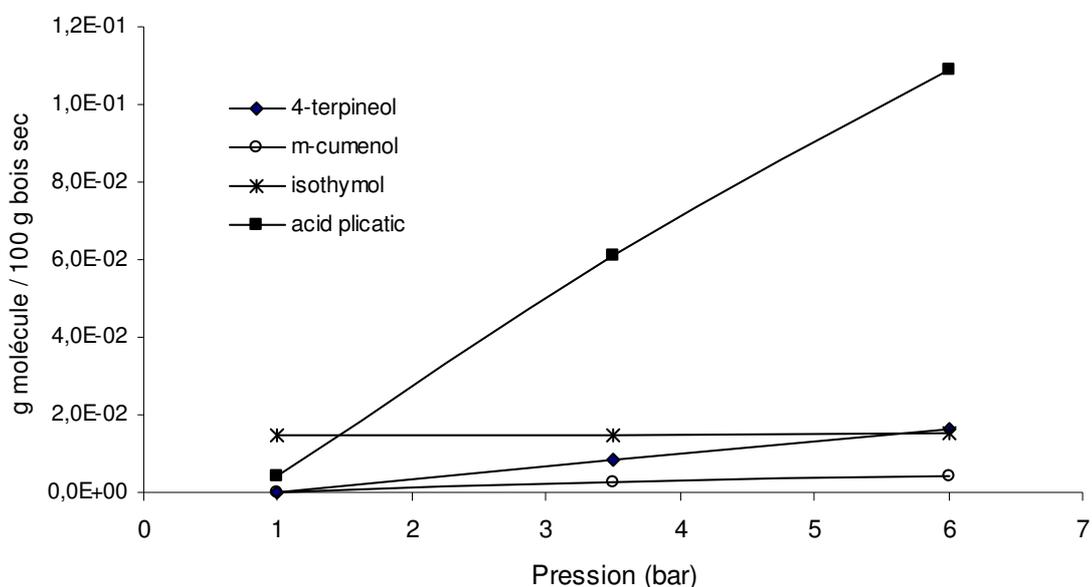


Figure III- 18: rendement d'extraction des molécules volatils du cèdre rouge en fonction de la pression de traitement à temps fixe ($t=165s$).

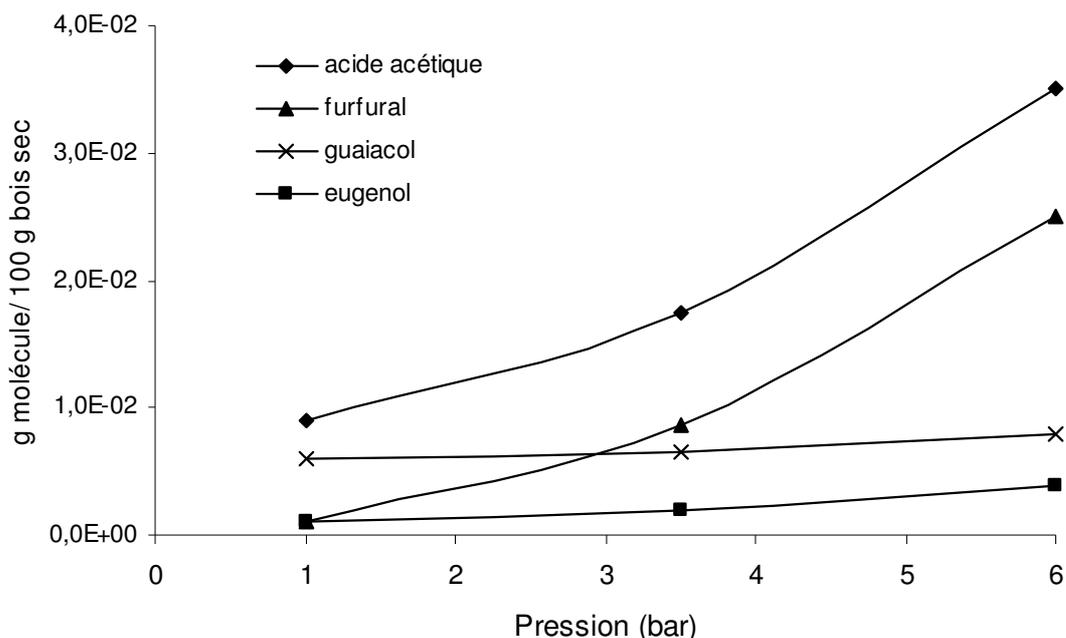


Figure III- 19: rendement d'extraction des molécules volatils du chêne US en fonction de la pression de traitement à temps fixe ($t=165\text{sec}$).

ii. Effet de la durée de traitement

Une analyse similaire a été effectuée sur l'effet de la durée d'extraction sur le rendement d'extraction de chaque molécule. Dans le cas du cèdre rouge (figure III-20), l'évolution des rendements d'extraction peut être divisée en deux étapes, une 1ère étape ; jusqu'à 4 min ; l'extraction est rapide et linéaire et on extrait plus de 80% des molécules volatils. Une 2ème étape de type transfert diffusionnel ; à partir de 4 min ; où le rendement commence à se stabiliser et l'augmentation de la durée n'améliore pas forcément le rendement d'extraction.

Dans le cas du chêne, cette observation est moins remarquable pour l'acide acétique que pour les trois autres molécules, ceci ne peut être expliqué que par la dureté du bois de chêne qui réagit difficilement à des pressions faibles, ainsi la période de stabilisation ne peut être atteinte avec 3,5 bar qu'avec des durées d'extraction plus importantes.

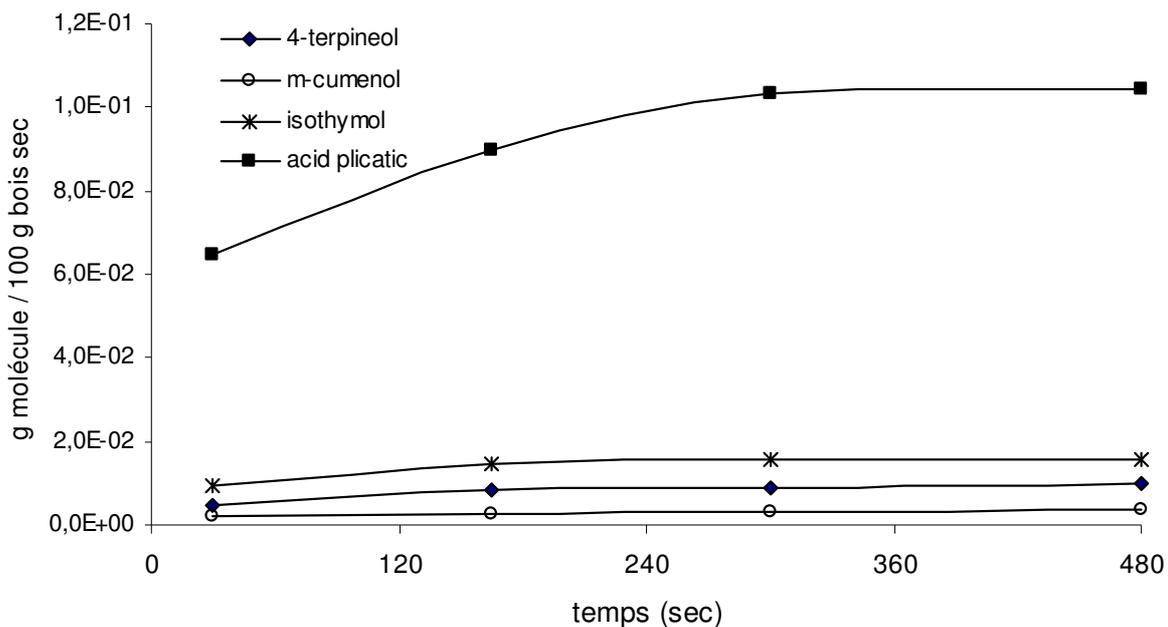


Figure III- 20 : rendement d'extraction des molécules volatils du cèdre rouge en fonction de la durée d'extraction à pression fixe (3,5bar).

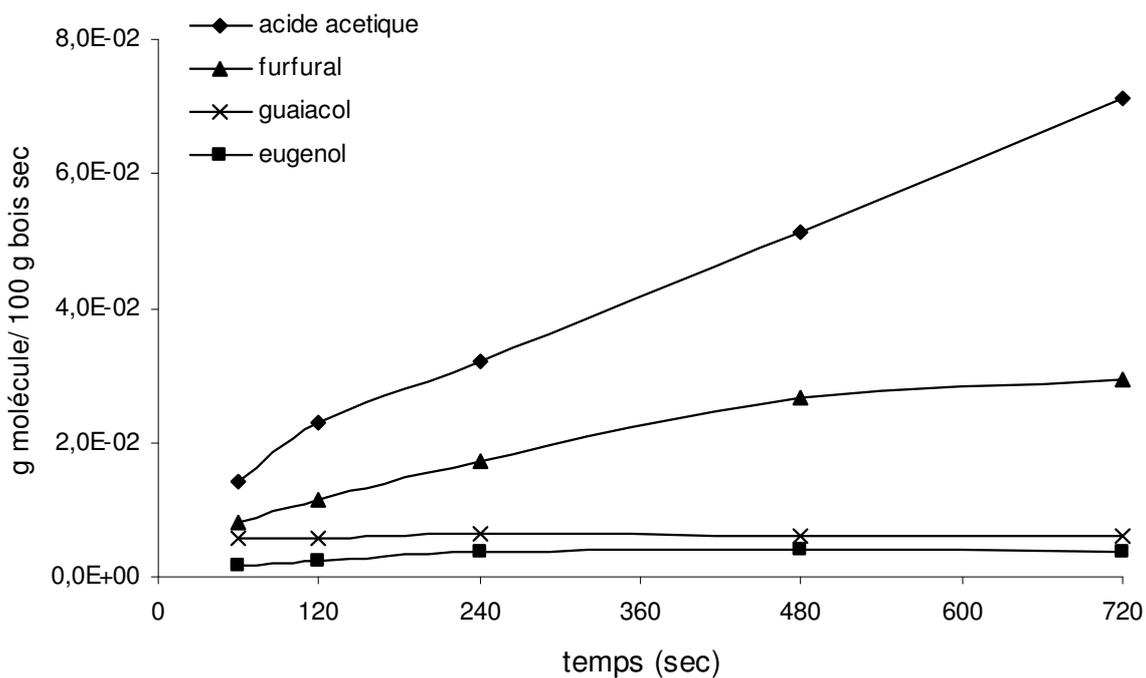


Figure III-21 : rendement d'extraction des molécules volatils du chêne US en fonction de la durée d'extraction à pression fixe (3,5bar).

iii. Analyse des effets conjugués de la pression et de la durée de traitement sur chaque molécule.

Les diagrammes (Figure III- 22) montrent que l'effet principal en termes de rendement de volatils est la pression de traitement qui est au dessus de la barre de la durée de traitement pour l'ensemble des molécules analysées. Pour les diagrammes A , B, C, D qui correspondent au molécules extraites à partir du Cèdre rouge nous observons que la pression influe beaucoup sur les rendements d'extraction alors que pour les diagrammes E, F, G, H correspondants au molécules extraites à partir du chêne le rôle de la durée du traitement est aussi un paramètre significatif, ceci vient appuyer l'hypothèse avancée précédemment du fait que le Cèdre rouge qui est un bois tendre réagit facilement à la pression alors que le chêne qui est un bois dur a besoin de pressions encore plus importantes, de ce fait la durée de traitement est aussi significative que la pression.

Afin d'illustrer ce résultat, nous avons séparément analysé les deux effets. Les courbes (Figure III- 22) représentent l'évolution des extraits en fonction de la pression de traitement (courbe 1) au niveau central de la durée de traitement (165 sec) et en fonction de la durée de traitement (courbe 2) au niveau central de la pression de traitement (3,5 bar). Pour l'ensemble des molécules et pour les deux types de bois, cette figure prouve que plus la pression est importante plus le rendement d'extraction des volatils est plus grand. Ceci est expliqué par l'amélioration du processus d'autovaporisation et de la diffusion à la haute pression. Pour les (courbes 2) Nous notons un phénomène semblable pour l'ensemble des molécules à part dans le cas du 4-terpineol et de l'isothymol où les courbes représentent un déclin à partir de 250 secondes, nous avons attribué ce phénomène à la dégradation thermique qui n'a pas pu être illustrée analytiquement.

De (Figure III- 23), on peut clairement observer que la pression de traitement a l'effet le plus important sur le rendement des molécules volatils. Les rendements ne changent pas significativement en fonction du temps quand la pression est à son niveau le plus faible (1 bar) alors qu'ils changent de 0,1g à 0,18g/100g bois sec pour l'acide plicatique et de 12.10⁻³g à 65.10⁻³g /100g bois sec pour le guaiacol. Dans le cas du cèdre rouge l'évolution des rendements des volatils est aussi importante à des temps faibles qu'à des temps plus important, l'extraction semble dépendre plutôt du niveau de la pression du traitement. Dans le cas du chêne, le comportement est différent, les rendements d'extraction augmentent significativement et de la même importance en fonction du temps qu'en fonction de la pression. Ces résultats peuvent être favorablement comparés à ceux de Šterbová et al (2004)

qui ont étudié l'effet de la température dans le cas de l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) combinée à une purification en phase solide des composés phénoliques tels que l'acide benzoïque à partir des matières végétales. Les auteurs ont conclu que la température influe sensiblement sur les quantités extraites des composés. Cependant, le rendement maximum d'extraction de l'acide benzoïque a été obtenu à 70 °C. On a observé une influence négative très significative sur la quantité de composés phénoliques extraite en augmentant la température au-dessus de 70°C, probablement dus à leur dégradation thermique. Dans le cas de la DIC, malgré que les traitements soient effectués à hautes températures, au-delà de 160°C correspondant à 6 bar de pression, on n'a observé aucune dégradation à part dans le cas du 4-terpineol et de l'isothymol où les courbes représentent une diminution à partir de 250 secondes. Le contact, pendant une durée très courte, des composés volatils d'huile essentielle avec les zones de chauffage des appareils lors de l'extraction par DIC permet de préserver les molécules extraites de toutes dégradations éventuelles, Chen et Spiro (1994) ont rapportés qu'un long temps de traitement à des températures élevées pourrait causer la dégradation ou la polymérisation de certains de composés thermolabiles.

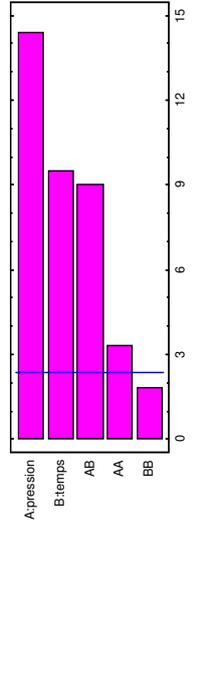
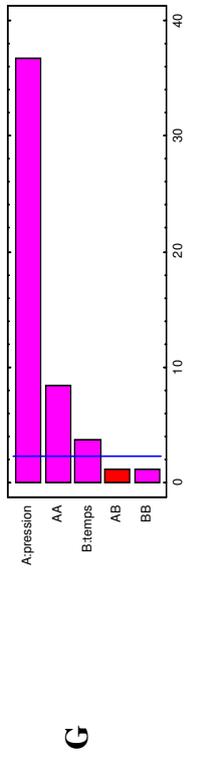
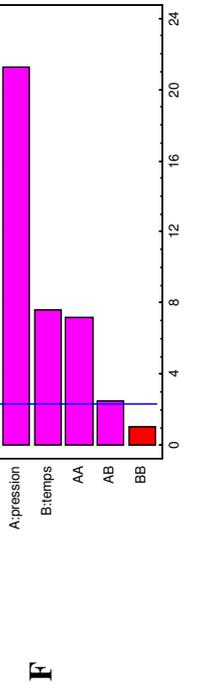
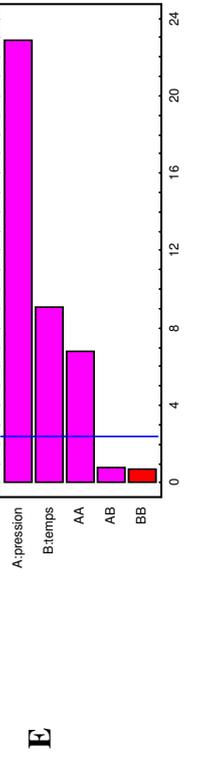
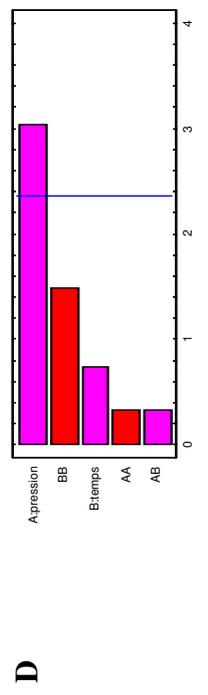
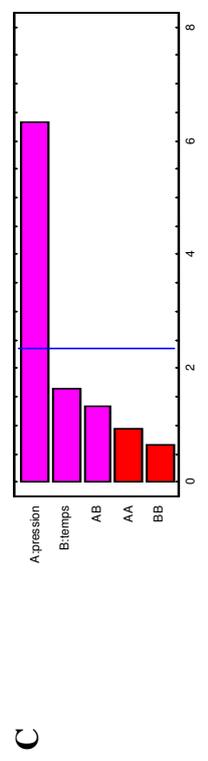
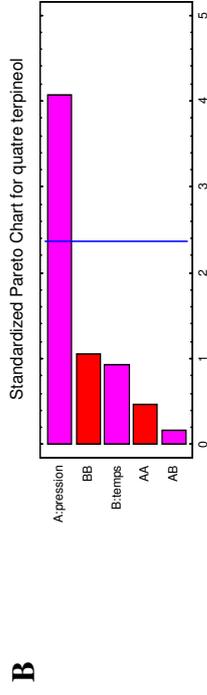
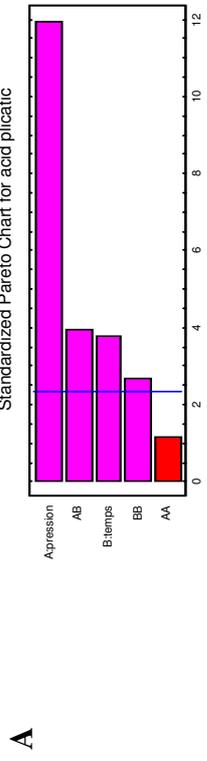


Figure III- 22 : Diagrammes d'effets conjugués pour les rendements d'extraction des composés volatils du bois

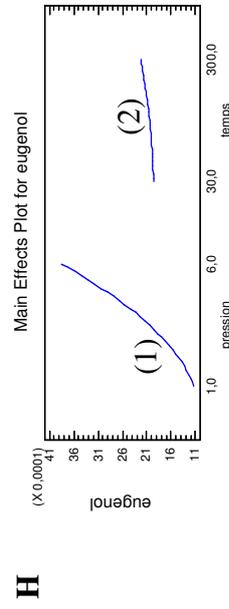
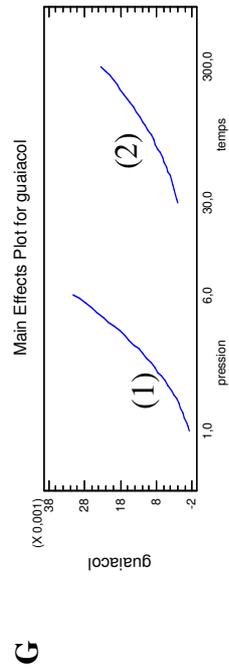
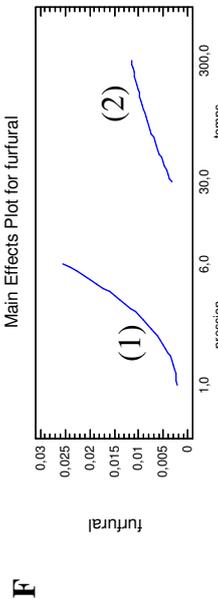
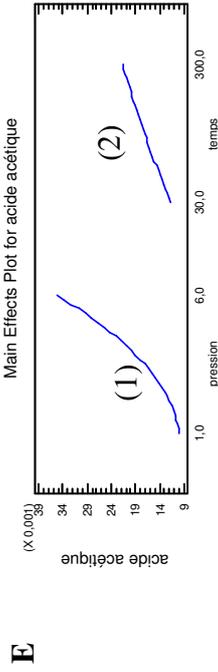
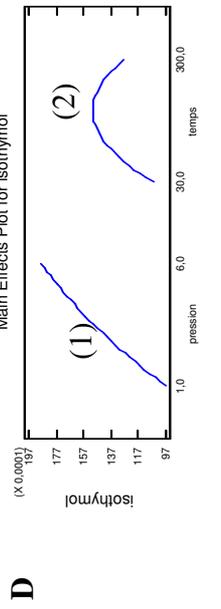
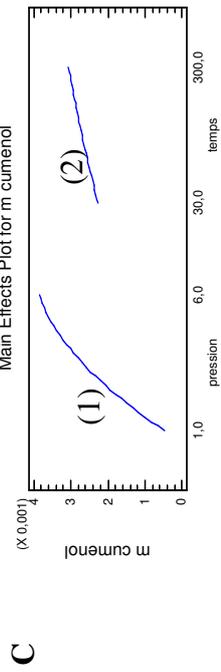
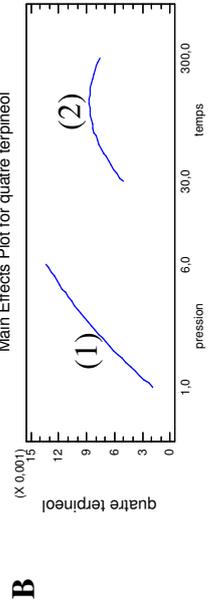
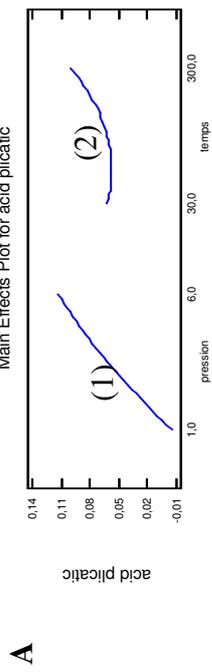


Figure III- 23 : les effets séparés de la pression et de la durée de traitement sur les rendements d'extraction des volatils du bois

