



HAL
open science

Valorisation des déchets de la filière “ bois ” en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif : cas du pin maritime

Alice Meullemiestre

► To cite this version:

Alice Meullemiestre. Valorisation des déchets de la filière “ bois ” en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif : cas du pin maritime. Génie des procédés. Université de La Rochelle, 2014. Français. NNT : 2014LAROS008 . tel-01174996

HAL Id: tel-01174996

<https://theses.hal.science/tel-01174996v1>

Submitted on 10 Jul 2015

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.



UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE EN MATERIAUX, MECANIQUE,
ENERGETIQUE ET AERONAUTIQUE « SI-MMEA »

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement « LaSIE »

THÈSE

présentée par :

Alice MEULLEMIESTRE

soutenue le 11 Juin 2014

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Génie des Procédés

Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime

JURY :

Farid CHEMAT	Professeur, Université d'Avignon, Examineur du jury
Vincent SOL	Professeur, Université de Limoges, Rapporteur
Ammar BENSAXHRIA	Maître de conférences, UTC de Compiègne, Rapporteur
Sid-Ahmed REZZOUG	Maîtres de conférences, Université de La Rochelle, Directeur de thèse
Zoulikha REZZOUG	Maître de conférences, Université de la Rochelle, Invitée
Richard CAPART	Maître de conférences, UTC de Compiègne, Examineur
Belghit ABDELHAMID	Professeur, Université de La Rochelle Président de jury

*À mes parents,
À mon grand-père...*

Remerciements

Il y a tant de personnes qui ont contribuées de près ou de loin au bon déroulement de ces années de « thésarde », que je ne sais comment commencer cette partie... C'est avec beaucoup d'émotions que je vais tenter de leur exprimer toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont en premier lieu à mes directeurs de thèse : **Sid-Ahmed Rezzoug**, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et guidé pendant ce travail. J'ai pu apprécier ses compétences professionnelles ainsi que ses qualités humaines. **Zoulikha Maache-Rezzoug**, pour son aide et son soutien, en tant que professeur référent pendant mes années d'enseignements.

J'exprime mes sincères remerciements au **Professeur Farid Chemat** qui a su me faire confiance et pour son accueil au sein de son laboratoire GREEN à Avignon. En effet, je considère qu'il a été le co-directeur de cette thèse. Il m'a apporté de précieux conseils et des encouragements, ce fut un réel enrichissement tant sur le plan professionnel que personnel. Je tiens également à remercier chaleureusement **Richard Capart** pour m'avoir accueillie à l'UTC et pour ses conseils scientifiques avisés et sa gentillesse. Je les remercie également de me faire l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude aux Professeurs **Amar Bensakhria** et **Vincent Sol** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je souhaite remercier le Professeur **Abdhelamid Belghit** d'avoir accepté d'être membre de ma soutenance.

Je tiens à remercier mes collègues et amis du LaSIE : **Valérian, Quang, Thu Ha, Maritza, Carmen, Laurent, Salah, Phu Tho, Adrien, Antoine, Ahmed et Nora** pour votre bonne humeur et votre soutien tout au long de ce travail. J'adresse des remerciements tout particuliers à **Antony** et **Colette** pour leurs aides précieuses, et leurs conseils techniques. Je remercie également l'ensemble du personnel technique et administratif du LaSIE et de l'école doctorale : **Armelle, Cyril, Isabelle** et **Jennifer** ainsi qu'**Egle Conforto** pour les images en microscopie électronique à balayage.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble de l'équipe du laboratoire GREEN. Je remercie tout particulièrement **Manu**, qui a toujours été disponible et d'une aide considérable malgré sa surcharge de travail. J'ai apprécié ses conseils avisés, son enthousiasme et sa créativité. Mes pensées vont aussi aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer : **Céline, Loïc, Ying, Tamara, Anne-Gaëlle, Anne-Sylvie, Maryline...** je garde des souvenirs de pauses déjeuners comme il n'y en a pas ailleurs. Je remercie aussi l'ensemble de l'équipe du laboratoire TIMR et spécialement **Michaël** pour son aide précieuse à la caractérisation des charbons actifs.

Je souhaite adresser ma sincère reconnaissance au Professeur **Karim Allaf**, celui qui m'a fait découvrir et aimer la recherche. Il a toujours su me guider, m'épauler et me conseiller depuis mes premiers pas à La Rochelle, un immense merci également à sa femme **Vincenta**.

J'exprime tout mon amour à mes parents **Alain** et **Carole** qui m'ont toujours encouragés et soutenus dans la poursuite de mes rêves. A ma sœur et mon frère (les meilleurs au monde sans être modeste) : **Camille** et **Damien**, je vous adresse un immense merci d'avoir toujours été présents pour moi, dans les bons mais surtout dans les périodes les plus délicates, sans oublier mon frère de cœur **Fabrice** ainsi que **Catherine** et **Geoffrey**. Une douce pensée à ma grand-mère **Angèle** et mon grand-père **André**, là-haut qui aurait sûrement été très fier de sa petite fille.

Mes derniers remerciements vont à mes très chers amis qui m'ont soutenue chacun à leur manière : **Marion** et **Aldara** (mes sœurs de cœur) pour nos lundis soirs, votre joie de vivre et vos excentricités qui me permettaient de décompresser; **Clémence**, ma sagittaire retrouvée par nos fous-rires et larmes partagés. **Lucas** et **Antoine**, mes fidèles amis et «protecteurs». Sans oublier : **Yoh, Kiki, Snoop, Lolotte, Boris, Anna** éparpillés partout dans le monde, ils ont chacun, à leur manière, contribué à la bonne humeur et l'optimisme durant cette thèse.

Enfin, ne pouvant citer tous ceux et celles qui m'ont été d'un apport petit ou grand, je leur adresse mes remerciements les plus sincères.

Avant-propos

La majorité des travaux relatés dans ce manuscrit de thèse ont fait l'objet de publication dans des revues internationales. Ces travaux ont également été valorisés scientifiquement par des communications dans des congrès nationaux et internationaux.

- **Publication Scientifiques**

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Chemat F., and Rezzoug S.A. Impact of ultrasound on solid/liquid extraction. Extraction of polyphenols from *Pinus pinaster* by ultrasound. *Soumise, 2014.*

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Chemat F., and Rezzoug S.A. Intensification of solvent-free microwave extraction of essential oil from *Pinus pinaster* and evaluation of its antioxidant activity. *Soumise, 2014.*

Abdelahdi M., **Meullemiestre A.**, Hassani A., Rezzoug S.A. (2014). Intensification of *Hypericum perforatum* L. oil isolation by solvent-free microwave extraction. *Chemical Engineering Research and Design, CHERD-D-13-00914R1.*

Meullemiestre A., Kamal I., Maache-Rezzoug Z., Chemat F. and Rezzoug S.A. (2013). Antioxidant activity and total phenolic content of oils extracted from *Pinus pinaster* sawdust waste. Screening of different innovative isolation techniques. *Waste and Biomass Valorisation Journal, DOI: 10.1007/s12649-013-9237-8.*

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z. and Rezzoug S.A. (2014). Optimization of performance of solvent-free microwave extraction and evaluation of antioxidant activity of essential oil from *Pinus pinaster* wood waste. *Journal of Wood chemistry and Technology, acceptée.*

Mellouk H., **Meullemiestre,A.**, Maache-Rezzoug Z., Allaf K. and Rezzoug, S.A. (2013). Isolation of volatiles from oak wood (*Quercus alba*) by thermomechanical process. Influence of some processing parameters. *Separation Science and Technology, DOI:10.1080/01496395.2013.771671.*

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Capart R., and Rezzoug S.A. (2012). Valorization of maritime pine wood (*Pinus pinaster*) waste by vacuum extraction of volatile compounds. Comparison with conventional methods. *Journal of Cellulose, Chemistry and Technology*, 9: 4778-4792.

- **Communications**

International congress on Green Extraction of Natural Products (GENP, 2013), Avignon

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Chemat F., and Rezzoug S.A. Three responses to optimize the extraction of essential oil from *Pinus pinaster* wood wastes extracted by solvent-free microwave. Communication orale.

2nd International Symposium on Green Chemistry/ Renewable carbon and Eco-Efficient processes (ISGC2, 2013), La Rochelle

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Capart R., Chemat F., Rezzoug S.A. Optimization of performance of solvent-free microwave extraction and evaluation of antioxidant activity of essential oil from *Pinus pinaster* wood waste. Communication orale.

International scientific conference, WoodChem congress (2011), Strasbourg

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., Capart R., Rezzoug S.A. Valorization of maritime pine wood (*Pinus pinaster*) waste by vacuum extraction of volatile compounds. Présentation poster.

VIII^e congrès de la Société Française de Génie des Procédés (2011), Lille

Meullemiestre A., Maache-Rezzoug Z., **Capart R.**, Rezzoug S.A. Valorisation des déchets de bois de pin maritime (*Pinus pinaster*) par extraction des composés volatils. Présentation poster.

Sommaire

Nomenclature.....	8
Introduction générale.....	9
Chapitre 1. Valorisation de la biomasse issus de l'industrie du bois – Analyse bibliographique.....	15
I.1. Le bois.....	17
I.1.1. Généralités sur le bois.....	17
I.1.2. Composition élémentaire du bois.....	18
I.1.3. Composition chimique du bois	18
I.1.3.1. Cellulose	19
I.1.3.2. Hémicellulose	20
I.1.3.3. Lignine	21
I.1.3.4. Les extractibles	22
I.1.3.4a) Les terpènes et terpénoïdes	22
I.1.3.4b) Les résines	24
I.1.3.4c) Les composés aliphatiques.....	24
I.1.3.4d) Les polyphénols.....	25
I.2. Valorisation de la biomasse forestière	27
I.2.1. Origine de la biomasse.....	27
I.2.1. Potentiel de la biomasse forestière en France	28
I.2.2. Coproduits générés par la filière bois	29
I.3. Valorisation des sous-produits des essences de pin maritime (<i>Pinus pinaster</i>).....	30
I.3.1. Caractéristiques et utilisations du pin maritime.....	30
I.3.2. Les sous-produits de pin maritime riches en huile essentielle.....	31
I.3.2.1. Généralité sur les huiles essentielles.....	31
I.3.2.2. Les huiles essentielles de <i>pin maritime</i> (<i>Pinus pinaster</i>).....	33
I.3.3. Les sous-produits de <i>Pinus</i> riche en polyphénols.....	34
I.3.3. Valorisation thermo-chimique.....	35
I.4. Extraction des composés volatils du bois	36
I.4.1. Les procédés conventionnels d'extraction	36
I.4.1.1 Principe de la distillation	36
I.4.1.2. Modélisation des cinétiques d'extraction.....	38

I.4.1.3. Entraînement à la vapeur d'eau.....	41
I.4.1.4. Hydrodistillation	42
I.4.2. Les procédés d'extraction innovants.....	43
I.4.2.1. Procédés d'extraction par micro-ondes.....	43
I.4.2.1a) Principe des micro-ondes.....	43
I.4.2.1b) Mécanisme de chauffage micro-onde.....	44
I.4.2.1c) Hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	45
I.4.2.1d) Extraction sans solvant assistée par micro-ondes.....	46
I.4.2.1e) Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité	47
I.4.2.2. Procédés d'extraction par ultrasons	48
I.4.2.3. Détente instantanée contrôlée	50
I.5. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif.....	51
I.5.1. Processus de carbonisation de la matière végétale	51
I.5.1.1. Pyrolyse ou carbonisation	51
I.5.2. Processus d'activation.....	52
I.5.2.1. Activation physique ou gazéification.....	53
I.5.2.2. Activation chimique.....	53
I.5.3 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs	54
I.5.3. Adsorption par des matériaux poreux	56
I.5.3.1. Principe de l'adsorption simple	56
I.5.3.2. Caractérisation des adsorbants	57
I.5.3.3. Mesure de la surface spécifique.....	58
I.5.3.4 Adsorption en phase aqueuse.....	60
Références.....	61
Chapitre 2. Isolation des composés volatils à partir des déchets de pin maritime.....	69
II.1. Partie expérimentale	71
II.1.1. Protocole expérimental.....	71
II.1.2. La matière première de l'étude	71
II.1.3. Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME).....	72
II.1.4. Chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectre de masse (CG/SM)	73
II.1.5. Extraction et isolation des huiles essentielles (HE).....	73
II.1.5.1. Extraction par hydrodistillation (HD).....	73
II.1.5.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau (EV)	74

II.1.7. Extraction des principaux composés constitutifs du bois.....	75
II.1.7.1. Isolation des Lignines de Klason.....	75
II.1.7.2. Isolation de la cellulose	76
II.1.7.2.a) Optimisation du protocole d'isolation de la cellulose	77
II.2. Résultats et discussions	78
II.2.1. Détermination de la composition chimique globale des sciures de pin maritime par Micro-Extraction sur Phase solide	78
II.2.2. Extraction des composés volatils de sciures de pin maritime par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau.....	79
II.2.2.1. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle	79
II.2.2.2. Influence de l'extraction sous vide sur la cinétique d'extraction	82
II.2.2.3. Composition chimique des huiles essentielles extraites par HD et EV à pression atmosphérique et sous vide.	83
II.2.2.4. Cinétiques d'extraction de trois composés importants de l'huile de pin maritime extraite par HD et EV à P_{atm} et $P = 60$ mbar	83
II.2.3. Influence des différents traitements d'extraction des volatils sur les principaux constituants du bois	87
II.3. Partie expérimentale	92
II.3.1. La matière première de l'étude	92
II.3.2. Les produits chimiques.....	92
II.3.3. Les techniques d'extraction	93
II.3.3.1. Procédure et appareillage de l'hydrodistillation (HD)	93
II.3.3.2. Procédure et appareillage de la "turbohydrodistillation" (THD).....	94
II.3.3.3. Procédure et appareillage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) et de hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)	94
II.3.3.4. Hydrodistillation assistée par ultrasons (HD-UAE)	95
II.3.4. Caractérisation de l'huile essentielle de sciures de pin maritime	96
II.3.4.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)	96
II.3.4.2. Détermination des composés phénoliques totaux (TPC).....	97
II.3.4.3. Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles	97
II.3.4.3a) Dosage du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH).....	97
II.3.4.3b) les essais FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)	98
II.3.5. Surface spécifique BET	99
II.4. Résultats et discussions	99

II.4.1. Analyse quantitative – Comparaison des cinétiques d'extraction	99
II.4.2. Analyse de la composition chimique des huiles essentielles.....	102
II.4.3. Composés phénoliques totaux	105
II.4.4. Evaluation de l'activité antioxydante	107
II.4.4.1. Dosages DPPH	107
II.4.4.2. Dosages FRAP.....	108
II.4.5. Impact des différents procédés d'extraction sur la structure du pin maritime.....	110
III.2.6. Coût énergétique et impact environnemental.....	110
Références.....	114
Chapitre 3. Optimisation des processus d'extraction assistée par micro-ondes (SFME) et par détente instantanée contrôlée (DIC)	100
III.1. Partie expérimentale.....	119
III.1.2. Procédure et appareillage de l'hydrodistillation (HD)	119
III.1.3. Procédure et appareillage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Solvent Free microwave extraction, SFME).....	119
III.1.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)	120
III.1.5. Microscope électronique à balayage	120
III.1.6. Méthodologie du plan d'expériences	121
III.2. Résultats et discussions	123
III.2.1. Optimisation des paramètres SFME.....	123
III.2.1.1. Choix des paramètres opératoires et identification des domaines.....	123
III.2.1.2. Choix des domaines	123
III.2.1.3. Choix des réponses.....	123
III.2.1.4. Analyse des résultats	124
III.2.2. Composition de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par HD et SFME	128
III.2.3. Cinétique d'extraction par SFME et HD.....	130
III.2.4. Détermination des constantes de vitesse	132
III.2.6. Microstructure	134
III.2.7. Mécanisme d'extraction	135
III.3. Partie fondamentale.....	139
III.3.1. Le principe de la Détente Instantanée Contrôlée (DIC).....	139
III.3.3. Les applications de la DIC	140
III.4. Partie expérimentale.....	141

III.4.2. Procédure de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau (EV)	141
III.4.3. Procédure et appareillage de l'extraction par DIC	141
III.4.3.1. Appareillage DIC	141
III.4.3.2. Procédure d'extraction par DIC	143
III.4.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)	143
III.4.6. Microscope électronique à balayage	144
III.4.7. Surface spécifique	144
III.4.8. Protocole des expérimentations.....	144
III.5. Résultats et discussions	145
III.5.1. Optimisation des paramètres DIC	145
III.5.1.1. Choix des paramètres opératoires et identification des domaines.....	145
III.5.1.2. Choix des domaines	145
III.5.1.3. Choix des réponses.....	146
III.5.1.4. Analyse des résultats	147
III.5.1.4a) Modèle mathématique	147
III.5.1.4b) Analyses des surfaces de réponses.....	149
III.5.2. Composition de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par EV et DIC	151
III.5.3. Comparaison des cinétiques d'extraction en EV et DIC	153
III.5.3.1. Détermination des constantes cinétiques.....	154
III.5.3.2. Analyses de la microstructure des sciures de pin maritime	156
Références.....	159

Chapitre 4. Production de charbon actif à partir du résidu solide de pin maritime après extraction des composés volatils..... 161

IV.1. Partie expérimentale.....	163
IV.1.1. Protocole expérimental	163
IV.1.2. La matière première de l'étude	163
IV.1.3. Production de charbon actif	164
IV.1.3.1. Dispositif de carbonisation-activation	164
IV.1.3.2. Mode opératoire de préparation de charbon actif	165
IV.1.4. Caractérisation des charbons actifs	165
IV.1.4.1. Caractérisation par adsorption d'azote.....	166
IV.1.4.2. Capacité d'adsorption en phase aqueuse.....	167

IV.1.4.2a) Adsorption du bleu de méthylène	167
IV.1.4.2b) Modèle de Langmuir.....	167
IV.1.4.2c) Modèle de Freundlich	168
IV.2. Résultats et discussions	169
IV.2.1. Caractérisation des charbons actifs préparés à partir de bois non-traités	169
IV.2.1.1. Effet de la température sur la surface spécifique et le rendement massique.....	169
IV.2.1.2. Effet de la durée d'activation sur la surface spécifique et le rendement massique.	171
IV.2.1.3. Conditions optimales d'activation pour le bois non-traités	172
IV.2.1.4. Adsorption en phase aqueuse du bleu de méthylène.....	172
IV.2.2. Caractérisation des charbons actifs fabriqués à partir du résidu solide après extraction des composés volatils	175
IV.2.2.1. Effet de la méthode d'extraction des composés volatils sur la surface spécifique des charbons actifs.....	175
IV.2.2.2. Effet des procédés d'extraction des composés volatils du bois sur l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs produits.....	178
Références.....	181
Chapitre 5. impact des Ultrasons sur l'extraction des polyphénols issus des coproduits de pin maritime de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.....	183
V.1. Revue bibliographique	186
V.1.2. Principe de la cavitation ultrasonore	187
V.1.3. Equipements de laboratoires et industriels.....	190
V.1.3.1. Systèmes de laboratoire.....	190
V.1.3.2. Systèmes industriels	191
V.1.4. Applications des ultrasons.....	192
V.1.4.1. Les ultrasons comme technologie de transformation	192
V.1.4.2. Les ultrasons comme technologie de préservation.....	194
V.1.4.3. Les ultrasons comme technologie d'extraction	195
V.1.4.3a) Extraction des huiles essentielles et des arômes	195
V.1.4.3b) Extraction des antioxydants	196
V.2. Partie expérimentale	197
V.2.1. Protocole général de l'étude	197
V.2.2. La matière première de l'étude.....	198
V.2.3. Les produits chimiques.....	198

V.2.4. Appareil de sonication.....	198
V.2.5. Procédures d'extraction.....	199
V.2.6. Etude de la taille des particules.....	200
V.2.7. Détermination des composés phénoliques totaux (TPC).....	201
V.2.8. Plan d'expériences.....	201
V.2.9. Modélisation de la cinétique.....	202
V.2.10. Microstructure des échantillons par microscope électronique à balayage (MEB)...	202
V.3. Résultats et discussions.....	203
V.3.1. Etudes préliminaires.....	203
V.3.1.1. Influence de la taille des particules.....	203
V.3.1.2. Optimisation du ratio solide/liquide.....	204
V.3.2. Optimisation des performances de l'extraction assistée par ultrasons.....	204
V.3.2.1. Résultats de l'analyse du plan d'expériences pour les TPC.....	205
V.3.2.2. Optimisation de l'extraction assistée par ultrasons pour les TPC.....	208
V.3.3. Comparaison des cinétiques d'extraction.....	209
V.3.4. Extraction assistée par ultrasons à l'échelle pilote.....	210
V.3.5. Etude de l'extraction à courants croisés multi-étages.....	211
VI.3.6. Phénomènes impliqués lors de l'extraction solide-liquide assistée par ultrasons.....	213
V.3.6.2. Extraction solide-liquide à courant croisés multi-étages.....	213
V.3.6.1. Impact des ultrasons sur la structure du végétal.....	216
Références.....	218
Conclusion générale.....	221
Liste des figures.....	225
Liste des tableaux.....	231

Nomenclature

● Liste des abréviations

ASAP	Accelerated surface area and porosymetry analyzer
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BHT	HydroxyToluène Buty
bs.	base sèche
COV	Composé organique volatil
DIC	Détente instantannée contrôlée
CA	Charbon actif
CG/SM	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GC/SPME	Micro-extraction sur phase solide couplée à une chromatographie en phase gazeuse
CV	Conventionnelle
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl
ESEM	Environmental scanning electron microscope
EV	Entraînement à la vapeur d'eau
FDA	Food drug administration
FRAP	Ferric reducing antioxidant power
GAE	Gallique acide équivalent
HE	Huile essentielle
HD	Hydrodistillation
HD-UAE	Hydrodistillation assistée par ultrasons
HLPC	Chromatographie liquide à haute performance
HTST	Haute température/haute pression-courte durée
M	Monoterpènes
MEB	Microscope électronique à balayage
MHG	Microwave hydrodiffusion and gravity
m _{HE}	Masse huile essentielle
m _{hv}	Masse matière végétale
MO	Monoterpènes oxygénés
MP	Matière première
NTP	Conditions normales de pression et température
OC	Autres composés
PM	Pin maritime
Rdt	Rendement
S	Sesquiterpènes
SFME	Solvent free microwave extraction
SO	Sesquiterpènes oxygénés
TPC	Composé phénoliques totaux
THD	Turbohydrodistillation
UAE	Ultrasound assisted extraction
US	Ultrasons

Introduction générale

Depuis quelques années, une attention croissante est portée à la biomasse végétale comme matière première de la chimie. Celle-ci constitue une source de carbone renouvelable et se révèle être une bonne alternative à la substitution partielle du pétrole, en tant que biocarburants et bioproduits (biomatériaux et biomolécules). Les enjeux socio-politiques actuels visent à lutter contre le réchauffement climatique et réduire la consommation de ressources non renouvelables. Les entreprises se plient à cette tendance et voient un intérêt économique majeur, à développer des produits et des matériaux biosourcés à partir de matière renouvelable telle que la biomasse, tout en combinant des technologies alternatives pour les produire.

Parmi les différentes sources de biomasse, la biomasse forestière exerce un attrait important d'un point de vue économique et écologique pour les entreprises. A l'exception de l'exploitation forestière, la production annuelle de déchets de bois et de sous-produits du bois (sciures, écorces, chute...) en industrie s'élève à plus de 10 millions de tonnes. La majorité des déchets de bois et des sous-produits font l'objet d'une valorisation matière (pâte à papiers, panneaux à particules, isolants...) ou d'une valorisation énergétique comme biocombustibles pour produire de la chaleur ou de l'électricité (combustion, méthanisation...) et une plus petite quantité des sous-produits de bois sont utilisés comme matière première de la chimie.

Le bois représente une source importante de matières premières très utilisés dans l'industrie chimique. Le bois est principalement constitué de trois polymères naturels (cellulose, hémicellulose et lignine) constituant la paroi cellulaire et qui forment la plus grande partie du bois, mais on y trouve également une quantité variable, selon les essences de bois, de composés organiques de faible masse moléculaire appelées extractibles. Elles sont de diverses natures et sont constituées en majorité de terpènes, constituant majoritaires des huiles essentielles et de tannins (composés chimiques de nature phénoliques). L'intérêt économique et industriel de cette fraction fait de ces composés des produits à haute valeur ajoutée très recherchés dans divers secteurs comme la parfumerie, cosmétique, pharmaceutique et l'agroalimentaire.

L'extraction des composés volatils plus communément appelés huiles essentielles est une opération très coûteuse pour les industriels dû à la faible quantité d'huile présente dans le

végétal mais surtout aux procédés d'extractions employés. En effet, les méthodes conventionnelles d'extraction nécessitent généralement de longues heures d'extractions, une consommation importante de solvant et d'énergie. Dans un contexte actuel de respect de l'environnement, ces méthodes ne sont plus appropriées. La recherche dans le domaine de l'extraction « plus verte » ne cesse de croître et est nécessaire pour permettre aux entreprises de garder une dynamique et rester compétitif tout en étant respectueux de l'environnement. Le chauffage par micro-ondes, l'extraction assistée par ultrasons et le procédé de détente instantanée contrôlée sont parmi les méthodes les plus prometteuses.

Toujours dans cette optique de respecter l'environnement et de produire le moins de déchets possible, après avoir défini le procédé d'extraction le plus performant, le moins énergivore avec la meilleure qualité de produit fini, une question se pose: que faire du résidu solide après extraction ? D'ordinaire, suite à une extraction, la matière n'est pas valorisée. Les résultats obtenus montrent que les constituants majoritaires de la matière lignocellulosique ne sont pas dégradés lors du processus d'extraction, il est donc possible de réaliser une seconde valorisation de cette matière. Une étude préliminaire menée dans notre laboratoire a montré que l'extraction des composés volatils de bois de chêne a un effet bénéfique pour la production de charbon actif grâce à une augmentation du volume et de la taille des pores. C'est ainsi qu'une partie de ce travail de thèse porte sur la valorisation des résidus obtenus après extraction des volatils, en charbon actif. En effet, Les charbons actifs, grâce à leurs propriétés particulières de porosité et de surface, sont utilisés dans des applications très diversifiées, dont la purification des eaux, la séparation des gaz et le traitement des effluents gazeux.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres axés sur la valorisation totale de la matière lignocellulosique à partir de coproduits de bois. La première partie de la valorisation portera sur l'isolation des molécules volatiles et non volatils du bois par des procédés intensifiés. La seconde étape de la valorisation consiste à transformer le résidu solide en charbon actif, après extraction. Le but recherché étant que la première étape du processus de valorisation qui agisse comme un prétraitement pour la production de charbon actif. Le premier chapitre est une étude bibliographique présentant l'origine de la biomasse et plus spécifiquement le potentiel et les caractéristiques de la biomasse forestière. Nous étudierons les procédés d'extractions des composés volatils et non volatils du bois, en identifiant les processus limitant des méthodes conventionnelles et nous nous intéresserons aux procédés innovants tels que la détente instantanée contrôlée (D.I.C), les micro-ondes et les ultrasons. Ensuite, les

différentes méthodes de fabrications des charbons actifs seront décrites et leurs propriétés physico-chimiques et les diverses applications associées seront étudiées.

Le second chapitre est consacré à l'étude des composés volatils issus des coproduits de pin maritime par des méthodes conventionnelles puis par des méthodes innovantes. Les méthodes conventionnelles étudiées sont l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur à pression atmosphérique et sous vide. Les différents procédés innovants étudiés sont la turbo-hydrodistillation (THD), les micro-ondes (SFME: Solvent Free Microwave Extraction et MHG: Microwave Hydrodiffusion and Gravity), l'hydrodistillation assistée par ultrasons (HE-UAE) et la détente instantanée contrôlée (D.I.C). L'influence de extraction des volatils sur composés majoritaires (cellulose, hémicellulose et lignine) du résidu solide après extraction sera également étudiée. Une comparaison des différents procédés « verts » et du procédé conventionnel HD est réalisée en termes de rendement, de composition chimique et d'activité antioxydante des huiles obtenues.

Le troisième chapitre porte sur l'optimisation des performances du procédé SFME pour l'extraction des composés volatils des coproduits de pin maritime d'une part et l'optimisation du procédé D.I.C. Cette optimisation est réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences.

Le quatrième chapitre est consacré à la production de charbon actif à partir du résidu solide après extraction des composés volatils. L'impact des différents procédés d'extraction en tant que prétraitement sur la qualité finale du charbon actif sera évalué. L'efficacité de chaque charbon actif sera caractérisée par la surface BET, la taille des pores par adsorption d'azote à 77K et les propriétés d'adsorption du charbon actif en phase aqueuse (paramètres de Langmuir et Freundlich).

Enfin, le cinquième chapitre est une validation et optimisation de l'extraction de composés polyphénoliques issus des coproduits de pin maritime par ultrasons. Une étude comparative entre le procédé UAE et la méthode conventionnelle par macération est réalisée en terme de composés phénoliques totaux, de cinétique d'extraction et composition.