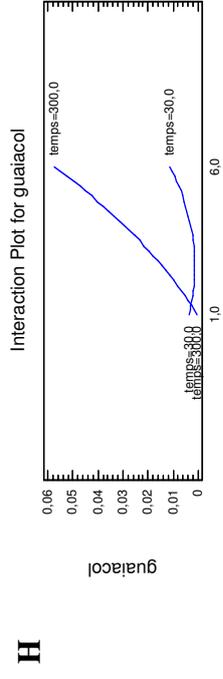
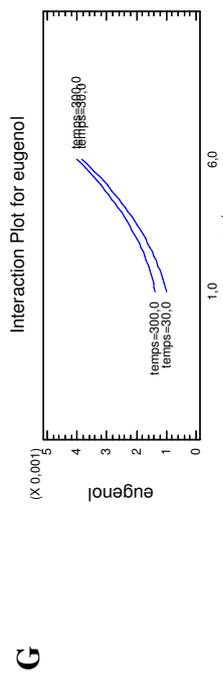
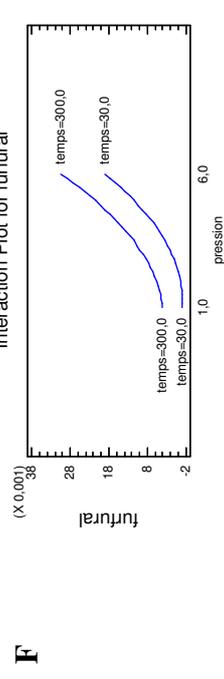
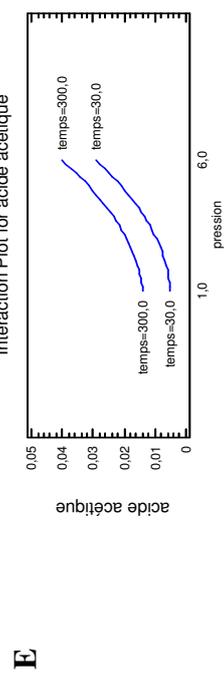
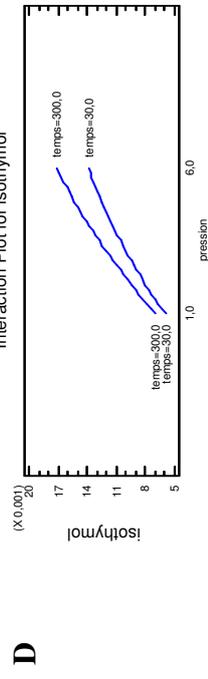
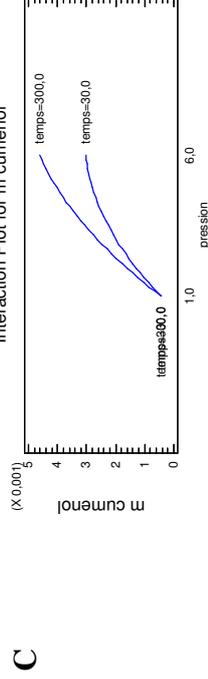
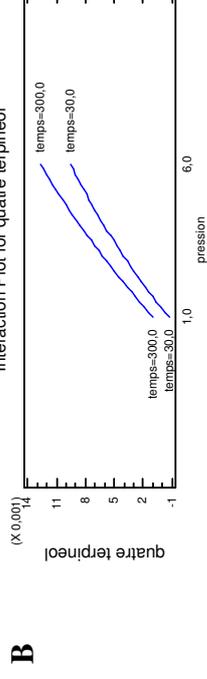
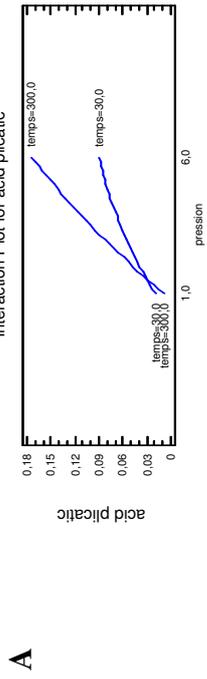
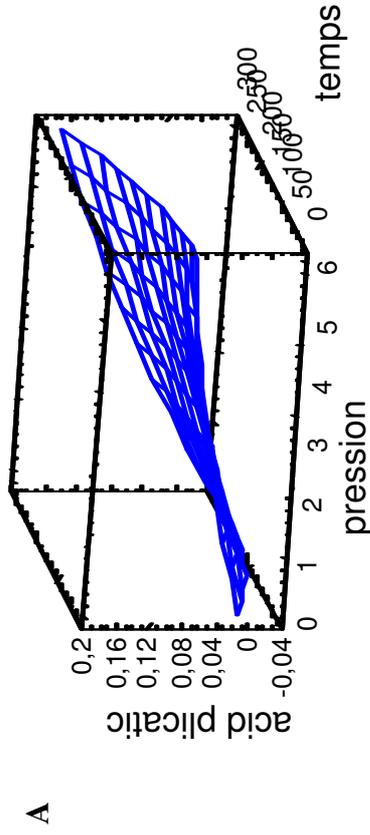
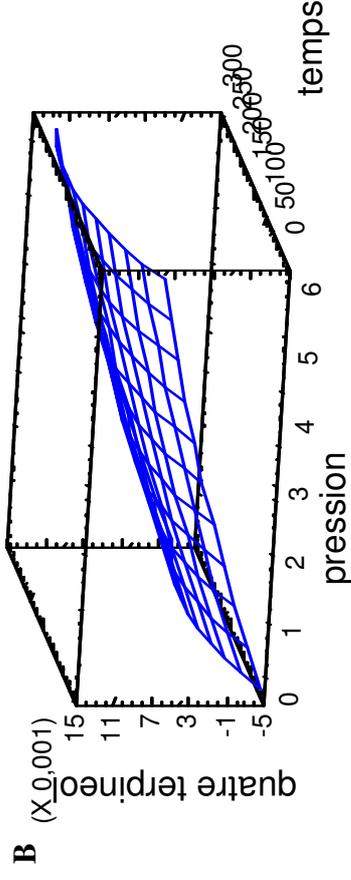


Figure III- 24 : Effets d'interaction



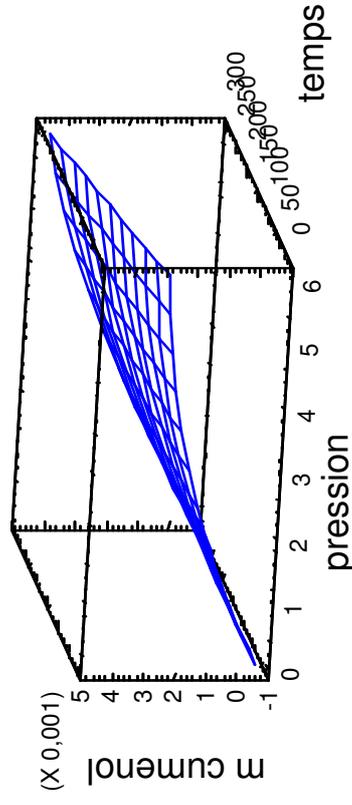
R2 = 96,22%; Ecart type = 0,54

$$R_{\text{Acid plicatic}} = 9,92E-3 + 2,11E-2 * P - 4,56 E-4 * t - 1,30E-3 * P^2 + 1,05 E-6 * t^2 + 7,03E-5 * P * t$$



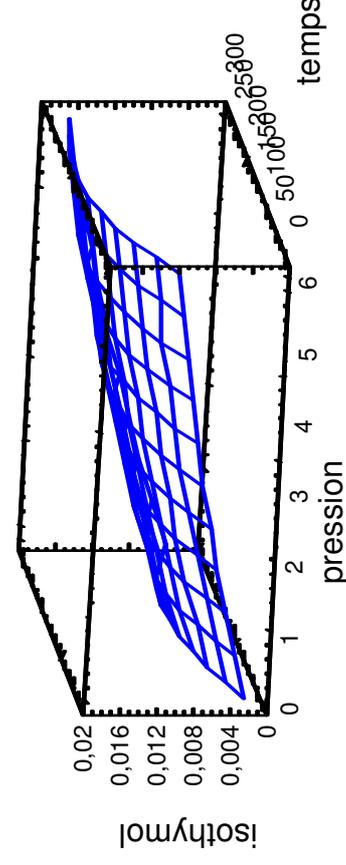
R2 = 73,19 %; Ecart type = 0,18

$$R_{\text{4-terpineol}} = -4,61E-3 + 2,72E-3 * P + 4,62E-5 * t - 1,03E-4 * P^2 - 1,26E-7 * t^2 + 1,18E-6 * P * t$$



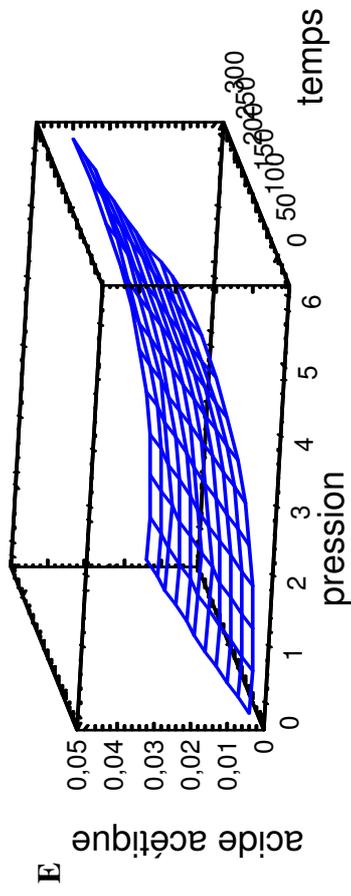
R2 = 86,84%; Ecart type = 0,06

$$R_{\text{m-cuménol}} = -5,98 E-4 + 1,08E-3 * P - 4,98E-7 * t - 8,60E-5 * P^2 - 2,08E-9 * t^2 + 1,18E-6 * P * t$$

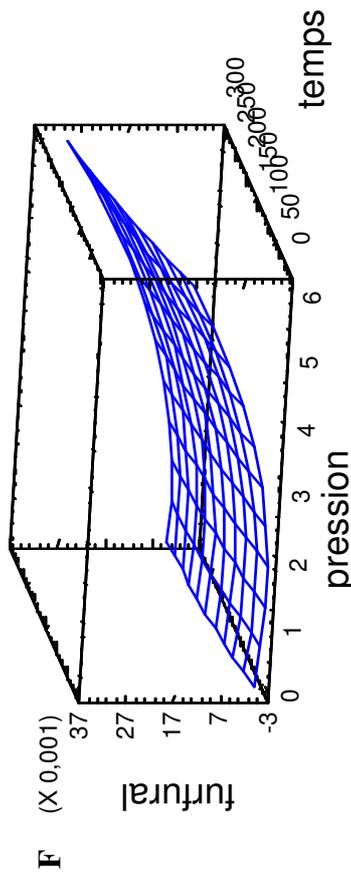


R2 = 64,69 %; Ecart type = 0,17

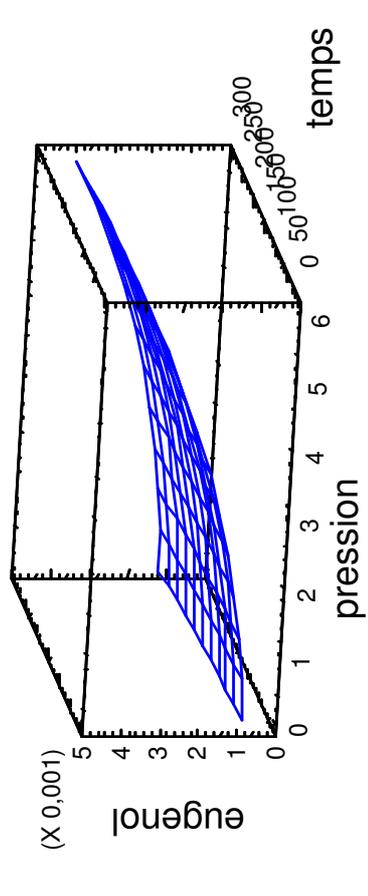
$$R_{\text{Isothymol}} = 2,01E-3 + 2,32E-3 * P + 6,10E-5 * t + 1,13E-4 * P^2 - 1,78E-7 * t^2 + 1,70E-6 * P * t$$



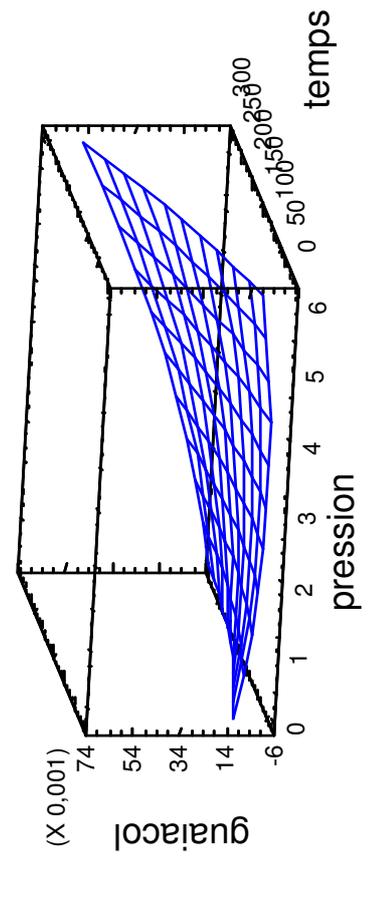
R2 = 98,93%; Ecart type = 0,0013
 R Acide acétique = $4,24E-3 - 1,35E-3 * P + 4,06E-5 * t + 8,82E-4 * P^2 - 2,64E-8 * t^2 + 1,48E-6 * P * t$



R2 = 98,77%; Ecart type = 0,00054
 Rfurfural = $-2,96E-4 - 2,53E-3 * P + 2,82E-5 * t + 9,12E-4 * P^2 + 4,74E-6 * P * t - 4,37E-8 * t^2$



R2 = 99,51%; Ecart type = 0,0001
 Reugenol = $8,54E-4 + 6,13E-5 * P + 5,07E-7 * t + 7,28E-5 * P^2 + 3,02E-9 * t^2 - 1,48E-7 * P * t$



R2 = 98,28%; Ecart type = 0,00004
 Rguaiacol = $1,04E-2 - 5,78E-3 * P - 1,05E-4 * t + 8,83E-4 * P^2 + 1,68E-7 * t^2 + 3,68E-5 * P * t$

Figure III- 25 : Surface de réponse du rendement d'extraction des volatils du bois en fonction de la pression et de la durée de traitement.

III.4.1.c. EFFET DE L'ÉPAISSEUR DES COPEAUX DE BOIS

Sachant que le rendement d'extraction est lié en grande partie à la vitesse de diffusion de solvant dans le soluté et que la diffusion a une relation directe avec la taille des particules du soluté, nous avons décidé d'analyser ce paramètre.

L'étude consiste à préparer des échantillons de copeaux de bois avec des particules d'épaisseurs différentes, pour ceci nous utilisons un rabot électrique contenant une scie (Boch) de profondeur réglable entre 0,5 et 3,5 mm pour des particules de faible épaisseur et pour les grands épaisseurs, nous avons découpé le bois sous forme de petit cubes de taille uniforme.

Les échantillons ont subi une extraction par DIC sous une pression de vapeur d'eau de 6 bar et durant 8 min pour le cèdre rouge et 6 bar et 12 min pour le chêne (paramètres optimisés pour une détente).

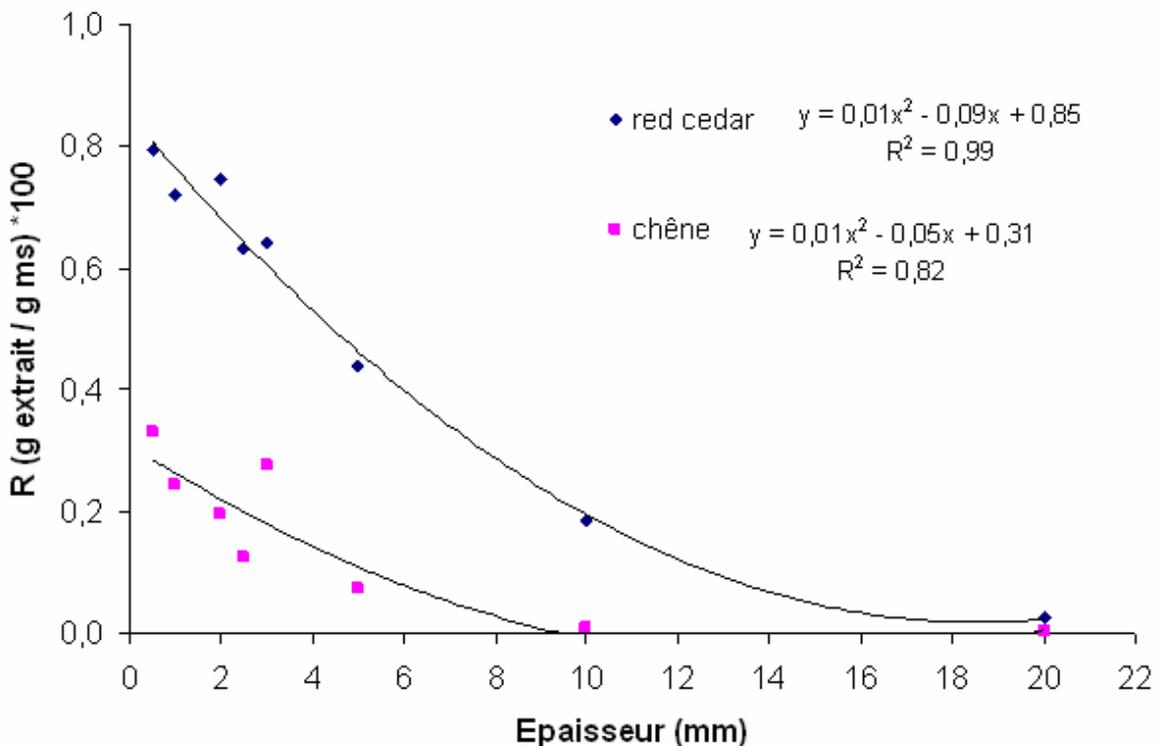


Figure III- 262: Rendement d'extraction du cèdre rouge en fonction de l'épaisseur des particules

L'analyse des résultats figure III-26 montre que l'épaisseur des copeaux a une influence très importante sur les rendements d'extraction. Ce dernier diminue en augmentant l'épaisseur des copeaux pour les deux bois, ainsi l'extraction devient inefficace. Pour le chêne le rendement d'extraction est égal à zéro pour des copeaux de 10 mm d'épaisseur alors que pour le cèdre rouge le rendement s'annule pour des particules de diamètre 20 mm.

Cependant, l'épaisseur 0,5 mm qui permet d'extraire la masse la plus importante de molécules constituera dans notre cas la valeur optimisée pour ce paramètre.

III.4.1.d. EFFET DE L'HUMIDITE INITIALE DU BOIS

L'ensemble des études menées sur le procédé DIC en vue d'effectuer une opération de séchage (Louka 1996), traitement du riz (Duong 2003) ou extraction des huiles essentielles du romarin (Rezzoug et al., 1997) ont estimé que l'humidité initiale du produit joue un rôle très important dans le processus du traitement par DIC. Suite à ces constatations nous avons décidé de vérifier si l'humidité initiale des copeaux du bois influe sur le rendement d'extraction et si oui, dans quel sens ?

Pour déterminer l'influence de l'humidité initiale du bois sur le rendement d'extraction par DIC nous avons fixé la durée de traitement à 8min pour le cèdre rouge et 12min pour le chêne (valeurs optimisée) et opéré avec deux pressions (6 et 3,5 bars) avec des humidités initiales différentes.

Afin de pouvoir étudier l'influence de l'humidité, nous avons réhydraté des échantillons de cèdre rouge et de chêne d'humidités initiales de 8,07% et 8,50% respectives.

La masse d'eau à ajouter pour atteindre l'humidité désirée est calculée à partir de la formule suivante :

$$H \% = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse d'eau} + \text{masse sèche}} * 100$$

Avec : masse d'eau = masse d'eau initiale + masse d'eau à rajouter

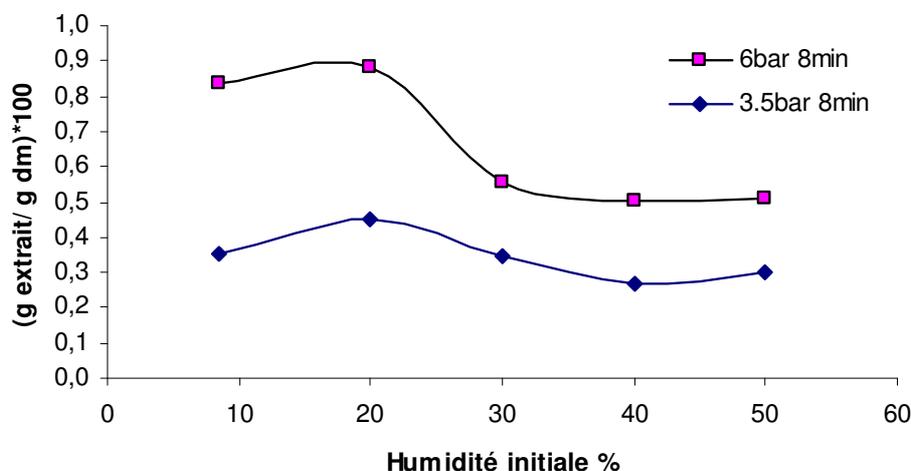


Figure III- 273; Rendement d'extraction du cèdre rouge en fonction de l'humidité initiale du bois

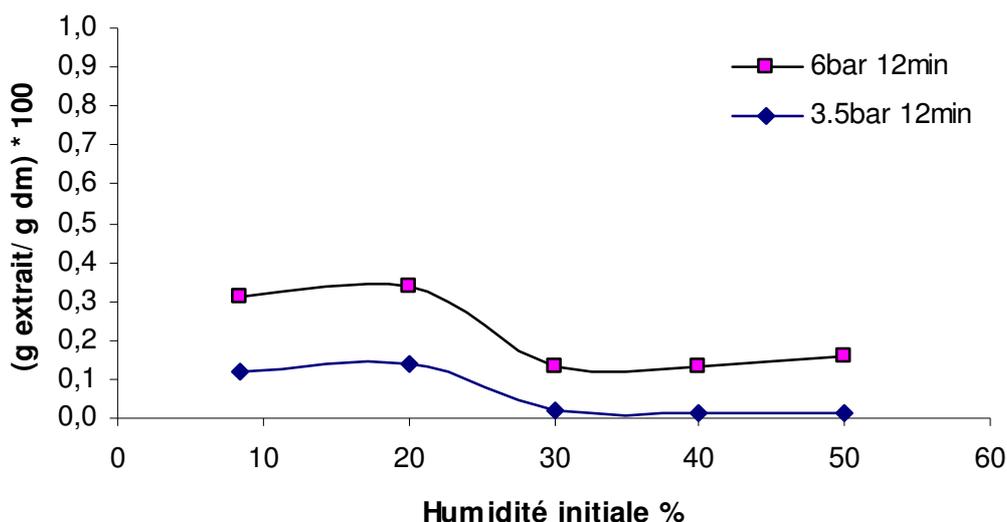
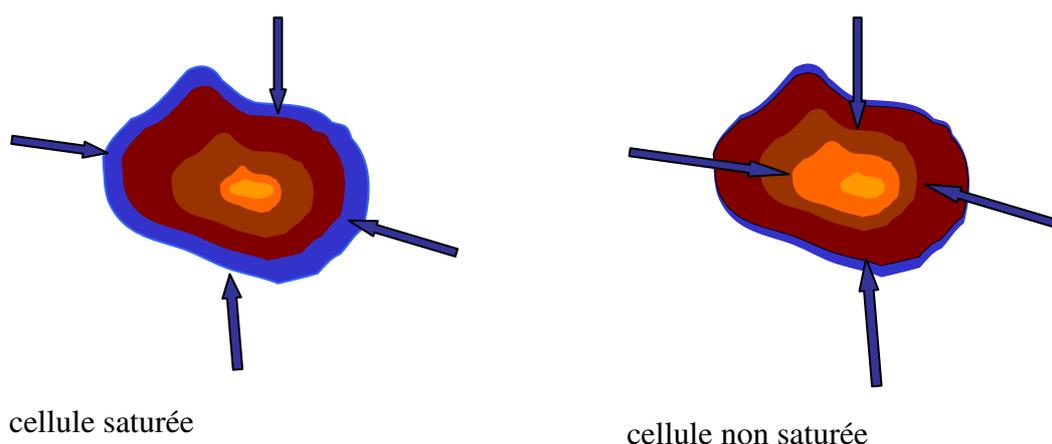


Figure III- 28: Rendement d'extraction du chêne en fonction de l'humidité initiale du bois

L'analyse du rendement d'extraction par DIC figure III-27 pour le cèdre rouge et figure III-28 pour le chêne montre que le rendement est presque stable au dessous d'une humidité de 20 %, à partir de cette humidité le rendement d'extraction chute pour les deux pressions et pour les deux bois. Cette chute peut être expliquée par la saturation des fibres du bois en eau, cette saturation intervient entre 22 et 28% pour les résineux et entre 32 et 35% pour les feuillus (Avat, 1993).

La couche d'eau existante à la surface des cellules absorbe partiellement l'effet thermomécanique de la DIC par conséquent le cœur des cellules n'est pas atteint, ce qui réduit le rendement d'extraction (figure III-29).



cellule saturée

cellule non saturée

Figure III- 294: L'effet de la DIC sur les cellules fibreuses saturée et non saturée en eau

Cette thèse est confirmée par Louka en 1996 dans l'effet du traitement par détente instantanée contrôlée sur l'expansion des fruits et légumes.

III.4.1.e. EFFET DE L'INSTANTANEITE OU LA VITESSE DE LA DETENTE

Jusqu'à présent, les expériences ont été effectuées avec une détente instantanée caractérisée par une vitesse supérieure à 5 bar/sec. Pour évaluer l'effet de cette instantanéité, nous avons tenu à la comparer avec des vitesses de détente plus faibles.

Habituellement, l'ouverture entre l'enceinte de traitement et le réservoir à vide est de 25 cm de diamètre, la réduction du diamètre de cette ouverture permettra de réduire la vitesse de détente. Pour cela, on utilise des diaphragmes sous forme de disques perforés placés en amont de la vanne (Figure III-30). Différents diaphragmes avec des ouvertures de diamètres différents ont été utilisés.

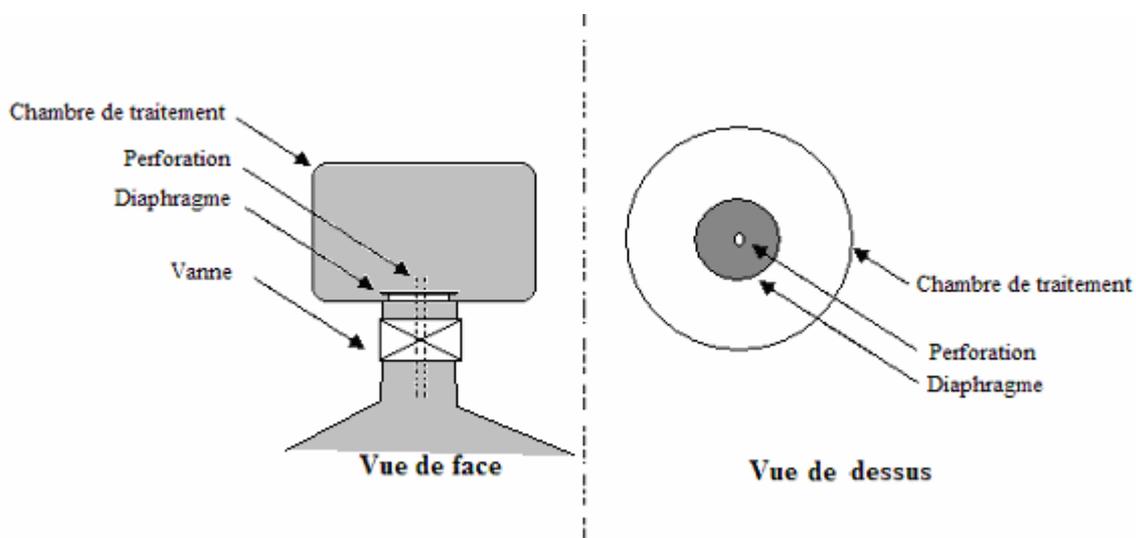


Figure III- 30: Emplacement du diaphragme dans la chambre de traitement

La vitesse de détente ($\Delta P/\Delta t$) correspondante à chaque diaphragme est mesurée à vide en chronométrant la durée de la détente entre 6 bar et 1 bar avec un vide de 20 mbar dans le réservoir.

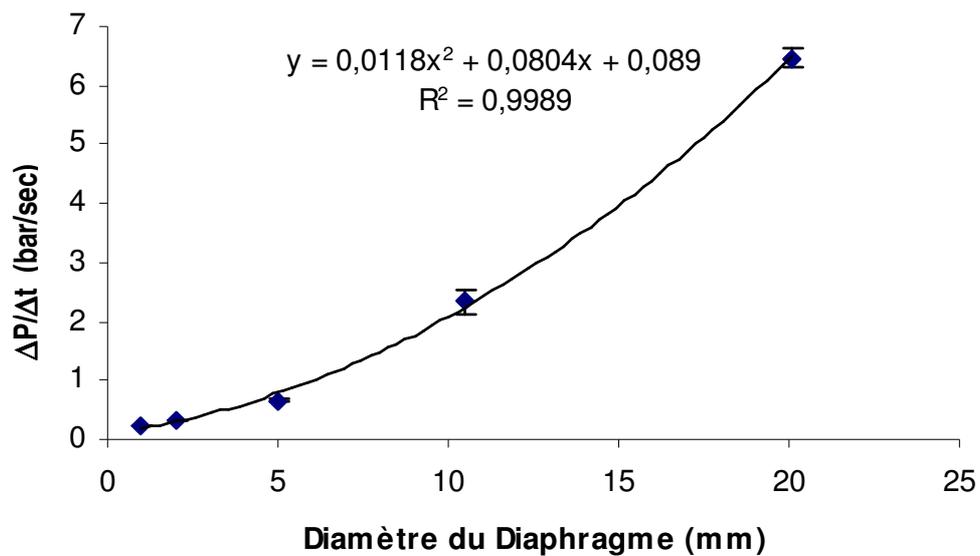


Figure III- 35: Courbe d'étalonnage des diaphragmes

Après l'étalonnage (figure III-31), nous avons procédé à l'extraction en utilisant les diaphragmes avec les paramètres optimisés précédemment (6 bar et 8 min) pour le cèdre rouge et (6 bar et 12 min) pour le chêne. Nous avons pris 20 mm comme diamètre maximal du diaphragme parce que à partir de ce diamètre la durée de détente devient très courte de telle manière qu'elle devient difficile à chronométrer.

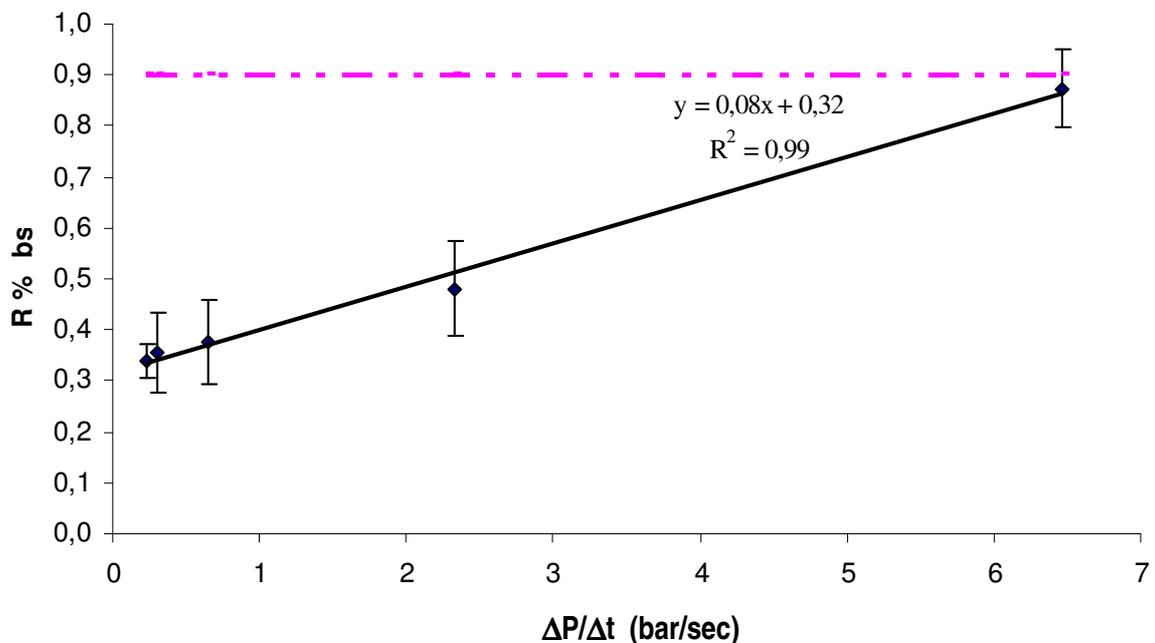


Figure III- 32: Rendement d'extraction du cèdre rouge en fonction de la vitesse de détente à $P= 6$ bar et $t = 8$ min ; (- - - = rendement d'extraction par détente instantanée $\rightarrow DP/Dt > 10$ bar/sec)

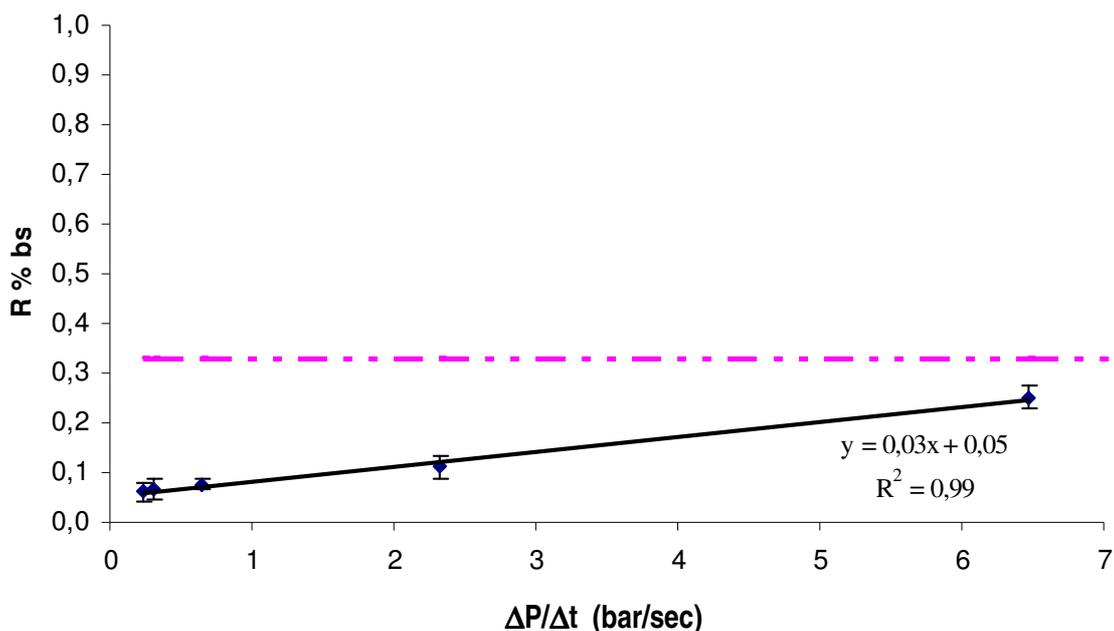


Figure III- 33: Rendement d'extraction du chêne en fonction de la vitesse de détente à $P= 6$ bar et $t = 12$ min ; (- - - = rendement d'extraction par détente instantanée $\rightarrow \Delta P/\Delta t > 10$ bar/sec)

Sur les figures III-32 et III-33, on observe une évolution linéaire du rendement d'extraction en fonction de la vitesse de détente, en effet, le rendement augmente avec $\Delta P/\Delta t$ pour atteindre le rendement équivalant de la détente instantanée ($R=0,9$ %) à partir de 6,9 bar/sec pour le cèdre rouge. Pour le chêne on n'atteint le rendement 0,33% qu'à partir de 9,23 bar/sec.

Ces résultats montrent l'effet direct de la vitesse de la détente sur le rendement d'extraction et l'importance de l'instantanéité lors de l'opération pour aboutir à une extraction plus efficace.

III.4.1.f. EFFET DU NOMBRE DE DETENTES

A partir des résultats du paragraphe précédent, il s'avère que l'effet mécanique que provoque la détente brutale a une grande influence sur le rendement d'extraction. Suite à cette constatation nous avons tenu à multiplier cet effet mécanique en répétant les détentes vers le vide.

Le protocole est identique que pour une seule détente, alors que pour deux, trois et quatre détentes nous procédons à des détentes successives.

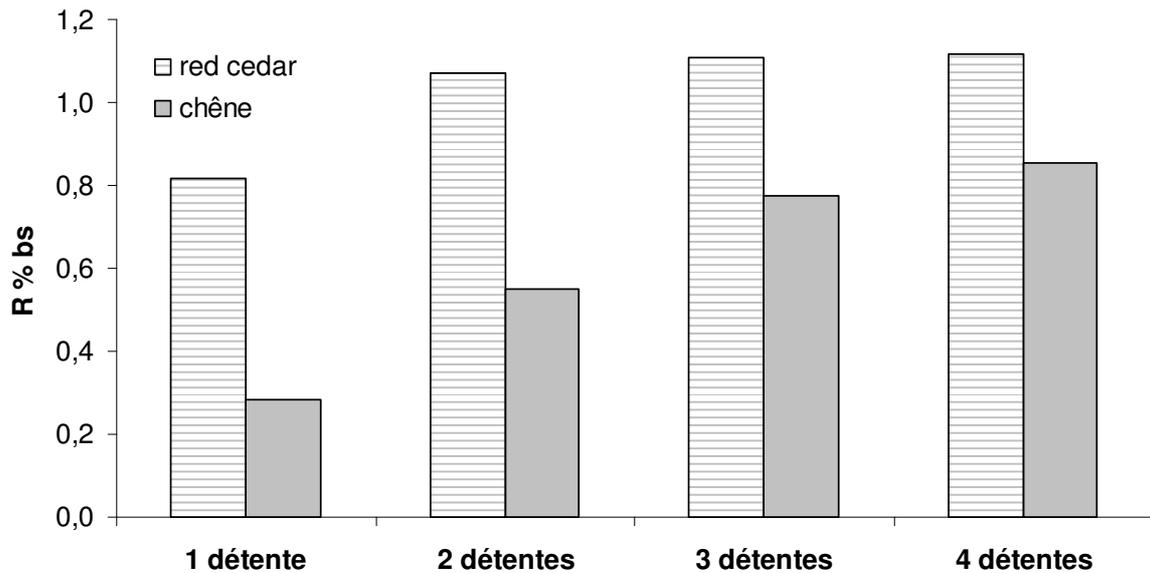
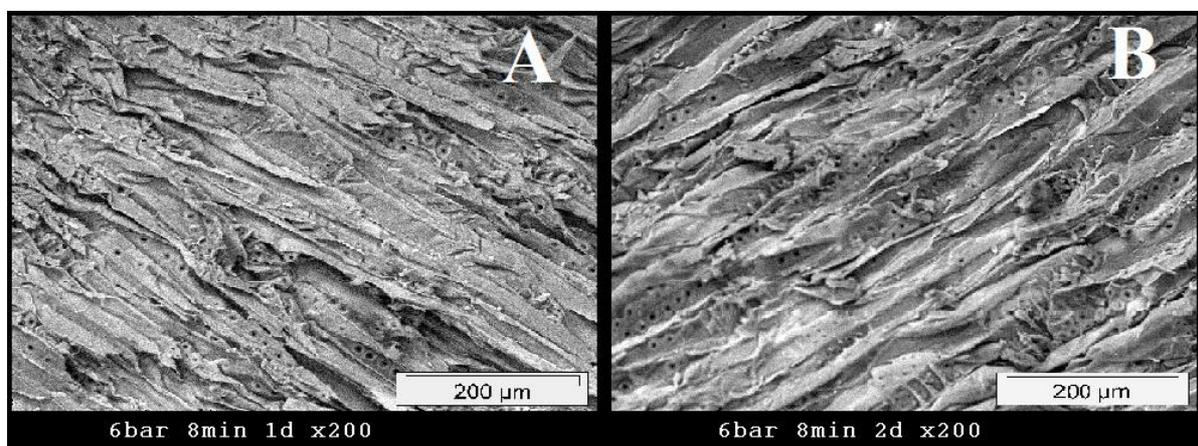


Figure III- 34: Rendement d'extraction du cèdre rouge (6bar; 8min) et du chêne (6bar; 12min) en fonction du nombre de détente

Dans le cas du cèdre rouge, la figure III-34 montre que suite à une deuxième détente le rendement d'extraction augmente de 31,5% alors que pour la troisième détente le rendement reste presque stable et n'augmente que de 3,4% par rapport à la deuxième. Pour le chêne, une deuxième détente améliore le rendement des extraits de 93,7%, une troisième détente apporte 40,4% et la quatrième n'apporte que 10,3%.

Pour expliquer l'effet des détente successives nous avons analysé les échantillons traités par MEB (Figure III- 3535) pour le cèdre rouge et (Figure III-) pour le chêne. A la même échelle, nous remarquons que les vaisseaux deviennent de plus en plus nombreux et leur diamètre devient de plus en plus large. Ceci peut être expliqué par le lessivage des vaisseaux de leur sève ou leurs composés organiques suite aux effets thermique et mécanique qu'apporte chaque détente.



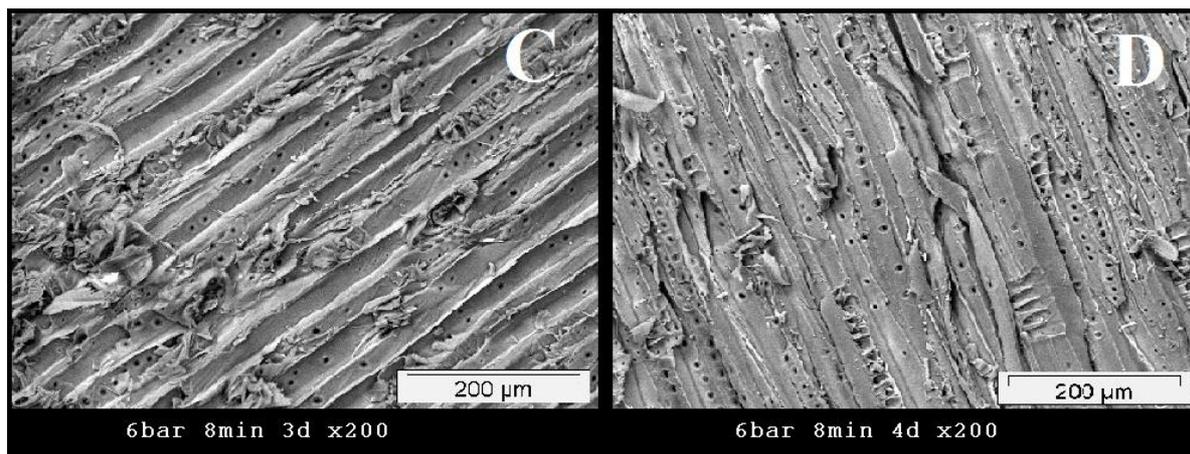


Figure III- 35: Analyse MEB du bois du cèdre rouge traité à 6bar, 8 min et avec plusieurs détentees successives : A (1 détente) ; B (2 détentees) ; C (3 détentees) ; D (4 détentees).