Chapitre 1.

Valorisation de la biomasse issus de l'industrie du bois – Analyse bibliographique.

I.1. Le bois

I.1.1. Généralités sur le bois

Le bois est un matériau noble, composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. Il est également un matériau biopolymérique dont la structure est cellulaire, poreuse, hiérarchique et présente plusieurs niveaux de structure, chacune bien organisée [1]. La structure du bois possède d'étonnantes capacités de variabilité qui sont dues à la fois au caractère héréditaire de sa structure, à son origine végétale ainsi qu'aux conditions environnementales changeantes et cycliques suivant lesquelles les arbres croissent.

Le tronc d'un arbre est constitué de bois, d'écorce et d'une couche mince située entre le bois et l'écorce, appelée cambium (figure I.1.). La fonction de cette couche est de produire les cellules du bois et de l'écorce. Les cellules du bois remplissent plusieurs fonctions, elles ont un rôle de tissus conducteur où circulent la sève brute ou sève ascendante de la racine vers les branches, de soutien de l'arbre (résistance au vent) et de mise en réserve nutritives sous forme d'amidon.

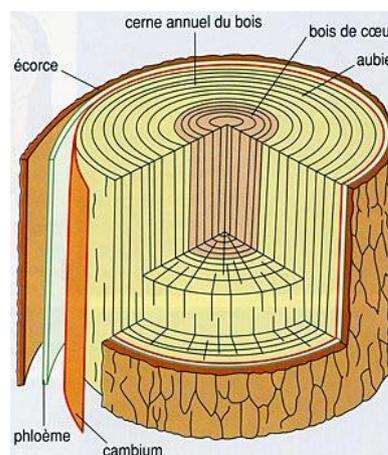


Figure I.1. *Structure macroscopique d'un arbre - détails des différentes parties du tronc.*

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 : les gymnospermes (plantes à graines nues, non incluses dans un fruit fermé) et les angiospermes (plantes à graines enfermées dans un fruit fermé) [2]. 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.1.2. Composition élémentaire du bois

L'analyse élémentaire du bois fait ressortir trois éléments principaux que sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. La répartition massique de ces éléments varie selon les espèces de bois, nous pouvons considérer que la proportion de carbone présente dans le bois est comprise entre 49 et 53 %, la proportion d'oxygène entre 40 et 44 % et il y a entre 6 et 7 % d'hydrogène. L'ensemble de ces éléments représentent environ 59 % du bois vert. Le bois contient également une faible proportion de matières minérales ou cendres, souvent inférieure à 1 % tout comme la teneur en azote [3]. L'eau présente dans le bois peut varier de 15 à 45 %.

Certains auteurs [4,5] ont estimés une valeur massique moyenne de 50 % de carbone et 6 % d'hydrogène, la « molécule bois » aurait donc pour formule brute approchée : $\text{CH}_{1,44} \text{O}_{0,66}$, soit une masse moléculaire équivalente de 24 g.mol^{-1} pour le bois anhydre. Selon l'essence et/ou le lieu de récolte, les bois ont des teneurs variables en matières minérale (Ca, Mg, K, Na, Fe, P, etc.).

I.1.3. Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est complexe et très hétérogène. Le bois est essentiellement composé de trois biopolymères : de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine mais aussi d'extractibles. Ces éléments sont les principaux composants macromoléculaires des parois cellulaires et représentent environ 95 % en masse des composés présents dans le bois. A ces trois principaux constituants viennent s'ajouter des composés minoritaires à faible poids moléculaires tels que les substances minérales et les extractibles. Ils sont qualifiés d'extractibles car ils peuvent être extraits du bois grâce à des solvants plus ou moins neutres. La proportion relative des différents constituants varie en fonction des essences de bois (Tableau I.1), de la localisation dans la paroi cellulaire, de son âge, de la saison de récolte et des conditions de récolte.

Tableau I.1. Compositions chimique de différentes variétés de bois. [6]

Bois	Résineux		Feuillus	
	Sapin	Pin maritime	Chêne	Hêtre
Cellulose (%)	48,2	47,1	44	44,8
Hémicelluloses (%)	20,5	25,2	19	38,2
Lignine (%)	26,9	25,6	20	22,5
Substances protéiques (%)	0,6	0,9	--	1,1
Résines (%)	1 à 1,8	2 à 4	0,7	0,3 à 0,9
Extraits à l'eau chaudes (tanins, gommés)	3,7	1,3	13,5	2,8
Cendres (%)	0,66	0,3	0,4	0,83

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. Les extractibles tels que les tanins, les résines et les pectines représentent environ 5 % en masse des composés du bois.

I.1.3.1. Cellulose

La cellulose est le constituant majoritaire du bois et celui presque unique du coton et des fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. C'est également le polymère naturel le plus abondant sur Terre puisqu'elle est présente dans presque toutes les espèces végétales. 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 une structure polymérique linéaire formée par des chaînes d'unités β -D-glucopyranose (résidu de glucose), liées entre elles par des liaisons glycosidiques du type β (1 \rightarrow 4) (Figure I.2) [7]. Ces chaînes linéaires ont tendance à faire des liaisons hydrogène inter et intramoléculaire pour créer des fibrilles élémentaires. Ces fibrilles sont à leur tour agrégées en microfibrilles, qui présentent à la fois des régions cristallines et des régions 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).

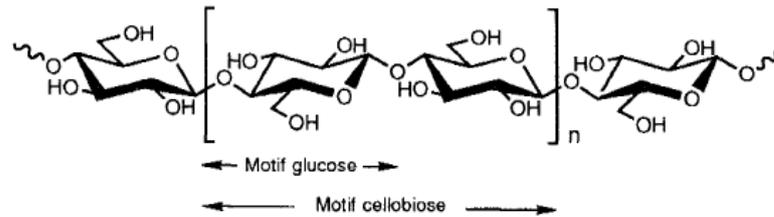


Figure I.2. Représentation schématique de la molécule de cellulose.

La cellulose est considérée comme le constituant du bois le plus stable chimiquement et thermiquement. Elle joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la paroi cellulaire des fibres du bois.

I.1.3.2. Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides (polyosides) non cellulosiques omniprésents dans tous les végétaux, caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières par la présence de différentes unités dans leurs chaînes. Le terme hémicellulose regroupe toute une famille de polyoses présents dans le bois avec une teneur comprise entre 20 et 30 %, ou le composant majoritaire est le xylane. Les hémicelluloses ont en général une masse molaire relativement faible et sont amorphes comme les copolymères statistiques de synthèse. Les sucres constitutifs des hémicelluloses peuvent être divisés en quatre groupes : les pentoses, les hexoses, les acides hexuroniques et les désoxy-hexoses (Figure I.3).

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%.

Les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production de sucres. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse de la plupart des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs tels que la xylose, le glucose, l'arabinose. La fermentation alcoolique ou

enzymatique des sucres ainsi formés, les transforme en alcools (éthanol, butanol) et en acides organiques (butyrique, acétique, lactique ...).

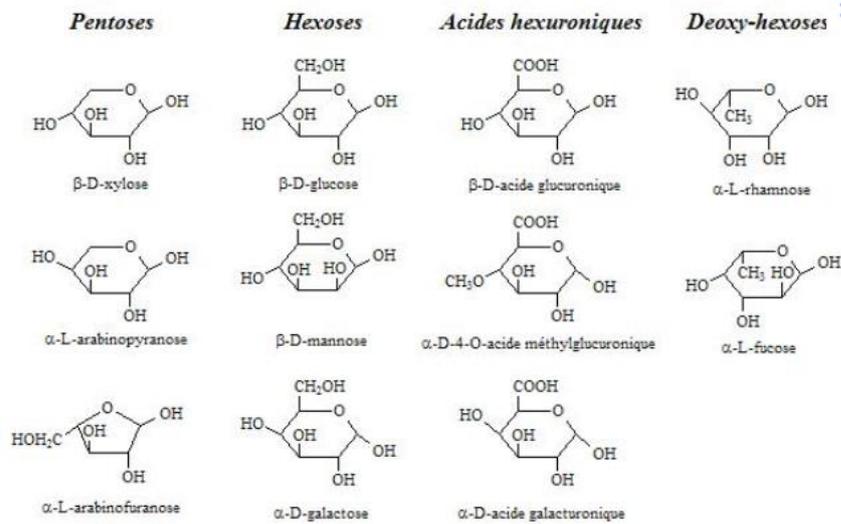


Figure I.3. *Les principaux sucres constitutifs des hémicelluloses.*

I.1.3.3. Lignine

La lignine est le second composé organique renouvelable le plus abondant sur Terre après la cellulose. La lignine est le deuxième principal constituant du bois de l'ordre de 26 à 32 % de la masse sèche chez les résineux et de 20 à 25 % chez les feuillus [8]. La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels amorphes possédant trois unités différentes de type phénylpropane : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I.4).

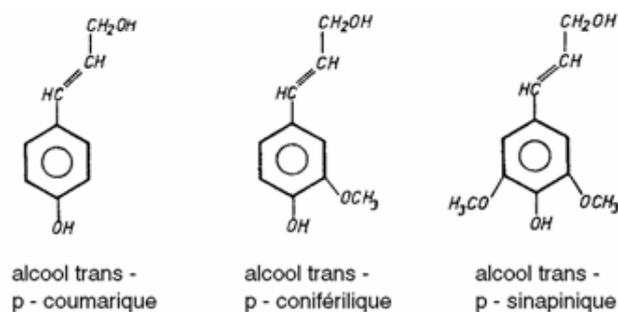


Figure I.4. *Monomères constitutifs de la lignine.*

La lignine a pour fonction de rigidifier la paroi cellulaire des végétaux. Elle est 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. La lignine est présente en concentration élevée dans la lamelle moyenne où elle joue le rôle de « colle » entre les fibres mais également en concentration plus faible dans la paroi secondaire.

I.1.3.4. Les extractibles

Les extractibles sont des composés solubles dans l'eau ou les solvants organiques. Ils sont des constituants non structuraux de faible masse moléculaire. Ils peuvent se situer dans les parois cellulaires du bois ou bien déposés à la surface des lumens (Cloutier 2004) [9] ou encore dans les éléments anatomiques spécialisés (canaux résinifères, etc.). Leur proportion dans le bois de chaque espèce est variable selon différents paramètres.

Les extractibles représentent plusieurs familles de composés organiques. Les polyphénols (tanins, etc.) et les oléorésines (constitutifs de la térébenthine) sont les plus importants. On peut citer aussi les gommes, les acides gras, les cires, etc. toutes ces substances sont responsables de nombreuses propriétés du bois, comme l'odeur et la couleur du bois de duramen, l'acidité, la résistance aux champignons de pourriture, aux insectes, elles confèrent la perméabilité au bois, peuvent augmenter sa masse volumique. En outre, ils agissent sur les propriétés technologiques du matériau, telles que le comportement du bois vis-à-vis de l'adhésion, la finition, la mise en pâte et le blanchiment des pâtes, et aussi sur le séchage [10]. Nous pouvons classer les extractibles en cinq groupes distincts : les terpènes et terpénoïdes, les résines, les composés aliphatiques, les composés phénoliques et les composés inorganiques.

I.1.3.4a) Les terpènes et terpénoïdes

Les terpènes forment une classe très importante de composés organiques naturels, de formule générale $(C_5H_8)_n$ et de leurs dérivés, qui résultent formellement de la condensation de plusieurs molécules d'isoprène. Ils constituent le principe odoriférant des végétaux. Cette odeur est due à la libération des molécules très volatiles contenant 10, 15, 20 atomes de carbones.

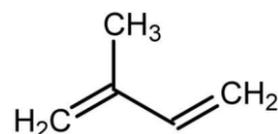
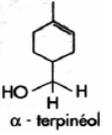
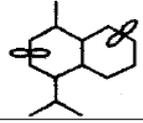
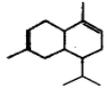
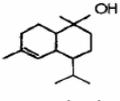
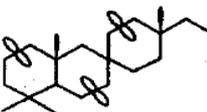
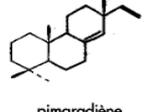
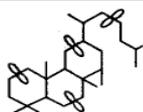
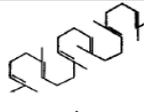
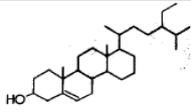


Figure I.5. Structure chimique de l'isoprène.

La classification des terpènes dépend du nombre d'unités d'isoprène présentes dans le squelette de la molécule de base. On distingue les *monoterpènes*, à dix atomes de carbone, dérivés de $C_{10}H_{16}$; les *sesquiterpènes*, à quinze atomes de carbone, dérivés de $C_{15}H_{24}$; les *diterpènes*, à vingt atomes de carbone, dérivés de $C_{20}H_{32}$; les *triterpènes*, à trente atomes de carbone, dérivés de $C_{30}H_{48}$; les *tétraterpènes*, à quarante atomes de carbone, dérivés de $C_{40}H_{64}$, etc. Beaucoup de terpènes sont des hydrocarbures, mais les composés contenant de l'oxygène comme les alcools, aldéhydes ou cétones en sont aussi. Ces dérivés sont fréquemment appelés terpénoïdes. Mono- et sesquiterpènes sont les constituants majeurs des huiles essentielles tandis que les autres terpènes sont des constituants des baumes, résines, cires et caoutchouc.

Tableau I.2. Structures des mono-, sesqui-, di- et triperpènes.[11]

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

Les usages des terpènes sont très nombreux : parfums, médicaments, colorants, etc. La plupart des terpènes constituent le principe odoriférant des végétaux (*ocimène* du basilic, *myrcène* du laurier, *limonène* du citron, *pinène* du pin, etc.). Beaucoup de molécules terpéniques possèdent de propriétés antiseptiques (girofle, thymol, eucalyptol, camphre, etc.). Historiquement, les terpènes ont été très employés pour l'embaumement, d'où le qualificatif de *balsamique* donné aux plantes et aux huiles qui en contiennent.

I.1.3.4b) Les résines

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.7), 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.

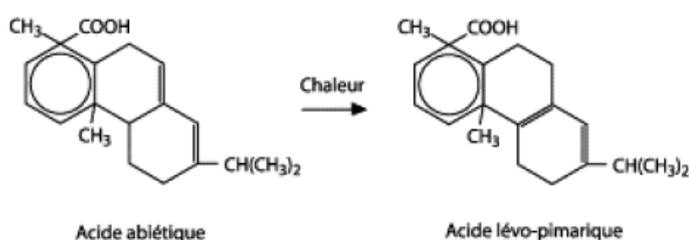


Figure I.6. Transformation de l'acide abiétique. [12]

I.1.3.4c) Les composés 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.

Tableau I.3. Les extractibles aliphatiques. [5]

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)	$\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ RO-stérol $\text{RO-hydroxy terpènes}$	R est un dérivé d'acide gras
Subérine	$(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$ $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$	n = 18-28

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.

Tableau I.4. Les graisses et les cires. [13]

<p>Glycérol</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ <p>+ Acide gras Formule générale: Alk COOH Exemple: CH₃ - (CH₂) COOH Acide palmique</p>	<p>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>triglycéride R₁=Alk R₂=Alk R₃=Alk diglycéride R₁=Alk R₂=Alk R₃=H monoglycéride R₁=Alk R₂=H R₃=H</p>
<p>Alcool gras Formule générale: Alk OH Exemple: C₂₀H₄₀-OH Alcool arachidique + Acides gras</p>	<p>Cire Alk' - O - CO - Alk''</p>

I.1.3.4d) Les polyphénols

En chimie organique, les phénols sont des composés aromatiques portant un groupe hydroxyles fonction -OH. Dérivés avec des fonctions de plusieurs -OH, ils sont appelés polyphénols. Les composés phénoliques végétaux au sens large englobent la famille des polyphénols et celle des lignines (Figure I.7). Les polyphénols regroupent 8000 composés connus à ce jour et sont principalement synthétisés dans le règne végétal [14].

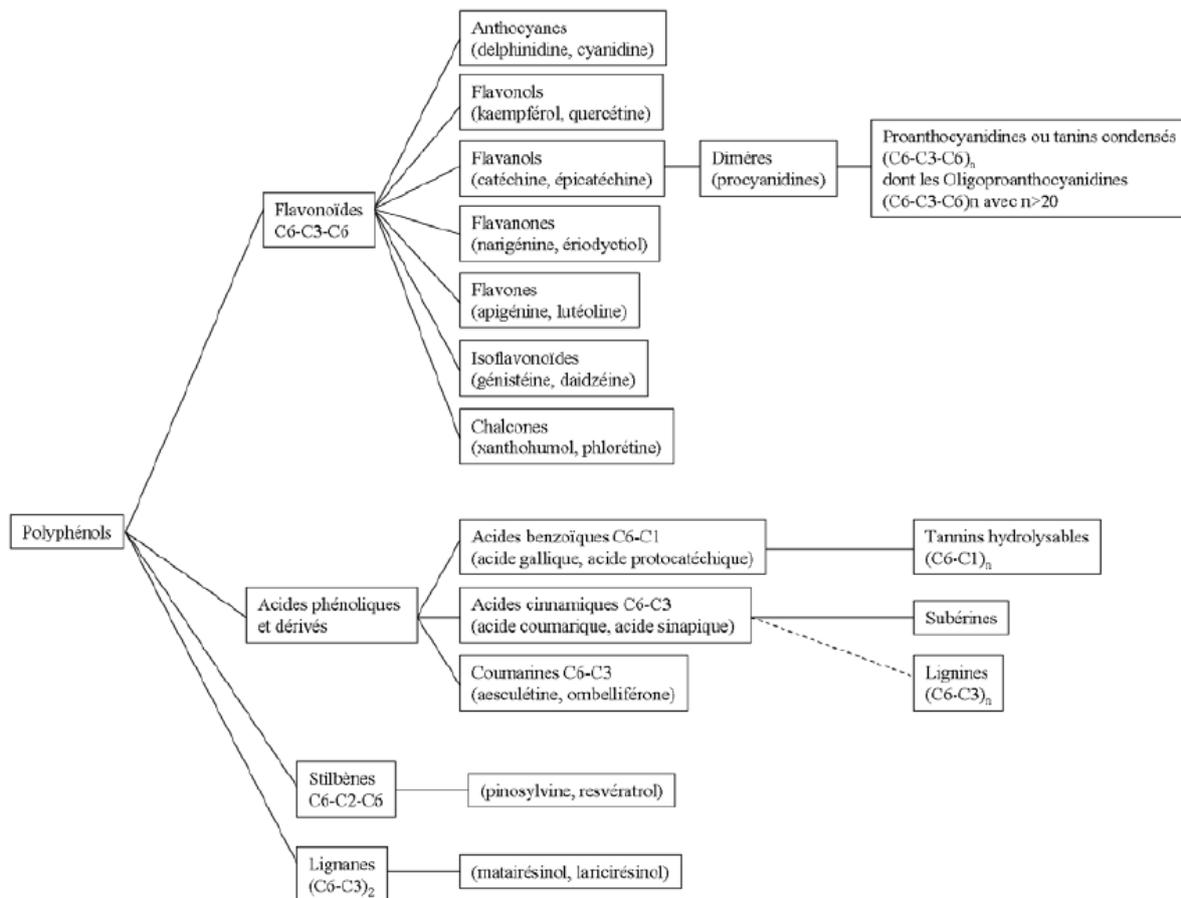


Figure I.7. Classement des grandes familles de polyphénols.[14]

Les polyphénols sont des métabolites secondaires à noyau aromatique phénolique, très connus pour leur rôle antioxydant, antitumoral, cardioprotecteur, antimicrobien, etc [15-17]. Parmi les différents polyphénols d'intérêt (Figure I-8), les acides phénoliques, les flavonoïdes, les stilbènes, les lignanes et les tanins [18], spécialement les tanins condensés ou proanthocyanidines jouent un rôle particulièrement importants comme moyens de défense chimique ou comme antioxydants, agissent dans la résistance des plantes face à des stress hydriques, en présence de métaux lourds ou encore comme agent photoprotecteur [19,20].

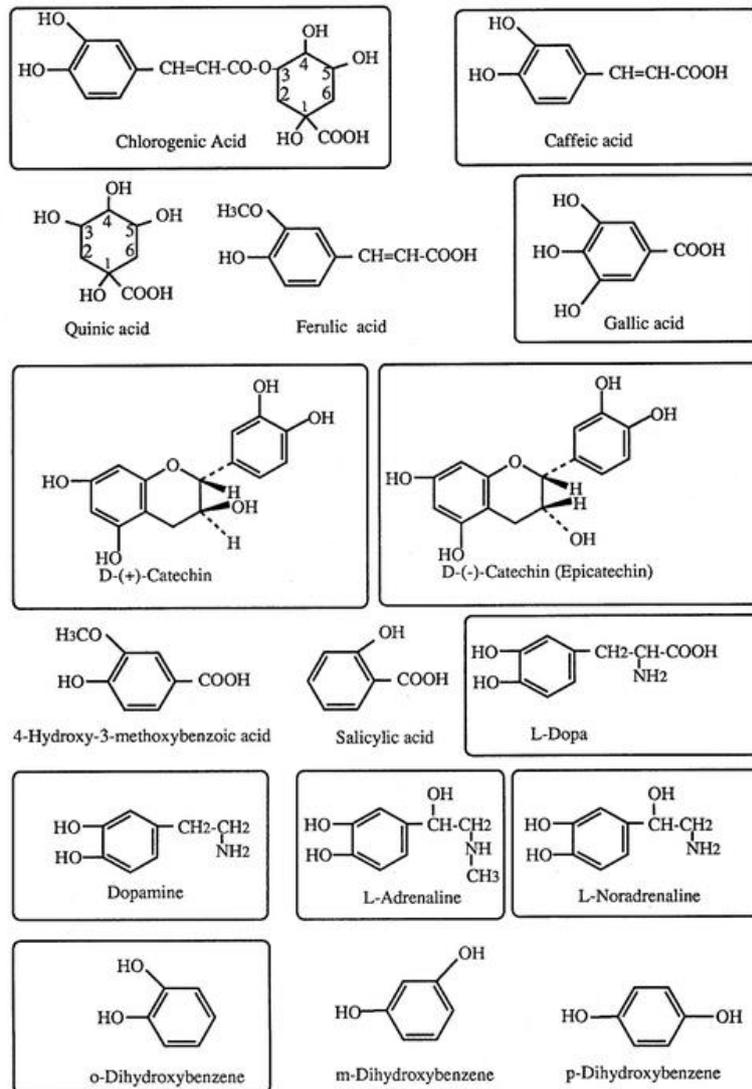


Figure I.8. Exemple de molécules des grandes familles de polyphénols.

I.2. Valorisation de la biomasse forestière

I.2.1. Origine de la biomasse

Le terme « biomasse » désigne au sens large l'ensemble de la matière organique (matière vivante) produite par à partir de processus biologique [21]. Plus précisément, l'article 29 de la loi 2005-781 de programmation fixant les orientations de la politique énergétique, du 13 juillet 2005, la définit ainsi : "La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers".

On peut classer les ressources de la biomasse en quatre catégories [22-23] :

- Le bois et les divers déchets ligneux issus de l'exploitation forestière et de l'industrie de transformation du bois (sciures, écorces,...) ;
- Les produits agricoles (coton, paille, canne à sucre,...) et les déchets organiques d'origine agricole (effluents d'élevage) ;
- Les plantations à vocation énergétique (saules, miscanthus,...) ;
- Les déchets agro-alimentaires (bagasse,...) ou urbains (déchets verts, boue d'épuration, fraction fermentiscide,...).

La biomasse forestière est principalement affectée à la production de bois d'œuvre et de bois d'industrie. Elle est depuis toujours valorisée comme biomatériaux (pâte à papiers, panneaux à particules, isolants), comme biocombustibles pour produire de la chaleur ou de l'électricité par différentes voies telles que la combustion ou la méthanisation. Et également comme matière première de la chimie, en tant que agro-solvants, tensio-actifs, liants, résines, principes actifs et huiles essentielles principalement utilisée par les industries pharmaceutiques, cosmétiques, parfumerie et agro-alimentaire [24]. La biomasse joue un rôle important dans le monde de l'économie. La politique mise en place pour lutter contre le réchauffement climatique et réduire la consommation des matières non renouvelables favorisent l'émergence de cette ressource renouvelable.

I.2.1. Potentiel de la biomasse forestière en France

D'après l'IFN (Inventaire Forestier National), la forêt française métropolitaine représente 16,1 millions d'hectare soit 29,2 % du territoire [25]. La surface de la forêt dite de « production » représente 96 % de l'ensemble de la forêt. La consommation annuelle du bois en France est estimée entre 3,8 et 6,2 milliards de m³ dont la majeure partie est destinée à des fins énergétiques (environ 1,5 milliards de m³) et à la production de papiers (environ 1,2 milliards de m³) et le reste pour l'industrie (bois de construction) [26]. Le gisement annuel de déchets de bois produits au sein des entreprises de première et seconde transformation, c'est-à-dire activité de sciage, emballage, construction et ameublement, s'élève à 12 millions de tonnes. On peut rajouter à cela 4 millions de tonnes de déchets provenant des chantiers du bâtiment [27]. La répartition de ces déchets de bois est représentée par la figure I.9. A elles seules, les scieries génèrent 60 % de ce tonnage. En bref, 58 % des déchets de bois font l'objet

d'une valorisation matière, 35 % sont utilisés comme combustible et 7 % partent en décharge ou sont détruits de façon non conforme.

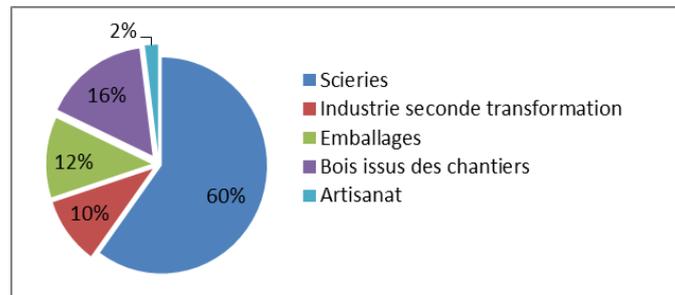


Figure I.9. *Diagramme répartition des déchets de bois en France [27].*

I.2.2. Coproduits générés par la filière bois

Depuis plusieurs années, la prise de conscience de l'épuisement des ressources à l'échelle planétaire a donné lieu à une volonté de récupération, recyclage et valorisation des déchets. De nos jours, les procédés dits « durables » sont fortement soutenus par l'Union Européenne et l'exploitation de matériaux naturels bruts ainsi que la minimisation des résidus sont considérés comme les piliers de cette nouvelle façon de penser les procédés industriels. Les scieries, interface entre la forêt et la filière bois, jouent un rôle important en ce qui concerne la valorisation du bois. Les scieries produisent la majorité des déchets de bois et des produits connexes des entreprises de première transformation. Le rendement matière d'une scierie est de l'ordre de 65 % pour les bois résineux et de 45 % pour les bois feuillus. Les sous-produits peuvent-être classés en quatre catégories : les écorces, les sciures, les plaquettes et autres (dosses, délignures, chutes...), leurs répartitions est représenté par la figure I.10.

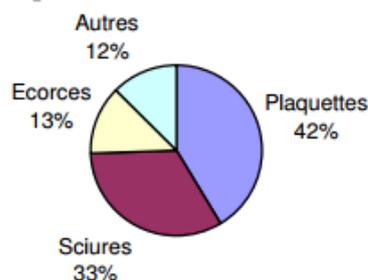


Figure I.10. *Diagramme de répartition des sous-produits de bois résineux [27].*

Ces sous-produits sont variés : dosses, délignures, sciures, écorces, diverses chutes et purges. Ces connexes représentent en Poitou-Charentes environ 550 000 tonnes par an, selon l'estimation de l'association interprofessionnelle Futurobois. Selon une étude réalisée par

l'ADEME [27], environ 30 000 tonnes de déchets de bois des entreprises ne seraient pas encore valorisées en Poitou-Charentes. Le pin maritime est de loin le résineux le plus exploité par les scieries de la région. La valorisation des sous-produits, qui s'est accentuée ces dernières années, permet aux entreprises un nouvel élan de rentabilité.

La majorité des déchets de scierie trouvent des débouchés vers l'industrie de trituration (pâte à papier, panneaux à particule,...) ou une valorisation énergétique (combustibles granulés,...) mais un énorme surplus est encore jeté comme déchet. Dans un contexte socio-politique de respect de l'environnement et de réduction de la consommation des ressources non renouvelables, en plus d'un aspect économique, les industries chimiques telles que la parfumerie, la pharmaceutique s'adonne de plus en plus à utiliser les co-produits de bois.

I.3. Valorisation des sous-produits des essences de pin maritime (*Pinus pinaster*)

I.3.1. Caractéristiques et utilisations du pin maritime

Selon William Aiton en 1789, *Pinus* est le genre des conifères le plus largement étendu dans la famille des *Pinaceae* avec plus de 100 espèces [28,29], comprenant notamment le pin maritime (*Pinus pinaster* ou *Pinus maritima*). Le pin maritime est morphologiquement similaire aux autres espèces du genre *Pinus*.

Tableau I.5. Taxonomie du pin maritime (*Pinus pinaster*) conformément au système d'information taxonomique intégré (SITI). [30]

Règne	<i>Plantae</i>
Sous-règne	<i>Tracheobionata</i>
Embranchement	<i>Pinophyta ou conifère</i>
Sous-embranchement	<i>Gymnosperme</i>
Classe	<i>Pinopsida</i>
Ordre	<i>Pinales</i>
Famille	<i>Pinaceae</i>
Genre	<i>Pinus</i>
Espèce	<i>Pinaster</i>

Le pin maritime est natif du sud-ouest de l'Europe et du nord-ouest de l'Afrique avec un développement prononcé sur la côte Atlantique en France, Espagne et Portugal [31]. Dans les landes, le pin maritime est essentiellement planté pour la production [32]. Son feuillage a

un port de conifère étalé et ses aiguilles, groupées par paire sont vert foncé et très longues. Les fruits du pin maritime sont des cônes ovales, de couleur brune et d'une hauteur de 2 cm de long. L'aubier du bois est jaune pâle avec un cœur jaune veiné de brun rougeâtre.



Figure I.11. Photographie de pin maritime – arbre, épines et fruits, écorce et bois de cœur.

Dans ces zones de production, les principales utilisations sont les pâtes à papier, le bois de construction, les panneaux à particules, les planchers et les palettes.

I.3.2. Les sous-produits de pin maritime riches en huile essentielle

I.3.2.1. Généralité sur les huiles essentielles

Les huiles essentielles, ou essences aromatiques végétales, sont des substances odorantes, volatiles, huileuses donc de nature hydrophobe, totalement solubles dans les alcools, l'éther et dans les huiles végétales et minérales. Lorsqu'elles sont pures et naturelles, elles ne contiennent aucun corps gras : elles sont uniquement constituées de molécules aromatiques volatiles, d'où leur nom d'huile essentielle. Le terme « huile » souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances ; le terme « essentiel » dénote la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons. La plupart des végétaux renferment des huiles essentielles, ils sont alors appelés « plantes aromatiques ». Les essences sont produites dans des glandes spécialisées dans différentes parties des plantes: le bois, les fruits, les écorces, les graines et les racines [33]. Cependant la quantité d'huile produite est souvent très faible et extrêmement variable selon les espèces.

Les huiles essentielles sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire, cosmétiques, la parfumerie où elles sont considérées comme étant des éléments de base ainsi que dans le domaine de l'aromathérapie (technique thérapeutique par le massage, les inhalations ou les bains) [34]. Elles sont aussi utilisées pour apporter de la saveur et des arômes (au café, aux vins, aux liqueurs distillées). Enfin, elles ont des applications importantes en médecine, soit par leurs qualités odorantes, soit pour soulager la douleur ou pour leur efficacité physiologique [35]. Plusieurs méthodes d'extraction ont été mises au point telles que l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion [36]. Elles sont ensuite séparées de la phase aqueuse par des procédés physiques puis analysées afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques.

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variés constitués de composés organiques de structures et de fonctions chimiques très diverses. Généralement, on classe ces composés en deux grands groupes : les hydrocarbures terpéniques et les composés oxygénés [37]. Il convient de souligner que les composés oxygénés sont les plus précieux dans les huiles essentielles, elles sont caractéristiques d'une odeur forte et sont connues pour jouer un rôle positif dans l'activité anti-oxydante [38].

La norme française, AFNOR NF T 75-006 [39] a défini l'huile essentielle de cette manière : « l'huile essentielle est le produit généralement odorant obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par expression du péricarpe frais de certains hespéridés, soit par distillation « sèche ». Cette définition est restrictive et n'est pas toujours valable, d'autant plus que les procédés traditionnels d'extraction des huiles essentielles présentent de nombreux inconvénients. En effet, ces méthodes d'extraction nécessitent de longues heures d'extraction, une utilisation importante d'énergie et de solvants qui peuvent provoquer des modifications chimiques ou la perte de certains composés volatils par hydrolyse ou effet thermique [40-41].

Depuis quelques années, par conscience environnementale et économique, le changement d'attitude a évolué et a migré vers une tendance « verte ». Les industriels pour être rentables et plus respectueux de l'environnement ont besoin d'optimiser le processus d'extraction, soit en intensifiant les procédés actuels ou en utilisant des procédés plus « verts » et plus efficaces. Ces éco-procédés devront être plus respectueux de l'environnement avec une réduction du temps d'extraction, une consommation moindre de solvant et d'énergie,

limitant les rejets de CO₂, tout en maintenant une qualité de produit finit. Parmi ces méthodes d'éco-extraction, le procédé d'extraction par micro-ondes [42-43], de détente instantanée contrôlée (DIC) [44-45] et l'extraction assistée par ultrasons [46] ont été étudiées et apparaissent comme prometteurs.

I.3.2.2. Les huiles essentielles de *pin maritime* (*Pinus pinaster*)

Les huiles essentielles de la famille *Pinaceae*, de genre *Pinus* sont utilisées comme additifs aromatisants pour l'alimentation et les boissons mais également en tant que parfums dans les cosmétiques et les produits ménagers [47-48]. En médecine traditionnelle, les différentes parties des espèces de *Pinus* (écorces, aiguilles, cônes et résines) sont largement utilisés pour leurs propriétés pharmacologiques comme antioxydant, anti-inflammatoire et antiseptique [49].

Tableau I.6. Littérature sur les huiles essentielles de plusieurs populations de pin maritime.

Lieux de récolte	Partie de l'arbre	Méthode d'extraction	Rdt en HE	Composés majoritaires	Rfces
France	Aiguilles	Entraînement à la vapeur d'eau	0.63 %	α -pinène (22.5 %) β -pinène (13.3 %) β -caryophyllène (9.9 %)	[44]
France	Aiguilles	Détente instantanée contrôlée (DIC)	2.19 %	α -pinène (50.3 %) β -pinène (22.5 %) Germacrene D (4.5 %)	[44]
France	Aiguilles	Hydrodistillation	ND.	α -pinène (43.4 %) β -pinène (16 %) β -caryophyllène (13 %)	[50]
Algérie	Aiguilles	Hydrodistillation	0.30 %	β -caryophyllène (26.5 %) allo-aromadendrene (12.5 %) α -humulène (4.3 %)	[51]
Italie	Branches	Hydrodistillation	ND.	α -pinène (40.4 %) β -pinène (23.1 %) Myrcène (12.1 %)	[52]
Italie	Cônes	Hydrodistillation	ND.	α -pinène (22%) β -pinène (29.2 %) Longifolène (21 %)	[52]

Selon les espèces de *Pinus*, le lieu de récolte, les conditions climatiques et la partie utilisée, le rendement et la composition chimique des huiles essentielles varient. Le tableau I.6 résume les précédentes études réalisées sur les huiles essentielles de plusieurs populations de pin maritime. Ce tableau nous montre l'importance du choix du procédé d'extraction sur le rendement en huile essentielle mais également en terme de composition de cette huile.

I.3.3. Les sous-produits de *Pinus* riche en polyphénols

Un intérêt croissant est porté aux composés polyphénoliques issus des plantes pour leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, les polyphénols sont largement appréciés par les industries pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires pour leurs diverses propriétés antioxydantes et bioactifs [53-55].

Par exemple, l'extrait d'écorce de pin maritime est bien connue de la médecine traditionnelle, Hippocrate, le « Père de la Médecine » mentionnait déjà leurs effets thérapeutiques sur les maladies inflammatoires [56]. Shafer et Hogger, 2007 [57] l'ont décrit comme anti-diabétique, Rohdewald, 2002 [58] a mis en évidence son action antioxydante et son rôle dans différentes maladies.

L'extraction des polyphénols s'effectuent par différents procédés classiques et intensifiés, le tableau I.7 est une liste exhaustive des études portées à l'extraction des composés phénoliques de différentes populations de *Pinus*.

Le rendement varie selon l'espèce de *Pinus*, la méthode d'extraction employée, le solvant utilisé. Les techniques classiques pour extraire les polyphénols telles que la percolation, la macération et l'extraction aux solvants organiques, sont généralement limitées par le transfert de masse dû à la structure et la paroi cellulaire de la matière végétale. D'un point de vue industriel, il est intéressant d'optimiser l'extraction solide / liquide. L'extraction assistée par ultrasons [65] et l'extraction par chauffage micro-ondes [61] semble être une bonne solution pour améliorer le transfert de masse et donc d'intensifier l'extraction solide/liquide.

Tableau I.7. Littérature sur l'extraction des composés phénoliques de différentes populations de *Pinus*.

Espèces de pin	Technique d'extraction	Solvant	Rendement (%)	Référence
<i>P. Pinaster</i> (Ecorce)	Macération	Eau	6,4	[59]
<i>P. Radiata</i> (Ecorce)		Eau	23,2	[60]
<i>P. Pinaster</i> (Ecorce)		NaOH/Eau	25,0	[59]
<i>P. Radiata</i> (Ecorce)	Soxhlet	Acétone/eau	12,0	[61]
<i>P. Pinaster</i> (Graine)	Micro-ondes	Eau	6,5<R<10,5	[62]
<i>P. radiata</i> (Ecorce)		Acétone/eau		[61]
<i>P. radiata</i> (Ecorce)	Ultrasons	Acétone/eau	5,8<R<9,5	[61]
<i>P. pinaster</i> (Ecorce)	Extraction fluide supercritique	CO ₂	3,0	[63]
<i>P. pinaster</i> (Sciures)	Solvant extraction	Eau Méthanol Ethanol	ND.	[64]

I.3.3. Valorisation thermochimique

La conversion thermochimique de la biomasse par pyrolyse consiste à décomposer la matière organique sous l'effet de la chaleur en l'absence d'oxygène. Elle est appelée carbonisation lorsque l'objectif est la production de charbon de bois et

En 2006, le coût moyen d'un charbon actif était de 2500 \$ par tonne [66], mais avec une demande de plus en plus conséquente qui a augmenté de 5,2 % chaque année pour atteindre un objectif de 1,2 million de tonnes en 2008 [67]. Le charbon actif est considéré comme un produit relativement cher, il est donc important d'utiliser des matières renouvelables telles que la biomasse pour produire des adsorbants économiques et écologiques; tels que les déchets de café [68], les tourtes de coco [69] ou les sous-produits de bois [70]. L'utilisation de sous-produits industriels tels que le bois s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. Ces matières sont transformées en charbon actif en deux étapes : la carbonisation et l'activation qui peut-être soit chimique, soit physique.

Les charbons actifs fabriqués à partir de pin maritime comme matière première sont déjà utilisés et approuvés par les industriels. Le charbon actif est très recherché par les industries de la chimie, pharmacie, agroalimentaire et environnemental, en raison de sa grande porosité et ses propriétés d'adsorption [71]. Il est ainsi utilisé lors de la fabrication de très nombreux produits liquides ou gazeux pour les purifier, les séparer, les décolorer. Surtout dans l'industrie agroalimentaire et la pharmacie : pour la décoloration du jus de raisin utilisé comme base sucrée dans d'autres jus, la fabrication des antibiotiques ou des vitamines. Il peut être aussi employé pour le traitement des atmosphères et la désodorisation, comme pour celui des eaux résiduaires, effluents de sites industriels ou traités dans des stations d'épuration.

I.4. Extraction des composés volatils du bois

I.4.1. Les procédés conventionnels d'extraction

De nombreux procédés sont utilisés pour l'extraction des substances aromatiques. Cette opération est des plus difficiles et des plus délicates puisqu'elle a pour but de capter les produits les plus subtils et les plus fragiles élaborés par le végétal et ce, sans en altérer la qualité. Produits plus «éthériques» que matériels pour certaines fleurs mais, dans certains cas, ce sont des produits intimement liés à la matière et non directement diffusibles, les huiles essentielles sont des substances complexes et diverses demandant, pour leur obtention, des soins tout particuliers.

I.4.1.1 Principe de la distillation

La distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation) qui repose sur l'application de Loi de Dalton [72]:

La pression de vapeur P sur une solution est égale à la somme des tensions de vapeur des constituants P_i .

$$P = \sum_i P_i \quad (\text{Equation I.1})$$

Sous l'hypothèse d'un comportement idéal, la pression de vapeur de constituants est définie par la loi de Raoult :

$$P_i = y_i P = x_i P_i^0 \quad (\text{Equation I.2})$$

Où x_i et y_i sont les fractions molaires de composant i dans la phase liquide et gaz, respectivement, et P_i^0 est la tension de vapeur saturante du composant i pur à la température donnée. Donc le rapport molaire de l'huile et l'eau entraînée s'exprime :

$$\frac{n \text{ moles huile}}{n \text{ moles eau}} = \frac{P_h}{P_e} = \frac{y_h}{y_e} = \frac{x_h P_h^0}{x_e P_e^0} \quad (\text{Equation I.3})$$

Le rapport massique R est donné par :

$$R = \frac{P_h M_h}{P_e M_e} \quad (\text{Equation I.4})$$

Où M_i sont les masses molaires.

La température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange « eau + huile essentielle » distille à une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique (généralement voisine de 100°C en raison de la faible tension des constituants aromatiques volatils) alors que les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées.

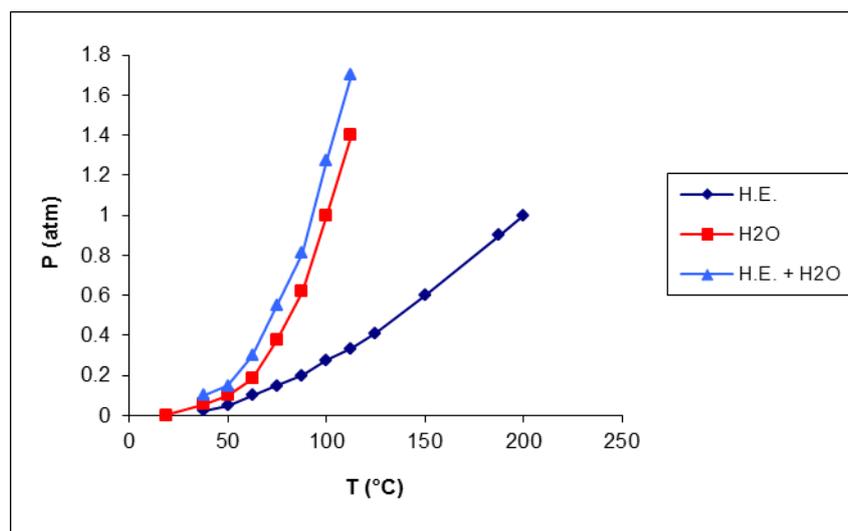


Figure I.12. Evolution des températures de distillation de l'eau et de l'huile essentielle, ainsi que du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu. [72]

Suite à cette définition, la distillation des plantes aromatiques reposerait sur l'évaporation des constituants de l'huile. Or, la réalité est bien différente. Les huiles essentielles se trouvant à l'intérieur du tissu du végétal doivent d'abord passer à la surface de ce dernier avant une éventuelle évaporation et distillation. Ce passage de l'intérieur du tissu vers la surface du matériel végétal (feuille par exemple) est supposé se faire essentiellement par diffusion [73]. La production des huiles essentielles à partir des plantes aromatiques par entraînement à la vapeur d'eau, se ferait donc en deux étapes :

- la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal ;
- l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau.

La diffusion est un processus relativement long. Les composés volatils constitutifs de l'huile essentielle, sont retenus par la fraction lipidique de la plante, en particulier les hydrocarbures, ce qui ralentit leur entraînement par la vapeur d'eau. C'est cette étape limitante qui détermine la durée de la distillation. Il est par ailleurs connu qu'au cours de l'hydrodistillation, la vitesse de vaporisation des huiles volatiles de la matière végétale est influencée non seulement par la résistance à la diffusion de l'huile essentielle à travers les tissus cellulaires, mais aussi par le degré de solubilité des constituants volatils dans l'eau.

La distillation des plantes aromatiques et médicinales, s'effectue le plus souvent, à la vapeur directe dans des alambics dont la contenance est très variable: de 0.1 m³ (alambics mobiles courants) à 5 m³ et plus pour les distilleries de grande production. Dans sa forme simple, durant la distillation, l'eau chaude (ou la vapeur) pénètre dans les tissus végétaux et dissout les constituants des huiles essentielles présentes dans les cellules. Cette "solution" aqueuse diffuse à travers les parois cellulaires, c'est l'hydrodiffusion. Quand ces composés, dissous dans l'eau chaude se trouvent à la surface du tissu végétal, ils s'évaporent. La limite à l'évaporation de chaque constituant est fixée par sa tension de vapeur dans les conditions du milieu.

I.4.1.2. Modélisation des cinétiques d'extraction

La diffusion du soluté de la matière végétale dans le solvant (vapeur d'eau) constitue généralement l'étape limitante dans le processus d'extraction [74]. Un grand nombre de méthodes sont employées afin de déterminer le coefficient de diffusion. La loi de Fick (1855)

[75,76] reste la plus couramment utilisée car c'est la plus simple et elle décrit relativement bien un grand nombre de courbes de sorption.

Celle-ci exprime que le vecteur densité de flux de matière peut être donné par:

$$\vec{\Phi} = -D_{eff} \text{ grad } C \quad (\text{Equation I.5})$$

Avec D_{eff} , le coefficient de diffusion effectif et C la concentration de l'élément considéré.

Bien que le coefficient de diffusion effective (D_{eff}) varie considérablement avec la température du système et la porosité, il peut être considéré comme constant dans l'hypothèse que la structure et la température soit homogène [76]. Alors, le modèle de diffusion appliqué à l'extraction solide/liquide peut-être décrit par la 2nde loi de Fick, avec l'hypothèse que les corps sont immobiles, isotropes donc la diffusivité matière constante dans l'ensemble du corps.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Equation I.6})$$

Où C est la teneur en soluté du solide (mg/g_{ms}).

- Ce modèle correspond à un corps limité dans une seule direction de l'espace. Soit dans l'exemple ci-contre un transfert de matière dans un corps limité par un plan d'abscisse $x=0$
- Le corps est à une concentration initiale homogène en soluté C_0 .
- À $t=0$, début du transfert, on porte le plan d'abscisse $x=0$ (la surface du corps) à $C_1 > C_0$, constante dans le temps.
- Un transfert de matière s'établit entre la surface et l'intérieur du corps. On admet que ce transfert est unidirectionnel suivant l'axe Ox

Le système admet les conditions aux limites suivantes :

	$x=0$	$x>0$
$t=0$	C_1	C_0
$t>0$	C_1	$C(x,t)$
$t \rightarrow \infty$	C_1	C_1

On montre que l'équation initiale de Fick admet pour solution une concentration $C(x,t)$ tel que :

$$\frac{C_1 - C(x,t)}{C_1 - C_0} = \operatorname{erf}(u) \quad \text{avec} \quad u = \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \quad (\text{Equation I.7})$$

$\operatorname{Erf}(u)$ est une fonction mathématique tabulée. En fait la solution exacte du problème de la diffusion dans une plaque avec une concentration C_1 imposée sur les deux faces $x = 0$ et $x = e$ peut être obtenue par la série suivante [77] :

$$\frac{C_1 - C(x,t)}{C_1 - C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{D_{\text{eff}}t}{e^2}\right] \quad (\text{Equation I.8})$$

Où $C(x,t)$ est la teneur du soluté à un l'instant (t), à une distance x (mm) de la demi-épaisseur de la feuille (e). Cette série converge rapidement pour des valeurs suffisamment grandes de

$$\left[\frac{D_{\text{eff}}t}{e^2} \right]$$

Dans ce cas, elle se confond avec son premier terme. On peut donc considérer que le coefficient de diffusion pour un végétal ayant une géométrie plane suit cette équation:

$$D_{\text{eff}} = k \frac{e^2}{\pi^2} \quad (\text{Equation I.9})$$

La solution générale de l'équation I.8 proposée par Crank, 1975 [78] et Spiro et Kandiah, 1989 [79] peut s'écrire comme suit :

$$\ln \frac{C_t}{C_t - C} = k \cdot t \quad (\text{Equation I.10})$$

Où C_t est la concentration maximale du soluté extraite, C est la concentration extraite à l'instant t et k représente la constante de vitesse d'extraction.

I.4.1.3. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau (figure I.13) est l'un des procédés d'extraction les plus anciens et l'une des méthodes officielles pour l'obtention d'huile essentielle. Son principe réside sur l'apport d'un flux de vapeur directement sur la matière végétale. Le plus souvent le flux de vapeur saturée à pression faible traverse le végétal de bas en haut. Les vapeurs chargées en composés volatils sont condensées, puis récupérées dans un vase de décantation [80].

Les principales caractéristiques de cette technique peuvent être résumées comme suit:

- la vapeur d'eau utilisée est toujours saturée et ne risque donc pas d'être surchauffée ;
- la matière végétale est en contact uniquement avec la vapeur d'eau, ce qui réduit les phénomènes d'hydrolyse ;
- pour les huiles essentielles superficielles (situées à la surface du végétal), la vapeur d'eau provoque la rupture d'un grand nombre de glandes dont le contenu se répand à l'extérieur du végétal [81].

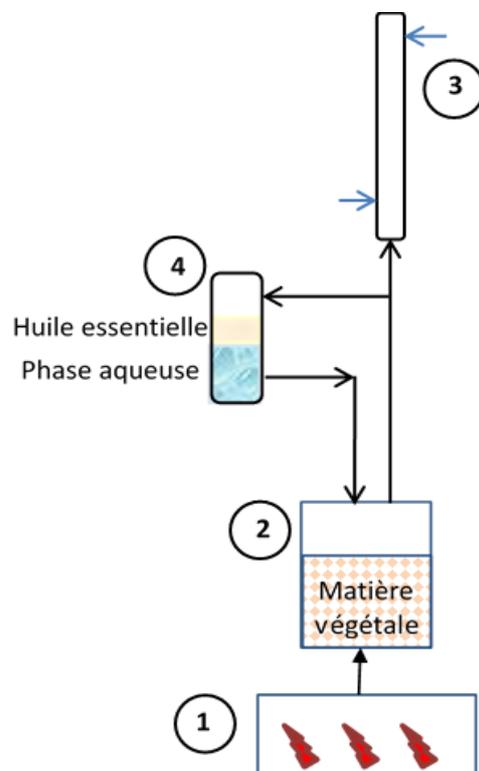


Figure I.13. *Entraînement à la vapeur d'eau.*
 1- Chaudière; 2- Réacteur ; 3- Condenseur ; 4- Vase florentin.

I.4.1.4. Hydrodistillation

L'hydrodistillation (figure I.14) est la méthode normée par la Pharmacopée Européenne [82]. A la différence de l'entraînement à la vapeur, la matière végétale à distiller se trouve en contact direct avec l'eau (totalement immergée ou en flottaison selon sa densité). L'ensemble est porté à ébullition à pression atmosphérique. Le mélange azéotropique (composés volatils + vapeur d'eau) est ensuite condensé puis récupéré dans un vase florentin. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation. La chaleur permet l'éclatement et la libération des composés aromatiques. L'eau bouillante pénètre dans le végétal et solubilise une partie des huiles essentielles. Cette méthode est conseillée pour les matières premières qui, par nature, s'agglutinent facilement et donc empêchent la pénétration de la vapeur dans la masse végétale et dans les cas où des produits indésirables ont une importante solubilité dans l'eau. La présence d'eau engendre des dégradations et des modifications de certains composés par hydrolyse mais également par effet thermique dû à la durée d'hydrodistillation qui nécessite généralement plusieurs heures.

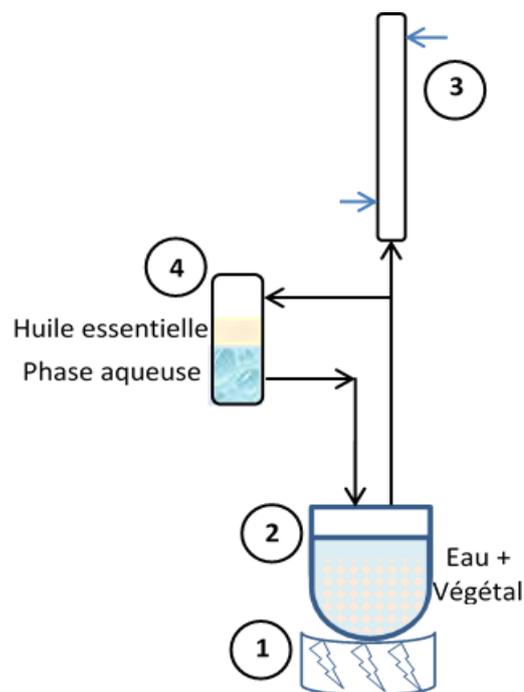


Figure I.14. *Hydrodistillation.*

1- Chauffe ballon ; 2- Réacteur ; 3- Condenseur ; 4- Vase florentin.

I.4.2. Les procédés d'extraction innovants

I.4.2.1. Procédés d'extraction par micro-ondes

I.4.2.1a) Principe des micro-ondes

Les micro-ondes sont ondes électromagnétiques possédant un champ électrique et électromagnétique perpendiculaires l'un à l'autre, qui se propagent dans le vide avec des fréquences allant de 300 MHz à 300 GHz. Néanmoins, dans le but d'éviter toutes interférences avec les radiocommunications et les radars, les micro-ondes domestiques et industriels sont utilisées à une fréquence de 2,45 GHz [83]. Les fréquences des micro-ondes (appelées aussi hyperfréquences) se situent sur le spectre électromagnétique entre les infrarouges et les ondes radio, avec des longueurs d'ondes comprises entre 1 m et 1 mm (figure I.15).

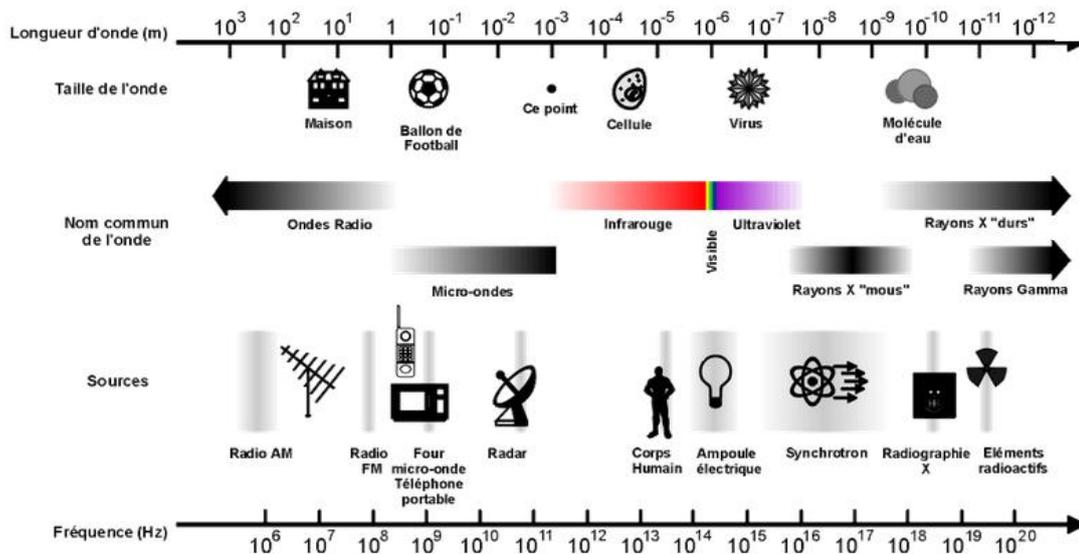


Figure I.15. Spectre électromagnétique.

Le principe de chauffage de la matière par micro-ondes est dû à deux phénomènes : la conduction ionique et la rotation dipolaire. Contrairement aux techniques classiques de chauffage qui utilisent la convection ou la conduction pour amener l'énergie dans un matériau, le chauffage par micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein du matériau lui-même [84]. Le transfert de chaleur s'effectue de l'intérieur du végétal vers sa périphérie, à l'opposé d'un chauffage classique, le végétal est chauffé de manière directe. 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 [85].

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.

I.4.2.1b) Mécanisme de chauffage micro-onde

La spécificité principale de l'extraction par micro-ondes réside dans son mode chauffage. Contrairement aux techniques classiques de chauffage qui utilisent la conduction ou la convection pour amener véhiculer l'énergie dans un matériau, le chauffage par micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique. L'aptitude d'un produit à s'échauffer sous micro-ondes dépend de ses propriétés diélectriques. Un matériau sensible aux micro-ondes est un matériau diélectrique à pertes, c'est-à-dire absorbant ou atténuant les ondes électromagnétiques [86]. Elle peut être évaluée par le facteur de dissipation ($\tan \delta$), qui traduit l'aptitude d'un matériau à absorber rapidement les micro-ondes lorsqu'elles les traversent et à les dissiper dans le milieu sous forme de chaleur [87]. Ce facteur est lié au facteur de perte diélectrique ou moment dipolaire (ϵ'') et de la constante diélectrique (ϵ') d'un matériau, par la relation : $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Plus cette valeur sera élevée, plus cette aptitude sera grande et inversement. Pour illustrer ce phénomène, les composés polaires sont des diélectriques à fortes pertes. L'énergie micro-ondes sera dissipée donc sous forme de chaleur grâce au phénomène de polarisation diélectrique.