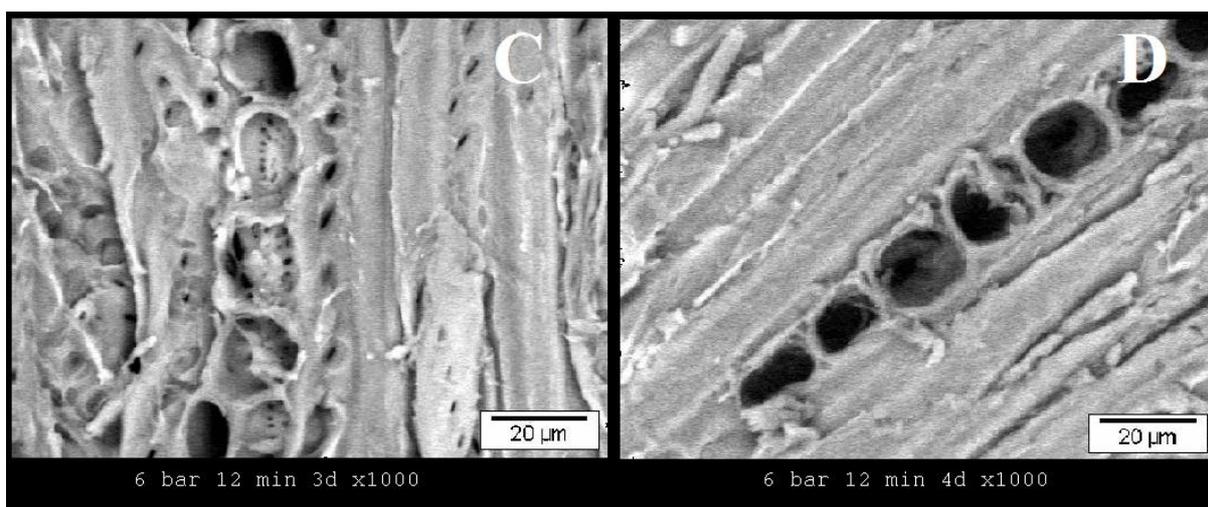
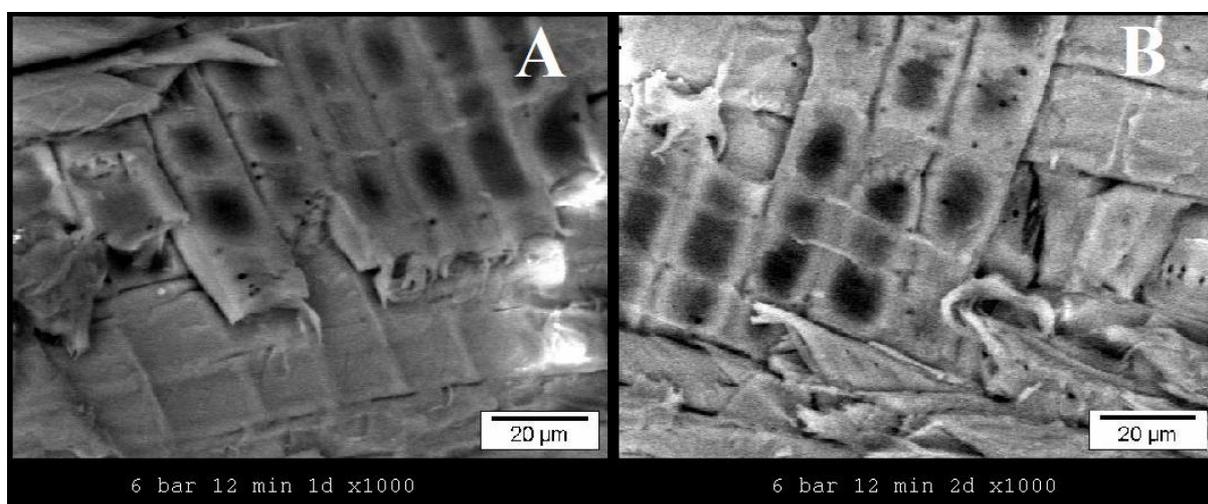


Figure III-36: Analyse MEB du bois de chêne traité par DIC à 6bar, 12min et avec plusieurs détentees successives : A (1 détente) ; B (2 détentees) ; C (3 détentees) ; D (4 détentees).

III.5. COMPARAISON DE L'EXTRACTION PAR DIC AVEC LES METHODES CONVENTIONNELLES

III.5.1. COMPARAISON QUANTITATIVE

Pour une comparaison quantitative, nous avons utilisé les paramètres optimisés lors de l'extraction par DIC pour chaque type de bois, à savoir 3 détentes, 6 bar et 8 min pour le cèdre rouge et 4 détentes, 6 bar et 12 min pour le chêne. Nous avons comparé les rendements obtenus à ceux obtenus avec l'entraînement à la vapeur et l'extraction au chloroforme. Nous avons choisi deux heures comme durée d'extraction pour ces deux procédés car c'est la durée utilisée généralement à l'échelle industrielle.

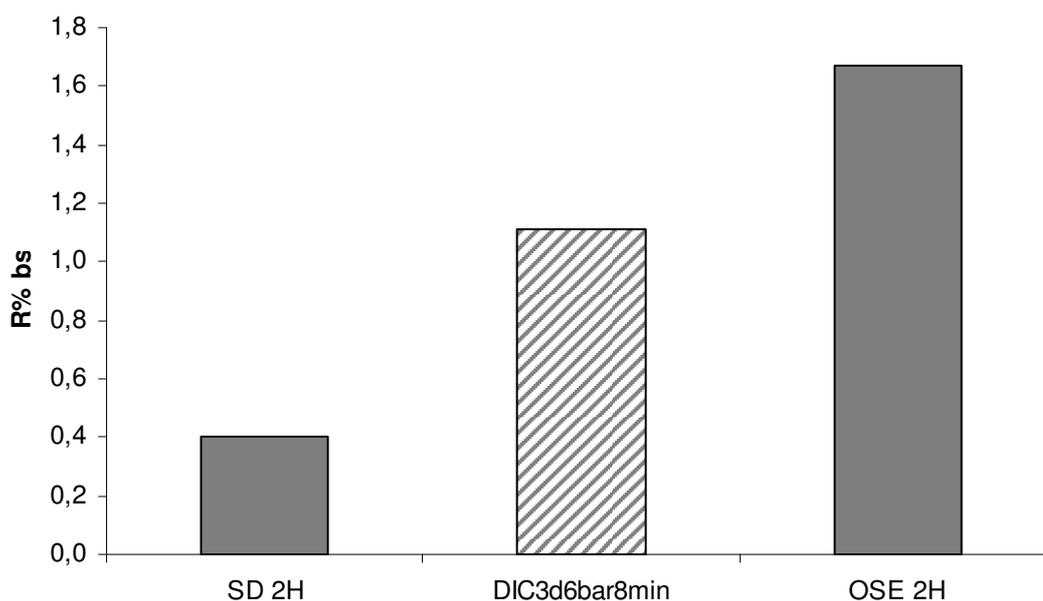


Figure III- 37: Rendements d'extraction des volatils du cèdre rouge par entraînement à la vapeur pendant 2 heures (SD 2H), DIC (3 d, 6 bar et 8 min) et par extraction au chloroforme pendant 2 heures (OSE 2H).

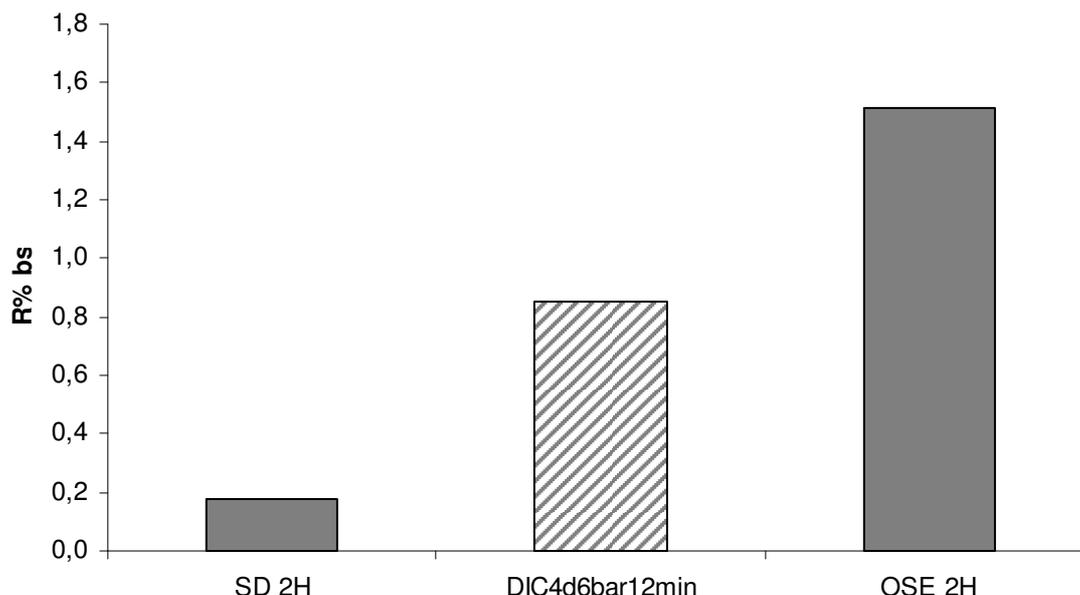


Figure III- 38: Rendements d'extraction des volatils du chêne par entraînement à la vapeur pendant 2 heures (SD 2H), DIC (3 d, 6 bar et 8 min) et par extraction au chloroforme pendant 2 heures (OSE 2H).

Les résultats (Figure III- 3737) montrent que, dans le cas du cèdre rouge, le rendement d'extraction par DIC est 2,75 fois plus important que celui de l'entraînement à la vapeur et que seulement en 8 min nous pouvons extraire 66 % de rendement que nous pouvons atteindre grâce à une extraction de 2 heures au chloroforme.

Dans le cas du chêne, (Figure III- 38) la DIC extrait 4,77 fois plus que l'entraînement à la vapeur et 56 % des extraits au chloroforme en simplement 12 min.

III.5.2. COMPARAISON QUALITATIVE

III.5.2.a. CAS DU CEDRE ROUGE

Les extraits des trois procédés comparés précédemment sont dilués 10 fois dans du chloroforme de manière à pouvoir les analyser par GC/MS.

	% molécules		
	OSE (chloroforme) 2H	SD (2H)	DIC (6bar;8min et 3détentes)
l-beta-pinene	0,12	t	0,16
fenchol	0,21	t	0,18
l-pinocarveol	0,35	t	0,36
l-terpinenol	0,51	0,27	0,47
isopinocampone	0,21	t	0,18
isocamphol	0,24	t	0,13
(s)-cis-verbenol	0,61	t	0,42
camphol	0,41	t	0,32
p-cymen-8-ol	0,77	1,87	2,36

4-terpineol	2,17	2,85	5,95
ociménol	0,11	1,53	1,47
o-cuménol	0,26	0,31	0,59
1-terpinénol	1,56	2,58	6,01
myrtenol	1,77	3,96	7,69
gamma-butylène	1,76	t	t
eucarvone	0,23	0,71	0,76
m-cuménol	0,35	3,58	2,39
o-cymol	0,09	0,25	0,24
tert-butylquinone	0,6	0,25	1,87
cuminal	0,3	0,55	0,6
thymoquinone	0,69	1,68	1,18
2-carene-10-al	0,36	t	t
carvenone	0,31	0,63	0,26
(-)-cis-myrtanol	1,21	0,39	0,65
perillal	0,72	0,44	0,56
isothymol	3,33	8,26	9,58
linoléic acid	0,29	t	t
lilac alcohol A	0,55	t	t
terpin	0,45	0,2	0,11
methyl-cuminate	1,01	8,82	5,48
Eugenol	2,11	1,15	1,58
carbofuran phenol	15,32	7,74	4,54
Plicatic acid	4,25	1,15	0,17
diallyl isophthalate	3,95	0,1	0,11
carbofuran phenol	4,65	t	0,21
carbofurane	3,34	t	0,33
cumol	10,46	19,42	15,2
tert-butylquinone	0,85	1,05	2,32
gamma-eudesmol	0,65	1,86	1,33
beta-eudesmol	0,72	1,17	1,3
3-tert-butyl-4-methoxyphenol	1,18	t	0,12
beta-thujaplicine	4,34	t	0,51
isoeugenol	0,33	t	t
solvanol	3,1	t	t
cedrol	0,28	t	t
coniferol	0,3	t	t
palatinol IC	3,47	t	t
palatinol C	1,64	t	t
isoctyl phtalate	0,93	0,65	1,1
p-chlorophenyl sulfone	9,84	t	t
squalene	6,31	t	t

Table III- 5: La composition des extraits du cèdre rouge par entraînement à la vapeur (2H), par DIC (6bar, 8min et 3 détente) et au chloroforme (2H) identifiée par la bibliothèque des données NIST 98.

En comparant les compositions des extraits (Table III- 55) nous constatons que l'extrait DIC inclut toutes les molécules extraites par entraînement à la vapeur et la majorité des molécules extraites par le chloroforme.

III.5.2.b. CAS DU CHENE

De la même manière que pour le cèdre rouge Les extraits du chêne pour les trois procédés sont dilués 10 fois dans du chloroforme et analysés par GC/MS.

	% molécules		
	OSE (chloroforme) 2H	SD (2H)	DIC (6bar; 12min et 4détentes)
furfural	0,61	3,49	8,72
acetic acid	8,95	15,68	19,169
n-tetradecane	0,81	1,83	2,48
n-dodecane	1,01	4,64	3,77
m-cumenol	0,5	2,6	1,21
p-menth-8(10)-ene-2,9-diol	0,85	1	0,59
4-ethylguaïacol	0,62	1,13	0,92
n-decanoïc acid	0,71	1,34	1,01
Δ -nonalactone	2,32	11,23	5,25
thymol	0,6	1,82	1,51
2(3h)-furanone, 5-butyldihydro-4-methyl	2,66	2,31	11,7
eugenol	1,28	4,74	3,02
2-methyl,1-decanol	0,65	0,5	0,62
benzoic acid,3-(1-methylethyl)	1,23	2,39	0,51
carbofuran phenol	3,51	4,07	2,01
3-ethoxy benzamide	4,32	6,28	3,59
propanoic acid, 2-(aminooxy)	2,25	-	-
2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	1,16	0,53	2,31
diethyl phtlate	2,21	-	-
dodecanoïc acid, 1-methyl ester	1,1	-	0,51
Δ -selinene	-	2,27	2,23
α -eudesmol	-	1,76	1,2
syringic aldehyde	2,1	0,77	1,27
methoxyeugenol	1,46	-	1,09
Tetradecanoïc acid	1,12	0,56	1,1
dibutyl phtalate	4,26	0,74	2,57
z-10-pentadecenol	2,36	-	-
vinyl ocadecyl ether	1,34	-	-
phtalic acid, butyl octyl ester	1,28	-	-
vanillin	1,13	0,75	-
1-hexadecanol, 2-methyl	1,25	1,4	0,829
hexadecadienoïc acid, methyl ester	4,91	1,64	-
3-tetradecyloxy, 1,2-propanediol	3,69	1,61	0,881
ethanol, 2-octadecyloxy	0,85	1,28	0,83

Table III- 6: La composition des extraits du chêne par entraînement à la vapeur (2H), par DIC (6bar, 12min et 4 détentes) et au chloroforme (2H) identifiée par la bibliothèque des données NIST 98.

III.6. EVALUATION DE LA QUANTITE DES MOLECULES VALORISABLES ENCORE PRESENTE DANS LE BOIS APRES EXTRACTION PAR DIC.

Pour affirmer une extraction totale et efficace des molécules volatils par DIC nous avons procédé à une extraction au solvant organique sur les échantillons traités par DIC avec les paramètres optimisés.

III.6.1. CAS DU CEDRE ROUGE

Après traitement du cèdre rouge par DIC (3 détente ; 6 bars et 8 min) nous avons effectué une extraction au chloroforme durant 2 heures.

L'analyse GC/MS des extraits (tableau III-7) démontre que la DIC extrait la totalité ou presque des molécules légères avec les paramètres optimisés et que toutes les molécules restantes sont des molécules non volatils et de haut poids moléculaire tels que les acides et autres dérivés oxygénés.

Molécules principales	Pourcentage %
myrtenoic acid, ethyl ester	3,48
verbenone	t
carbofuran phenol	t
benzoic acid, 3-(1-methylethyl)	1,31
cuminic acid	20,52
tert-butylquinone	6,10
gamma-eudesmol	t
beta-eudesmol	t
Isoctyl phtalate	4,04
M166	8,23
M178	9,87
M180	6,22
M232	4,73

Table III- 7: les principales molécules extraites par le chloroforme du cèdre rouge traité par DIC à 6 bar, 8 min et 3 détente et identifiées par la bibliothèque NIST 98.

III.6.2. CAS DU CHENE

Malgré que le rendement d'extraction par DIC du chêne tend à se stabiliser à partir de la quatrième détente (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'analyse du résidu solide après traitement montre que le chêne contient encore des composés organiques de haute valeur ajoutée, ce qui montre que l'extraction des volatils du chêne avec ces paramètres n'est pas entièrement complète mais cela peut être aussi dû à une amélioration de ces composés par l'effet de la DIC tel le cas du paragraphe III-3.

Molécules molécules	Pourcentage %
Furfural	3.51
Vanillin	3.41
caryophyllene	2.05
Allyl sterate	4.45
Pentanedioic acid dibutyl ester	3.66
4,6-dimethoxysalicylaldehyde	1.51
Silane tetraphenyl	11.47
Methoxyeugenol	2.51
4-ethyl-diphenylmethane	1.89
diphenaldehyde	2.15
Palmitic acid	2.61
4,5-dimethoxyphthalic acid	2.62
Octyl phthalate	4.23

Table III- 8: les principales molécules extraites par le chloroforme du chêne traité par DIC à 6 bar, 12min et 4 détentés et identifiées par la bibliothèque NIST 98.

III.7. VALORISATION DES RESIDUS SOLIDES

III.7.1. VALORISATION CLASSIQUE

Il est très connu que toutes les méthodes d'extraction classiques produisent des déchets ou des résidus solides qui deviennent de plus en plus un problème écologique. En général ces déchets ne peuvent être transformés, soit parce qu'ils sont saturé d'eau dans le cas de l'hydrodistillation classique, soit parce qu'ils présentent un danger écologique par la présence de solvants organiques. Se débarrasser de ses déchets entraîne actuellement d'énormes coûts d'investissement pour les sociétés.

L'analyse de l'humidité des résidus du chêne traité par DIC montre que le bois se retrouve à la fin de l'opération d'extraction avec une humidité très proche à celle du départ ($H_i = 8,5 \%$) (Table III- 9). A savoir que l'humidité finale des résidus solides est un facteur important dans les perspectives de traitement et/ou de valorisation de ces derniers.

Essai	Pression (bars)	Temps (sec)	Humidité (bh) après traitement DIC (%)
1	1	300	7,72
2	6	30	9,07
3	3,5	30	8,61
4	1	30	7,44
5	3,5	165	9,72
6	3,5	165	8,83
7	3,5	165	9,53
8	3,5	165	8,85
9	3,5	165	8,76
10	1	165	9,13
11	6	165	8,99
12	3,5	300	8,86
13	6	300	8,71

Table III- 9 : Humidité finale du bois de chêne après traitement DIC

A l'inverse, les résidus obtenus après extraction par DIC peuvent être valoriser de la même manière que les déchets des scieries à savoir la valorisation énergétique comme combustible ou comme adsorbant propre et naturel.

III.7.2. AMELIORATION DE L'EXTRACTION AU SOLVANT ORGANIQUE PAR TRAITEMENT DIC

III.7.2.a. PLAN PRELIMINAIRE

Cette analyse dont le protocole est décrit en paragraphe (II.I.3) consiste à effectuer une extraction au solvant organique sur les résidus solides après l'opération DIC pour évaluer l'effet de ce traitement sur le rendement d'extraction des molécules volatiles et non volatiles que nous désignerons par « rendement résiduel ».

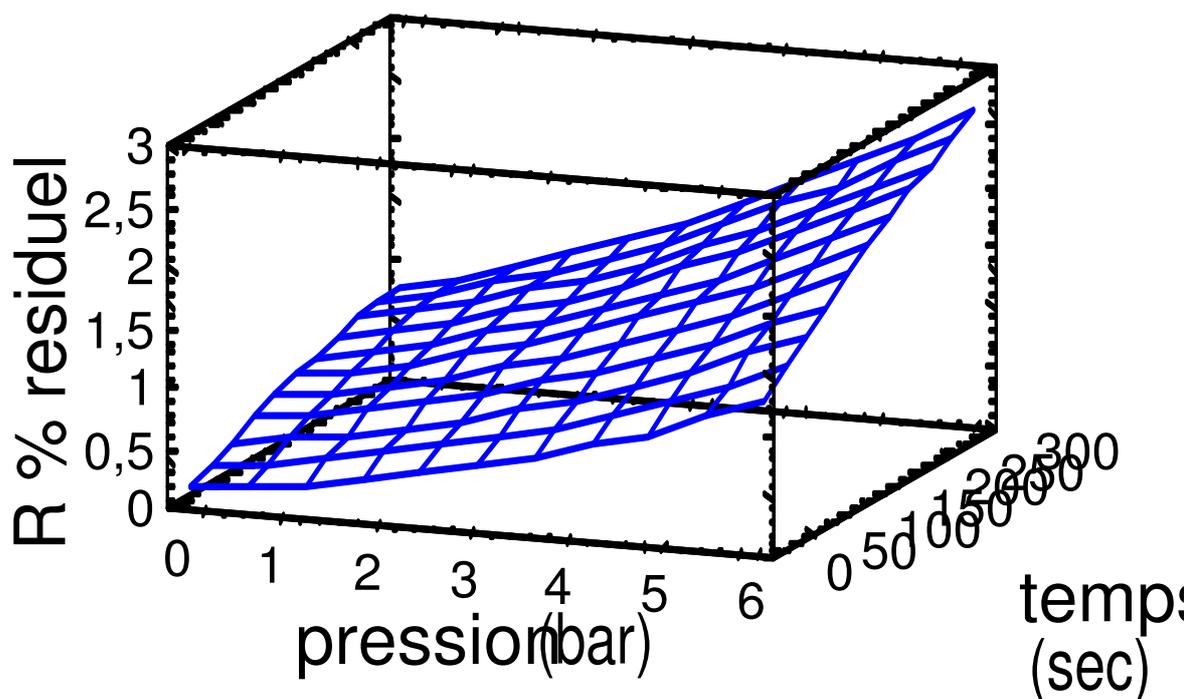


Figure III- 39: Rendement d'extraction au chloroforme du cèdre rouge traité par DIC

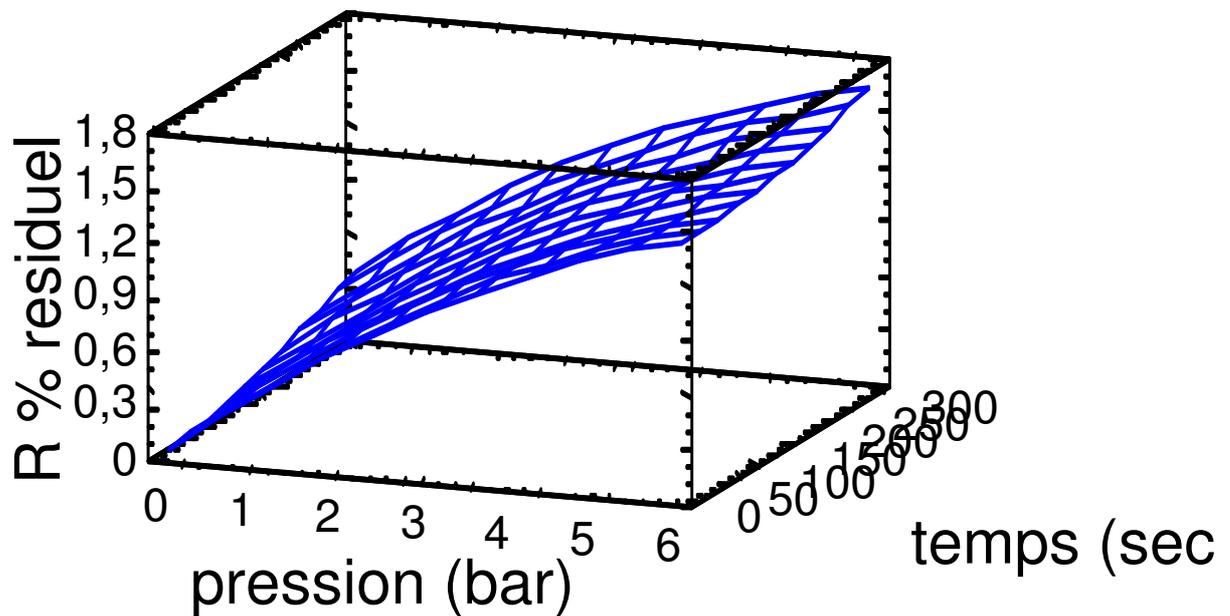


Figure III- 40: Rendement d'extraction au chloroforme du chêne traité par DIC

Cette analyse démontre que le rendement d'extraction au chloroforme du cèdre rouge et du chêne traités par DIC est amélioré. Ainsi le rendement augmente avec le temps et la pression de traitement. Cette augmentation du rendement d'extraction peut être le résultat d'une transformation structurelle induite par l'effet mécanique de la détente ou simplement une transformation dû à l'effet thermique ou à la combinaison des deux.