Dans un milieu à pertes, deux phénomènes sont à l'origine de l'échauffement, la conduction ionique et la rotation polaire [88]. La conduction ionique est due à la migration électrophorétique des ions dans un champ électromagnétique. La résistance du milieu à ces courants ioniques induit des frictions libérant de la chaleur par effet Joule, due aux pertes de frottement qui dépendent de la taille, de la charge et de la conductivité des ions ainsi que de leurs interactions avec le solvant. Le deuxième phénomène est la rotation dipolaire qui correspond à l'alignement des molécules possédant un moment dipolaire dans un champ électrique alternatif à haute fréquence. Lorsque les molécules dipolaires sont soumises à l'effet d'un champ électrique haute fréquence, elles s'orientent dans la direction du champ, se désorientent lorsque le champ s'annule, puis se réorientent dans l'autre sens du champ (figure I.16). La friction provoquée entre les dipôles est à l'origine de l'échauffement du matériau et d'une perturbation par les liaisons qui existent entre les molécules (liaison d'hydrogène, liaisons de Van der Waals) lors des changements rapides d'orientation. A une fréquence de

travail de 2,4 GHz, le champ oscille $4,9 \cdot 10^9$ fois par seconde, ce qui se traduit par un échauffement de la matière ultrarapide.

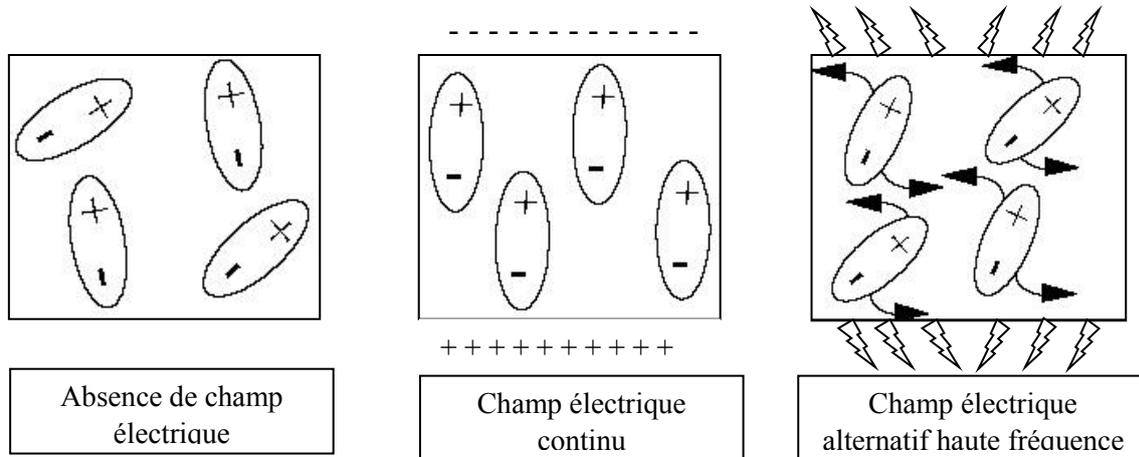


Figure I.16. Influence d'un champ électrique sur les molécules dipolaires.

I.4.2.1c) Hydrodistillation assistée par micro-ondes

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes appelé plus communément Microwave Assisted Hydrodistillation (MAHD) est un procédé développé par Stashenko et al. [89], spécialement pour l'isolation des huiles essentielles de plantes aromatiques et épices. Ce procédé basé entièrement sur le principe d'hydrodistillation classique, consiste à placer une partie du montage (le réacteur contenant la matière végétale + l'eau) dans l'enceinte du four micro-ondes (figure I.17).

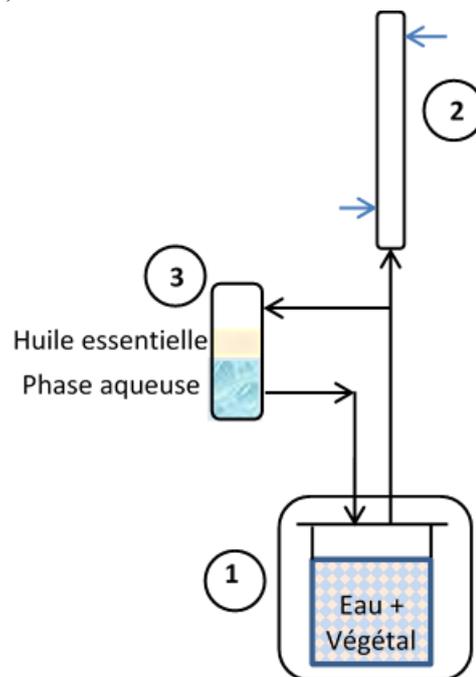


Figure I.17. Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD).
1- Four micro-ondes ; 2- Condenseur ; 3- Vase florentin.

Les micro-ondes sont capables de générer un gradient thermique inversé par rapport à celui obtenu lors d'un chauffage classique. Cette inversion du transfert de matière a pour conséquence de faciliter la diffusion des molécules constitutives des huiles essentielles. Plusieurs études ont montré que le procédé MAHD, comparée à l'hydrodistillation (HD) classique, permet d'obtenir un rendement et une composition d'huile similaire pour un temps d'extraction plus court. Par exemple, l'extraction de l'huile essentielle de Thym nécessite 4 h en HD pour obtenir un rendement maximal de 2,39 % alors qu'avec le procédé MAHD, en 2h la totalité des huiles sont recueillies, le temps est divisé par deux [90]. Pour l'huile essentielle de coriandre, il faut 1 h en MAHD pour obtenir le rendement maximal de 0,4 %, pour le même rendement en HD il faut 3 h [91]. Cette technique est plus rapide et permet une économie d'énergie considérable par rapport au procédé conventionnel (HD).

I.4.2.1d) Extraction sans solvant assistée par micro-ondes

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Solvent Free Microwave Extraction ou SFME) a été développée et brevetée par l'équipe du professeur Chemat en 2004 [92]. Cette technologie est une combinaison de chauffage micro-ondes et d'une distillation « sèche » à pression atmosphérique (figure I.18).

Cette méthode consiste à placer la matière végétale fraîche dans le réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau, ni solvant organique. Le chauffage de l'eau *in-situ* de la plante permet la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par le végétal lui-même. Un système de refroidissement à l'extérieur du four à micro-ondes permet la condensation du distillat (eau + huiles essentielles) de façon continue. La phase aqueuse est réintroduite par un système de cohobage à l'intérieur du ballon afin de maintenir un taux d'humidité constant.

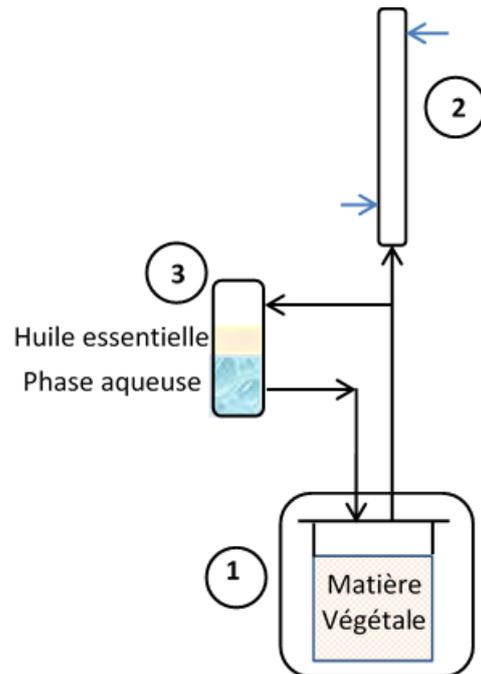


Figure I.18. *Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME).*
 1- Four micro-ondes ; 2- Condenseur ; 3- Vase florentin.

Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études appliquées à plusieurs types de plantes fraîches et sèches. Prenons l'exemple des peaux d'oranges et du romarin, après seulement 30 minutes d'extraction les rendements en huiles essentielles obtenue par SFME sont identiques à ceux obtenus après 3 heures d'HD [93,94]. D'un point de vue qualitatif, on retrouve dans les huiles essentielles obtenues par SFME une proportion plus importante de composés oxygénés, qui s'avère être la fraction la plus valorisable d'un point de vue industriel.

I.4.2.1e) Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

L'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (Microwave Hydrodiffusion and Gravity ou MHG) est une technique récente brevetée par l'équipe du Professeur Chemat en 2008 [95]. Cette méthode combine le chauffage micro-ondes et la gravité. Elle a été conçue pour l'extraction des substances naturelles de différentes plantes à l'échelle laboratoire mais facilement transposable à l'échelle industrielle.

Cette méthode d'extraction « verte » a pour origine un alambic renversé, utilisant le chauffage micro-ondes en combinant la gravité à pression atmosphérique ou sous pression réduite [93].

La matière végétale fraîche est placée dans un réacteur micro-ondes sans ajout d'eau ou de solvant organique. Le chauffage micro-ondes provoque un échauffement de l'eau *in-situ* du végétal ce qui engendre un éclatement des cellules de la plantes et conduit au relargage de métabolites secondaires. Le transfert de matière sous l'action des micro-ondes s'effectuent du cœur de la matière vers l'extérieur par hydrodiffusion. Le mélange eau et huile essentielle est ensuite condensé puis recueilli dans un vase florentin (figure I.19).

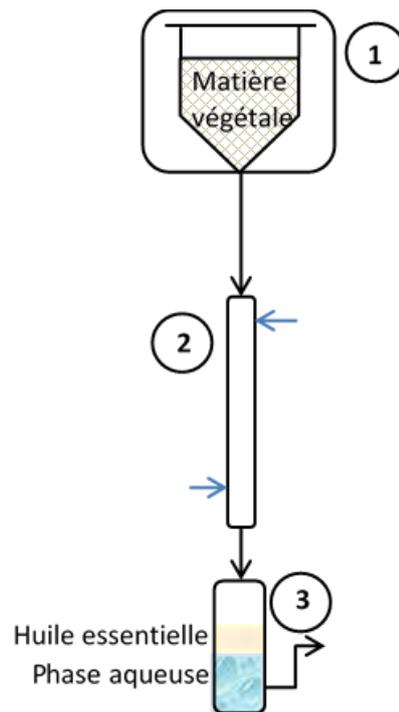


Figure I.19. *Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)*.
1- Four à micro-ondes ; 2- Condenseur ; 3- Vase florentin.

Les études réalisées ont montré que le procédé MHG permet d'obtenir des rendements similaires à ceux en HD, une meilleure qualité des huiles essentielles avec une teneur plus élevée en composés oxygénés qui font d'elles des produits à haute valeur ajoutée [96]. Cette technique permet également de réduire le temps d'extraction et un gain d'énergie.

I.4.2.2. Procédés d'extraction par ultrasons

Un ultrason est une vibration mécanique de la matière de même nature que le son mais de fréquence supérieure à la fréquence la plus haute fréquence audible pour un homme. Ces ondes sonores ont une fréquence allant de 16 KHz à 1 GHz avec des intensités acoustiques qui varient approximativement de 0.1 W/cm² jusqu'à plusieurs KW/cm², qui génèrent des vibrations mécaniques dans les solides, les liquides ou les solides [97]. Dans un milieu

liquide, les ultrasons de puissance conduisent au phénomène de cavitation. Ce phénomène est dû, sous l'effet de d'ondes de pression et dépression successives dans le liquide, à l'apparition de zones alternativement comprimées et dilatées. Les bulles vont croître pendant les phases de dilatation et diminuer pendant les phases de compression (Figure I.19). La répétition de cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, libérant ainsi une grande quantité d'énergie [98]. Des microcavités, dont le diamètre peut atteindre 100 μm se créent alors lorsqu'une onde de pression fait place à une de dépression.

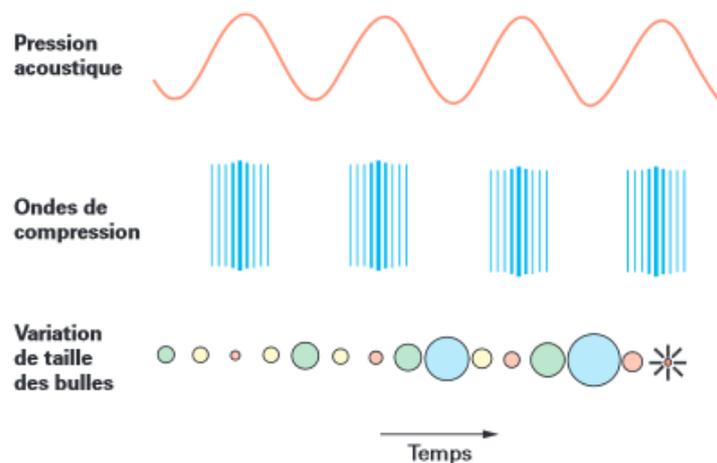


Figure I.20. Représentation schématique du phénomène de cavitation. [97]

Si les bulles de cavitation se forment près d'une surface solide, la compression devient asymétrique (figure I.20) et l'implosion qui en résulte produit des jets de liquide ultra rapide (moins d'une microseconde) projetés vers la surface du solide. Ce phénomène conduit localement à une élévation importante de la température et de la pression (de plusieurs centaines voire des milliers de fois la pression atmosphérique). Dans le cas d'une matière végétale, ces jets de liquide ultrarapides transpercent la paroi du végétal et va ainsi permettre la libération des molécules dans le milieu liquide. L'extraction des composés bioactifs par ultrasons est une technique émergente qui offre beaucoup de reproductibilité en peu de temps, trois fois plus rapide qu'une extraction simple par solvant. Elle est facile à mettre en œuvre et peu consommatrice de solvant et d'énergie [98]. En effet, la matière première est immergée dans l'eau ou dans le solvant, et en même temps soumise à l'action des ultrasons. Cette technique peut être utilisée pour l'extraction des composés aromatique ou des essences de plantes, mais elle a surtout été développée pour l'extraction de certaines molécules ayant un intérêt thérapeutique [99,100].

I.4.2.3. Détente instantanée contrôlée

Le procédé Détente Instantanée Contrôlée (D.I.C) a été breveté en 1993 par l'équipe du Professeur Allaf [101]. Ce procédé est basé sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation couplée à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux polymères à usages alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [102]. La DIC consiste en un traitement Haute Température-Courte Durée (HTST) suivi d'une détente quasi-instantanée vers le vide (figure I.21). 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 [102].

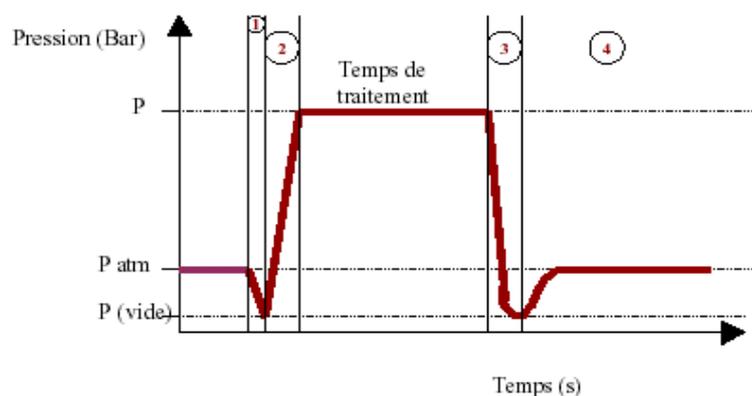


Figure I.21. Variation de la pression en fonction du temps pendant un cycle de traitement DIC.

Appliquée aux végétaux, la D.I.C. permet la modification de leur structure, provoquant ainsi leur texturation et facilitant alors les opérations de transfert de matière. L'autovaporisation qui accompagne la détente implique la séparation liquide-solide et permet donc l'extraction de composés spécifiques. Cette opération se distingue par un traitement thermique très localisé, durant un temps réduit (quelques minutes). La contrainte mécanique importante liée au phénomène d'auto-vaporisation et d'expansion cause la rupture des parois cellulaires facilitant la libération des molécules volatiles et l'extraction des composés les plus lourds. L'avantage est quantitatif au niveau du temps et donc de la consommation énergétique, mais aussi, qualitatif, par le faible temps de séjour de l'huile essentielle sous haute température, en comparaison avec l'extraction par entraînement à la vapeur [103,104] ainsi que par un

refroidissement rapide suite à la détente rapide vers des pressions réduites, limitant ainsi la possible dégradation des molécules volatiles.

I.5. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans la purification du gaz, la purification de l'eau, le traitement des eaux usées, la médecine, filtres à air comprimé, l'épuration de l'air ainsi que dans de nombreuses autres applications. Nous le retrouvons le plus souvent en traitement d'affinage d'eaux potables ou d'eaux industrielles de haute pureté, dans ce cas le charbon actif fixe les micropolluants organiques (souvent à l'origine de goûts et des saveurs désagréables) présents dans l'eau.

I.5.1. Processus de carbonisation de la matière végétale

I.5.1.1. Pyrolyse ou carbonisation

La pyrolyse ou la carbonisation est un processus endothermique dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Cette étape de pyrolyse a pour but d'obtenir un matériau fortement carboné avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La méthode de carbonisation utilisée affectera l'activation et la qualité du charbon final.

Les principales étapes de carbonisations sont les suivantes [105]:

- séchage du matériau d'origine à des températures inférieures ou égales à 170 °C ;
- chauffage de ce matériau séché au-delà de 170 °C pour provoquer sa dégradation et l'évolution de CO et CO₂ ;
- décomposition exothermique du matériau à des températures de l'ordre de 270-280 °C, avec formation d'une quantité considérable de goudron et autres sous-produits ;
- fin du processus de carbonisation à des températures comprises entre 400 et 600 °C, pour obtenir un rendement en charbon d'environ 80 %.

Dans l'étude de la pyrolyse, différents facteurs externes et internes au matériau lui-même vont influencer le processus de pyrolyse. Les paramètres de commandes influençant le plus le processus de pyrolyse sont la vitesse de chauffe (°C/min), la température finale (°C) et

le temps de séjour (min). Les variables internes (propres au matériau) sont la conductivité thermique du matériau, la taille de particule et la décomposition thermique des composants chimiques.

La pyrolyse de la matière lignocellulosique telle que la coque des noix de coco, les noyaux d'olives etc., sous une atmosphère inerte produit des charbons non graphitisable [105].

Browne [106] a démontré que le rendement de production lors de la pyrolyse complète du bois est quasiment similaire à celui des principaux constituants du bois traités séparément, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et les lignines. La pyrolyse du bois commence par la dégradation des hémicelluloses, constituants les moins actifs, à une température comprise entre 200 et 260 °C. Puis s'en suit la dégradation de la cellulose de 240 à 350 °C. La dégradation de la lignine commence à 280 °C pour achever le processus à 500 °C [107].

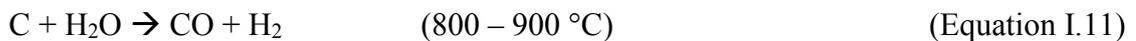
La composition chimique du charbon de bois dépend de la technique de carbonisation utilisée mais surtout de la température atteinte et de la durée de palier. Certains auteurs [108] ont avancé des formules globales allant de C_7H_4O à $C_{16}H_6O$. Le charbon de bois est principalement composé de carbone, des matières minérales présentes dans le bois et des composés volatils résiduels. Le taux de composés volatils est fonction de la température de réaction atteinte. Elles sont également constituées de carbone mais aussi d'hydrogène et d'oxygène. La structure carbonée du charbon de bois est comparable à celle du graphite dont il possède la maille.

I.5.2. Processus d'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons obstruant les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. En générale, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée afin d'obtenir un matériau poreux présentant une surface spécifique des pores élevées et une bonne accessibilité de ces pores [108].

I.5.2.1. Activation physique ou gazéification

L'activation physique d'une matière carbonisable consiste, dans un premier temps, en une dégradation thermique par pyrolyse conventionnelle sous un courant d'azote, suivie d'une seconde phase dite d'activation. La phase d'activation proprement dite est une oxydation ménagée à haute température sous flux de vapeur, de gaz carbonique ou d'air appauvri en oxygène. A des températures supérieures à 750 °C, la vapeur d'eau et le CO₂ sont des oxydants moyens et éliminent des atomes de carbones sous la forme de CO et/ou CO + H₂ [109]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Ces réactions sont globalement endothermiques. L'activation à l'air engendre cependant des réactions parfois exothermiques, ce qui nécessite un contrôle rigoureux de la température de traitement. La réaction d'activation physique dépend de nombreux facteurs, à savoir les caractéristiques de matériau de départ (taux de cendres et volatils), des conditions de pyrolyse, du gaz utilisé et sa composition ainsi que de la température et la durée de l'activation.

I.5.2.2. Activation chimique

L'activation chimique précède généralement la carbonisation du matériau précurseur. Elle consiste à imprégner le matériau dans une solution d'acide phosphorique [110], de chlorure de zinc [111] ou d'une solution alcaline (NaOH ou KOH) [112] etc., avant d'être carbonisés sous atmosphère contrôlée (flux d'azote ou gaz carbonique) entre 400 et 900 °C. Après refroidissement, le charbon activé subit un lavage à l'eau ou à l'acide/base pour éliminer l'agent chimique, avant de sécher le produit à 110 °C. A l'exception des solutions alcalines, la caractérisation commune de toutes les substances utilisées dans le processus d'activation chimique est qu'elles sont des agents déshydratants qui influent sur la décomposition pyrolytique et inhibent la formation du goudron, ainsi elles permettent d'accroître le rendement en charbon.

I.5.2.2a) Activation à l'acide phosphorique

Dans l'activation par l'acide phosphorique (H_3PO_4), deux paramètres sont essentiels au changement du produit au niveau du volume des pores et de la distribution de la taille des pores du charbon actif. Le premier est la concentration de l'activant, reliée à la quantité de phosphore introduite dans le précurseur et qui est définie par le rapport de la quantité de H_3PO_4 sur la quantité de celui-ci (x_p). Le deuxième paramètre est lié aux conditions opératoires de l'imprégnation (température, agitation, temps d'imprégnation etc.).

Plusieurs matières premières d'origines agro-alimentaires ont été utilisées pour la préparation du charbon activé chimiquement avec de l'acide phosphorique. Molina et al. [113] ont traité par le H_3PO_4 à 85 °C pendant deux heures des noyaux de pêches et ils ont étudiés l'effet de x_p . Ils ont montré que l'acide phosphorique joue un double rôle durant l'imprégnation, il produit l'hydrolyse de la matière lignocellulosique et ultérieurement l'extraction partielle de quelques composés diluants. La solution d'acide phosphorique occupe un certain volume inhibant durant le traitement thermique, ce qui favorise la formation de pores. Ces deux engendrent l'augmentation du volume des micropores et mésopores.

I.5.2.2b) Activation à la potasse

D'autres travaux ont été réalisés en utilisant des solutions alcalines (KOH et NaOH) comme activant chimique. Celles-ci agissent comme agent déshydratant influençant la décomposition pyrolytique et inhibe la formation des goudrons, donnant ainsi des charbons actifs avec un rendement et des surfaces spécifiques élevés. Parmi les précurseurs imprégnés par la solution d'hydroxyde de sodium, Zhonghom Hu et al. [114] ont montré que pour les charbons préparés à partir de coques de noix de coco, une augmentation du rapport massique KOH/coque de noix de coco de 0,5 à 2, diminue remarquablement le rendement, mais augmente la surface spécifique.

I.5.3 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent au cours des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400 °C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui

provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000 °C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite.

La structure d'un charbon actif contient des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux, croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupe fonctionnels à sa surface.

Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles. La classification recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [116], les regroupe en trois catégories, les micropores (< 2 nm), les mésopores (2 à 50 nm) et les macropores (> 50 nm) 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 et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou parfaitement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification de l'eau, l'élimination d'odeur, etc.

I.5.3. Adsorption par des matériaux poreux

I.5.3.1. Principe de l'adsorption simple

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé « adsorbat », viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé « adsorbant ». Par la surface du solide, on entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (figure I.22). Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible.

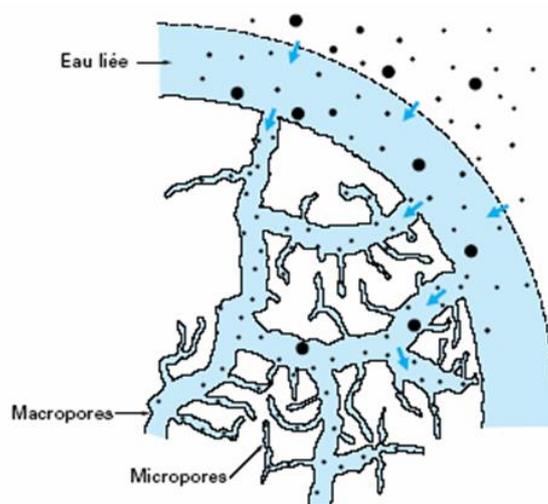


Figure I.22. Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés

industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption pouvant être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

I.5.3.2. Caractérisation des adsorbants

Les capacités des adsorbants à piger les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat/adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat/adsorbant sont généralement caractérisées par des courbes, appelées isothermes d'adsorption, déterminées à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative des gaz P/P_0 ou P/p_s . Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques [116]. Présentées dans la littérature, ces isothermes concernent une très grande variété de systèmes et ont des formes très variées, néanmoins, les isothermes qui résultent de l'adsorption physique peuvent être regroupées en six classes (classification de l'IUPAC, 1985). Brunauer, Deming et Teller en 1940, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types sous la classification BDDT [117] (figure I.23).

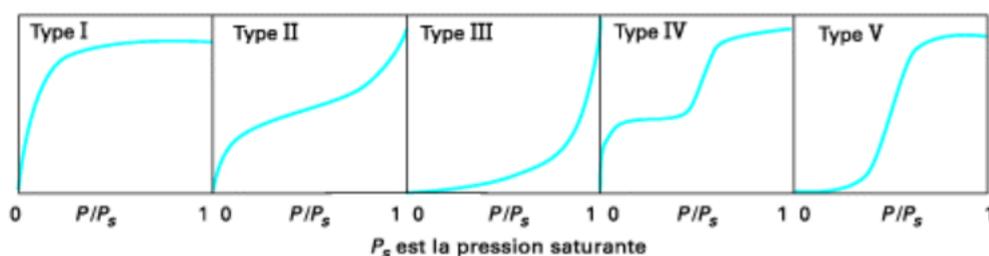


Figure I.23. Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux. [115]

Les isothermes de type I sont concaves vers l'axe des pressions relatives et se caractérisent par une croissance rapide à basse pression puis par un plateau. La quantité adsorbée spécifique rapportée à l'unité de masse tend vers une valeur limite lorsque P/P_0 tend

vers 1 (le solide est alors saturé). La rapide montée résulte de l'augmentation des interactions adsorbant/adsorbat dans les micropores de dimensions moléculaires. L'étendue du domaine de pressions relatives nécessaire pour atteindre le plateau est indicateur de la distribution des micropores. Cette isotherme est appelée isotherme de Langmuir.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. L'hystérésis est généralement associée au remplissage et vidage des mésopores par condensation capillaire.

Enfin, l'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

I.5.3.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant correspond à la surface qui est capable de fixer les molécules à adsorber, rapporté à une gramme d'adsorbant. Cette surface se calcule à partir de la quantité de molécules adsorbées, mesurée par les isothermes d'adsorption et l'encombrement surfacique de la molécule. Dans la plupart des cas, les molécules sont de l'azote à 77 K ou du CO₂ à 293 K. L'isotherme d'adsorption en phase gazeuse s'effectue en mesurant la quantité de molécules adsorbées par un adsorbant à température constante, en faisant varier la pression partielle, ou en faisant varier la concentration pour l'adsorption de molécules en phase liquide. L'isotherme d'adsorption d'une vapeur ou d'un gaz [116] répond généralement à l'équation suivante :

$$q^* = q_0 \frac{\frac{P}{P_0} c}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + c \frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Equation I.15})$$

Où q^* est la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée en grammes par gramme de charbon, q_0 est la quantité correspondant à une couche monomoléculaire adsorbée par gramme de charbon, P est la pression d'équilibre d'adsorption, P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat et c , une constante.

Sous sa forme linéarisée, l'équation I.15 s'écrit ainsi :

$$\frac{P}{q^*(P_0 - P)} = \frac{1}{q_0 c} + \left(\frac{c-1}{q_0 c}\right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equation I.16})$$

Si l'on porte graphiquement $\frac{P}{q^*(P_0 - P)}$ en fonction de P/P_0 , les points expérimentaux doivent s'aligner sur une droite. C'est ce que l'on observe généralement dans l'intervalle de pression relative comprise entre 0,05 et 0,3. On en déduit q_0 et c à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. 3 points dans cette zone de pression relative suffisent pour tracer cette droite (méthode des 3 points). Si l'on connaît l'air d'encombrement σ d'une molécule de gaz adsorbée, la surface BET (A_s) du solide se déduit de la relation :

$$A_s = \frac{N_A \sigma q_0}{M} \quad (\text{Equation I.17})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, soit $6,02 \cdot 10^{23}$, M correspond à la masse molaire du gaz (g/mol).