Pour expliquer ces thèses avancées, nous avons effectué des analyses au microscope électronique à balayage sur les échantillons du bois traité par DIC, cette analyse démontre (Figure III- 4141) que l'augmentation de la pression de traitement provoque une augmentation des diamètres des canaux résinifères du cèdre rouge (ceci est moins visible pour le bois du chêne) ce qui peut faciliter la diffusion du solvant organique de l'extérieur vers l'intérieur du bois et par conséquent améliorer l'extraction des molécules non volatils.

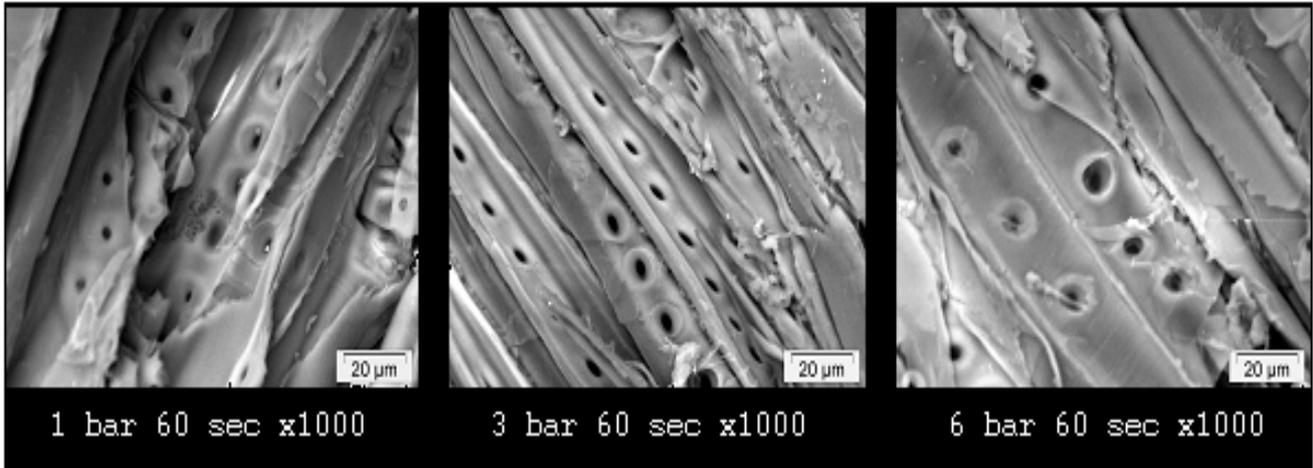


Figure III- 41 : Analyse MEB du bois du cèdre rouge traité par DIC à différentes pressions

Pour vérifier l'effet thermique nous avons effectué des traitements à pression fixe avec des durées de traitement plus importantes. La Figure III- 4142 montre que le rendement d'extraction au chloroforme augmente avec la durée de traitement par DIC, c'est à dire que plus on laisse le bois en contact de la chaleur plus le rendement est important, Funaoka (1989) observe que des unités non condensées des protolignines se convertissent en unités de diphénylméthane en chauffant le bois et cette conversion se double de 180 à 220°C en présence de l'humidité.

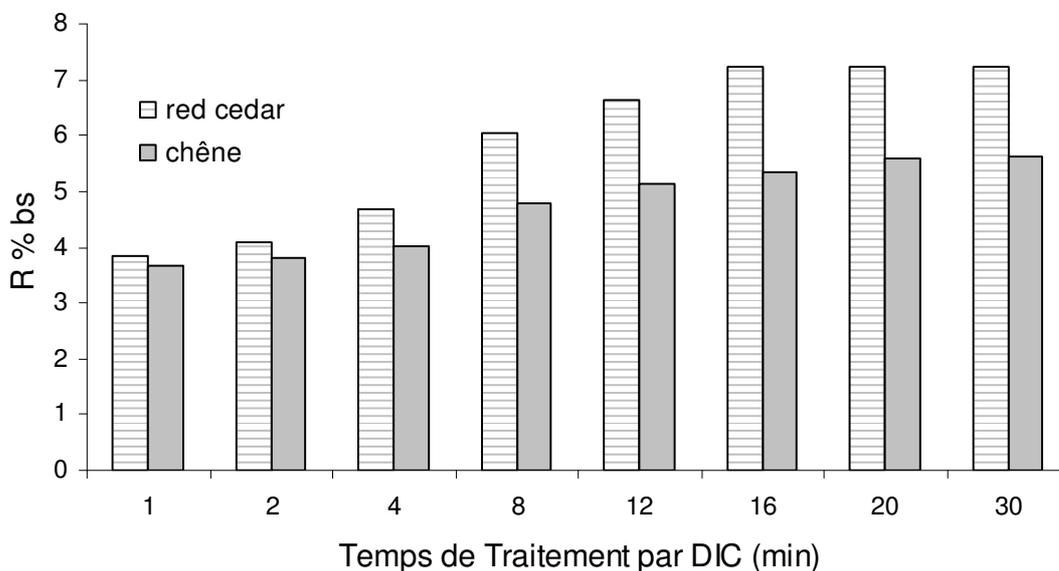


Figure III-42: Rendement d'extraction au chloroforme sur du cèdre rouge et du chêne traités par DIC à 6 bar et à différent temps avec une seule détente.

Ainsi l'extraction des molécules non volatils ou partiellement volatils peut être améliorée par un traitement DIC adéquat suivie d'une extraction au solvant classique.

Une étude similaire sur l'effet du nombre de détentes sur le rendement d'extraction au solvant organique a démontré que ce paramètre n'améliore en aucun cas la quantité des extraits.

III.7.3. VALORISATION PAR PRODUCTION DU CHARBON ACTIF A PARTIR DU BOIS TRAITE PAR DIC

III.7.3.a. INTRODUCTION

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Produire du charbon actif consiste à porter à une température comprise entre 600 et 1000 °C un matériau précurseur en présence d'un agent activant. L'activation est dite « physique » si l'agent activant est un gaz oxydant comme le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. L'activation est dite chimique si l'agent activant est un composé inorganique qui peut être un acide (H₃PO₄ [Toles et al., 1996], H₂SO₄), une base (KOH) [Jia Guo et al., 1999 et Hu Zhonghua et al., 1999]) ou un sel (K₂CO₃, ZnCl₂, FeCl₂...). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm) (classification recommandée par l'IUPAC). Selon Dubinin, les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de l'adsorbant. Les pores de transition (mésopores) sont reliés aux macropores et ils contrôlent le passage des molécules à adsorber vers les micropores. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures. La surface spécifique (500 à 2000 m².g⁻¹ suivant les cas) des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc.

III.7.3.b. ACTIVATION PAR SIMPLE PYROLYSE

Les deux échantillons traités à 8 bar durant 3 minutes et celui non traité ont subi une pyrolyse simple sous une atmosphère d'azote avec une montée de température jusqu'à 700°C pendant 1 heure.

Une pyrolyse simple ne permet pas une bonne activation du charbon produit. La surface spécifique des pores est de 415 et 418 m².g⁻¹, pour le bois non traité et traité, respectivement.

A première vue, Cela nous permet de dire que la pyrolyse simple ne permet pas de distinguer l'effet du traitement DIC.

L'allure de l'isotherme d'adsorption nous renseigne sur la taille des pores ; classés en micro, méso et macropores, ainsi que sur leur forme. Pour les carbonisats préparés à partir du bois traité et brut, les résultats de l'adsorption de l'azote à 77 K sont rassemblés dans la Table III-1 et illustrés par la Figure III- 4343.

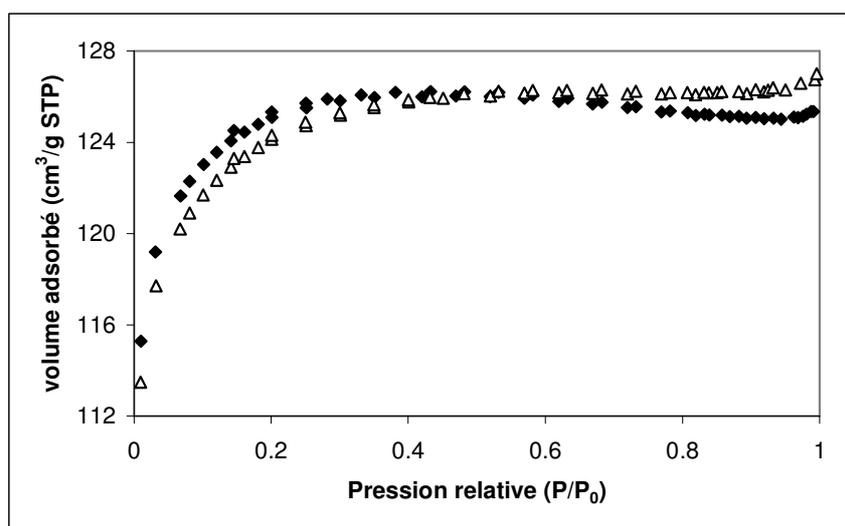


Figure III- 43: Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur les produits de pyrolyse : (◆) bois brut ; (Δ) bois traité par DIC à 8 bars pendant 10 min.

Les isothermes d'adsorption obtenues (Figure 43) sont de types I. Ils présentent un profil très plat et quasiment pas d'hystérésis. De tels isothermes sont représentatifs d'une structure essentiellement microporeuse avec une distribution de tailles de pores étroite avec une adsorption limitée à une monocouche de molécule.

Carbonisat	S. BET (m ² .g-1)	Volume total des pores (cm ³ . g-1)	Diamètre moyen des pores (Å)
Bois brut	415	0.193	18.54
Bois traité par DIC (8bar & 3min)	418	0.196	18.88

Table III- 1: Adsorption de l'azote à 77 K sur le bois brut et le bois traité à 700 °C, pendant une heure de pallier.

Les résultats obtenus nous permettent d'observer qu'il n'y a pas de différence concernant les dimensions des pores (volume total et diamètre des pores).

III.7.3.c. ACTIVATION CHIMIQUE A L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Avec l'activation chimique le développement des pores est important et les températures sont généralement plus basses qu'avec l'activation physique sous CO₂ ou à la vapeur d'eau. Dans cette étude, nous avons choisi l'acide phosphorique comme activant chimique. Il a été montré que l'acide phosphorique jouait un double rôle durant l'imprégnation. Celui-ci provoque l'hydrolyse de la matière ligno-cellulosique et ultérieurement l'extraction partielle de quelques composés diluants ainsi que le gonflement de la particule. Il occupe également un volume inhibant la contraction de la particule durant le traitement thermique ce qui crée la porosité après l'avoir évacuer par un lavage intense à l'eau distillée

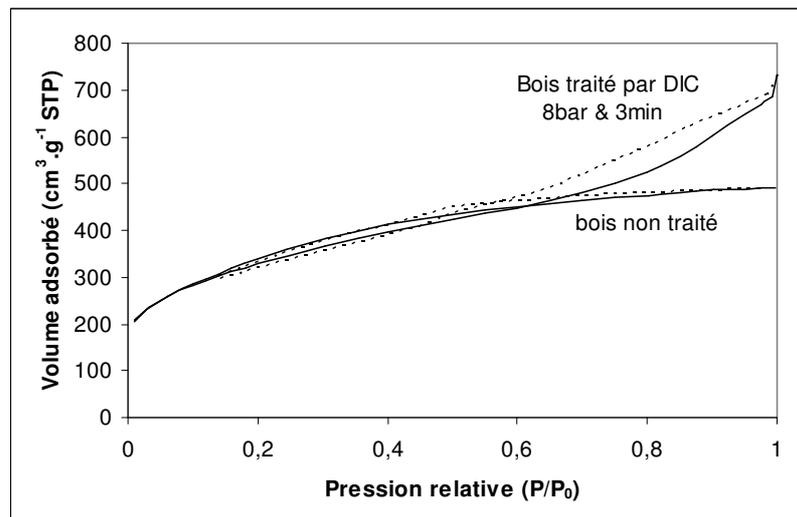


Figure III- 44: Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur des charbons actifs préparés à partir du bois avec de l'acide phosphorique.

Comme la montre la Figure III- 4444, l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, pour le charbon activé à l'H₃PO₄ issu du bois brut est de type I. Ce charbon actif présente une structure interne microporeuse avec une distribution de tailles de pores relativement étroite quelle que soit la nature du matériau précurseur. L'isotherme d'adsorption correspondant au charbon de bois traité par DIC est de type IV et comportent un hystérésis de type H4. Ce type d'isotherme se rapporte à des adsorptions où le nombre de couches de molécules adsorbées n'est pas limité. L'hystérésis, qui apparaît à des pressions relatives (P/P_0) élevées est associé au remplissage des mesopores par condensation capillaire. Suite à l'activation chimique, les parois des micropores sont en partie détruites et il y a formation de mesopores et macropores.

Les résultats du tableau 9 confirment cette thèse, d'une part les charbons actifs étudiés possèdent des diamètres de pore supérieurs à 20 Å, d'autre part les valeurs de la surface spécifique sont relativement élevées.

Carbonisat	S. BET (m ² .g-1)	Volume des micropores (cm ³ .g-1)	Volume total des pores (cm ³ . g-1)	Diamètre moyen des pores (Å)
Bois non traité	1172	0.1344	0.7578	24.66
Bois traité par DIC (8bar & 3min)	1178	0.0121	1.0361	35.17
Acticarbone	1210	0.0204	1.0064	33.26

Table III- 2: Adsorption de l'azote à 77 K sur charbon actif issu de bois.

Par ailleurs, on observe une augmentation significative du volume total et du diamètre moyen des pores pour le bois traité par DIC. En ce qui concerne le charbon actif issu de bois traité, le tableau III-8 montre que sa surface spécifique est légèrement supérieure à celle du bois brut.

A titre de comparaison, un charbon de bois activé à l'acide phosphorique, l'Acticarbone CXV (CECA-France) présente des caractéristiques physiques similaires à ceux du charbon actif issu de bois traité par DIC.

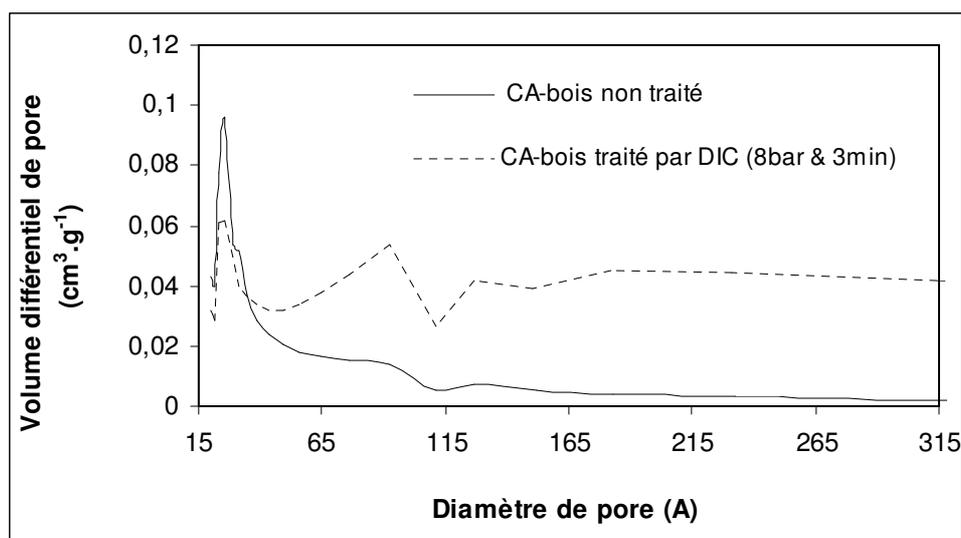


Figure III- 45: Distribution de tailles des pores pour les charbons actifs préparés à partir du bois non traité et traité par DIC.

III.7.4. CONCLUSIONS

L'extraction des volatils du bois par DIC est une opération principale qui produit des résidus solides qui peuvent être valorisés par les méthodes classiques (production d'énergie ou adsorbant) sans aucun séchage ni préparation préalable de résidus vu leur humidité très faible. Ces résidus peuvent également subir une extraction au solvant organique dans le but d'en extraire une ou plusieurs molécules non volatiles car le traitement DIC améliore

réellement cette extraction et finalement l'étude sur du charbon actif a démontré que un traitement DIC donne du bois qui peut être transformé en charbon actif de qualité industrielle tel l'Acticarbone CXV.

INDUSTRIALISATION

CHAPITRE IV.

INDUSTRIALISATION

IV.1. CONDITIONS DU SCALING UP

Pour définir un réacteur adéquat pour une extraction des volatils du bois par DIC il est essentiel d'optimiser les paramètres opératoires de traitement, l'épaisseur du lit et le type de réacteur.

IV.1.1. ÉPAISSEUR DU TRAITEMENT

Dans le but de déterminer la hauteur du lit du bois en sciure dans lequel le traitement DIC est homogène, nous avons utilisé un porte échantillon de forme cylindrique d'une hauteur de 8 cm. Lors du traitement DIC, la vapeur ne s'introduit dans le cylindre qu'à travers les deux sections supérieure et inférieure. Après traitement DIC, nous avons divisé ce cylindre en 5 étages de 1,6 cm chacun, pour former cinq couches.

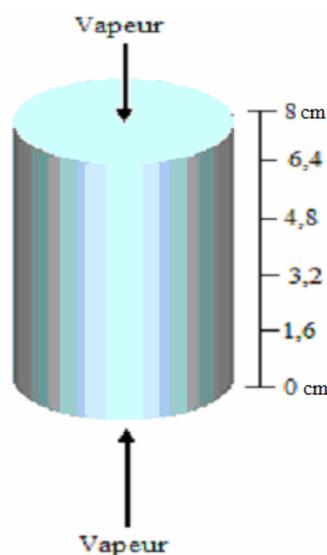


Figure IV- 1: Porte échantillon

Sachant que le traitement DIC améliore le rendement d'extraction par le chloroforme (paragraphe III.I.7.B), nous avons fait subir à chaque couche du bois une extraction au chloroforme à 120°C et pendant 2 heures.

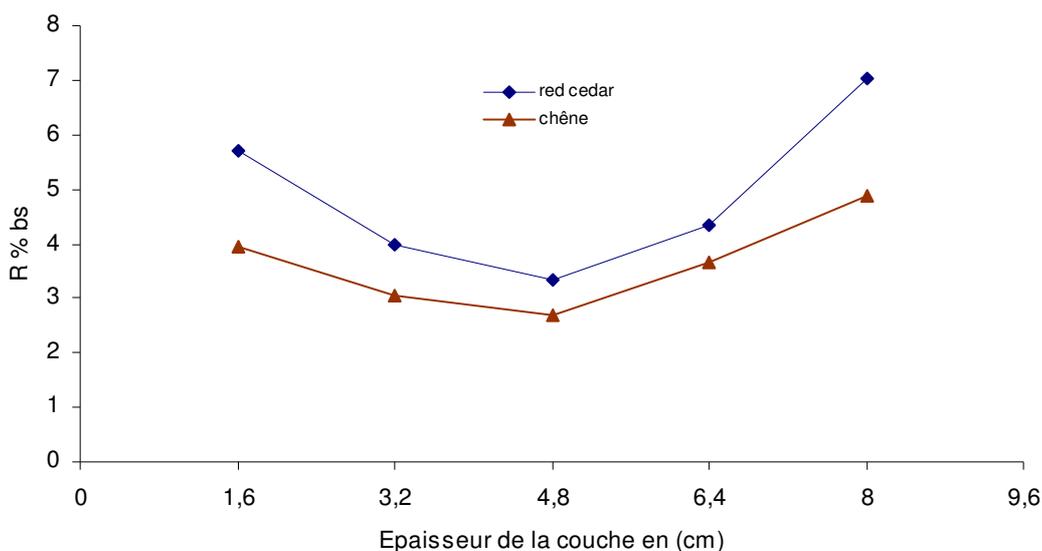


Figure IV- 2: Effet de l'épaisseur du lit sur le rendement d'extraction au chloroforme (2h ; 120°C) du cèdre rouge et du chêne traités à (6bar, 8min & 1 détente) et (6bar, 12min & 1 détente) respectivement

Après l'analyse des résultats (figure IV-2), et en comparant les rendements d'extraction par le chloroforme de chaque couche de bois aux rendements du bois non traité par DIC ($R_{\text{cèdre rouge}}=2,99\%$ et $R_{\text{chêne}}=2,41\%$) il s'avère que toutes les couches ont subi un traitement DIC mais d'une façon non homogène. On observe par ailleurs une diminution du rendement à partir des couches externes vers le centre du cylindre. Ceci démontre un traitement non homogène qui s'affaiblit vers le centre du cylindre à cause de la difficulté qu'a la vapeur à diffuser à travers les couches de bois.

Néanmoins, sachant que toutes les couches ont subi un traitement DIC et pour déterminer l'épaisseur du lit du bois à traiter dans le réacteur, pour des raisons technico-économiques, nous considérons que le traitement est homogène à partir de 80% du rendement le plus efficace (c'est à dire 80% du rendement de la couche supérieure).

Ainsi, l'épaisseur du bois traité d'une façon homogène est évaluée à 5,6 cm pour les deux types de bois.

IV.1.2. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

A partir des paramètres évalués dans le chapitre des résultats et discussions nous pouvons résumer les conditions opératoires adéquates sous forme de tableau suivant :

Paramètres	Valeur adéquate	
	cèdre rouge	chêne
Pression	6 bar	6 bar
Durée	8 min	12 min
Dimensions des copeaux	≤ 0,5 mm	≤ 0,5 mm
Humidité initiale	10%-20 %	10%-20 %
Nombre de détente	3	4
Vitesse de la détente	≥ 6,9 bar/sec	≥ 9,23 bar/sec
Epaisseur du lit	5,6 cm	5,6 cm

En se basant sur conditions opératoires nous allons pouvoir concevoir le réacteur adéquat pour l'extraction des volatils du bois par DIC.