Pour l'azote, le gaz le plus couramment utilisé, on a :

$$P_0 = P_a + 15 \text{ mm Hg} \quad (\text{Equation I.18})$$

Où P_a est la pression atmosphérique en millimètres de mercure

$$\sigma = 0,162 \text{ nm}^2 \text{ soit } 16,2 \text{ \AA}^2$$

Si l'on exprime la quantité d'azote adsorbée en cm^3 dans les conditions normales de pression et température, on trouve 1 cm^3 adsorbé en une seule couche couvre une surface de $4,3 \text{ m}^2$ environ.

I.5.3.4 Adsorption en phase aqueuse

Le traitement d'effluent aqueux par des charbons actifs est basé sur une adsorption sélective des polluants en présence. Cette sélectivité est fonction de l'interaction adsorbant/adsorbat qui elle, caractérise l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les corps prioritairement adsorbés présentent vis-à-vis du solide, une interaction plus forte. L'étude de la cinétique de l'adsorption s'attache à décrire et interpréter l'évolution, dans des conditions données, de la masse (du volume ou du nombre de mole) de molécules chimiques adsorbées en fonction de celle du solide mis en mélange. En pratique, les tests d'adsorption ont lieu à température constante et les données expérimentales résultantes sont présentées sous la forme d'un graphique désigné par l'isotherme d'adsorption. Le traitement des données cinétiques se fait à partir de modèles empiriques ou semi-empiriques, décrit dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté que l'adsorbant peut fixer dans des conditions déterminées (température, pression, concentration etc.). La microporosité est le principal facteur déterminant de cette capacité.

Références

- [1] Stevanovic T., Perrin D. (2009). Chimie du bois, Ed. Lausanne.
- [2] Dulbeco P., Luro D. (1998). L'essentiel sur le bois, Ed. Paris CTBA.
- [3] Hazar C., Barette J.-P., Mayer J. (1996). Mémotech Bois et Matériaux Associés. Paris.
- [4] Sjöström E. (1993). Wood chemistry: Fundamentals and Applications. Academic Press, Inc.
- [5] Valette P., De Choudens C. (1992). Le bois, la pâte, le papier. 3ème edn. Centre Technique du Papier, Grenoble, France.
- [6] Briane, D., Doat, J., Guide Technique de la Carbonisation. EDISUD, 1985.
- [7] Valette, P., De Choudens, C., Le bois, la pâte, le papier. Ed. CTP Grenoble.
- [8] Saka, S., Chemical composition and distribution. Wood and Cellulosic Chemistry, Shiraishi N., Hon D.N.-S., Ed. M. Dekker, 59 - 88, 1991.
- [7] Barnoud, F., La cellulose. Les Polymères Végétaux, Polymères Pariétaux et Alimentaires Non Azotés, Ed. Monties B., Bordas, Paris, 66-86, 1980.
- [9] Cloutier 11 A. Gandini, and M.N. Belgacem, La chimie des substances renouvelables, l'Actualité Chimique, 6-14 (2002)
- [10] Stevanovic T., Garneau F.X., Jean F.I., Gagnon H., Vilotic D., Petrovic S., Ruzic N., Pichette A. (2005). The essential oil composition of *Pinus mugo* Turra from Serbia. Flavour and Fragrance Journal, 20 (1), 96-97.
- [11] Lenger, A.B., Pierson, J., Poncelet J. (1999). Transformation, utilisation et industries du bois en Europe, Allier-Liège. Editions du Perron, pp. 69-70.
- [12] Blayo, A. (2002). Les huiles végétales, les colophanes et les terpènes, L'actualité chimique, 27-30.
- [13] Lenger, A.B, Pierson, P., Poncelet, J. (1999). Transformations utilisations et industrie du bois en Europe, Ed. Perron.
- [14] Collin S., Counet C., Callemien D., Jerkovic V. (2011). Polyphénols et procédés. Lavoisier, Paris, France, p 337.
- [15] Daglia, M. (2012). Polyphenols as antimicrobial agents. Current Opinion in Biotechnology 23 (2):174-181.
- [16] Recio, M.C., Andujar I., Rios J.L. (2012). Anti-Inflammatory Agents from Plants: Progress and Potential. Current Medicinal Chemistry 19 (14):2088-2103.
- [17] Vasanthi H.R., ShriShriMal N., Das D.K. (2012). Phytochemicals from Plants to Combat Cardiovascular Disease. Current Medicinal Chemistry 19 (14):2242-2251.
- [18] Ribereau-Gayon M. (1973). Les tanins des végétaux. In: Metche M, Girardin M (eds) Les tannins des végétaux. Dunod, Paris, France, p. 262-287.
- [19] Hagerman A.E., Riedl K.M., Jones G.A., Sovik K.N., Ritchard N.T., Hartzfeld P.W., Riechel T.L. (1998). High Molecular Weight Plant Polyphenolics (Tannins) as Biological Antioxidants. J Agric Food Chem 46 (5):1887-1892.
- [20] Treutter D. (2006). Significance of flavonoids in plant resistance: a review. Environmental Chemistry Letters, 4 (3), 147-157.
- [21] Gérard S., Haldi P.A., Verstrate P. (2003). Système énergétiques, offre et demande d'énergie : méthodes d'analyses. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

- [22] Goyal H.B., Diptendu S., Saxena R.C. (2008). Bio-fuels from thermomechanical conversion of renewable resources : A review. *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 12, 504-517.
- [23] Yaman S. (2005). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- [24] ALCIMED (2012). Etude portant sur la valorisation non-alimentaire et non-énergétique de la biomasse.
- [25] IFN (2008). Institut Forestiers National, la forêt en chiffres et en cartes.
- [26] agriculture.gouv.fr (2012). www.agriculture.gouv.fr/foret-bois. Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt.
- [27] Ademe (2004) www.ademe.fr. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.
- [28] Farjon A. (1984). *Pines: Drawings And Descriptions Of The Genus Pinus*. 2ème edn. E.J. Brill, Leiden, Pays-Bas, p. 235.
- [29] Price R.A., Liston A., Strauss S.H. (1998). Phylogeny and systematic of *Pinus*. In: Richardson DM (ed) *Ecology and biogeography of Pinus*. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni, pp 49-68.
- [30] Kramer K.U., Green P.S. (1990). *The Families and Genera of Vascular Plants*, vol. 1 Pteridophytes and Gymnosperms. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne.
- [31] Chupin L., Motillon C., Charrier-El Bouhtoury F., Pizzi A., Charrier B. (2013). Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49, 897-903.
- [32] CIRAD (2012). *Tropix 7 - Pin Maritime*. Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement, Paris, France.
- [33] Charabot E., Dupont J., Pillet L. (1899). *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants*. Ch. Beranger, Paris.
- [34] Fernandez X., Chemat F., Tiên Do T.K. (2012). *Les huiles essentielles - Vertus et applications*. Vuibert Edn.
- [35] Tumen I., Hafizoglu H., Kilic A., Dönmez I.E., Sivrikaya H., Reunanen M. (2010). Yields and constituents of essential oil from cones of *Pinaceae* spp. natively grown in Turkey. *Molecules* 15, 5797-5806.
- [36] Durvelle J.P. (1893). *Fabrication des essences et des parfums : Extraction des essences et des parfums par distillation, par expression et par les dissolvants*. J. Fritsch, Paris.
- [37] Parry E.J. (1921). *The chemistry of essential oils and artificial perfumes*, 1, 4ème édition. Scott Greenwood and Son, London, 1921.
- [38] Orio L., Cravotto G., Binello A., Pignata G., Nicola S., Chemat F. (2012). Hydrodistillation and in situ microwave-generated hydrodistillation of fresh and dried mint leaves: a comparison study. *Journal of the science of food and agriculture*, 92, 3085-3090.
- [39] AFNOR (2000). Association Française de Normalisation, *Huiles essentielles*, Tome 2, Monographies relatives aux huiles essentielles. 6ième édition. AFNOR, Paris.
- [40] Khajeh M., Yamini Y., Sefidkon F., Bahrafi N. (2004). Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*, 86, 587-591.

- [41] Rodríguez-Rojo S., Visentin A., Maestri D., Cocero M.J. (2012). Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents. *J. Food Eng.*, 109, 98-103.
- [42] Li X.J., Wang W., Luo M., Li C.Y., Zu Y.G., Mu P.S., Fu Y.J. (2012). Solvent-free microwave extraction of essential oil from *Dryopteris fragrans* and evaluation of antioxidant activity. *Food Chemistry*, 133, 437–444.
- [43] Périno-Issartier S., Zill-e-Huma, Abert-Vian M., Chemat F. (2011). Solvent free microwave-assisted extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) food by-products. *Food and bioprocess technology*, 4, 1020-1028.
- [44] Rezzoug S.A. (2009). Optimization of steam extraction of oil from maritime pine needles. *Journal of wood chemistry and technology*, 29, 89-100.
- [45] Rezzoug S.A., Louka N. (2009). Thermomechanical process intensification for oil isolation from orange peel. *Innovative food science and emerging technologies*, 10, 530-536.
- [46] Shirsatha S.R., Sonawanea S.H., Gogate P.R. (2012). Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations - A review of current status. *Chem. Eng. Process*, 53, 10-23.
- [47] Ustun O., Sezik E., Kurkcuoglu M., Baser K.H.C. (2006). Study of the essential oil composition of *Pinus sylvestris* from Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 42, 26–31.
- [48] Sezik E., Osman U., Demirci B., Baser, K.H.C. (2010). Composition of the essential oils of *Pinus nigra* Arnold from Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 313–325.
- [49] Baytop T. (2001). *Therapy with Medicinal Plants in Turkey (Past and Present)*, 1st ed. Istanbul University, Istanbul, pp.178–249.
- [50] Chalchat J.C., Garry R.Ph., Michet A., Bastide P. and Malhuret R. (1989). *Plantes Med. Phytother.*, 4, 305.
- [51] Dob T., Berramdane T., Chelghoum C. (2005). Analysis of essential oil from the needles of *Pinus pinaster* growing in Algeria. *Chemistry of Natural Compounds*, 41, 5.
- [52] Macchioni F., Cioni P.L., Flamini G., Morelli I., Maccioni S., Ansaldi M. (2003). *Flavour Fragr. J.*, 18, 139.
- [53] Decharneux T., Dubois F., Beauloye C., Warriaux-de Coninck S., Wattiaux R. (1992). Effects of various flavonoids on lysosomes subjected to an oxidative or an osmotic stress. *Biochemical Pharmacology*, 44, 1243–1248.
- [54] Feskanich D., Ziegler R.G., Michaud D.S., Giovannucci E.L., Speizer F.E., Willett W.C., Colditz G.A. (2000). Prospective study of fruit and vegetable consumption and risk of lung cancer among men and women. *Journal of the National Cancer Institute*, 92, 1812–1823.
- [55] Ames B.M. (1983). Dietary carcinogens and anticarcinogens. Oxygen radicals and degenerative diseases. *Science*, 221, 1256–1264.
- [56] Packer L., Rimbach G., Virgili F. (1999). Antioxidant activity and biologic properties of a procyanidin-rich extract from pine (*Pinus maritima*) bark, pycnogenol. *Free Radic. Biol. Med.*, 27, 5-6, 704-724.
- [57] Shafer A., Hogger P. (2007). Oligomeric procyanidins of French maritime pine bark extract (Pycnogenol (R)) effectively inhibit alpha-glucosidase. *Diabetes Res. Clin. Prac.*, 77, 41-46.

- [58] Rohdewald P. (2002). A review of the French maritime pine bark extract (Pycnogenol (R)), a herbal medication with a diverse clinical pharmacology. *Int. J. Clin. Pharmacol Ther.*, 40 (4), 158-168.
- [59] Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Freire S., Lopez-Suevos F., Antorrena G. (2001). Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 59, 451-456.
- [60] Ku C.S., Jang J.P., Mun S.P. (2007). Exploitation of polyphenol-rich pine barks for potent antioxidant activity. *J. Wood Sci.*, 53, 524-528.
- [61] Aspé E., Fernandez K. (2011). The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark. *Industrial Crop and Products*, 34, 838-844.
- [62] Liazid A., Schwarz M., Varela R.M., Palma M., Guillén A.D., Briguic J., Macías F.A., Barrosoa C.G. (2010). Evaluation of various extraction techniques for obtaining bioactive extracts from pine seeds. *Food and Bioproducts processing*, 88, 247–252.
- [63] Condea E., Hemming J., Smeds A., Reinoso B.D., Moure A., Willför S., Domínguez H., Parajó J.C. (2013). Extraction of low-molar-mass phenolics and lipophilic compounds from *Pinus pinaster* wood with compressed CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 81, 193-199.
- [64] Pinelo M., Rubilar M., Sineiro J., Nunez M.J. (2004). Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). *Food Chemistry*, 85, 267-273.
- [65] Pingret D., Fabiano-Tixier A.-S., Bourvellec C.L., Renard C.M.G.C., Chemat F. (2012). Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *Journal of Food engineering*, 111, 73-81.
- [66] Polat H., Molva M., Polat M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 264–273.
- [67] Reports F.G.I. (2008). World Activated Carbon.
- [68] Benrachedi K. (1999). Study of phenol adsorption on waste coffee-drink transformed on activated carbon. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 219, 54-56.
- [69] Laine J., Calafat A., Labady M. (1989). Preparation and characterization of activated carbons from Coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*, 27, 191-195
- [70] Jagtoyen M., Derbyshire F. (1993). Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon*, 31, 1185-1192.
- [71] Wenneberg A. (1971). US Patent 3, 624, 004.
- [72] Bocchio E. (1985). *Hydrodistillation des huiles essentielles - Théorie et applications. Parfums, Cosmétiques, Arômes*, 63, 61-62.
- [73] Kristiawan M. (2006). *Traitement thermo-mécanique des fleurs d'Ylang-ylang indonésiennes par Détente Instantanée Contrôlée en vue de l'extraction de l'huile essentielle. Thèse de docteur en Génie des procédés, Université de La Rochelle.*
- [74] Gertenbach D.D. (2001). Solid-liquid extraction technologies for manufacturing nutraceuticals from botanicals. In J. Shi, G. Mazza, & M. L. Maguer (Eds.), *Functional foods: biochemical and processing aspects* (pp. 331-366). Boca Raton, FL: CRC Press Inc.

- [75] Herodez S.S., Hadolin M., Skerget M., Knez Z. (2003). Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, 80 (2), 275–282.
- [76] Anne-Lise Durier. Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. (2008) thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Metiers (ENSAM) Paris.
- [77] Crank, J. (1953). A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress on diffusion in polymers. *Journal of Polymer Science*, 11(2):151–168.
- [78] Crank J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press.
- [79] Spiro M., Kandiah M. (1989). Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetone. *International J. Food Sci. Techno.*, 24, 589 - 600.
- [80] Peyron L. (1992). Techniques classiques actuelles de fabrication des matières premières naturelles aromatiques, Chapitre 10, pp 217 – 238. *Cité In : Les arômes alimentaires*. Coordinateurs H. Richard et J.L. Multon. Tec & Doc-Lavoisier et Apria, p: 438, Paris.
- [81] Nixon M., McCaw M. (2001). *The Compleat distiller*. The Amphora Society, New Zealand.
- [82] European Pharmacopeia. On line version. <http://online6.edqm.eu/ep705/>
- [83] Kingston H.M., Haswell S.J. (1997). *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. American Chemical Society, Washington.
- [84] Loupy A. (2006). *Microwaves in Organic Synthesis*, 2ieme édition, Tome I et II. Wiley-VCH, Weinheim.
- [85] Paré. J.R.J et Bélanger J.M.R. (1993). Proc. 28th Microwave Power Symposium, International Microwave Power institute, Manassas, p. 62.
- [86] Chemat F., Perino-Issartier S., Poux M. (2011). Extraction assistée par micro-ondes, dans: Chemat, F. (Ed.), *Eco-Extraction du Végétal*. Dunod, Paris, pp. 119-153.
- [87] Chemat F., Poux M. (2010). Techniques d'activation par ultrasons et micro-ondes, dans : M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Génie des procédés durables*. Dunod, Paris, pp. 150-200.
- [88] Kingston H.M., Haswell S.J. (1997). *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample, Preparation, and Applications*. American Chemical Society, Washington.
- [89] Stashenko E.E., Jaramillo B.E., Martinez J.R. (2004). Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1025, 105-113.
- [90] Golmakani M.T., Rezaei K. (2008). Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry*, 109, 925-930.
- [91] Kosar M., Özek T., Göger F., Kürkcüoğlu M., Can Baser K.H. (2005). Comparison of Microwave-Assisted Hydrodistillation and Hydrodistillation Methods for the Analysis of Volatile Secondary Metabolites. *Pharmaceutical Biology*, 43, 491-495.
- [92] Chemat F., Smadja J., Lucchesie M.E. (2004). Solvent Free Microwave extraction of volatile natural compound. *Brevet Européen*, EP 1 439218 B1.
- [93] Ferhat M.A., Meklati B.Y., Visinoni F., Abert Vian M., Chemat F. (2008). Solvent free microwave extraction of essential oils *Green chemistry in the teaching laboratory*. *Chimica Oggi Chemistry Today*, 26, 48-50.

- [94] Tigrine-Kordjani N., Meklati B.Y., Chemat F. (2006). Microwave 'dry' distillation as an useful tool for extraction of edible essential oils. *International Journal of Aromatherapy*, 16, 141-147.
- [95] Chemat F., Vian M., Visioni F. (2008). Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. *Brevet Européen*, EP 1 955 749 A1. 2008.
- [96] Lucchesi M.E., Chemat F., Smadja J. (2004). Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 1043-323.
- [97] Vinatoru M. (2001). An overview of ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 303-313.
- [98] Chemat F., Tomao V., Virot M. (2008). Ultrasound-assisted extraction in food analysis. In *Handbook of Food Analysis Instruments by Semith ötles*, 85-103. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.
- [99] Luque De Castro M.D., Friego-Capote F. (2007). Ultrasound assistance to Liquid-liquid extraction: A debatable analytical tool. *Analytica Chimica Acta*, 583, 2-9.
- [100] Chemat S., Lagha A., Ait Amar H., Chemat F. (2003). Ultrasound assisted microwave digestion. *Ultrasoni. Sonochemi.*, 11, 5-8.
- [101] Allaf K., Louka N., Bouvier J.M., Parent F., Forget J.M. (1994). Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en œuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés, French patent n° 93/09728, 1993, International extension PCT FR 94/00975, 1994.
- [102] Rezzoug S.A., Louka N., Maache-Rezzoug Z., Nouviaire A., Allaf K. (1998). Présentation du séchage couplé à la texturation par détente instantanée contrôlée. Application aux produits agro-alimentaires en morceaux, 10^{ème} rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires, 319-324, AGORAL, Ed. Lavoisier.
- [103] Berka-Zougalia B., Hassanib A., Besombes C., Allaf K. (2010). Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant controlled pressure drop technology. *Journal of Chromatography A*, 1217 (40), 6134-6142.
- [104] Besombes C., Berka-Zougali B., Allaf K. (2010). Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. *Journal of Chromatography A*, 1217 (44), 6807-6815.
- [105] Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T., Szako P. (1989). Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicelluloses and sugar cane bagasse. *Energy Fuels*, 3, 329-335.
- [108] Wigmans T. (1989). *Carbon*, 27 (1), 13-22.
- [109] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F. (1959). *Advan Catal.*, 11, 133.
- [110] Laine J., Calafat A., Labady M. (1989). Preparation and Characterisation of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid. *Carbon*, 27, 191-195.
- [111] Ruis F., Molina-Sabio M. (1991). Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29, 999-1007.
- [112] Ahmadpour A., Do D.D. (1996). The preparation of activated carbons from Coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34, 471-479.

- [113] Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. (1996). Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34, 457-462.
- [114] Zhonghua Hu, Srinivasan M.P. (1999). Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 13-22.
- [115] Sun L-M., Meunier F. (2013). Adsorption-Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*.
- [116] Sing K.S.W. et al. (1985). International Union of Pure and Applied Chemistry (London). *Pure and Appl. Chem.*, 57, 603.
- [116] Freundlich H. (1906). On adsorption in solutions. *Z. Physic. Chem.*, 57, 385-471.
- [117] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1999). Adsorption by powder and porous solids : Principles, Methodology and Applications, Academic Press.

Chapitre 2.

Isolation des composés volatils à partir des déchets de pin maritime.

Partie A- Par des méthodes conventionnelles

Résumé

La première partie de ce chapitre a consisté en une étude des composés volatils contenus dans les sciures de pin maritime. Une étude préliminaire de la composition chimique globale de l'extrait est donc proposée par micro-extraction sur phase solide couplée à une chromatographie en phase gazeuse (GC/SPME). Les sciures de pin maritime seront extraites par deux méthodes d'extraction conventionnelles : l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau aux conditions normales de pression et température (NPT) et sous vide ($P = 60$ et 200 mbar). Les réponses étudiées sont le rendement, la cinétique d'extraction ainsi que la composition chimique des extraits. L'extraction des composés majoritaires sera également étudiée afin de déterminer l'influence de la phase d'extraction sur la teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine.

❖ Une partie des travaux de ce chapitre a donné lieu à une publication.

A. Meullemiestre, Z. Maache-Rezzoug, R. Capart, S.A. Rezzoug, Valorization of maritime pine wood (*Pinus pinaster*) waste by vacuum extraction of volatile compounds. Comparison with conventional methods. *Journal of Cellulose, Chemistry and Technology*, 9: 4778-4792, 2012.

II.1. Partie expérimentale

II.1.1. Protocole expérimental

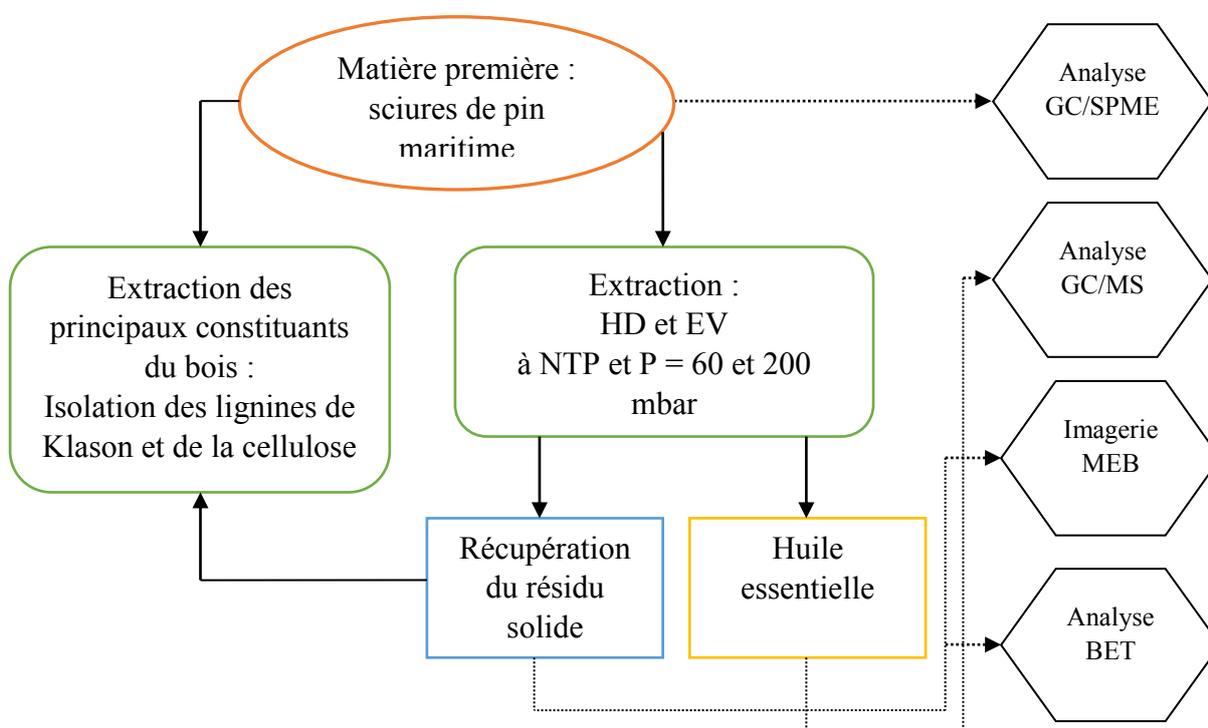


Figure II.1. *Protocol expérimental.*

II.1.2. La matière première de l'étude

Les sciures de pin maritime proviennent de la scierie Archimbaud, située à Secondigné-sur-Belle (79). Le pin maritime récupéré a été cultivé dans le Sud-Ouest de la France, plus précisément dans la région des Landes. A l'aide d'une tamiseuse électrique les échantillons ont été homogénéisés avec une granulométrie moyenne de 800 μm . Les sciures de bois ont été utilisées à leur teneur en eau résiduelle ($W_i = 25,12\%$ bs.).

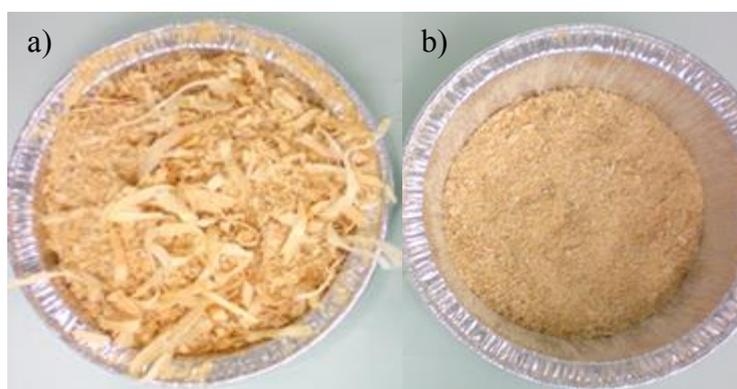


Figure II.2. *Photographie des sciures de pin maritime brutes (a); après tamisage à 800 μm (b).*

II.1.3. Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME)

A ce jour, aucune étude n'a porté sur l'extraction des composés volatils de bois de pin maritime, mais de nombreux auteurs se sont intéressés aux huiles essentielles provenant des aiguilles de pin maritime [1-3]. L'analyse par micro-extraction sur phase solide des sciures de pin maritime brutes va nous permettre de connaître la composition chimique globale des composés volatils contenus dans ce matériau. La Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME) est une miniaturisation du procédé d'extraction sur phase solide. Cette technique développée en 1990 par Arthur et Pawliszin [4-5] est le plus souvent couplée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG), afin d'analyser les composés extraits. Cette méthode n'utilise pas de solvant organique et nécessite qu'un très faible volume d'échantillon, elle se décompose en deux étapes. La première étape, l'extraction, consiste en un équilibre de partage entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide. Cette phase solide est un film polymère (longueur 1 cm, épaisseur 7 à 100 μm) enrobant une fibre en verre de silice (diamètre 100 μm), l'ensemble étant protégé dans une aiguille creuse amovible. L'aiguille amovible a pour rôle de percer le septum du flacon contenant l'échantillon à analyser ; la fibre est alors déployée hors de l'aiguille et plongée, soit directement dans l'échantillon, à l'état liquide ou gazeux, soit au-dessus de l'échantillon (espace de tête) à l'état liquide ou solide. Les solutés se concentrent alors dans la phase solide polymère. La seconde étape consiste en la désorption thermique des solutés adsorbés. Pour ce faire, la fibre de silice, recouverte du film polymère et protégée dans l'aiguille creuse, est plongée dans un injecteur CPG chauffé. Une fois dans l'injecteur, la fibre est à nouveau déployée hors de l'aiguille creuse protectrice et les solutés sont alors rapidement désorbés et transférés vers la colonne de CPG pour analyse. Ce système permet une analyse à la fois qualitative et quantitative.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC/MS). Un système informatisé Varian comprenant une chromatographie en phase gazeuse 3900 équipé d'une colonne capillaire en silice ayant une phase stationnaire apolaire de type CP-Sil 8 CB (30 m X 0.25 mm, 0.25 μm) a été connecté à un spectromètre de masse Saturne 2100T. Les mesures ont été effectuées selon les conditions suivantes : gaz vecteur (hélium) à 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; ratio 1 : 100 ; température d'injection 250 $^{\circ}\text{C}$; la température du four varie de 50 $^{\circ}\text{C}$ à 250 $^{\circ}\text{C}$ suivant une rampe de température de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et a été maintenue à 200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 3 min. Le spectre de masse a été utilisé en mode ionisation avec un impact électronique à 70 eV avec un balayage de 30 à 400 uma à 2,2 scan

s⁻¹. L'identification des composés a été réalisée en comparant leurs spectres de masse à ceux de la base de données (Varian NIST MS 2002 Data Library).

II.1.4. Chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectre de masse (CG/SM)

Les molécules volatiles extraites par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau ont été analysées par un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC/MS). Un système informatisé Varian comprenant une chromatographie en phase gazeuse 3900 équipée d'une colonne capillaire en silice ayant une phase stationnaire apolaire de type CP-Sil 8 CB (30 m X 0.25 mm, 0.25 µm) a été connecté à un spectromètre de masse Saturne 2100T.