IV.1.3. CHOIX DU REACTEUR

Dans le cadre du projet « INNOVATION & SME DIC'EXTRACT » nous avons eu l'occasion de tester 5 réacteurs, conçus pour diverses applications de DIC, dans le but de définir un réacteur DIC adéquat pour l'opération d'extraction directe des volatils. Ces essais nous ont permis de découvrir les avantages et les limites que représente chaque réacteur pour l'opération d'extraction des molécules volatils du bois.

IV.1.3.a. DEFINITION DES REACTEURS

i. Réacteur autobloquant horizontal

Il s'agit d'un réacteur semi-industriel permettant un traitement automatisé du produit. Ce réacteur a une capacité de traitement de 4 litres de produit par cycle de traitement pour un volume de l'enceinte de 20 litres soit 20 % de l'enceinte occupée par le produit.

Le réacteur a été conçu pour des traitements DIC moyenne pression vapeur puisqu'il a été dimensionné pour une pression maximale de traitement de 6 bar.

Il se compose (voir schémas) d'une partie fixe montée sur une charpente et d'une partie mobile (cylindrique actionnée par un vérin) permettant les chargements et déchargements aisés du produit. Le produit est chargé dans un panier de traitement qui est déchargé par basculement grâce à un piston. La connexion au vide est faite par le coté avec une connexion de gros diamètre et la détente instantanée est assurée par une vanne papillon à ouverture rapide.



Figure IV-3: Réacteur autobloquant horizontal

L'étanchéité est assurée par des joints gonflables ce qui permet des ouvertures et fermetures du cylindre très rapides.

Ce réacteur est relié à un réservoir à vide d'une capacité de 4500 litres maintenu à un vide de l'ordre de 15 mbar grâce à un groupe de vide composé d'une pompe à anneaux liquide et d'un éjecteur vapeur.

La récupération des condensats est effectuée en bas du réservoir à vide par l'intermédiaire d'un sas de récupération composé par deux vannes tout ou rien.

Le rapport de volume chambre de traitement/réservoir à vide est de 1/225. Celui-ci permet un bon maintien d'un niveau bas de vide au moment de la détente mais également la rapidité d'instauration de cette dernière.

Ce réacteur est équipé d'un réservoir de vapeur intermédiaire qui permet d'assurer une alimentation permanente et stable en vapeur et sa connexion avec le réacteur est assurée par une vanne piston (tout ou rien).

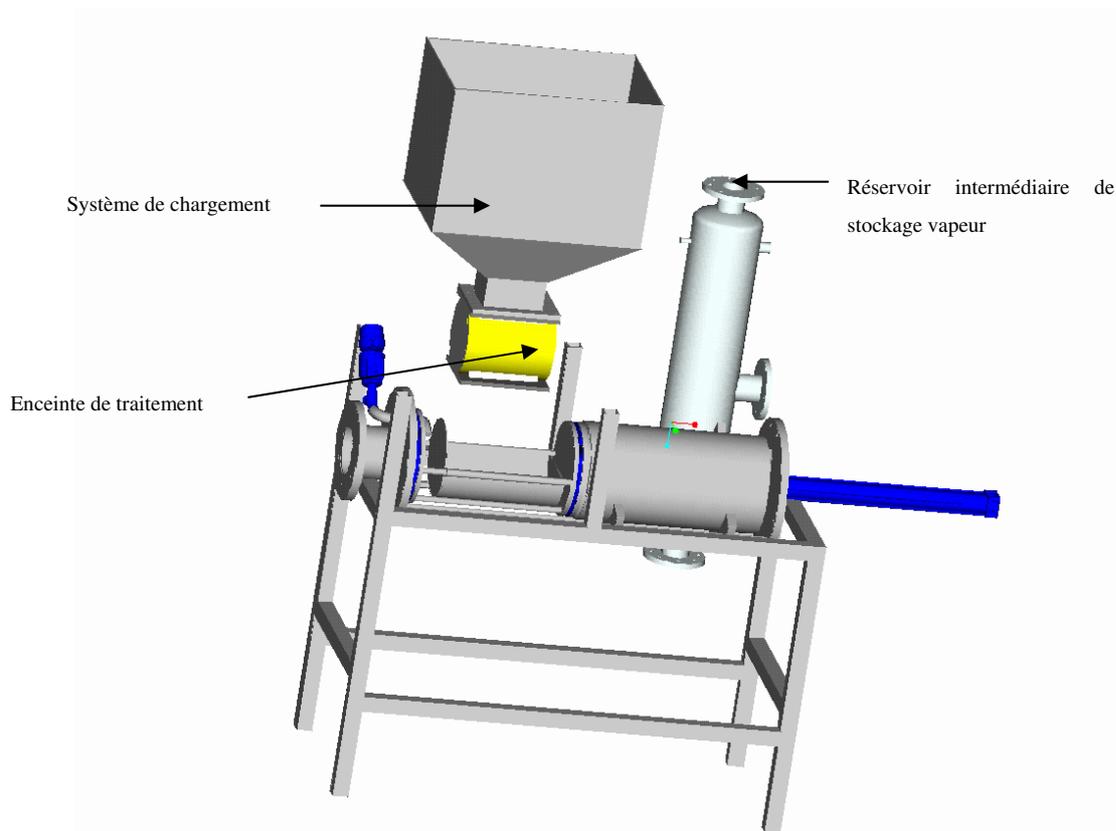


Figure IV-4 : Schéma du réacteur autobloquant

Un système de remplissage automatisé assure un chargement rapide et paramétrable en produit. Il s'agit d'une écluse rotative placée sous une trémie de stockage de produit. Cette écluse est actionnée par un moteur qui est muni d'un frein permettant une bonne maîtrise de l'arrêt. L'axe de rotation est pourvu de deux capteurs de positions reliés à l'automate. L'écluse effectue un demi-tour par chargement et cela en 2 secondes pour un volume de 3,5 Litres.

Ce système de chargement à l'avantage de pouvoir s'adapter à une multitude de produits tout en étant rapide et précis. Des solutions moins onéreuse (chargement par couloir vibré) auraient pu être envisagées mais la vitesse et l'efficacité du chargement sont dépendantes des produits. Certains produits s'écoulent très mal avec ces types de solutions, d'où des durées longues et un temps de cycle global plus important.

ii. Réacteur autolubrifiant piston

Le principe de ce concept réside dans la mise à vide très rapide du produit traité sans utilisation de vanne de connexion. En effet, la détente est réalisée en actionnant le piston directement dans le réservoir sous vide.

Le piston est donc formé de deux disques reliés entre eux par un tirant central, la distance entre les deux étant de 500 mm. Les disques ayant un diamètre de 300 mm, le volume total de " l'enceinte de traitement " est de 35 litres.

Le piston forme le réacteur de traitement lorsqu'il sera situé à l'intérieur de la partie tube. Il faut qu'il y ait une étanchéité parfaite entre la partie tube et le piston proprement dit. De plus, le piston est dynamique (mouvement linéaire), il faut donc un système d'étanchéité qui ne soit pas usé dès le premier mouvement. L'étanchéité est assurée par le revêtement adhésif et l'actionnement par un vérin. La pression entre les deux brides engendre une force similaire sur chacun des disques, il n'y a pas de mouvement engendré par la mise en pression. Par contre, si nous sommes sous vide de l'un des cotés du piston (partie vers laquelle la détente sera effectuée) et sous pression atmosphérique de l'autre, nous aurons une force qui s'exerce et qu'il faudra compenser par le vérin. Cette force étant proportionnelle à la surface, plus les disques seront de grands diamètres, plus la force nécessaire sera importante. Pour un diamètre de 300 mm, la surface du disque est de 7000 N. Pour ramener le piston à sa position il faudrait donc une force de vérin d'au moins 8400 N. Avec des forces de cet ordre de grandeur nous entrons dans des gammes de vérin de grand diamètre et donc dans des coûts importants, de plus le changement d'échelle (passage à des disques de diamètre supérieur) sera limité par la taille maximale du vérin pneumatique.

Afin de pallier à cette contrainte, nous avons choisi de mettre l'équilibre des pressions des deux cotés du piston, pour cela une connexion vers l'enceinte sous vide est assurée du côté opposé à celui vers lequel se fait la détente. Il faut donc prévoir une étanchéité sur l'axe de tige du vérin pour préserver le vide tout en actionnant le piston.

La partie tubulaire est directement solidarifiée avec la cuve intermédiaire sous vide. Ceci afin de limiter les zones de rugosité ou d'abrasion. Nous aurions pu prévoir un raccordement par brides de la partie tubulaire sur la cuve mais à chaque passage du piston, celui-ci aurait subi une abrasion au niveau du revêtement.

Le réservoir intermédiaire d'un volume de 300 litres est relié au réservoir à vide par sa partie supérieure.

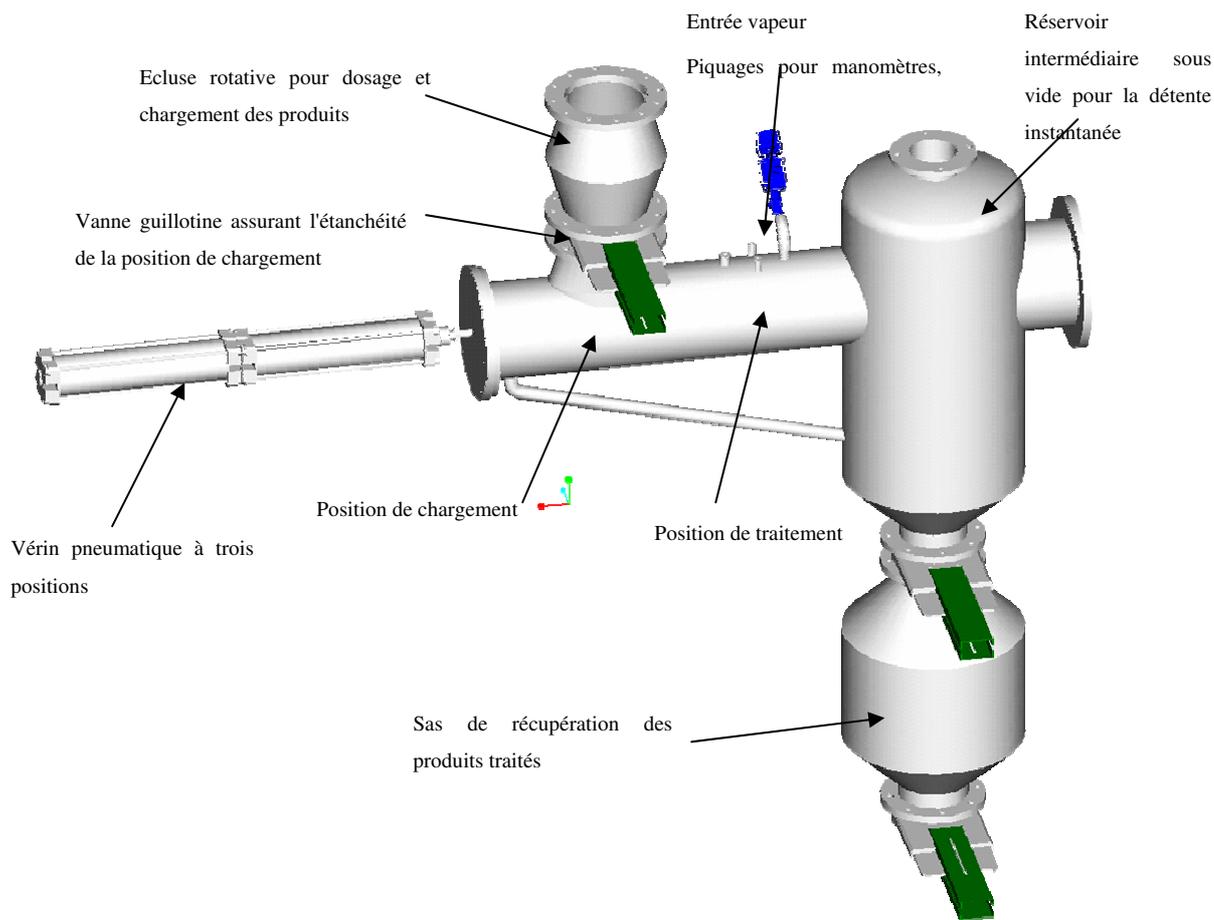


Figure IV-5 : Schéma simplifié du réacteur piston autolubrifiant

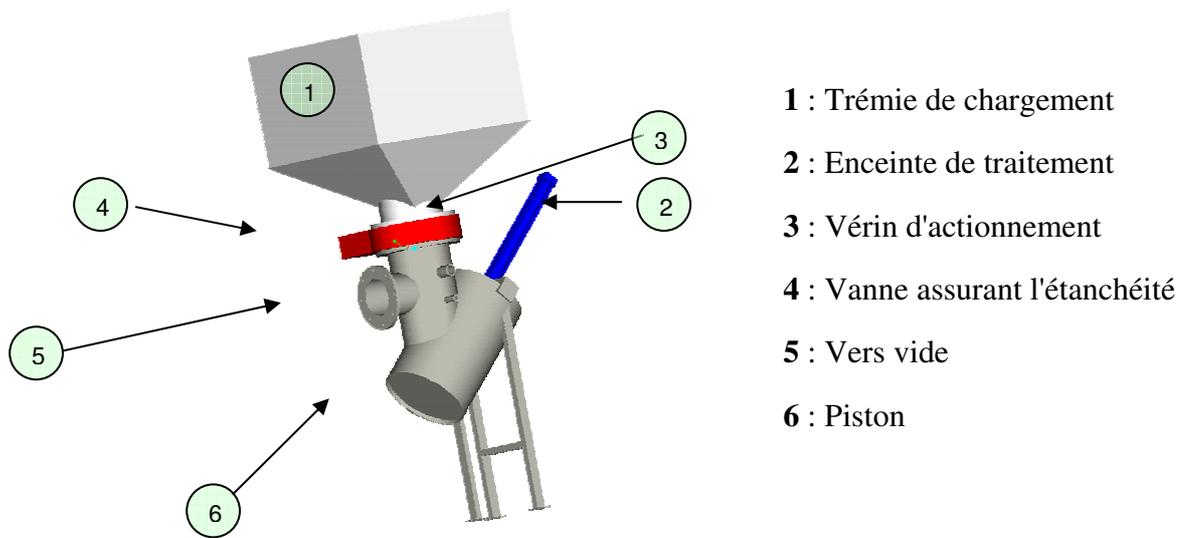
La position de chargement et celle de traitement ont été séparées, l'actionnement du piston est donc assuré par un vérin pneumatique linéaire à 3 positions. Le chargement est assuré par une écluse rotative qui permet un chargement volumétrique du produit. Cette écluse constituée de 9 pales est réglée via le système de commande par une temporisation, ce qui permet de faire varier facilement la quantité de produit chargée en fonction de la valeur donnée à la temporisation. L'inconvénient de ce système de chargement est qu'il nous oblige à ajouter une seconde vanne (guillotine) pour assurer l'étanchéité. En effet, les écluses rotatives de part leur conception ne permettent pas d'assurer l'étanchéité or la mise sous vide étant réalisée après chargement du produit et dans cette position, nous avons besoin d'assurer l'étanchéité. Une vanne guillotine placée sous l'écluse rotative assure donc cette fonction.

Sous le réservoir intermédiaire, un sas permet la récupération du produit tout en maintenant le vide. Celui est séparé par des vannes guillotine, ce qui permet d'assurer la rapidité des manœuvres et donc de la récupération du produit.

Bien que très intéressant, ce concept présente tout de même de nombreuses contraintes.

iii.

Réacteur 45°



1 : Trémie de chargement

2 : Enceinte de traitement

3 : Vérin d'actionnement

4 : Vanne assurant l'étanchéité

5 : Vers vide

6 : Piston

Figure IV-6 : Enceinte de traitement du réacteur 45°

Un élévateur alimente en produit la trémie de chargement, un capteur de niveau permet le dosage du volume de produit. La vanne guillotine s'ouvre pour charger le produit (qui s'écoule de façon gravitaire) dans l'enceinte de traitement. Le traitement est effectué puis le piston actionné par un vérin pour vidanger le produit traité.

L'étanchéité entre le piston et le cylindre est assurée par des joints gonflables. Le tout étant maintenu dans l'axe par des bagues de guidage.

L'enceinte de traitement proprement dite est une partie tubulaire de 450 mm dans laquelle est actionné un piston (deux positions : traitement, vidange) d'une longueur entre disque de 600 mm. Soit un volume de 95 litres, avec un taux de remplissage de 80%, soit environ 75 litres avec des produits d'une densité moyenne de 0,3, l'on obtient un débit de 22 kg par cycle de traitement soit environ 1300 kg/h de produit traité.

Un système de guidage permet d'accompagner le piston lors du déchargement jusqu'à sa butée. Cette solution, facilite les mouvements du piston mais n'est pas la mieux adaptée au niveau mécanique. Un guidage linéaire est plutôt conseillé.

Un condenseur est placé entre le réacteur et le réservoir à vide, il permet la condensation des extraits pour leur récupération. Son volume est de 60 litres avec une surface d'échange de 2 m². Une double enveloppe permet la circulation d'un fluide froid afin de faciliter la condensation et de permettre une condensation sélective en fonction de la température.

iv.

Réacteur autobloquant vertical

Le réacteur autobloquant vertical est basé sur la conception du réacteur autobloquant

horizontal (cylindre en mouvement et étanchéité par joints gonflables) mais avec l'utilisation de paniers de traitement.

Ce réacteur a été prévu à une taille laboratoire afin d'être facilement implanté au sein d'un laboratoire de recherche. L'enceinte de traitement est composée d'un cylindre en mouvement et de deux disques solidaires. L'étanchéité étant assurée par des joints gonflables. Les échantillons à traiter sont mis dans des paniers de 0,5 litres environ qui sont introduits dans l'enceinte de traitement.

Il dispose d'une vanne de connexion permettant de raccorder du matériel de condensation de laboratoire "standard" (commercialisés par les distributeurs de matériel pour laboratoire).

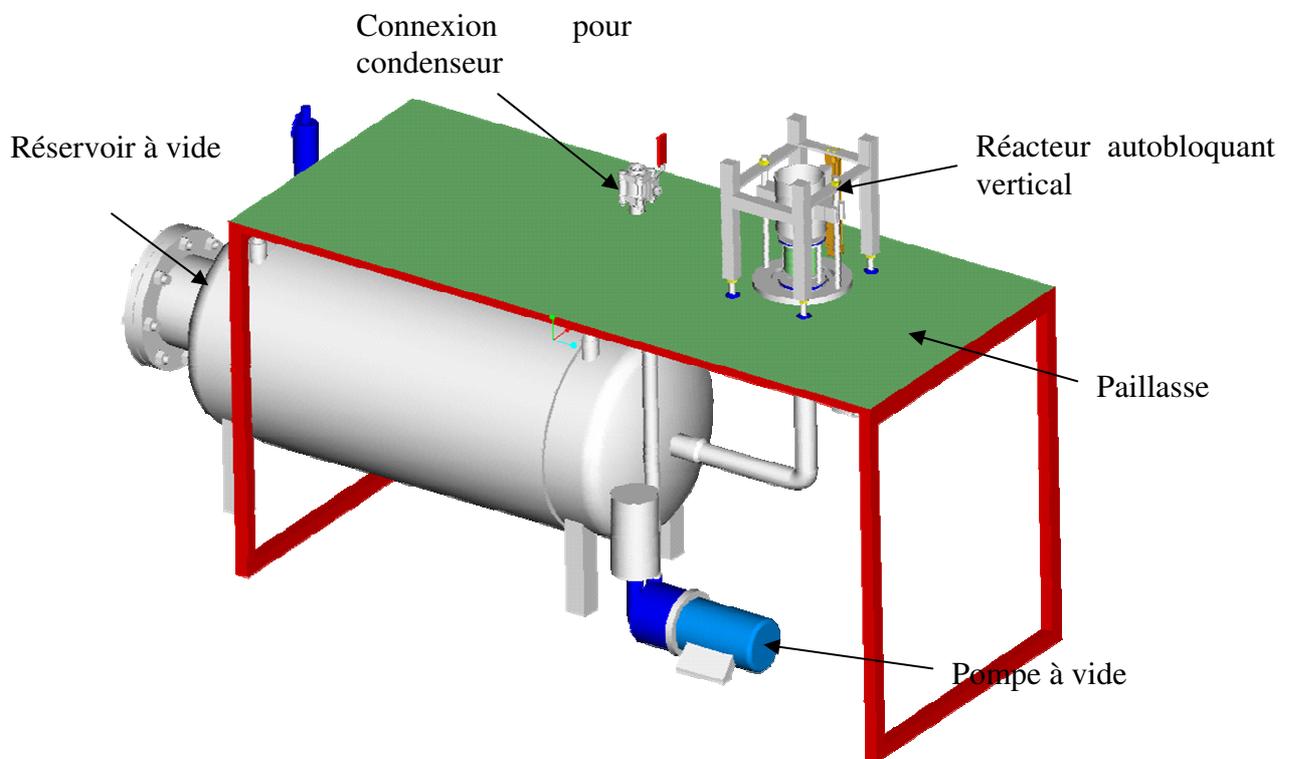


Figure IV-7 : Le réacteur autobloquant vertical

L'ensemble de vide se compose d'un réservoir à vide de 200 litres pour une enceinte de traitement de 1 litre. Soit une pression d'équilibre maximale au moment de la détente de $P=100$ mbar (calculé en négligeant la condensation de la vapeur).

Le réservoir à vide possède une double enveloppe pour permettre la circulation d'un fluide chaud afin de favoriser la vaporisation des extraits.

Le maintien du vide est assuré par une pompe à anneaux liquide (le taux de vapeur est trop important pour travailler avec des pompes à palette).

Une connexion entre le réservoir à vide et le dessus de la paillasse permet de raccorder des systèmes de condensation. Une vanne permet d'isoler la connexion du système de vide.

Ceci permet de raccorder différents systèmes de condensation afin de procéder à des condensations fractionnées à différentes températures.

v. Réacteur linéaire

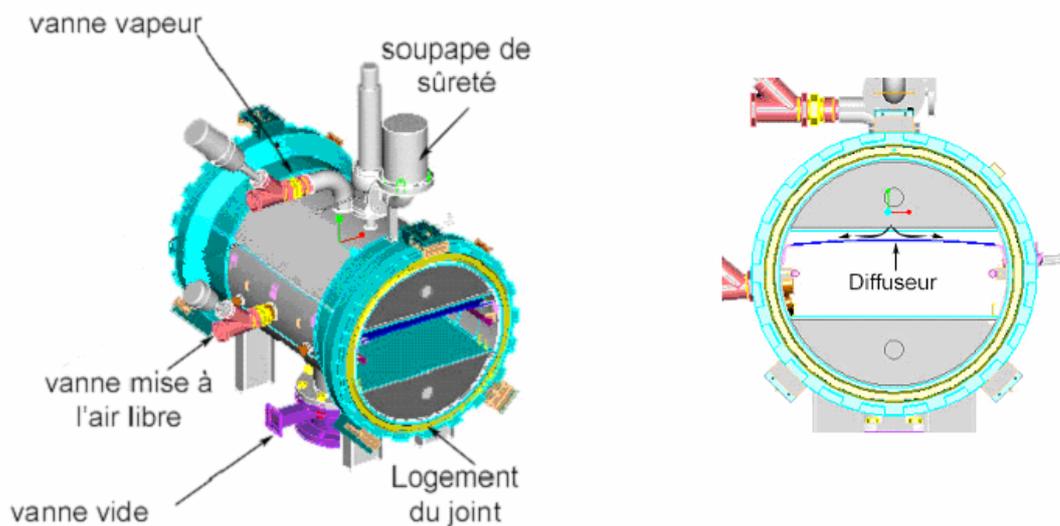


Figure IV-8 : Enceinte de traitement du réacteur linéaire

L'enceinte est conçue pour recevoir des plateaux (1000 x 500 x 150 mm) à insérer dans l'autoclave, une dimension intérieure de 600 mm pour la cuve est adoptée. Afin de minimiser la taille des différentes vannes à installer sur l'autoclave, il est impératif de minimiser le volume intérieur de l'autoclave. Or avec un diamètre de 600 mm le volume occupé par le plateau représente 26%. Un peu plus de 70% du volume de la cuve. Le volume mort a été supprimé par son remplissage par un corps inerte qu'est une résine alimentaire utilisée classiquement pour faire des moules à pâtisserie, elle résiste très bien à la température et au cycle de détente vers le vide.

Pour ne pas projeter directement la vapeur sur le produit à traiter, un diffuseur est placé entre la sortie de la vanne vapeur et le plateau. De plus, il permet une meilleure répartition de la vapeur dans l'autoclave, donc un traitement plus homogène du produit.

Le verrouillage des portes de l'enceinte de traitement est réalisé par deux demi-couronnes venant s'emboîter. Une demi-couronne est placée sur la partie fixe, c'est-à-dire l'autoclave, et

la seconde, mobile, est placée sur la porte.

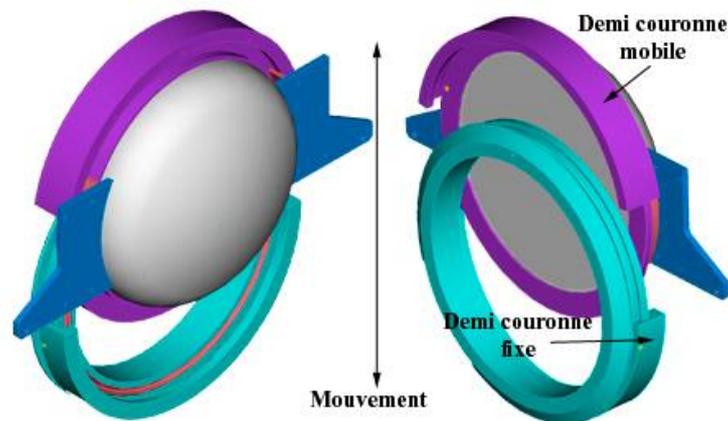


Figure IV-9 : Système du verrouillage de l'enceinte du réacteur linéaire

La porte est montée sur douilles à billes et actionnée par des vérins pneumatiques. L'ensemble du système est monté sur paliers lisses, ceci pour avoir un léger jeu de l'ordre d'un millimètre entre la porte et le réacteur. Ce jeu permet l'ouverture et surtout la fermeture de la porte. Un ressort de rappel permet de maintenir ce jeu et donc d'éviter tout heurt de la porte sur le réacteur lors de la fermeture. Des joints gonflables assurent l'étanchéité de l'ensemble.

Pour le chargement et le déchargement des plateaux, les convoyeurs motorisés sont utilisés. L'évacuation du plateau se situant dans la cuve est alors réalisée par l'arrivée du plateau suivant.

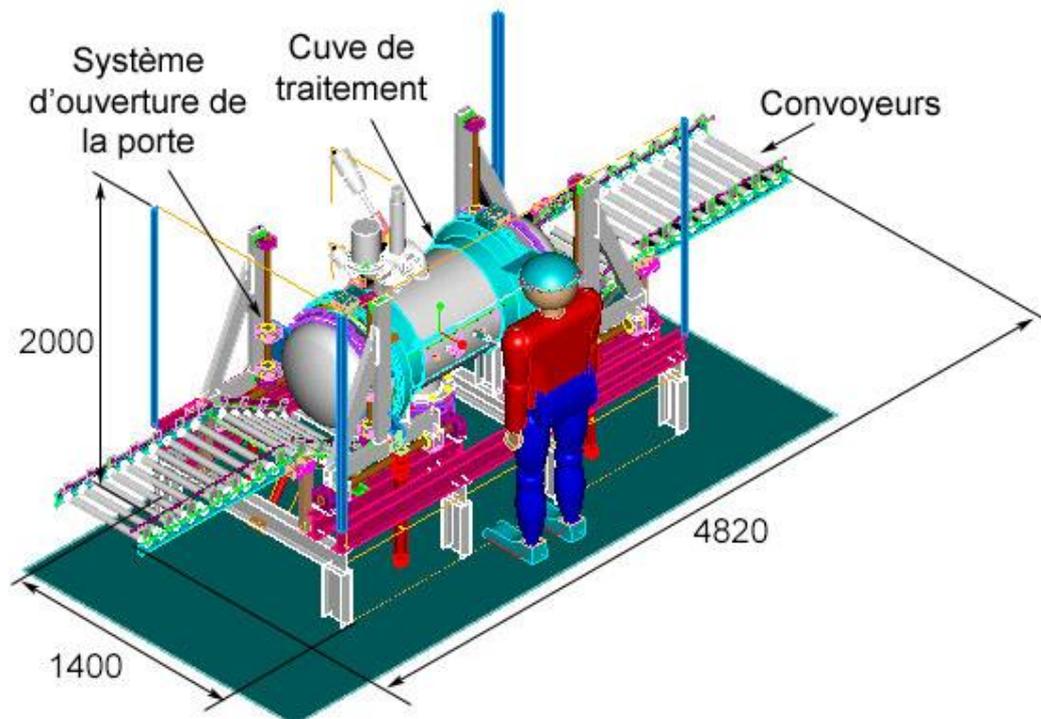


Figure IV-10 : Schéma d'ensemble du réacteur linéaire

IV.1.3.b. COMPARAISON DES REACTEURS

Réacteur	Avantages	Limites
Réacteur autobloquant horizontal	Chargement par écluse rotative Déchargement par basculement du panier Etanchéité assurée par joint gonflable	Taux de remplissage de 20%
Réacteur autolubrifiant piston	Mise à vide très rapide du produit traité sans utilisation de vanne de connexion Déchargement par simple ouverture du sas Refroidissement accéléré	Etanchéité très difficile à maintenir Usure rapide des joints d'étanchéité Non adéquat pour usage de plusieurs détentes par cycle
Réacteur 45°	Taux de remplissage de 80% Déchargement simple Etanchéité assurée par joint gonflable Nettoyage facile	Aspiration des produits vers le réservoir à vide
Réacteur autobloquant vertical	Très simple d'utilisation Mobile	Remplissage manuel Le système à panier prolonge la durée du cycle
Réacteur linéaire	Possibilité de traitement de tout type de produits grâce aux plateaux	Quantité traitée par cycle relativement faible Manutention mécanique complexe automatisée

En procédant par élimination, nous pouvons dire que le réacteur 45° et le réacteur linéaire sont les deux réacteurs les plus adéquats pour une extraction par DIC, sachant qu'au niveau de praticité et au niveau d'encombrement le réacteur 45° est plus avantageux, nous choisissons ce derniers tout en l'équipant d'un système pour empêcher l'aspiration du bois vers le réservoir à vide

IV.1.4. DEFINITION DU REACTEUR 45° POUR L'EXTRACTION PAR DIC

En plus des avantages que présente ce réacteur, des essais expérimentaux nous ont permis de découvrir que les paramètres opératoires optimisés précédemment sur le pilote laboratoire sont toujours adéquats sur ce type de réacteur à l'échelle semi-industrielle.

IV.1.4.a. ENCEINTE DE TRAITEMENT

L'enceinte de traitement est sous forme d'un cylindre tubulaire en acier inoxydable, inclinée d'un angle de 45° (Figure IV- 11). Elle est équipée d'un système d'isolation thermique sous forme de résistances chauffantes pour empêcher la condensation de la vapeur lors du traitement. A l'intérieur de ce cylindre est actionné un piston en deux positions: position haute

pour le traitement et position basse pour la vidange. Ce piston est équipé de deux cylindres en extrémité équipés d'un joint gonflable qui assure l'étanchéité lors du traitement. Les deux disques sont reliés par les centres par un bras cylindrique creux. L'injection de la vapeur à l'intérieur de ce bras va assurée l'homogénéité de la distribution de la vapeur dans l'enceinte de traitement. L'ensemble piston est équipé d'une grille (avec un diamètre de pores inférieur à 0,5mm) comme le montre la Figure IV- 1212 pour empêcher l'aspiration des sciures du bois lors de la détente.

L'enceinte est équipée d'un système de remplissage automatisé qui assure un chargement rapide et paramétrable. Le piston est équipé d'un vérin tournant et d'un système de guidage linéaire qui permet d'accompagner le piston lors du déchargement jusqu'à la fin de sa course.

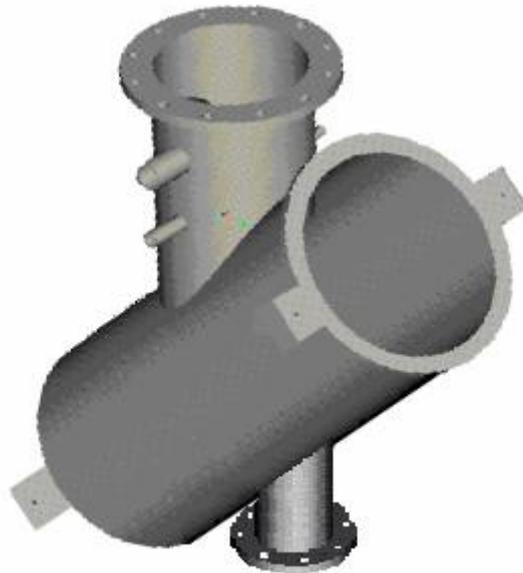


Figure IV- 11: Enceinte de traitement du réacteur EXTRACT 45°

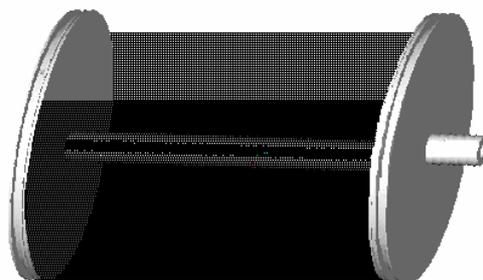


Figure IV- 12: Piston du réacteur EXTRACT 45°

IV.1.4.b. ETANCHEITE

Nous avons opté pour des joints gonflables avec une assurance de la tenue en température et en pression. Sur les appareils DIC déjà en œuvre, des joints gonflables du même genre sont

employés. Ils supportent une pression allant jusqu'à 6 bars, ce qui représente aussi la limite de ces joints. L'avantage principal des joints gonflables réside dans la facilité avec laquelle l'étanchéité est établie pour des pièces mécaniques à jeu relativement important, ce qui réduit considérablement les contraintes de fabrication.

IV.1.4.c. SYSTEME DU VIDE

i. Calcul du réservoir à vide

Pour un volume d'enceinte de traitement de 200 litres, avec une pression de traitement de 6 bars et une pression du vide de 20 mbar, après détente la pression dans le réservoir à vide est calculée par la formule suivante.

$$P_F = \frac{P_T \times V_{E.T} + P_v \times V_{r.v}}{V_{r.v}}$$

(Sans inclure le fait que nous soyons en présence d'un gaz compressible)

Avec :

P_F est la pression après détente dans le réservoir à vide

P_T est la pression de traitement

$V_{E.T}$ est le volume de l'enceinte de traitement

P_v est la pression initiale du vide

$V_{r.v}$ est le volume du réservoir à vide

Alors pour une pression finale de 100mbar le volume du réservoir à vide est estimé à 15m³, un réservoir qui pourra être installé à l'extérieur de la manufacture pour raison d'encombrement. Sa cuve est de forme cylindro-conique afin de faciliter l'opération de lavage et la récupération en cas de condensation accidentelle de la vapeur. Cette cuve est équipée d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide chauffant afin d'empêcher la condensation à l'intérieure de la cuve.

La connexion avec la pompe à vide est munie d'une vanne d'isolement à commande pneumatique contrôlée par la supervision.

Le bas du cône est muni d'un piquage permettant d'évacuer d'éventuels condensats dans la cuve par l'intermédiaire d'un sas d'extraction composé de deux vannes.

La pompe est également connectée à l'enceinte de traitement afin de permettre une mise à vide sans passer par la cuve à vide.

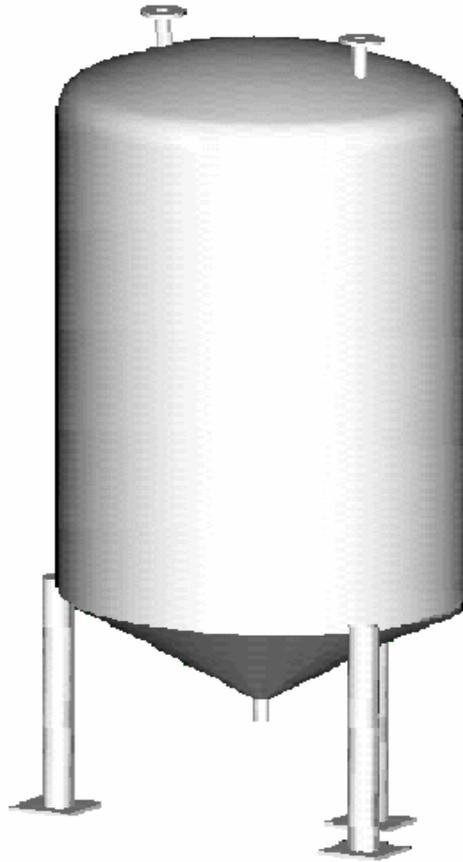


Figure IV- 13: Réservoir à vide

ii. Caractéristiques de la pompe à vide

L'installation du vide s'effectue en deux lieux, dans l'enceinte de traitement pour un vide initiale pour améliorer la diffusion de la vapeur lors du traitement, et dans le réservoir à vide.

Pour installer un vide de 20 mbar dans une enceinte de 200 litres en 5 secondes il faut une pompe à vide avec une puissance de :

$$dW = - PdV$$

$$\text{Puissance} = P_i V / t * \ln(P_i / P_f) \text{ soit } 15,64 \text{ kW}$$

Pour un réservoir à vide de 15 m³ avec la même pompe nous pouvons y installer un vide de 20 mbar en 6 minutes et 15 secondes. Après chaque détente une condensation efficace permettrait théoriquement de rétablir le vide initial dans le réservoir. Ainsi la durée du rétablissement de ce vide sera liée au degré d'étanchéité que représente le réservoir.

IV.1.4.d. VANNE DE DETENTE

L'enceinte de traitement est connectée au réservoir à vide par la vanne de détente. Cette vanne doit permettre d'effectuer la détente en environ 1/10 s. Nous avons opté pour une vanne

papillon avec un actionneur pneumatique à orifice modifié pour permettre une ouverture (top au top) d'une seconde, ce qui permet d'avoir une durée de détente d'environ 1/10 s.

$$Q = V * S$$

Q: débit

V: vitesse du fluide

S: section de la vanne

$$Q = V * \Pi * \frac{D^2}{4}$$
$$D = \sqrt{\frac{4 * Q}{\Pi * V}}$$

En première approche, on dimensionne la vanne en ne prenant en compte que le volume de la cuve. C'est-à-dire que le volume du tube est dans un premier temps négligé.

Le volume de l'enceinte est de 0,1 m³, soit un débit de:

$$Q = \frac{Vol_{cuve}}{t}$$
$$Q = \frac{0,1}{0,1} = 1m^3.s^{-1}$$

La vitesse maximale du fluide pour le type de vanne choisi est de 50 m.s⁻¹.

$$D = \sqrt{\frac{4 * 1}{\Pi * 50}}$$
$$D = 0,159m$$

Le type de vanne correspondant a pour diamètre DN200.

IV.1.4.e. LE SYSTEME DE CONDENSATION

La quantité de vapeur nécessaire pour chauffer le bois dans l'enceinte de traitement est évaluée à 200g de vapeur / g de bois. Avec un remplissage de 80% la puissance de condensation est de :

i. Pour le cèdre rouge

Un cycle du cèdre rouge est composé de 3 détentes d'une durée totale de 8 min. Avec 1 min de temps mort le cycle sera de 9 min et on aura effectué 6,66 cycle/heure.

Avec une densité de la sciure de cèdre rouge de 0,076 kg/l, la puissance totale de condensation est évaluée à environ 31 kW.

ii. Pour le chêne

Un cycle du chêne est composé de 4 détente de durée totale de 12 min. Avec 1 min de temps mort le cycle sera de 13 min et on aura effectué 4,6 cycle/heure.

Avec une densité de la sciure de chêne de 0,12 kg/l, la puissance totale de condensation est évaluée à environ 49 kW.

Le réacteur est équipé des échangeurs connectés au réservoir dans lequel s'effectue la détente. Ils sont isolables du réservoir par l'intermédiaire de vannes pilotées par la supervision, ainsi nous pouvons installer le vide dans le réservoir sans aspirer les volatils. L'installation de plusieurs échangeurs en série permet d'effectuer des condensations fractionnées. Chaque condenseur peut être refroidi différemment ce qui permet de séparer l'extrait en plusieurs fractions.

IV.1.4.f. SYSTEME DE CHARGEMENT

Un système de remplissage automatisé assure un chargement rapide et paramétrable en produit. Il s'agit d'une écluse rotative placée sous une trémie de stockage de produit. Cette écluse est actionnée par un moteur qui est muni d'un frein permettant une bonne maîtrise de l'arrêt. L'axe de rotation est pourvu de deux capteurs de positions reliés à l'automate. L'écluse effectue un demi-tour par chargement et cela en 2 secondes pour un volume de 3,5 Litres.

Ce système de chargement à l'avantage de pouvoir s'adapter à une multitude de produits tout en étant rapide et précis. Des solutions moins onéreuses (chargement par couloir vibré) auraient pu être envisagées mais la vitesse et l'efficacité du chargement sont dépendantes des produits. Certains produits s'écoulent très mal avec ces types de solutions, d'où des durées longues et un temps de cycle global plus important.

IV.1.4.g. SUPERVISION

L'ensemble est contrôlé et commandé par une supervision sur un ordinateur PC, communiquant avec un automate par une liaison RS 232. L'utilisation d'une supervision permet d'avoir un visuel du fonctionnement de la machine, des paramètres de traitements, mais aussi des défauts qui peuvent apparaître.

La supervision est développée sur le logiciel Infilink qui utilise un serveur (Kepserveur) pour communiquer avec l'automate. Le programme fonctionne directement dans l'automate qui est programmé par le logiciel (syswin) en langage contact.

IV.1.4.h. CHAUDIERE

Pour porter un kg de bois à 150°C il nous faut environ 0,7 kWh. Avec 71 kg/h de chêne traité, il faut une puissance de 50 kW. Pour 48,6 kg/h de cèdre rouge traité il faut une chaudière de puissance égale à 34 kW.

IV.1.4.i. COMPRESSEUR

Un compresseur est obligatoire pour alimenter les actionneurs de vannes pneumatiques, pour des opérations de nettoyage par soufflage ainsi pour les joints gonflables. Les deux premières opérations demandent un débit moyen d'air à faible pression, en revanche le gonflement des joints demande une pression supérieure à 8bar pour contrer la pression de traitement (6bar) mais à un débit très faible.

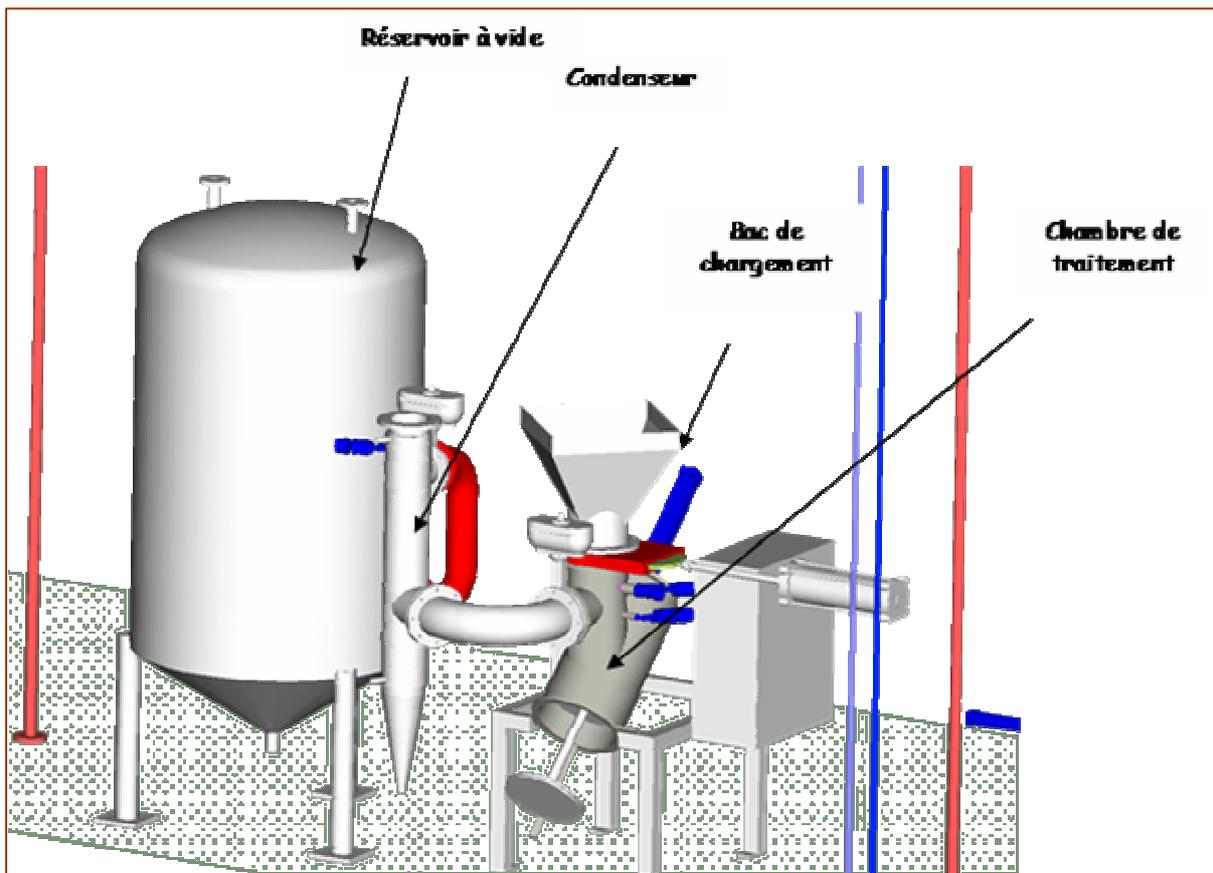


Figure IV-14 : Schéma de principe de la machine d'extraction des molécules volatils du bois par DIC

IV.2. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude à permet de mettre en place un procédé d'extraction des huiles essentielles du bois en sciure, la détente instantanée contrôlée est un procédé d'extraction qui permet d'extraire des huiles essentielles de qualité similaire à celle de l'extraction à la vapeur d'eau avec des rendements supérieures et dans un temps d'extraction 10 fois plus faible.