Les mesures ont été effectuées selon les conditions suivantes : gaz vecteur (hélium) à 1 ml.min⁻¹ ; ratio 1 : 100 ; volume d'injection 1 µl ; température d'injection 250 °C ; la température du four varie de 50 °C à 250 °C selon une rampe de température de 2 °C.min⁻¹ et a été maintenue à 250 °C pendant 5 min. Le spectre de masse a été utilisé en mode ionisation avec un impact électronique à 70 eV avec un balayage de 30 à 400 uma à 2,2 scan s⁻¹. L'identification des composés a été réalisée en comparant leurs spectres de masse à ceux de la base de données (Varian NIST MS 2002 Data Library). Une analyse quantitative a été effectuée par intégration de chaque pic des chromatogrammes (tableau II.3).

II.1.5. Extraction et isolation des huiles essentielles (HE)

II.1.5.1. Extraction par hydrodistillation (HD)

L'appareillage utilisé pour l'hydrodistillation (figure II.3) est de type Clevenger (Pharmacopée Européenne) modifié [6]. Une quantité de 100 g de sciures de bois a été introduite dans un réacteur avec 2 litres d'eau distillée. Le mélange eau/sciures a été porté à ébullition pendant 480 min après obtention de la première goutte de distillat. Grâce au système de cohobation la quantité d'eau au sein du ballon est quasiment la même tout au long de la distillation. Les vapeurs produites ont été condensées grâce à un système de refroidissement puis récupérées dans une ampoule à décanter. A la fin de l'extraction, de l'hexane a été ajoutée dans l'ampoule à décanter afin de favoriser la séparation de l'huile essentielle de la phase aqueuse. Ensuite, la phase organique a été filtrée, à l'aide de

microfibres de verres (Sodipro), à 0,45 µm puis séchée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Bushy R-114) sous vide à 30 °C.

Le rendement (R) a été calculé en % base sèche à partir de la formule suivante :

$$R(\%b.s.) = \left(\frac{\text{masse HE}}{\text{masse MP} \times (1 - Wi)} \right) \times 100 \quad (\text{Equation II.1})$$

Les huiles essentielles sont ensuite conservées à 4 °C dans des flacons ambrés pour les futures analyses. Les essais ont été répétés trois fois afin de vérifier la répétabilité des extractions et l'écart type a été calculé à partir de ces points.

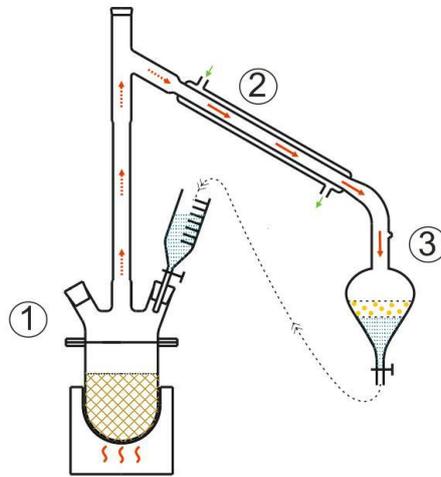


Figure II.3. Montage expérimental d'hydrodistillation (HD).

1. Réacteur contenant la matière première ; 2. Condenseur ; 3. Ampoule à décanter.

II.1.5.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau (EV)

L'entraînement à la vapeur a été réalisé dans les mêmes conditions et avec la même verrerie que pour l'hydrodistillation avec quelques modifications visible sur la figure II.4. La vapeur d'eau produite a été introduite dans la partie inférieure du réacteur où elle traverse le lit de sciures de bois. L'huile essentielle mélangée à la vapeur d'eau monte vers le condenseur où elles sont refroidies et recueillies dans une ampoule à décanter. Ensuite, tout comme pour l'huile essentielle produite par HD, l'huile essentielle est concentrée à sec grâce à un évaporateur rotatif sous vide. L'huile collectée est conservée dans des flacons ambrés puis stockée au réfrigérateur à 4 °C pour les futures analyses.

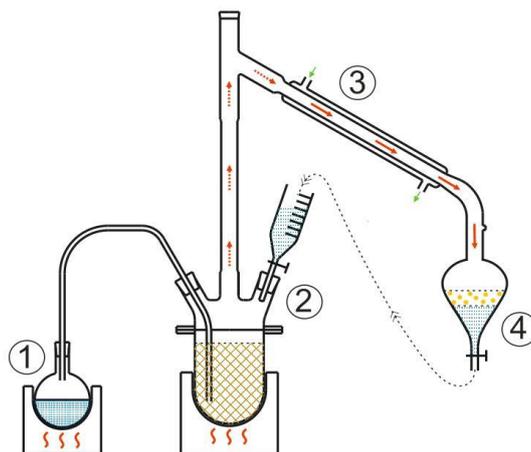


Figure II.4. Montage expérimental d'entraînement à la vapeur d'eau.

1. Ballon d'eau distillée ;
2. Réacteur contenant la matière première ;
3. Condenseur ;
4. Ampoule à décanter.

Pour les extractions HD et EV effectuées sous vide, une pompe à vide a été connecté entre le condenseur (3) et le vase de séparation (4). Le niveau de vide sera fixé par un débitmètre à des pressions différentes : 60 et 200 mbar.

II.1.7. Extraction des principaux composés constitutifs du bois

II.1.7.1. Isolation des Lignines de Klason

La méthode de Klason pour le dosage de la lignine (KL) a été employée. Le protocole est similaire à celui utilisé par Effland (1977) avec quelques modifications [7]. C'est la méthode la plus classique, elle sépare la lignine comme un matériau insoluble par dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses dans l'acide sulfurique 72%. La méthode consiste à traiter les sciures de pin maritime par une solution d'acide sulfurique à 72 % (v/v). Cette suspension est incubée tout en maintenant une agitation constante pendant 2 heures. Ensuite la concentration en acide sulfurique est réduite à 40 % par addition d'eau distillée. L'ensemble est porté à reflux pendant 3 heures sous agitation constante. Ce montage nécessite l'utilisation d'un ballon de 200 ml surmonté d'un réfrigérant et d'un système de chauffage à reflux. Pour finir, une filtration à chaud sur verre poreux est effectuée afin d'éliminer les traces d'acides et les sucres hydrolysés. Le résidu est rincé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. Le résidu noir des lignines de Klason (figure II.6b) est séché à l'étuve jusqu'à ce que son poids soit constant.

Le pourcentage de lignine a été calculé suivant la formule ci-dessous:

$$\% \text{ lignine} = \frac{\text{Masse de résidu sec}}{\text{Masse initiale bois}} \quad (\text{Equation II.2})$$

II.1.7.2. Isolation de la cellulose

Pour déterminer la concentration en cellulose, on applique une méthode décrite par Crampton et Maynard [8] et Brebdel et al. [9]. Cette méthode consiste à dégrader les lignines et les hémicelluloses pour isoler la cellulose. La particularité de ce procédé est qu'il n'utilise pas de chlore. Initialement, le protocole indiquait d'utiliser de l'acide acétique à 80 % et de l'acide nitrique à 70 % [10]. Cependant, des récentes études ont montré qu'on pouvait dégrader une large quantité de lignines et d'hémicelluloses avec de l'acide nitrique à des concentrations inférieures à 13% [11]. D'après Sun et al. [11], la condition optimale pour isoler la cellulose est d'utiliser de l'acide acétique à 80% et de l'acide nitrique à 8,5%. En tenant compte de ces observations et du protocole initial, nous avons adapté l'expérimentation à nos échantillons et suivi le protocole décrit ci-dessous.

600 mg de sciure préalablement séchée à 40°C sont introduites dans un ballon de 100 ml, puis 12 ml d'acide acétique à 80 % contenant de l'acide nitrique à 8,5 % sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à 120 °C dans un bain d'huile pendant 30 min (figure II.5). Après 30 min de réaction, le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante, puis 12 ml d'eau distillée sont ajoutés. Enfin, l'ensemble est filtré sur Büchner et le résidu restant sur le filtre (figure II.6a) est rincé avec de l'éthanol pour enlever toute trace d'acide et d'eau distillée.

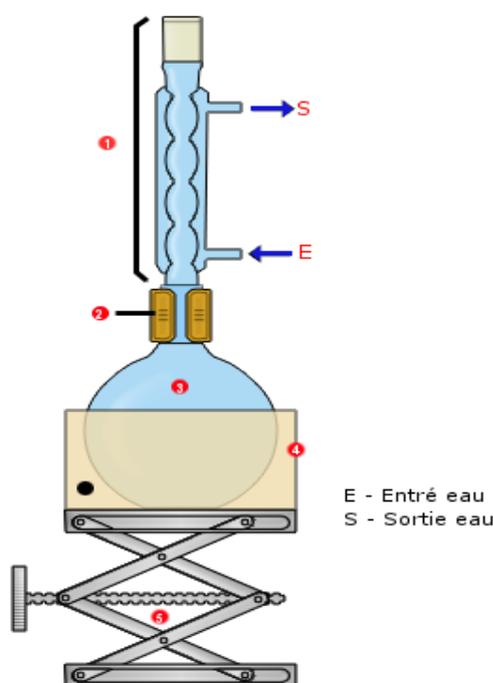


Figure II.5. Montage chauffage à reflux pour l'isolation de la cellulose.

- 1- Réfrigérant à boules ; 2- Pincettes mâchoires ; 3- Ballon (sciures + acides) ;
4- Bain huile + plaque chauffante ; 5- Système élévateur.

Le résidu est séché jusqu'à atteindre un poids constant. Le pourcentage de cellulose a été calculé suivant l'expression suivante:

$$\% \text{ cellulose} = \frac{0,6 - (\text{Masse finale sèche})}{0,6} \quad (\text{Equation II.3})$$

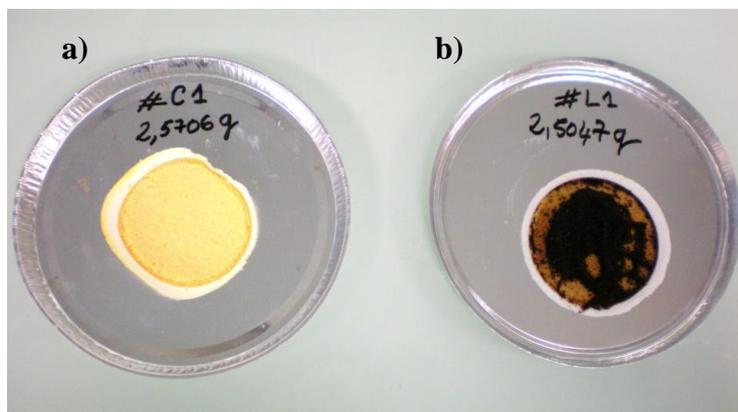


Figure II.6. Photographie des résidus secs de cellulose (a) et de lignine de Klason (b).

II.1.7.2.a) Optimisation du protocole d'isolation de la cellulose

Pour la détermination du pourcentage massique de cellulose, il a fallu adapter la méthode à notre matière végétale car la publication qui en est à l'origine portait sur la paille de blé [11]. Pour affiner le protocole, nous avons dans un premier temps fait varier la quantité d'acide acétique et d'acide nitrique, et dans un deuxième temps nous avons modifié la quantité initiale de sciure de bois. Les volumes initiaux d'acide acétique (10,5 ml) et d'acide nitrique (1,5 ml) utilisés ont montrés un taux de cellulose présent dans le pin maritime trop faibles, d'après la littérature le taux de cellulose contenus dans le pin maritime est d'environ 42 % [12]. Nous avons donc diminué la quantité d'acide acétique et augmenté la quantité d'acide nitrique.

Tableau II.1. Taux de cellulose contenu dans les sciures de pin maritime non-traitées.

N° échantillon	m initiale (g)	V _{CH₃COOH} (ml)	V _{HNO₃} (ml)	m finale sèche (g)	% cellulose
#C1	0.6005	10.5	1.5	0.4033	32.84
#C2	0.6012	10.5	1.5	0.4033	32.42
#C3	0.6015	10.5	1.5	0.4051	32.65
#C4	0.6036	8	4	0.4002	33.7
#C5	0.6096	7	5	0.3659	39.98
#C6	0.6179	6	6	0.3899	36.9
#C7	0.6061	6	6	0.3593	40.72
#C8	0.5014	6	6	0.2878	42.6
#C9	0.5232	6	6	0.3081	41.11
#C10	0.6061	5	7	0.3677	39.33
#C11	0.6089	5	7	0.3653	40.01
#C12	0.4982	6	6	0.2972	40.35

D'après le tableau II.1, le pourcentage de cellulose augmente nettement lorsqu'on introduit 7 ml d'acide acétique et 5 ml d'acide nitrique, il reste du même ordre avec 6 ml d'acide acétique et d'acide nitrique. Par contre, lorsque la quantité de bois initiale est diminuée, le taux de cellulose avoisine 42 %. Les conditions optimales retenues pour déterminer la quantité de cellulose présente dans le pin maritime est : 6 ml d'acide acétique et 6 ml d'acide nitrique et une quantité initiale de 500 mg de sciure de pin maritime.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Détermination de la composition chimique globale des sciures de pin maritime par Micro-Extraction sur Phase solide

Très peu d'études ont portées sur les huiles essentielles de bois spécialement sur l'huile essentielle de bois de pin maritime, cette micro-extraction sur phase solide couplée à une GPG, nous permet donc de connaître la composition chimique globale de l'extrait. Le tableau II.2 regroupe la composition chimique de l'huile essentielle de bois de pin maritime extraite par HD et EV, au total 27 composés ont pu être identifiés. Le profil des composés volatils extraits par SPME est représenté par la figure II.7. Les composés monoterpéniques prédominent la composition de cet extrait. Les composés majoritaires sont le β -pinène (C₁₀H₁₆), L-fenchone (C₁₀H₁₆O), α -terpinéol (C₁₀H₁₈O), Epimanoyle oxide (C₂₀H₃₄O) et Primaral (C₂₀H₃₀O₂). Différents auteurs [1,13] rapportent que l'huile essentielle issue des aiguilles de pin maritime (*Pinus pinaster*) français sont composés principalement d' α -pinène,

β -pinène, de β -caryophyllène et de Germacrène D. Le composé hydrocarboné, β -pinène est principalement utilisé à des fins pharmaceutiques, pour les problèmes respiratoires et les rhumatismes [14] tandis que les composés oxygénés L-fenchone et α -terpinéol sont utilisés pour la parfumerie ou dans la composition de produits ménagers [15,16].

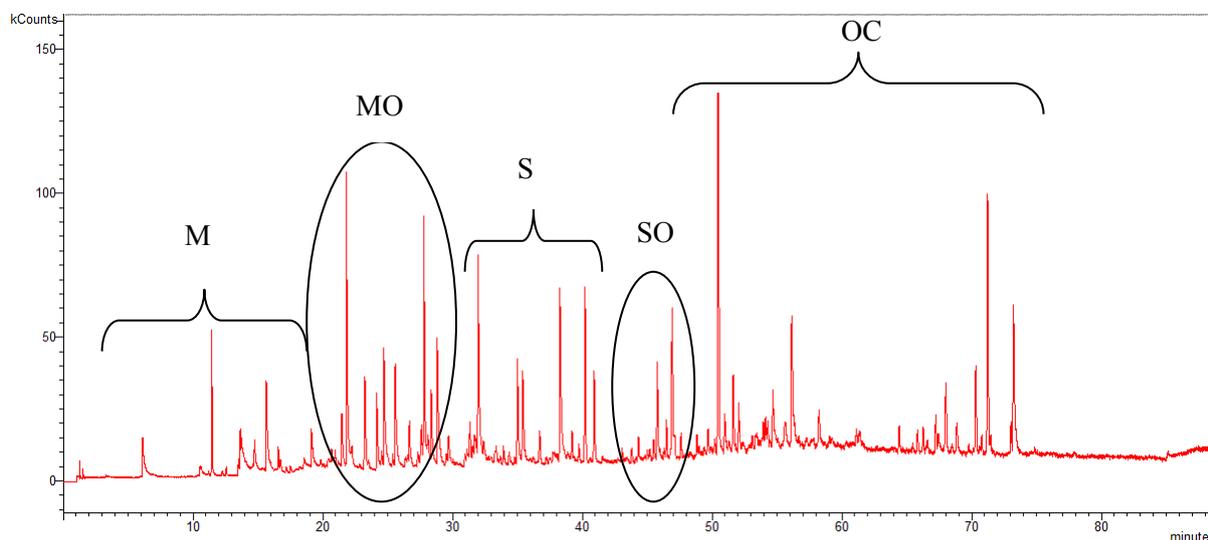


Figure II.7. Chromatogramme SPME des composés volatils provenant des sciures de pin maritime (M : Monoterpènes, MO : Monoterpènes oxygénés, S : Sesquiterpènes, SO : Sesquiterpènes oxygénés, OC : Autres composés).

II.2.2. Extraction des composés volatils de sciures de pin maritime par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau

II.2.2.1. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle

La figure II.8 représente en fonction du temps, l'évolution du rendement d'extraction de l'huile essentielle des déchets de pin maritime en fonction du temps, extraite par entraînement à la vapeur et par hydrodistillation. Plus de 97 % du rendement total de l'huile essentielle est récupéré après 6 et 8 h, respectivement pour EV et HD. En théorie le temps d'extraction correspond au temps nécessaire à la récupération totale de l'huile essentielle contenue dans la matrice végétale. En pratique, il est difficile d'obtenir la totalité de cette huile, le temps d'extraction correspond au temps où la quantité d'huile recueillie dans le distillat n'augmente plus. Le temps d'extraction retenu pour l'EV et l'HD est de 10 heures. Le comportement des courbes de cinétiques d'extraction pour les deux méthodes montre l'existence de deux parties distinctes. La première correspond à une droite croissant avec une augmentation rapide du rendement au cours du temps. Cette étape correspond à l'extraction des huiles essentielles superficielles et celles situées au cœur de la matière végétale. La

deuxième partie de la courbe représente le temps à partir duquel le rendement en huile essentielle atteint un palier d'équilibre. Le rendement maximal est de 0,25 % base sèche (bs.) et est obtenu par hydrodistillation. Le rendement maximal obtenu par hydrodistillation est pratiquement 1,6 fois supérieur à celui obtenu par entraînement à la vapeur d'eau. Une telle différence entre ces deux méthodes de références peut-être due au faible débit de vapeur d'eau injectée au sein de la matière lors de l'extraction par EV, ce débit est limité par le système employé. Par ailleurs, la structure du bois est épaisse et difficile à rompre. La couleur de l'huile essentielle, qu'elle soit extraite par entraînement à la vapeur ou par hydrodistillation, varie du transparent au jaune très clair selon le temps d'extraction.

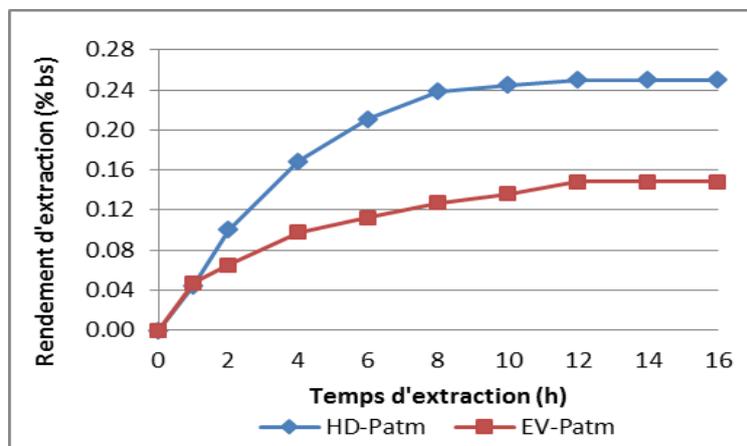


Figure II.8. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (EV) et par hydrodistillation (HD) à Patm.

Tableau II.2. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de Pin maritime en GC/SPME.

Temps rétention (min)	Composés	Numéro CAS	Classification	Formule brute	Poids moléculaire
6.12	α -Pinène	7785-70-8	M	C ₁₀ H ₁₆	136
11.44	β -Pinène	127-91-3	M	C ₁₀ H ₁₆	136
13.65	4,6-Decadiene	55682-65-0	M	C ₁₀ H ₁₈	138
15.65	m-Cymène	535-77-3	M	C ₁₀ H ₁₄	134
19.13	Camphène	79-92-5	M	C ₁₀ H ₁₆	136
21.82	L-Fenchone	126-21-6	MO	C ₁₀ H ₁₆ O	152
22.47	Camphor	464-49-3	MO	C ₁₀ H ₁₆ O	152
24.51	Origanol	15358-88-0	M	C ₁₀ H ₁₆ O	152
26.68	Terpinen-4-ol	562-74-3	MO	C ₁₀ H ₁₈ O	154
27.8	α -Terpineol	98-55-5	MO	C ₁₀ H ₁₈ O	154
28.82	α -Longipinène	58989-08-2	S	C ₁₅ H ₂₄	204
32	Copaene	3856-25-5	S	C ₁₅ H ₂₄	204
35.02	Longifolène	475-20-7	S	C ₁₅ H ₂₄	204
38.51	Caryophylène	87-44-5	S	C ₁₄ H ₂₂	190
40.21	α -Caryophylène	6753-98-6	S	C ₁₅ H ₂₄	204
41.55	Δ -cadinene	483-76-1	S	C ₁₅ H ₂₄	204
44.33	Caryophyllene oxide	1139-30-6	SO	C ₁₅ H ₂₄ O	220
46.49	1,4-Methanoazulen	27551-75-3	SO	C ₁₅ H ₂₄ O	204
46.92	Cubenol	21284-22-0	SO	C ₁₅ H ₂₆ O	222
48.36	Biformene	5957-33-5	OC	C ₂₀ H ₃₂	272
50.45	Epimanoyl oxide	1227-93-6	OC	C ₂₀ H ₃₄ O	290
51.62	Cembrene	1898-13-1	OC	C ₂₀ H ₃₂	272
54.12	Kaurene	34424-57-2	OC	C ₂₀ H ₃₄	272
54.28	Sclareol	515-03-7	OC	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308
71.12	1R-pimaral	472-39-9	OC	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	286
72.23	Rimuene	1686-67-5	OC	C ₂₀ H ₃₂	272
74.58	Squalène		OC	C ₃₀ H ₅₀	410

II.2.2.2. Influence de l'extraction sous vide sur la cinétique d'extraction

D'après la figure II.9, l'extraction sous vide (quel que soit le niveau de vide) n'a pas d'influence sur le rendement d'extraction, il reste sensiblement le même, $0,24 \pm 0,01$ %bs. en HD et $0,15 \pm 0,01$ %bs. en EV. Par contre, le fait que l'extraction soit effectuée sous vide accélère la cinétique d'extraction, le temps pour atteindre le maximum de rendement passe de 10 heures à 8 heures, pour l'extraction sous vide. Le niveau de vide (60 et 200 mbar) n'influence pas la vitesse de la cinétique. L'extraction sous vide est un gain de temps et donc d'énergie.

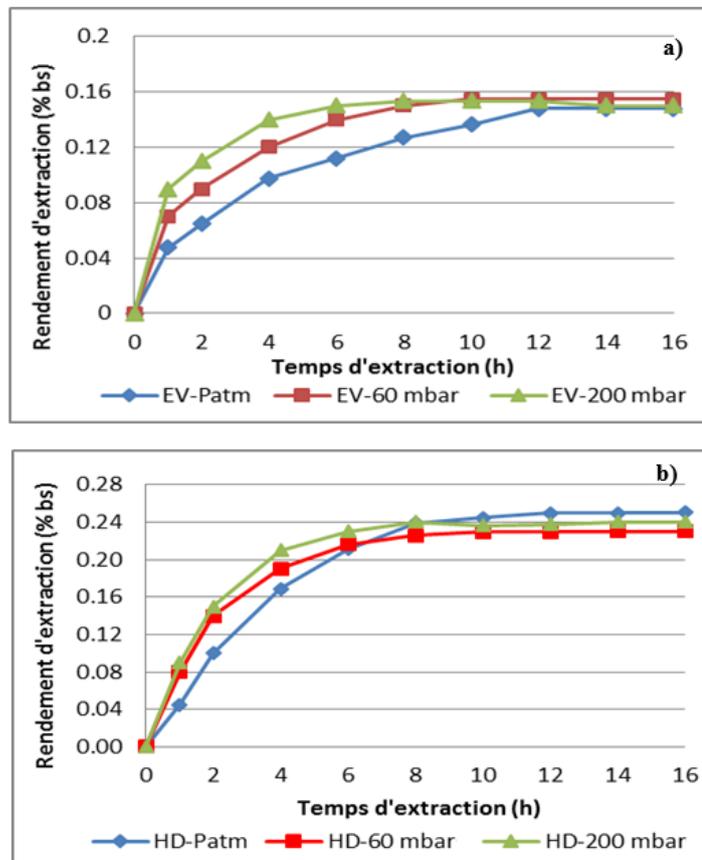


Figure II.9. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (a) et par hydrodistillation (b) à Patm et sous vide.

II.2.2.3. Composition chimique des huiles essentielles extraites par HD et EV à pression atmosphérique et sous vide.

Les huiles essentielles obtenues par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) dont les conditions opératoires ont été détaillées précédemment. La composition chimique globale des huiles essentielles de sciures de pin maritime obtenue par les deux techniques d'extraction est regroupée dans le tableau II.3. L'huile essentielle de déchets de pin maritime est composée de 27 composés identiques à des concentrations différentes selon la méthode d'extraction. Les composés L-fenchone et β -caryophyllène sont les constituants majoritaires des différentes huiles essentielles extraites, avec une prédominance du composé L-fenchone présent à 22,25 et 19,56 %, respectivement en HD et EV aux conditions normales de pression et température. Le teneur relative du composé β -caryophyllène est de 11,12 et 11,03 %, respectivement en HD et EV (NTP). On observe une augmentation de la teneur de ces composés lorsqu'ils sont extraits à une pression de 60 et 200 mbar. Les autres composés sont présents à des concentrations plus faibles à savoir le α -pinène (1,39 % en HD et 1,12 en EV), α -terpineol (9,22 % en HD et 8,98 % en EV) et le 1R-pimaral (5,27 % en HD et 5,04 % en EV). La composition chimique de l'huile essentielle de déchets de pin maritime est composée majoritairement de composés monoterpéniques oxygénés avec une domination des composés L-fenchone et α -terpineol.

II.2.2.4. Cinétiques d'extraction de trois composés importants de l'huile de pin maritime extraite par HD et EV à P_{atm} et $P = 60$ mbar

L'étude la cinétique d'extraction (figure II.10) des composés les plus importants de l'huile essentielle de pin maritime, l' α -pinène, le L-fenchone et le Caryophyllène, révèle une augmentation de la teneur des composés en fonction du temps. Pour les techniques d'extraction sous vide, un palier d'équilibre est atteint à partir de 6 heures d'extraction pour les trois composés, excepté pour le composé β -Caryophyllène extrait par HD à 60 mbar qui continue d'augmenter. Alors qu'avec les deux méthodes utilisées à pression atmosphérique, après 6 heures d'extraction la teneur des composés diminuent, le composé se dégrade. Que ce soit en hydrodistillation ou en entraînement à la vapeur d'eau, l'extraction sous vide à 60 mbar permet d'obtenir une teneur plus importante des composés sélectionnés.

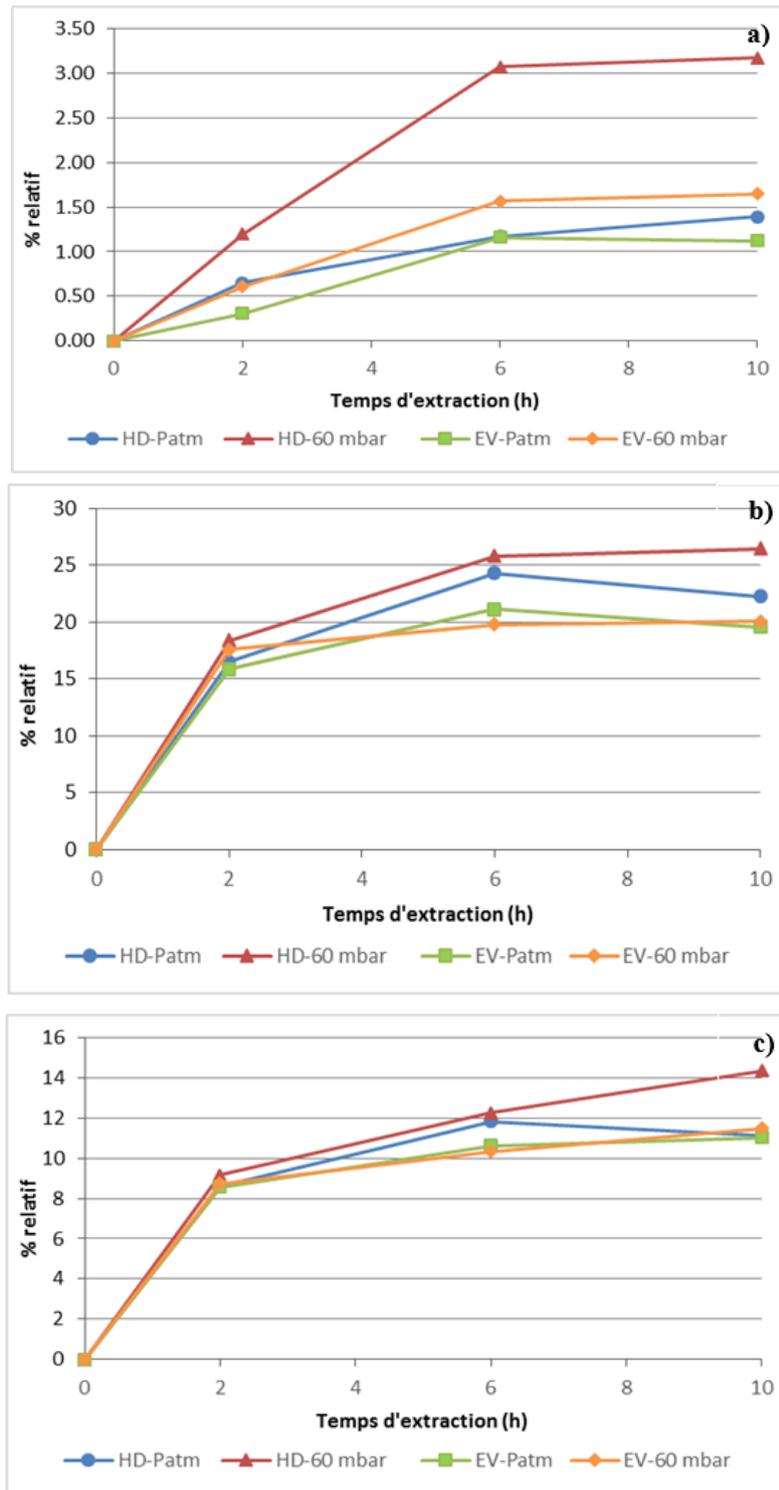


Figure II.10. Cinétique d'extraction par HD et EV à Patm et $P = 60$ mbar des composés α -pinène (a), L-fenchone (b) et Caryophyllène (c).

Tableau II.3. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de pin maritimes extraites par EV et HD à Patm, P = 60 et 200 mbar.

Temps de rétention (min)	Composés	Numéro CAS	HD-Patm (%)	HD-60 mbar (%)	HD-200 mbar (%)	EV-Patm (%)	EV-60 mbar (%)	EV-200 mbar (%)
	Monoterpènes		5.89	10.27	8.65	5.07	7.19	5.75
5.77	α -Pinène	7785-70-8	1.39	3.17	2.64	1.12	1.65	1.29
7.29	β -Pinène	127-91-3	0.6	1.21	0.68	0.63	1.16	0.8
9.11	4,6-Décadiène	55682-65-0	0.28	0.33	0.3	0.31	0.84	0.48
9.24	m-Cymène	535-77-3	3.62	5.56	5.03	3.01	3.54	3.18
	Monoterpènes oxygénés		44.38	57.91	54.98	42.13	45.31	43.15
9.41	Camphene	79-92-5	1.37	2.89	2.36	1.25	1.78	1.42
12.46	L-Fenchone	126-21-6	22.25	26.47	25.94	19.56	20.09	19.73
15.69	Camphor	464-49-3	4.6	6.12	5.59	4.13	4.66	4.3
17.39	Origanol	15358-88-0	0.42	0.63	0.35	1.69	2.22	1.86
17.64	Terpinen-4-ol	562-74-3	6.52	9.49	8.96	6.52	7.05	6.69
18.67	α -terpineol	98-55-5	9.22	12.31	11.78	8.98	9.51	9.15
	Sesquiterpènes		25.35	31.47	29.92	23.97	26.91	25.17
27.53	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]	58989-08-2	0.75	0.64	0.78	0.57	1.1	0.74
29.18	Copaène	3856-25-5	0.95	0.89	0.81	1.01	1.54	1.18
31.09	Longifolene	475-20-7	7.32	8.79	8.26	6.96	7.43	7.13
31.77	β -Caryophyllene	87-44-5	11.12	14.36	13.83	11.03	11.5	11.26
33.91	α -Caryophyllene	6753-98-6	2.86	3.01	2.99	2.24	2.71	2.47
37.77	Δ -cadinene	483-76-1	2.35	3.78	3.25	2.16	2.63	2.39
	Sesquiterpènes oxygénés		2.46	3.5	2.82	1.38	2.79	2.07
41.3	Caryophyllene oxide	1139-30-6	1.11	1.86	1.33	1.02	1.49	1.25
42.45	1,4-Methanoazulen	27551-75-3	0.59	0.66	0.61	0	0.47	0.23
43.97	Cubenol	21284-22-0	0.76	0.98	0.88	0.36	0.83	0.59

Temps de rétention	Composés	Numéro CAS	HD-Patm (%)	HD-60 mbar (%)	HD-200 mbar (%)	EV-Patm (%)	EV-60 mbar (%)	EV-200 mbar (%)
	Autres composés		22.51	31.36	27.92	21.68	25.48	23.24
59.61	Biformene	5957-33-5	1.05	1.68	1.15	1.13	1.6	1.36
62.89	Epimanoyl oxide	1227-93-6	6.45	9.12	8.59	6.44	6.91	6.67
64.34	Cembrene	1898-13-1	1	2.45	1.92	0.85	1.32	1.04
66.07	Kaurene	34424-57-2	0.59	0.83	0.68	0.49	0.96	0.68
67.14	Sclareol	515-03-7	3.63	4.61	4.08	3.55	4.02	3.74
72.11	1R-pimaral	472-39-9	5.27	6.72	6.19	5.04	5.51	5.23
73.48	Rimuene	1686-67-5	4.24	5.49	4.96	4.18	4.67	4.35
94.19	Squalene	94016-35-0	0.28	0.46	0.35	0	0.49	0.17

II.2.3. Influence des différents traitements d'extraction des volatils sur les principaux constituants du bois

La teneur des trois principaux constituants du bois a été déterminée pour les sciures de pin brutes et celles au préalable extraites par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau après 6 h et 10 h d'extraction. Le pourcentage de lignine présent dans le pin maritime non traité est de 30,24 %, ce résultat est cohérent avec la littérature [17]. D'après la figure II.11, nous observons que le taux de lignine reste le même que les échantillons soient traités ou non, il en est de même pour les taux de cellulose et d'hémicelluloses. L'extraction des composés volatils du pin maritime n'engendre pas de dégradation des trois principaux constituants du bois, à savoir la cellulose, les lignines et les hémicelluloses. Ce phénomène est normal car la dégradation thermique de l'hémicellulose se fait entre 200 et 260 °C, celle de la cellulose entre 240 et 250 °C et la dégradation de la lignine entre 280 et 500 °C [18].

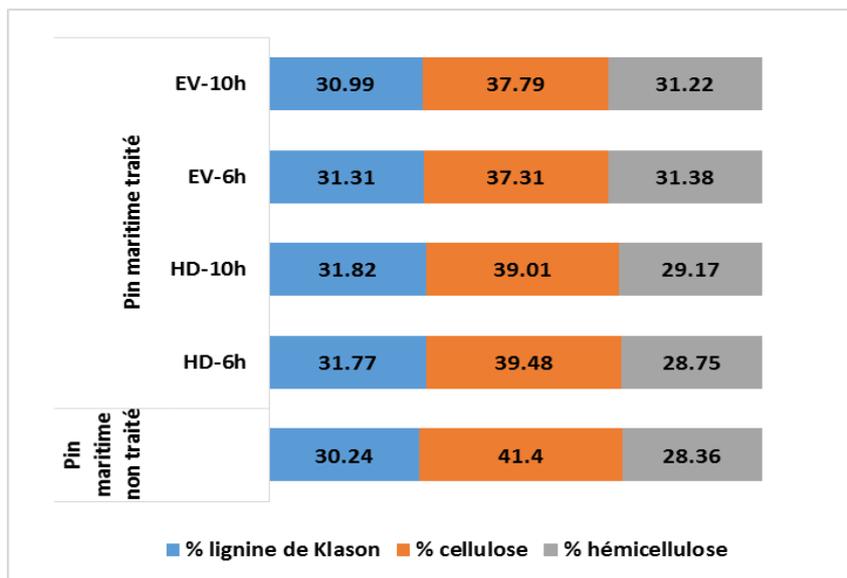


Figure II.11. Teneur (%) des principaux constituants des sciures de pin maritime.

Conclusion

Dans un premier temps, la micro-extraction sur phase solide a permis de connaître la composition chimique des composés volatils contenus dans la sciure brute. 27 composés ont pu être identifiés avec une prédominance des composés terpéniques clairement visible. Les composés majoritaires sont le β -pinène, L-fenchone, α -terpinéol, Epimanoïl oxide et 1R-Primaral. Les sciures de pin maritime ont été traitées par les méthodes conventionnelles d'hydrodistillation et d'entraînement à la vapeur d'eau aux conditions normales de pression et température et sous vide à 60 et 200 mbar. Il a été démontré que quel que soit le niveau de vide et la méthode d'extraction employée, la cinétique d'extraction était plus rapide lors de l'extraction sous vide. Les rendements en huile essentielle sont plus élevés lors de l'extraction par hydrodistillation, $R = 0.24 \pm 0.02$ %. La composition chimique de l'huile essentielle de déchets de pin maritime extraite en HD et EV, est composée majoritairement de composés monoterpéniques oxygénés. Les composés L-fenchone et caryophyllène sont les constituants majoritaires des huiles essentielles avec une teneur relative de 22,25 et 19,56 %, respectivement en HD et EV. Une augmentation de la teneur des composés contenus dans l'huile essentielle de pin maritime est observée lorsque l'extraction est effectuée sous vide, alors qu'à pression atmosphérique, après 6 heures d'extraction la teneur des composés diminue, les composés se dégradent. Concernant l'étude de l'extraction des trois composés principaux présents dans le bois (la cellulose, l'hémicellulose et les lignines), nous pouvons conclure que les différentes extractions ne dégradent pas ces composés. Il n'y aura donc pas d'influence négative pour la production de charbon actif.

Chapitre 2.

Isolation des composés volatils à partir des déchets de pin maritime.

Partie B- Par différents procédés intensifiés

Une partie des travaux de ce chapitre ont fait l'objet de deux publications:

- ❖ Meullemiestre A., Kamal I., Maache-Rezzoug Z., Chemat F. and Rezzoug S.A. (2014). Antioxidant activity and total phenolic content of oils extracted from *Pinus pinaster* sawdust waste. Screening of different innovative isolation techniques. *Waste and Biomass Valorisation*, 5(2), 283-292.
 - ❖ Meullemiestre, A., Petitcolas, E., Maache-Rezzoug, Z., Christian Ginies, G., Chemat, F., Rezzoug, S.A. (2014). Isolation of volatiles from maritime pine sawdust waste by different processes: Ultrasound, Microwave, Turbohydrodistillation and Hydrodistillation. *Wood Material Science and Engineering*, DOI: 10.1080/17480272.2014.881915
-

Introduction

Les méthodes conventionnelles utilisées pour extraire les huiles essentielles, telles que l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau, bien qu'elles soient des méthodes de références ne sont plus vraiment adaptées. D'une part parce que ces techniques nécessitent une grande quantité d'eau et de longues heures d'extraction impliquant une consommation d'énergie importante et d'autre part parce qu'elles dégradent les molécules sensibles par effet thermique et hydrolyse [19-20]. De ce fait, le domaine de l'extraction est entré dans sa révolution verte depuis quelques années. Proposant ainsi des procédés utilisant moins de solvants, moins d'énergie et diminuant les rejets tout en conservant une qualité du produit fini. Les micro-ondes et les ultrasons font partis des méthodes les plus prometteuses [21-25]. La composition chimique des huiles essentielles peut-être distinguée par deux grands groupes : les hydrocarbures et les composés oxygénés. Les composés oxygénés sont très odorants, ce qui fait d'eux les composés les plus précieux de l'huile [26-29]. Les propriétés antioxydantes des huiles essentielles sont également un élément majeur caractéristique d'une huile. Certains auteurs ont confirmés que les composés phénoliques présents dans l'huile étaient la principale source d'activité antioxydante [30-31]. Les polyphénols peuvent retarder ou empêcher le processus d'oxydation causé par les radicaux libres tels que les radicaux anions superoxydes, les radicaux hydroxyles et les non radicaux libres tels que H_2O_2 et de l'oxygène simple, par inhibition de la propagation des chaînes de réactions oxydatives. De ce fait, ce sont d'excellent protecteur pour les maladies [32-33]. Suite à des problèmes de santé publique ou suspicion de toxicité des antioxydants synthétiques utilisés comme additifs alimentaires, tel que le butylhydroxyanisole (BHA) et l'hydroxytoluène butylé (BHT) [34], les industriels s'intéressent de plus en plus aux antioxydants naturels. La composition des huiles essentielles ainsi que son activité antioxydante varient en fonction de la méthode d'extraction employée [35-36].

Dans cette seconde partie du chapitre 2, les huiles essentielles issues de déchets (sciures) de pin maritime ont été extraites avec différents procédés (figure II.13) : hydrodistillation (HD), turbohydrodistillation (THD), hydrodistillation assistée par ultrasons (UAE-HD), extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) et de hydrodiffusion assistée par micro-ondes (MHG). Les huiles essentielles ont été qualifiées et quantifiées par GC/MS. La teneur en composés phénoliques totaux a été déterminée pour chacune des huiles

extraites par les différents procédés et l'activité antioxydante évaluée par deux tests (DPPH et FRAP). L'impact environnemental de chaque procédé d'extraction sera également étudié.

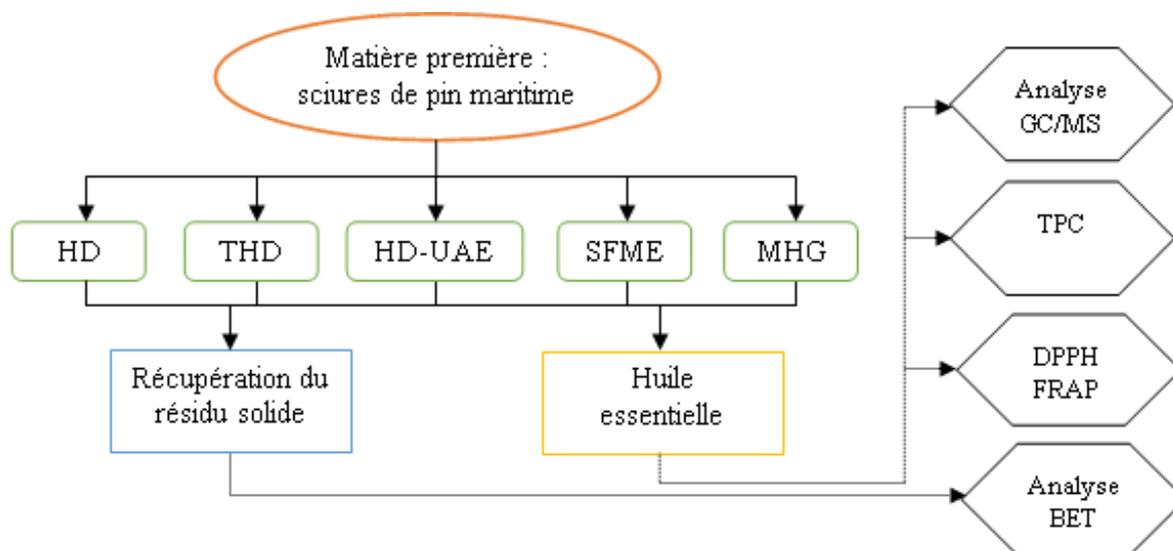


Figure II.13. *Protocole expérimental.*

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. La matière première de l'étude

Les sciures de pin maritime (*P. pinaster*) ont été collectées dans le sud de la France après sciures du bois par la société Archimbaud (Secondigné/Belle). Le pin maritime a été récolté dans la forêt des Landes. La taille des copeaux récupérés était approximativement : 50 x 3.5 x 0.2 mm. La teneur en eau a été déterminée à l'aide d'une balance à halogène (Ohaus-MB 35) à 105 °C. La teneur en eau initiale était de 43 % base sèche. Les sciures ont été conservées dans une chambre froide à 4 °C.

II.3.2. Les produits chimiques

2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, 95%), 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphenol (butylated hydroxytoluene, BHT), acide gallique, méthanol (analyse), standard Folin-Ciocalteu's, tripyridyltriazine (TPTZ) et les composés ferreux (Fe^{2+}) ont été fournis par la société Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany).

II.3.3. Les techniques d'extraction

II.3.3.1. Procédure et appareillage de l'hydrodistillation (HD)

L'appareillage utilisé pour l'hydrodistillation (figure II.12) est de type Clevenger (Pharmacopée Européenne) modifié [37]. Une quantité de 500g de sciures a été introduite pour 9 litres d'eau distillée. Le mélange eau/sciures a été porté à ébullition pendant 480 min après obtention de la première goutte de distillat. Grâce au système de cohobation, la quantité d'eau au sein du ballon reste constante durant tout le processus de distillation. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée avec du sulfate de sodium pour être stockée à 4°C dans un flacon ambré pour les futures analyses. Le rendement (Rdt) en huile essentielle est estimé par le rapport des masses d'huile essentielle (m_{HE}) et de la matière végétale (m_{MV}) et est exprimé en pourcentage base sèche (%bs.), Chaque extraction a été réalisée trois fois pour déterminer l'écart type.

$$Rdt (\%bs) = \frac{m_{HE}}{m_{MV} \times (1 - W_i)} \quad (\text{Equation II.4})$$



Figure II.12. Photographie du montage d'hydrodistillation.

II.3.3.2. Procédure et appareillage de la «turbohydrodistillation» (THD)

La « turbohydrodistillation » a été réalisée avec le même montage de type Clevenger utilisé pour l'hydrodistillation (figure II.13). Une quantité de 500 g de sciures a été immergée dans 9 litres d'eau distillée. Pendant toute la durée de l'opération, le mélange est continuellement agité et cisailé à 200 rpm à l'aide d'un mixeur en acier pendant 320 min jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'huile essentielle. Par simple décantation, l'huile essentielle est collectée puis séchée avec du sulfate de sodium pour être stockée à 4 °C. Chaque extraction a été répétée au minimum trois fois pour le calcul de l'écart type.



Figure II.13. Photographie du montage de turbohydrodistillation.

II.3.3.3. Procédure et appareillage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) et de hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Solvent Free Microwave Extraction ou SFME) et l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (Microwave Hydrodiffusion and Gravity ou MHG) ont été réalisées avec un équipement micro-ondes de laboratoire de marque Milestone Ethos (figure II.14). 200 g de sciures sont introduites sans ajout d'eau ni de solvant dans un réacteur d'une contenance de 2 litres placés dans la cavité multimode du four micro-ondes (2,45 GHz). La durée et la puissance de l'extraction t assistée par micro-ondes de bois frais ont été fixées après observation de la quantité d'huile essentielle extraite au cours du temps. Il est apparu qu'après 60 minutes d'extraction à 600 Watts celle-ci cesse d'évoluer de façon significative. La durée de chauffage a donc été fixée à 60 minutes,

étape de chauffage comprise. Grâce au système de cohobation, le taux d'humidité au sein du réacteur reste constant tout au long de l'opération d'extraction. L'huile essentielle obtenue est séparée de la phase aqueuse par simple décantation puis elle est séchée avec du sulfate de sodium afin d'éliminer toute trace éventuelle d'eau puis stockée dans un flacon ambré au réfrigérateur (4 °C). Les extractions ont été réalisées trois fois afin de calculer l'écart type.

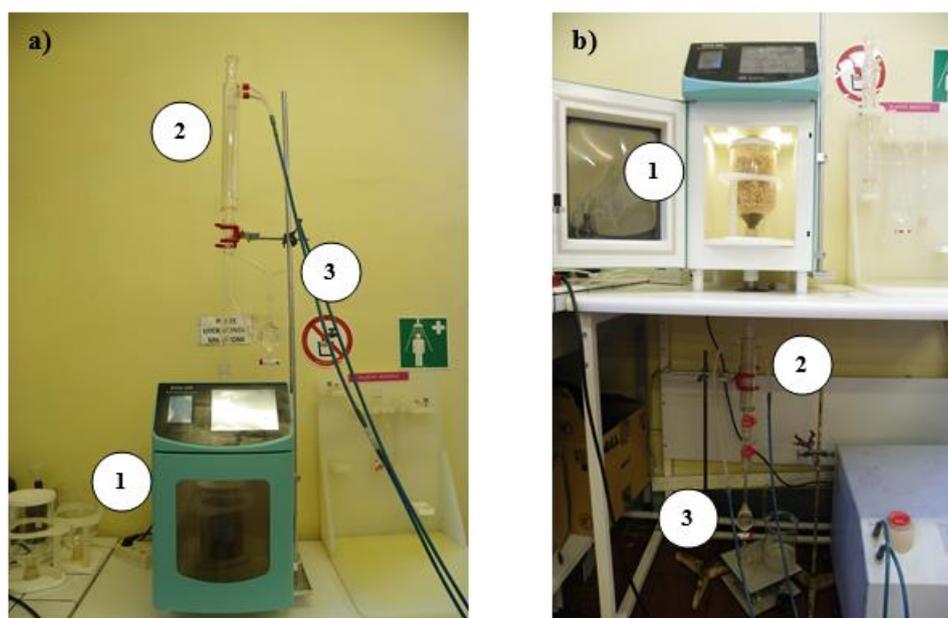


Figure II.14. Photographie du montage SFME (a) et MHG (b).
1- Four micro-ondes ; 2- Condenseur ; 3- Vase florentin.

II.3.3.4. Hydrodistillation assistée par ultrasons (HD-UAE)

L'hydrodistillation assistée par ultrasons (HD-UE) dans notre cas consiste en un prétraitement de la matière première par ultrasons (figure II.15) suivit d'une hydrodistillation classique. Le prétraitement du bois a été réalisé en utilisant un appareil à ultrasons fonctionnant à basses fréquences (20 kHz) avec un processeur à ultrasons de 1000 W (UIP1000hd, Hielscher ultrasons, GmbH, Allemagne). Le contrôle assisté par ordinateur du processeur ultrasons a été contrôlé par ordinateur à partir du logiciel UPCCTRL V3.2 WIN. Ce programme a permis le réglage de l'impulsion et l'amplitude des paramètres de commande du processeur à ultrasons. Un agitateur a été ajouté pour homogénéiser le mélange solide-liquide.



Figure II.15. Photographie du montage de prétraitement par ultrasons.

Une quantité de 500 g de déchets de sciure maritime a été préalablement traitée par ultrasons pendant 15 min à une puissance ultrasonore incidente de 300 watts. Puis chaque échantillon a été distillé avec la même verrerie et les mêmes conditions opératoires qu'en hydrodistillation classique.

II.3.4. Caractérisation de l'huile essentielle de sciures de pin maritime

II.3.4.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)

Les composés volatils extraits par les différents procédés d'extraction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse. Les analyses ont été réalisées sur un appareil CG/SM QP 2010 (Shimadzu, Kyoto). Deux colonnes capillaires de phases stationnaires différentes ont été utilisées, la première de apolaire Elite 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm d'épaisseur) et la seconde, polaire UBWax (30 m x 0,25 mm x 0,5 μm d'épaisseur). Les spectres CG/SM ont été obtenus selon les conditions suivantes : gaz vecteur (hélium), débit de 35 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; ratio 1 : 20 ; volume d'injection 1 μl ; température d'injection 250 $^{\circ}\text{C}$; la température du four varie de 50 $^{\circ}\text{C}$ à 240 $^{\circ}\text{C}$ selon une rampe de température de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le spectre de masse a été utilisé en mode ionisation avec un impact électronique à 70 eV avec un balayage de 35 à 350 uma à 3 scan s^{-1} . La majorité des composés ont été identifiés en comparant leur indice de rétention (indices de Kovats) et leur spectre de masse (ions-fragments) obtenus expérimentalement à ceux cités dans la littérature [38] et/ou répertoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Nist, National Institute of Standards et Wiley). La préparation de la table des n-alcanes pour la mesure des indices de Kovats des composés identifiés dans les huiles essentielles a été faite comme suit : Solution des n alcanes

de C₇ à C₃₀ (Aldrich et Fluka Chemicals) à 5% dans le pentane. Soit 0,1 g de chaque alcane dans 20 ml de pentane, conservé à 4°C au réfrigérateur.

II.3.4.2. Détermination des composés phénoliques totaux (TPC)

Les composés phénoliques totaux présents dans l'huile essentielle de sciures de *P. pinaster* ont été déterminés selon la méthode spectrophométrique Folin-Ciocalteu décrit dans la littérature [39]. Quelques modifications ont été apportées à cette méthode, l'acide gallique sera utilisé comme référence. En bref, 0,5 ml d'échantillon dilué ont été mélangés avec 2,5 ml de réactif Folin-Ciocalteu (10 %, v/v). Après 3 minutes de réaction, 2 ml d'une solution de 20 % Na₂CO₃ sont ajoutés. Tous les tubes à essais sont bouchés et agités pendant 10 secondes puis incubés pendant 5 minutes à 45 °C. Après 30 minutes de réaction, l'absorbance est mesurée par un spectrophomètre (Helios Omega UV/VIS Thermo Scientific Merk and Co.) à une longueur d'onde de 765 nm. La même procédure a été répétée pour établir la courbe standard à partir des solutions de gallique acide (0-200 µg/ml). L'équation de cette courbe standard est :

$$\text{Abs.} = 0.0012 \times \text{Gallic acid (mg)} + 0.0033 \quad (R^2 = 0.99) \quad (\text{Equation II.5})$$

Toutes les valeurs sont exprimées en équivalent en grammes d'acide gallique (GAE) par gramme de matière sèche (mg GAE/g bs.). Les analyses ont été réalisées en triplicata afin de calculer l'écart type des TPC.

II.3.4.3. Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles

L'activité antioxydante des huiles essentielles de *P. pinaster* a été analysée par deux méthodes : DPPH et FRAP.

II.3.4.3a) Dosage du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

Ce test permet de mettre en évidence de façon relativement simple le pouvoir antiradicalaire d'un extrait antioxydant. Son principe réside sur la capacité réductrice d'un antioxydant en présence d'un radical libre, le DPPH[•]. Le DPPH est un radical libre très stable à l'état cristallin et en solution, de coloration violette. Cette méthode est basée sur la réduction de DPPH[•] dans une solution de méthanol en présence d'un donneur d'atome H (AH) conduit à la formation du non-radical DPPH-H. Par cette méthode, l'activité antioxydante de l'huile

essentielle de sciures de pin maritime est évaluée en terme de capacité à piéger les radicaux libres formés de DPPH. Une solution contenant 0,004 g du radical DPPH dissous dans 100 ml de méthanol est préparée. Ensuite, 3 ml de cette solution est réagi avec 1 ml de l'extrait d'huile diluée dans du méthanol. Puis, ce mélange a été incubé à l'abri de la lumière pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance a été mesurée à 517 nm. L'échantillon témoin est composé d'1 ml d'extrait dilué dans 3 ml de méthanol. La concentration résiduelle de DPPH dans le milieu réactionnel a été calculée à partir de l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage.

$$I(\%) = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \times 100 \quad (\text{Equation II.6})$$

Où A_0 est l'absorbance de l'échantillon de contrôle (contient tous les réactifs à l'exception de l'extrait testé), A_i est l'absorbance de l'échantillon testé.

Le potentiel donneur d'un atome d'hydrogène d'un échantillon est le plus souvent exprimé par le paramètre EC_{50} , qui correspond à la concentration d'antioxydant nécessaire pour réduire de 50 % la concentration initiale de DPPH. Plus la valeur de l' EC_{50} est petite, et plus le mélange réactionnel est antioxydant et indique donc une forte capacité séquestrante des radicaux libres.

II.3.4.3b) les essais FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)

La réduction du Fe(III) est utilisée comme un indicateur du pouvoir réducteur des composés, qui est un mécanisme important de l'action antioxydante [40]. L'évaluation du potentiel antioxydant est basée sur l'étude de la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ion ferreux (Fe^{2+}). La procédure du test FRAP décrit par Benzie et Strain [41] est basée sur la réduction du complexe tripyridyltriazine ferrique (TPTZ- Fe^{3+}) en composé ferreux coloré formé en présence d'antioxydant. Les antioxydants présents réduisent le complexe en sa forme Fe^{2+} , d'un bleu intense, ce qui permet une quantification par spectrophotométrie à 593 nm. Le réactif FRAP a été préparé à partir d'un mélange de trois solutions A, B et C (10 : 1 : 1, v/v). Les solutions A, B et C sont :

A : tampon acétate (1,6 g d'acétate de sodium et 8 ml d'acide acétique mélangé et complété par de l'eau distillée dans une fiole de 500 ml), le pH doit être de 3,6 ;

B : solution de 10 mM TPTZ dans 40 mM HCl ;

C : solution de 20 mM Fe(III) chloride.

Le réactif FRAP est toujours préparé juste avant les analyses et chauffé à 37°C. 50 µl d'huile essentielle diluée est ajouté à 1,5 ml de FRAP puis mélangé correctement. L'absorbance est mesurée à 593 nm après 4 minutes de réaction. La courbe d'étalonnage du Fe(II) en solution (100, 400, 600, 800 and 1500 ppm) est préparé and analysé par la même procédure. Tous les résultats sont exprimés en µmol Fe (II) /100 g extrait sec. Toutes les valeurs sont des moyennes de triplicata.