Les paramètres opératoires doux de l'extraction par DIC permettent de limiter les coûts de fabrication des réacteurs industriels ainsi leurs consommation en énergie, enfin, l'entière automatisation de ces réacteurs nous permet de limiter le besoin en personnel. (voir simulation des charges complètes en annexes).

La sciure du bois qu'est la matière première principale et presque l'unique de notre procédé est une matière abondante qui deviennent de plus en plus nuisible pour la nature et pour ces producteurs. Notre objectif consiste à débarrasser ces producteurs de cette sciure à bas prix et la valorisée.

La plupart des méthodes d'extraction classiques produisent des déchets ou des résidus solides qui deviennent de plus en plus un problème écologique. En générale ces déchets ne peuvent être transformés, soit parce qu'ils sont saturée d'eau dans le cas de l'hydrodistillation classique, soit parce qu'ils présentent un danger écologique par la présence de solvants organiques. Se débarrasser de ses déchets entraîne d'énormes coûts d'investissement pour les sociétés. En revanche, l'extraction par DIC n'utilise aucun solvant organique et produit des résidus solides propres avec une humidité similaire à celle du départ. Cependant, les résidus de la DIC peuvent être valoriser de la même manière que les déchets des scieries à savoir la valorisation énergétique comme combustible ou comme adsorbant propre et naturel ou aussi d'en faire du charbon actif de qualité comparable au charbon actif industriel. Cette dernière possibilité de valorisation reste une perspective à approfondir.

Finalement, l'extraction par DIC ne produit qu'une faible quantité d'eau de condensation propre bactériologiquement qui peut être recyclée éventuellement.

ANNEXES

Huile essentielle du cèdre rouge extraite par DIC

Pour	5,25	tonnes d'HE extraites par an
Généralités:		
Nb d'heures travaillées/an	5600	heures
Taux initial en HE	1,1000%	
Densité de la matière première	0,08	kg/l
Volume de la chambre de traitement	200	litres
Masse du produit traitée /cycle	12,8	kg/cycle
Taux de remplissage de la chambre	80%	
Volume du produit traité /cycle	160	litres
Durée de 1 cycle	540	secondes
Capacité horaire de traitement	85	kg/h
Capacité horaire de production d'HE	0,939	kg/h d'HE
Capacité annuelle de traitement	478	tonnes/an
Coût de l'énergie	0,1	€/kWh
Energie pour produire 1 kg de vapeur	1	kWh/kg de vapeur
Salaires mensuels	2 000 €	/mois

			Charges annuelles
Coût de la matière première	0,00 €	/kg	0,00 €
Equipement DIC	525 000,00 €		
Amortissement annuel	5		105 000,00 €
Coût du personnel	6 PEN		156 000,00 €
Coût de fonctionnement			261 000,00 €
Coût de l'énergie pour vapeur	300	g/kg MP	14 336,00 €
Coût de l'électricité	50	kW/h	28 000,00 €
Coût énergétique			42 336,00 €
Coût TOTAL			303 336,00 €
Prix d'HE	150,00 €	/kg HE	788 480,00 €
RESULTAT ANNUEL			485 144 €

Table V-1 : Simulation d'une installation de production des huiles essentielles du cèdre rouge par DIC

Huile essentielle du chêne extraite par DIC

Pour	4,24	Tonnes d'HE extraite par an
Généralités:		
Nb d'heures travaillées/an	5600	heures
Taux initial en HE	0,8550%	
Densité de la matière première	0,12	kg/l
Volume de la chambre de traitement	200	litres
Masse du produit traitée /cycle	19,2	kg/cycle
Taux de remplissage de la chambre	80%	
Volume du produit traité /cycle	160	litres
Durée de 1 cycle	780	secondes
Capacité horaire de traitement	89	kg/h
Capacité horaire de production d'HE	0,758	kg/h d'HE
Capacité annuelle de traitement	496	tonnes de MP/an
Coût de l'énergie	0,1	€/kWh
Energie pour produire 1 kg de vapeur	1	kWh/kg vapeur
Salaires mensuels	2 000 €	/mois

			Charges annuelles
Coût de la matière première	0,00 €	/kg	0,00 €
Equipement DIC	525 000,00 €		
Amortissement annuel	5	années	105 000,00 €
Coût du personnel	6 PEN		156 000,00 €
Coût de fonctionnement			261 000,00 €
Coût de l'énergie pour vapeur	300	g/kg RM	14 887,38 €
Coût de l'électricité	50	kW/h	28 000,00 €
Coût énergétique			42 887,38 €
Coût TOTAL			303 887,38 €
Prix d'HE	150,00 €	/kg HE	636 435,69 €
RESULTAT ANNUEL			332 548 €

Table V-2 : Simulation d'une installation de production des huiles essentielles du chêne par DIC

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Adler. E, Lignin chemistry: past, present and future. Wood Sci. Technol. 1977, 11, 169-218.
- [2]. Alfaro. M.J, F.N. Sanchez, J.R.J. Paré, J.M.R. Bélanger, et F.C. Padilla, "Microwave-Assisted Gas-Phase Extraction (MAP-HS) in the Analysis of Volatile Components of Ginger", COLACRO IX, Cartagena, Colombia, Février, 2002.
- [3]. Allaf K. "Nouveau procédé de traitement par détente instantanée contrôlée de produits biologiques divers en vue de leur déshydratation" Recherche exploratoire. Abondement ANVAR-GRADIENT Publication de l'Université de Technologie de Compiègne N° SE/89/346. Rapport intermédiaire, décembre 1989.
- [4]. Allaf, K.; Louka, N.; Bouvier, J.M.; Parent, F.; Forget, J.M., Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en oeuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés, french patent n° 93/09728, 1993, International Extension PCT FR 94/00975, 1994.
- [5]. Anizon. J.Y, B. Lemaire et M. Surbled. 2003; Extraction assistée par micro-ondes, Techniques de l'ingénieur ; F3060.
- [6]. Assaron and G. Ackerlund, 1966, Svensk Papperstidning arg. 69, p.517.
- [7]. Avat. F, Contribution à l'étude de traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C, transformations chimiques et caractérisation physico-chimiques ; Thèse soutenue à l'école nationale supérieure des mines de St Etienne, 1993.
- [8]. Basile. A, M.M. Jimeñez-Carmona et A.A. Clifford, J. Food Agric. Chem., 1998
- [9]. Belaiche. P, Traité de Phyto-aromathérapie, Tome I, Edition Maloine, 1979.
- [10]. Bicchi. C, P. Rubiolo et C. Rovida, Flavour Fragr. J. 8 (1993) 261.
- [11]. Bignell. C.M, P.J. Dunlop, J.J. Brophy et J.F. Jackson, Flavour Fragr. J. 12 (1997) 19.
- [12]. Blayo. A, Les huiles végétales, les colophanes et les terpènes, L'actualité chimique ; 2002, 27-30.
- [13]. Brat, P; Application d'un nouveau procédé d'extraction (jus, pulpe, huile essentielle) : la Flash-Détente ; Fruitrop ; 2001 ; n 85, p. 11-13
- [14]. Chen, S.S. & Spiro, M. (1994) Kinetics of microwave extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane+ethanol mixture. Flavour and Fragrance journal, 10, 101-112.
- [15]. D. Štěrbová, D. Matějčíček, J. Vlček, V. Kubáň. Combined microwave-assisted isolation and solid-phase purification procedures prior to the chromatographic determination of phenolic compounds in plant materials. Anal Chim Acta, 513 (2004) 435-444.
- [16]. Debs-Louka. E, 2000. Destruction des micro-organismes par voie thermo-mécanique contrôlée dans les produits solides en morceaux ou en poudre. Application aux épices et aromates. Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 190 p.
- [17]. Delgado-Rosas. M, 2002. Analyse et conception d'un réacteur a pulvérisation contrôlée agissant sous vide (VCS). Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle. 154pg (thèse confidentielle).
- [18]. Dulbeco. P et D. Luro, L'essentiel sur le bois, Ed. Paris CTBA, 1998.
- [19]. Duong Thai. C, 2003. Etude de l'application du procédé hydro-thermique dans le traitement de différents types de riz : procédé d'étuvage et micro-expansion par détente instantanée contrôlée

-
- et impact sur les propriétés fonctionnelles. Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle. 204pg
- [20]. Faix. O, W. Lange et G. Besold, Molecular weight determinations of DHP's from mixtures of precursors by steric exclusion chromatography (HPLC). *Holzforsch.*, 1981, 3, 137- 140.
- [21]. Fengel. D et G. Wegener, *Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions*. Berlin, New york, de Gruyter, 1984.
- [22]. Fengel. D et M. Stoll, La modification de la coupe transversale de cellule, de l'épaisseur de la paroi cellulaire et des couches de trachéide du bois de sapin dans un anneau annuel, *Holzforschung*, 1973, 27: 1-7.
- [23]. Fengel. D, D. Grosser, *Holz, Morphologie et qualités des ullmanns Encyclopédie de la chimie technique*, 4th ed. Vol. 12, verlag chemie, Weinheim, 1976, 669-679.
- [24]. Fernandez. M.P, P.A. Watson, C. Breuil, 2001, Gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood extractive compounds in quaking aspen, *Journal of Chromatography*
- [25]. Funaoka M et Abe. I; *Rapid Wood Refining with Concentrated Sulfuric Acid and Cresol Preliminary Report*, 1989.
- [26]. Gandini. A et M.N. Belgacem, 2002. La chimie des substances renouvelables, *L'Actualité Chimique*, 6-14.
- [27]. Gandini. A et M.N. Belgacem, *Progress Polym. Sci.*, 1997, 22, p.1203.
- [28]. Ganzler. K et Valko. K; Microwave extraction-a novle sample preparation method for chromatography ; *Journal of Chromatography* ; 1986 / 371 / P 299-306
- [29]. Gattefosse, R.M. *Nouveaux parfums synthétiques* Paris, Desforges, Girardot, etc., 1927.
- [30]. Glasser. W.G, *Lignina. En Pulpa y Papel. Química y Tecnología Química.*, Vol. 1, Casey, J.P. Ed. Limusa, México, 1990, 71-88.
- [31]. Gonzalez-Rodriguez. J, P. Pérez-Juan et M.D. Luque de Castro, Use of superheated liquids for the extraction of non-volatile compounds from wood: liquid chromatography studies *Journal of Chromatography A*, 1038 (2004) 3-9
- [32]. González-Vila F.J., Bautista J.M., Gutiérrez A., del Río J.C. and González A.G. Supercritical carbon dioxide extraction of lipids from *Eucalyptus globulus* wood. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2000, 43, 345-351.
- [33]. Grandou. P et P. Pastour ; 1966 ; peintures et vernis ; Hermann, Paris
- [34]. Habba. A, 1997. Nouveaux procédés de précuisson et d'étuvage du riz par détente instantanée contrôlée (DIC): Analyse des opérations, Optimisation de procédés et approche à l'industrialisation. Thèse de Doctorat de l'Université de technologie de Compiègne
- [35]. Haddad. J, 2002. Impacts des procédés hydro-thermo-mécaniques dans la valorisation des graines oléoprotéagineuses: analyse des opérations et industrialisation". Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle. 184 pp.
- [36]. Hillis W.E., 1975. *Journal of the institute of wood Science*, 7, 2, 60-67.
- [37]. Holmbom. B; Le xylitol, un édulcorant salubre issu du bois de bouleau; *l'actualité chimique*; Nov-Déc 2002.
- [38]. Hu Zhonghua, Srinivasan .M.P., Preparation of high surface area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999), 11-18.
-

-
- [39]. Jia Guo et Aik chong lua, Textural and chemical characteristics of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32 (1999), 111-117.
- [40]. Jia Guo, Aik chong lua, Textural and chemical characteristics of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32 (1999), 111-117.
- [41]. Juhel. F, 2000. Etude de l'application de deux nouvelles opérations de séchage/ texturation; analyse comparative du procédé et du produit. Thèse de doctorat de l'Université de la rochelle. 201pg
- [42]. K. Allaf, N. Louka, J.M. Bouvier, M. Parent and M. Forget, Procédé de traitement de produits végétaux et installation pour la mise en oeuvre d'un tel procédé. French patent n° 9309726 of 6 august (1993).
- [43]. Keller. R, Le matériau bois, propriétés, technologie, mise en œuvre. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine. Recueil des cours dispensés durant l'école d'hiver sur le bois à Albe ; 1983.
- [44]. Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.A.1987. *Wood and Cellulosics. Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties*. Eds. Ellis Horwood Lim.
- [45]. Kimland. B et T. Norin, 1972, Svensk Papperstidning arg. 75, p. 403.
- [46]. Kulvik. E; Adhesives Age; 1976; 19; p.3.
- [47]. Lancas. F.M, M. Cavicchioli et J. High Resolut. Chromatogr.13 (1990) 207.
- [48]. Lange. W, O. Faix et O. Beinhoff, Über Eigenschaften und Abbaubarkeit von mit Alkohol-Wasser-Gemischen isolierten Ligninen. *Holzforsch.*, 1983, 2, 63-67.
- [49]. Lenger. A.B, J. Pierson et J. Poncelet, Transformations utilisations et industrie du bois en Europe, Ed. Perron, 1999.
- [50]. Louka. N, 1996. Maîtrise de la qualité des produits agroalimentaires séchés; modification texturale et réduction du coût énergétique par Détente Instantanée Contrôlée DIC vers le vide. Conception et réalisation d'un nouveau procédé industriel. Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, 164 p.
- [51]. Luque de Castro. M.D, M.M. Jimeè nez-Carmona et V. Fernà ndez-Peè rez; 1999; towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants; trends in analytical chemistry, vol. 18, no. 11.
- [52]. Mengal. P et B. Mompon, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. P. Brevet international, WO 94/26853, 1994.
- [53]. Meyer. C.A, 1993, Steam tables: Thermodynamic and transport properties of steam, American Society of Mechanical Engineers, New York.
- [54]. Monties. B, Les polymères végétaux. Ed. Bordas, 1980.
- [55]. Moutounet M, Escudier JL. Prétraitement des raisins par flash détente sous vide. Incidence sur la qualité des vins. *Bulletin de l'O.I.V.* 2000, 73(827-828):5-19.
- [56]. Naves. Y-R; Technologie et parfums naturels ; Edition Masson, 1974.
- [57]. Nimz. H, Beech lignin: proposal of a constitutional scheme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1974, 13: 313-321.
- [58]. Ogunsola. O.M et N. Berkowitz, 1995, *Fuel. Proc. Technol.* 45, 95.

-
- [59]. Pallado. P, G. Tassinato, M. D'Alpaos et P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997) 1335.
- [60]. Paré. J.R.J et J.M.R. Bélanger, *Proc. 28th Microwave Power Symposium*, International Microwave Power institute, Manassas, 1993, p. 62.
- [61]. Pérez-Coello. M.S, J.Sanz, M.D.Cabezudo, 1997, Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption-GC-MS, *Journal of Chromatography*
- [62]. Perrut. M; *Extraction par fluide supercritique ; Techniques de l'ingénieur ; 1999 ; J2770*
- [63]. Piggot. M.J, E.L. Ghisalberti et R.D. Trengove, *Flavour Fragr. J.* 12 (1997) 43.
- [64]. Rakotozafy. H, 2001. Application du nouveau procédé de déshydratation par détentes successives dans le séchage de produits biologiques à haute valeur ajoutée, Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle. 210pg
- [65]. Reverchon. E et F. Senatore, *Flavour Fragr. J.* 7 (1992) 227.
- [66]. Rezzoug. S.A et all, 1997, Study of a new extraction process: controlled instantaneous decompression. Application to the extraction of essential oil from rosemary leaves, *Flavour and fragrance journal*.
- [67]. Rezzoug. S.A, F. Cioffi et K. Allaf. Mise au point d'une procédé thermomécanique d'extraction d'huiles essentielles : Application aux peaux d'oranges. *Proceedings of « 12^{èmes} Rencontres Scientifiques et technologiques des Industries Alimentaires »*. AGORAL. Ed. Lavoisier, Paris, (2000) 205-210.
- [68]. Rodrigues. A.E et J.D.P. Araujo ; la production de la vanilline à partir de lignine ; l'actualité chimique ; Nov-Déc 2002.
- [69]. Sahyoun. W, 1996. Maîtrise de l'aptitude de matériaux agroalimentaires aux procédés de séchage; étude de l'adéquation entre les états structuraux, biochimiques, physiques et comportementaux sur les processus de déshydratation. Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne. 142pg.
- [70]. Sanchez. A et M. Ondarza, *Chromatographia* 30 (1990) 16.
- [71]. Sanya. E.A, 2000. Analyse du traitement hydro-amido-thermique de bois gorgé d'eau; application à la restauration – préservation du bois archéologique. Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle. 297pg
- [72]. Sarkanen. K.V et C.H. Ludwig, *Definition and nomenclature in lignins, occurrence, formation, structure and réaction*. Ed. Wiley-Interscience, 1971, 11-18.
- [73]. Simon. C et A. Pizzi ; les adhésifs à base de tannins ; l'actualité chimique ; Nov-Déc 2002.
- [74]. Sjöström E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Academic Press, 1981.
- [75]. Smith. R.M, 2002, Extractions with superheated water, *J. Chromatogr.*, A 975 31-46.
- [76]. Solomon. D.H; 1982; the chemistry of organic film formers, 2nd ed., E. Robert, Krieger Pub., Malabar, Florida.
- [77]. Tena. M.T, P.J. Hidalgo, J.L. Uberta et M. Valcaèrcel, *Anal. Chem.* 89 (1997) 521.
- [78]. Toles .B. C., Rimmer S. and Hower J. C., production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation, *Carbon*, 34 (1996), 1419-1426.
- [79]. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Fifth Edition, VCH (1985-1996).
- [80]. Viaud. H, *Distillateur Thérapeutiques naturelles-GNOMA-1993*.
-

-
- [81]. Williams. D.D, M.K. Lee, J.E. Crawford et P.O. Tyree, 1999, *Ground Water*, 37, 517.
- [82]. Yang. Y, M. Belghazi, A. Lagadec, D.J. Miller et S.B. Hawthorne, 1998, *J. Chromatogr., A* 810, 149.
- [83]. Zhonghua. H et M.P. Srinivasan, Preparation of high surface area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999), 11-18.

RESUME

L'industrie d'extraction des molécules volatils de HVA reste typiquement artisanale, l'opération est réalisée par entraînement à la vapeur généralement en plusieurs heures. L'extraction par solvant organique n'est en effet utilisée qu'à de très faibles échelles. L'entraînement à la vapeur souffre cependant d'inconvénients majeurs dont la durée particulièrement importante et la forte consommation d'énergie, ainsi que l'énorme dégradation thermique liée aux modifications chimiques irréversibles des composants thermolabiles. En revanche, bien que l'utilisation de solvants implique inévitablement des étapes de séparation et mène ainsi à un produit relativement pur, la présence de traces de solvants reste en contradiction avec les normes de qualité de plus en plus contraignantes. Ces difficultés ont mené à proposer l'utilisation de fluides à l'état supercritique (exemple : CO₂) dans l'extraction des huiles essentielles. Bien que le procédé permette d'obtenir un extrait de haute qualité, les conditions technologiques (~100 bar) requises impliquent un coût trop élevé.

En raison de son importance économique, et afin de répondre aux exigences sans cesse croissantes des consommateurs, nous avons mené une étude visant la définition, l'optimisation et la réalisation à l'échelle industrielle d'un procédé innovant applicable au cas du bois. Ce procédé de Détente Instantanée Contrôlée (DIC), est fondé sur le processus d'autovaporisation instantanée. L'autovaporisation du liquide complexe (eau + composés volatils) est corrélée au passage abrupt donc très rapide du système vers un niveau de pression voisin de 50 mbar, à partir d'un état initial de haute pression de vapeur (quelques bars) et de température nettement supérieure à celle de l'équilibre final. Le taux d'évolution $\Delta P/\Delta t$ supérieur à 2.10^5 Pa.s⁻¹ caractérisant la détente DIC, permet des modifications de structure des parois cellulaires et la libération de composés « volatils ». Le refroidissement lié à cette détente induit l'arrêt des réactions de dégradation thermique. Ce procédé permet d'aboutir à un produit de haute qualité (absence de solvant organique et de dégradation thermique). La cinétique de l'opération est très intéressante, quelques minutes permettent d'aboutir à des rendements d'extraction importants ce qui implique des coûts de fonctionnement particulièrement intéressants.

Les résultats obtenus démontrent l'efficacité du procédé DIC, les rendements d'extraction sont supérieurs à ceux de l'entraînement à la vapeur (de l'ordre de 1.2% au lieu de 0.8%).

Le procédé peut être exploiter dans des scieries de grande taille pour l'extraction des molécules de HVA à partir de la sciure de bois destinée à être brûlé. Il peut être aussi utilisé pour l'extraction des huiles essentielles à partir de multiples végétaux tel que la lavande le romarin le ylang ylang...ou pour l'extraction des principes actifs à partir des fruits et légumes.