II.3.5. Surface spécifique BET

La surface spécifiques de chaque échantillon après extraction a été mesurée et comparée à l'échantillon de pin maritime initial. Les mesures de surface spécifique ont été réalisées à partir d'un ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosymetry analyzer, Micromeritics Instrument Corp). La surface spécifique du bois brut étant inférieure à 1 cm² g⁻¹, les analyses ont été effectuées avec le krypton (Kr) comme adsorbat de gaz à la température de l'azote liquide (77 K). Tous les échantillons ont été dégazés à 30 °C sous vide, inférieur à 10 µm Hg avant les mesures pour éliminer l'eau adsorbée. La surface spécifique a été calculée à partir de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [42], à partir de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption, à une pression de 0,05 P/P_0 <math><0,30</math> (où P est la pression d'équilibre et P₀ est la pression de saturation).

II.4. Résultats et discussions

II.4.1. Analyse quantitative – Comparaison des cinétiques d'extraction

La figure II.16 compare les cinétiques d'extraction obtenues par hydrodistillation classique avec la turbohydrodistillation. Les rendements obtenus par les deux méthodes sont similaires, avec un maximum de 0,282 % pour la THD contre 0,258 % pour l'HD. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que la durée pour obtenir ce même rendement est de 180 min pour la turbohydrodistillation, alors que l'hydrodistillation nécessite 480 min pour épuiser totalement le bois. L'agitation combinée à l'effet de cisaillement permet une déstructuration rapide de la microstructure du bois et permet d'obtenir un plus large contact

de la matière avec l'eau. Ce procédé est donc adapté aux structures tenaces, comme le bois. Périno-Issatier et al. [43] ont comparé l'effet des micro-ondes avec un processus combinant le chauffage à micro-ondes et la turbo hydrodistillation pour l'isolement de l'huile essentielle des baies de *Shinus terebithifolius Raddi*, qui possède également une structure tenace. Cette destruction du végétal permet une réduction du temps de distillation d'un facteur 2,5, donc une réduction de la consommation de chauffage et ainsi une réduction de la consommation énergétique.

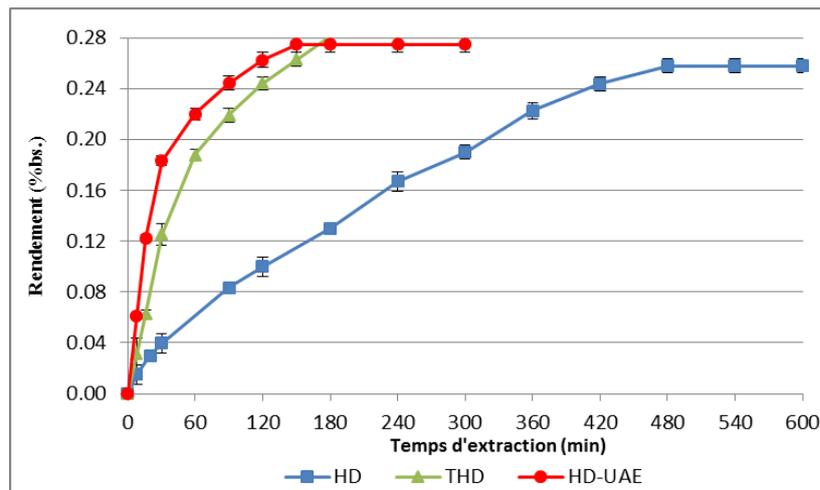


Figure II.16. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime par HD, THD et HD-UAE.

Sur la figure II.16 est aussi reportée la cinétique d'extraction de l'hydrodistillation assistée par ultrasons (HD-UAE) qui a le même comportement que la turbohydrodistillation. Comparé au procédé conventionnel d'hydrodistillation, un prétraitement de la matière végétale par les ultrasons diminue de manière significative le temps nécessaire pour atteindre le rendement maximal en huile ; 150 minutes pour HD-UAE au lieu de 480 minutes pour l'HD. Ces résultats sont en accord avec ceux de St-Pierre et al. [44] qui ont comparé deux méthodes d'extraction des polyphénols de bois canadien (*Acer saccharum* et *Betula papyrifera*): les ultrasons et la macération. Ils ont conclu que les deux procédés d'extraction ont donné des résultats similaires en terme de rendement, mais l'avantage majeur de la méthode assistée par ultrasons est qu'elle permet d'obtenir ce même rendement en un temps d'extraction beaucoup plus court. Les effets mécaniques des ultrasons fragilisent les parois cellulaires du bois, facilitant la libération de leur contenu et améliorant ainsi le transfert de matière. Le rendement reste le même mais le prétraitement par ultrasons montre son efficacité par son gain de temps qui induit également un gain d'énergie [45].

Un temps d'extraction plus court (60 min) est observé sur la figure II.17 pour atteindre le même rendement qu'en hydrodistillation pour les deux extractions par micro-ondes : extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) et hydrodiffusion par micro-ondes associée à l'effet gravitationnel (MHG). Le chauffage de la matière végétale par micro-ondes permet de chauffer l'eau intrinsèque du végétal et provoque une distillation azéotrope d'un mélange eau/huile essentielle. Que ce soit pour l'HD ou pour les extractions par micro-ondes, l'extraction s'effectue en deux étapes de durée inégale. La première est l'étape de chauffage qui traduit l'augmentation de la température au sein du réacteur jusqu'à la température de distillation (sensiblement égale à la température d'ébullition de l'eau). Cette période de chauffage est toujours de l'ordre de 5 minutes pour les deux techniques d'extraction par micro-ondes et de l'ordre de 90 minutes pour l'HD. En revanche, l'étape d'extraction proprement dite durant laquelle les molécules aromatiques sont effectivement distillées est nettement plus longue (de l'ordre de 55 minutes par micro-ondes et de l'ordre de 390 minutes pour l'hydrodistillation). L'extraction par micro-ondes (MHG et SFME) contribue à améliorer l'efficacité de l'extraction des huiles essentielles et diminuer ainsi considérablement le temps d'extraction et ceci sans ajouter de solvant. Les résultats des différentes cinétiques d'extraction sont résumés dans le tableau II.4.

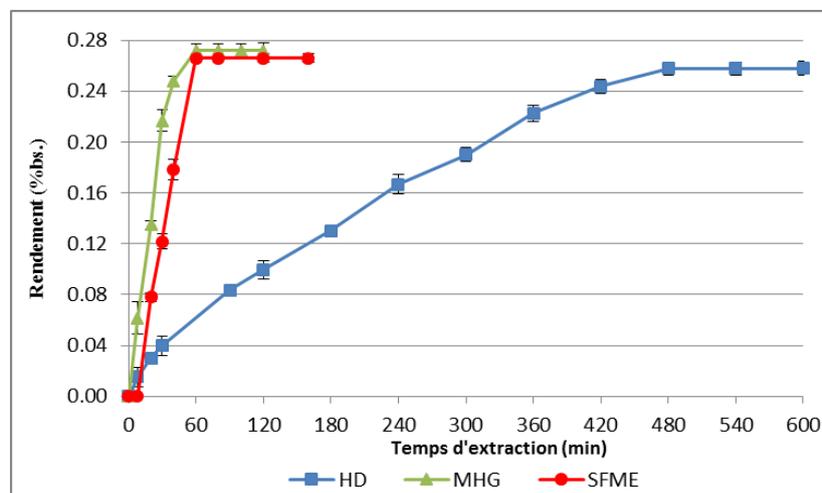


Figure II.17. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime extraites par HD, MHFG et SFME.

Les différentes cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de sciure de pin maritime suivent une loi cinétique du 1^{er} ordre [46]. La cinétique peut être décrite par l'équation intégrée suivante :

$$\ln\left(\frac{y_{\infty}}{y_{\infty}-y(t)}\right) = k_i t + a \quad (\text{Equation II.7})$$

Où : y est le rendement en huile essentielle à la fin de l'opération d'extraction, $y(t)$ le rendement d'extraction au temps t , k_i est une constante de 1^{er} ordre

Tableau II.4. Rendement, temps d'extraction et constante de cinétique (k) de l'huile essentielle de sciures de Pin maritime.

	Techniques d'extraction				
	HD	THD	HD-UAE	SFME	MHG
Rendement (% w/w)	0.26 ± 0.002	0.28 ± 0.003	0.28 ± 0.003	0.27 ± 0.003	0.27 ± 0.002
Temps d'extraction (min)	480	180	150	60	60
k (min ⁻¹)	0.005	0.0178	0.0239	0.04	0.05

Pour toutes les techniques employées pour cette étude, les cinétiques d'extractions semblent s'effectuer en deux étapes. D'après les figures II.16 et II.17, la première étape est représentée par une rapide augmentation du rendement. Cette étape représente le processus de diffusion des molécules volatiles. La seconde étape est un palier constant qui marque la fin du processus d'extraction. Les constantes de cinétiques de la première étape (k) suivent cet ordre (tableau III.1) : HD < THD < HD-UAE < SFME < MHG. Pour les méthodes SFME et MHG, les valeurs élevées des constantes de cinétiques insinuent que les molécules volatiles (HE) sont sensibles aux irradiations des micro-ondes ce qui détermine le taux de l'évaporation de l'eau ou du mélange eau/huiles essentielles.

II.4.2. Analyse de la composition chimique des huiles essentielles

Chacun des extraits obtenus a été injecté dans une colonne capillaire apolaire SPB5TM en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Les conditions opératoires sont détaillées dans la partie expérimentale. Le tableau II.5 donne la composition qualitative et quantitative de l'huile essentielle de sciures de pin maritime extraites par les cinq techniques : HD, THD, HD-UAE, SFME et MHG. Ce sont au total 47

molécules différentes qui ont été identifiées lors de cette étude. Toutes les huiles obtenues ont une couleur jaune claire et une odeur plaisante de pin.

Tableau II.5. Composition chimique de l'huile essentielle de pin maritime extraite par HD, THD, SFME, MHG, and UAE-HD.

	Composé ^a	IR ^b	<i>Pinus Pinaster</i> % ± SD ^c				
			HD	THD	MHG	SFME	UAE-HD
	Monoterpènes hydrocarbonés		12.40%	6.60%	0.60%	1.60%	16.20%
1	α -Pinene	928	8.2 ± 0.4	2.6 ± 0.6	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	5.2 ± 0.3
2	Camphene	943	—	0.1 ± 0.1	—	—	—
3	β -Pinene	972	3.2 ± 0.2	2.0 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	3.3 ± 0.1
4	β -Myrcene	987	—	—	—	—	0.1 ± 0.1
5	Δ -3-Carene	1006	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
6	Limonene	1025	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	6.9 ± 0.5
7	α -Terpinolene	1081	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
8	p-Cymenene	1086	—	0.1 ± 0.1	—	—	0.1 ± 0.1
	Monoterpènes oxygénés		3.40%	17.80%	14.80%	13.70%	16.90%
9	Fenchone	1084	0.1 ± 0.1	0.6 ± 0.2	—	—	0.2 ± 0.1
10	Linalool	1099	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
11	Fenchol	1115	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1
12	Camphor	1141	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1
13	Borneol	1166	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.2
14	Terpin-4-ol	1175	0.3 ± 0.2	2.1 ± 0.3	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2
15	α -Terpineol	1191	2.1 ± 0.2	12.4 ± 0.6	10.0 ± 0.4	8.8 ± 0.5	10.7 ± 0.4
16	Linalyl acetate	1248	—	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1
17	α -Terpinyl acetate	1342	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
	Ester		0.10%	0.40%	5.00%	3.60%	2.80%
18	Estragole	1193	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
19	Anethol	1281	—	—	4.7 ± 0.3	3.3 ± 0.4	2.5 ± 0.3
	Sesquiterpènes hydrocarbonés		53.50%	55.40%	42.40%	43.70%	39.60%
20	α -Longipinene	1341	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
21	α -Terpinyl acetate	1342	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
22	α -Copaene	1368	0.8 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1
23	Longifolene	1397	15.6 ± 0.6	12.6 ± 0.5	14.6 ± 0.6	7.9 ± 0.5	7.9 ± 0.5
24	β -Caryophyllene	1409	22.2 ± 1.0	26.0 ± 1.1	11.2 ± 0.9	18.0 ± 1.1	18.0 ± 1.1
25	α -Caryophyllene	1445	7.7 ± 0.4	5.2 ± 0.4	8.8 ± 0.3	4.4 ± 0.4	4.4 ± 0.4
26	β -Cadinene	1463	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1
27	γ -Muurolen	1467	0.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2
28	Germacrene D	1471	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
29	α -Muurolen	1490	1.6 ± 0.3	2.9 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.9 ± 0.3	1.9 ± 0.3
30	Δ -Cadinene	1510	2.7 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.0 ± 0.3	3.5 ± 0.4	3.5 ± 0.4

Composé ^a	IR ^b	<i>Pinus Pinaster</i> % ± SD ^c					
		HD	THD	MHG	SFME	UAE-HD	
Sesquiterpènes Oxygénés		16.50%	12.50%	7.20%	6.40%	9.70%	
31	Trans nerolidol	1557	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.2	1.1 ± 0.3
32	Caryophyllene oxide	1569	3.4 ± 0.5	4.7 ± 0.3	1.4 ± 0.2	1.4 ± 0.4	3.1 ± 0.3
33	Longiborneol	1587	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1
34	Sesqui(222)	1617	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.2
35	Sesqui(222)	1631	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1
36	Δ-Cadinol	1636	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1
37	α-Cadinol	1644	1.1 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1
38	Patchouli alcohol	1652	6.3 ± 0.4	2.6 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.4 ± 0.1
39	α-Atlantone	1764	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.7 ± 0.1
Autres Composés Oxygénés		14.10%	7.00%	29.90%	30.80%	14.70%	
40	Manoyl oxide	1993	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.1	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.3	1.1 ± 0.2
41	Iso cembrol	2024	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1
42	Manool	2035	2.5 ± 0.4	1.3 ± 0.2	4.3 ± 0.4	4.9 ± 0.5	2.4 ± 0.2
43	13(16),14-Labdien-8-ol	2084	1.3 ± 0.2	0.5 ± 0.1	2.3 ± 0.2	2.9 ± 0.2	1.0 ± 0.1
44	(12Z)-Abienol	2127	2.7 ± 0.2	0.8 ± 0.1	6.5 ± 0.5	6.6 ± 0.4	2.2 ± 0.3
45	Primaral	2138	3.8 ± 0.3	1.8 ± 0.3	8.4 ± 0.8	8.4 ± 0.4	3.9 ± 0.3
46	Pimara-7,15-dien-3-ol	2195	2.3 ± 0.3	0.7 ± 0.1	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.3	2.2 ± 0.2
47	Kaura,16dien18(or19)ol	2207	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.4 ± 0.2	0.8 ± 0.1
Total composés oxygénés		34.10%	37.70%	56.90%	54.50%	44.10%	
Total composés non-oxygénés		65.90%	62.00%	43.00%	45.30%	55.80%	
Total composés identifiés		100%	99.70%	99.90%	99.80%	99.90%	

^a Les composés sont listés dans l'ordre de leur temps d'éluion à partir d'une colonne Elite 5MS.

^b IR = indices de rétention, déterminé à partir des colonnes Elite 5MS suivant la table de n- alcanes (C7-C30).

^c SD = standard deviation, calculé à partir de trois répliquas.

Quelle que soit la méthode d'extraction, le groupe de composés prédominant est le même : les sesquiterpènes oxygénés et plus spécialement le β-caryophyllene. Le pourcentage relatif le plus élevé pour cette molécule est détecté dans l'huile extraite par THD (26,0 %) et pour l'HD (22,2 %). Cette molécule est présente en plus faible quantité lorsque l'huile est extraite par HD-UAE (18,0 %), SFME (16,6 %) et MHG (11,2 %). La figure II.18 représente les proportions de la fraction oxygénée et des composés non-oxygénés au sein de l'huile essentielle selon la technique d'extraction utilisée. La plus grande portion de composés oxygénés est obtenue par les procédés d'extraction par micro-ondes : 56,9 % pour MHG et 54,5 % pour SFME. La fraction oxygénée représente la fraction la plus aromatique et la plus valorisable au niveau olfactif d'une huile essentielle [26]. L'abondance des composés

oxygénés présents dans l'huile extraite par MHG et SFME est liée à la rapidité du chauffage des substances polaires en présence d'une faible quantité d'eau, contrairement à l'HD, THD et HD-UAE où le bois est totalement immergé dans l'eau. La rapidité du chauffage par irradiation permet d'éviter les dégradations de certains composés par effet thermique ou hydrolyse. De plus, les composés organiques comme les composés oxygénés possèdent un pouvoir dipolaire élevé qui interagit plus vigoureusement avec les micro-ondes et peuvent être extraits plus facilement, contrairement aux composés hydrocarbonés qui possèdent un faible pouvoir dipolaire [47-48].

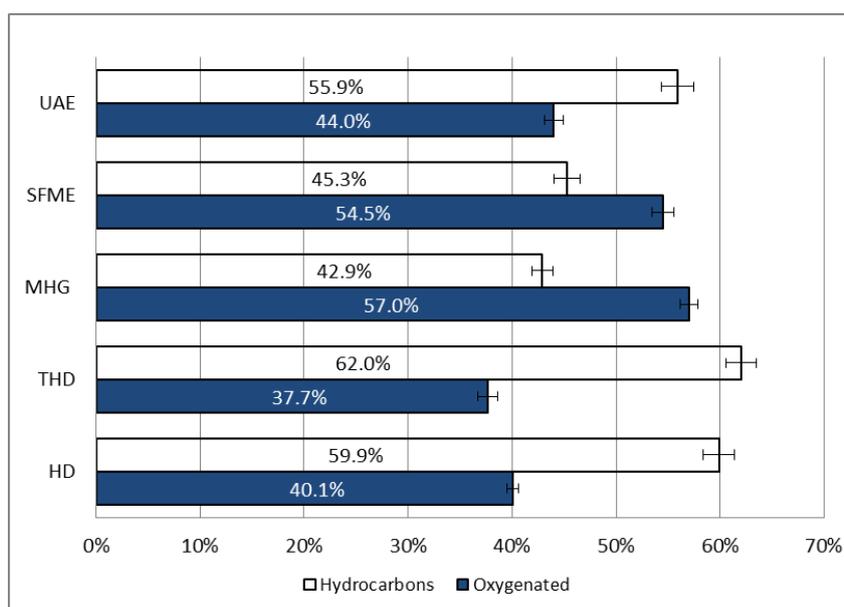


Figure II.18. Comparatif de la composition de l'huile essentielle de pin maritime en termes de composés hydrocarbonés et de composés oxygénés en fonction de la technique d'extraction utilisée.

II.4.3. Composés phénoliques totaux

La teneur en phénols totaux de l'huile essentielle des sciures de pin maritime a été calculée suivant l'équation II.5 en équivalent acide gallique (mg GAE.g⁻¹ matière sèche). Les teneurs sont déterminées au moyen du réactif Folin-Ciocalteu. La quantité de phénols est ainsi déterminée grâce à l'utilisation d'une gamme étalon réalisé à l'aide de l'acide gallique qui est un acide phénolique de référence. Le tableau II.6 montre que la quantité de composés phénoliques dans l'huile essentielle dépend de la technique d'extraction employée. Les valeurs optimales des teneurs pour les huiles essentielles extraites par HD-UAE, THD et HD sont de 54,14 ; 56,93 et 58,66 mg GAE.g⁻¹, respectivement obtenues après 120 min d'extraction, ensuite les valeurs diminuent (figure II.21a). Pour les techniques SFME et

MHG, les valeurs optimales sont 74,62 et 78,54 mg GAE.g⁻¹, obtenues après 40 min d'extraction. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'Aspé et Fernández [49] pour les extraits d'écorces de *Pinus radiata* isolés par micro-ondes. Ces résultats montrent que le chauffage par micro-ondes permet d'avoir une concentration plus élevée des composés phénoliques au sein de l'huile. Selon Périno-Issartier et al. [50] qui présentent des résultats similaires aux nôtres, on peut affirmer que l'influence de l'énergie micro-ondes sur l'extraction est strictement thermique. L'énergie déployée ($1,24 \cdot 10^{-6}$ eV - $1,24 \cdot 10^{-3}$ eV) est plus faible que l'énergie d'ionisation habituelle des composés biologiques ($\sim 13,6$ eV) ; pour indication, l'énergie de la liaison covalente de OH est de 5 eV et pour la liaison hydrogène 2 eV. Ceci confirme que les techniques MHG et SFME sont plus efficaces pour conserver la structure des groupes phénoliques et pour éviter leur contribution aux réactions secondaires [51].

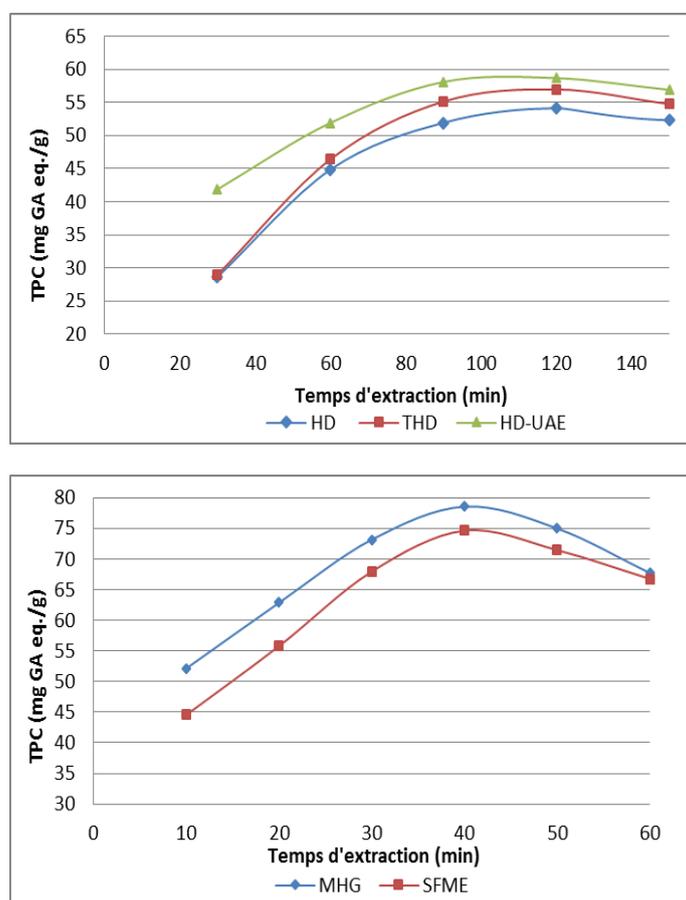


Figure II.19. TPC en fonction du temps pour les huiles essentielles de pin maritime extraites par HD, THD et HD-UAE (a) et par MHG et SFME (b).

Tableau II.6. Résumés des analyses TPC et de l'activité antioxydante des huiles.

Méthode d'extraction	Temps d'extraction (min)	EC50 ($\mu\text{g/ml}$)	TPC (mg GAE/g extract)
HD	120	123.0 ± 5.4	54.1 ± 1.5
THD	120	115.2 ± 4.8	57.0 ± 1.6
UAE-HD	120	59.8 ± 2.1	58.7 ± 1.5
MHG	40	15.0 ± 0.9	78.5 ± 1.9
SFME	40	15.4 ± 1.0	74.6 ± 1.7
BHT	--	24.0 ± 0.4	--

II.4.4. Evaluation de l'activité antioxydante

II.4.4.1. Dosages DPPH

Une solution fraîche de DPPH donne une coloration violette et en présence d'un antioxydant, la réduction du DPPH s'accompagne d'une diminution de la coloration vers le jaune. Cette transformation est suivie par spectrométrie et les absorbances mesurées à 517 nm. Les propriétés antiradicalaires des extraits obtenus par les différentes méthodes sont présentées dans le tableau II.6. Tous les extraits exposés ont une concentration dépendante de l'activité radicalaire de la solution de DPPH. Les extraits isolés par les méthodes à chauffage conventionnels (HD et THD) ont révélé une activité antioxydante modérée avec des pourcentages d'inhibition de 55,7 et 60,2 % (figure II.20). Le prétraitement par ultra-sons permet d'obtenir un pourcentage d'inhibition intermédiaire de 73,3 % tandis que les extraits isolés par micro-ondes montrent une activité élevée. 96,6 et 93,2 %, respectivement pour SFME et MHG. Les résultats ont montrés que l'activité de piégeage des radicaux des huiles extraites par micro-ondes est proche de celles du BHT (97 %). Rappelons que le BHT est un antioxydant synthétique de référence.

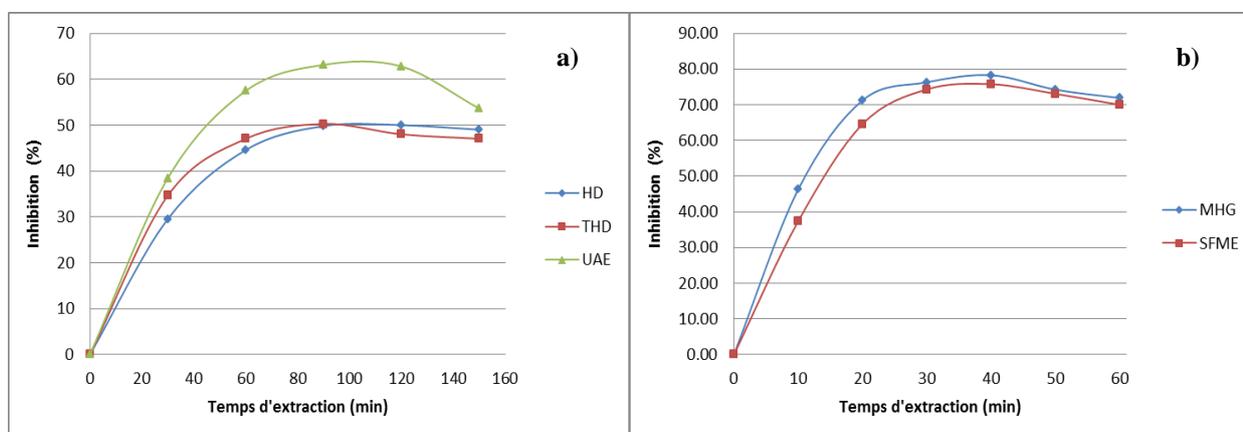


Figure II.20. Inhibition en fonction du temps d'extraction des extraits obtenus par HD, THD, UAE (a) et des extraits obtenus par MHG et SFME (b).

Les valeurs d'EC₅₀ des extraits obtenus par les différents procédés sont présentées dans le tableau II.6, ainsi que la valeur de l'EC₅₀ du BHT qui est d'environ 24 µg/ml. Les huiles extraites par micro-ondes présentent les plus faibles valeurs d'EC₅₀. Cela indique que ces huiles sont plus efficaces contre le radical DPPH et sont donc plus antioxydantes. La méthode conventionnelle (HD) et les deux autres méthodes intensifiées basées sur une forte agitation continue pendant l'hydrodistillation (THD) et un prétraitement par ultrasons (HD-UAE) ont révélés des valeurs d'EC₅₀ plus élevées, de 59,8 à 123 µg/ml. Ces résultats indiquent que ces extraits sont moins efficaces que l'antioxydant synthétique BHT. Il est donc clair que les huiles extraites par micro-ondes pourraient remplacer efficacement les antioxydants synthétiques en raison de leur forte activité de piégeage des radicaux. En bref, la réduction du DPPH décroît dans cet ordre : MHG>SFME>HD-UAE>THD>HD.

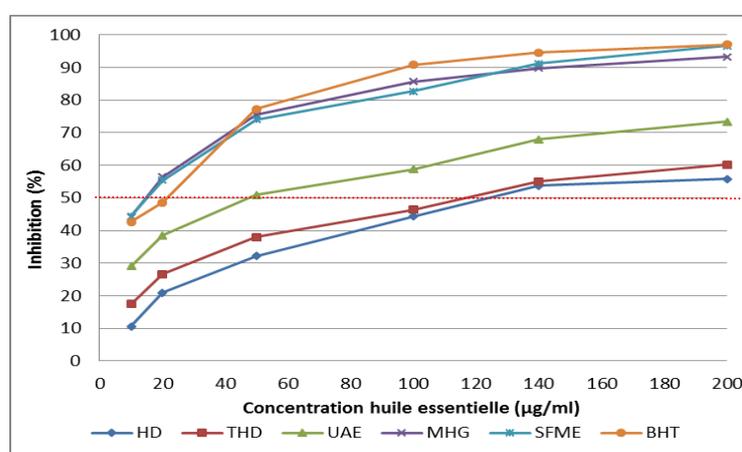


Figure II.21. *Activité antiradicalaire des extraits.*

II.4.4.2. Dosages FRAP

Dans l'essai de pouvoir de réduction, la présence d'antioxydant dans les extraits sont le résultat de la réduction du complexe ferrique de triazine-tripyridyl à sa forme ferreuse. La capacité de réduction d'un composé peut servir comme un indicateur significatif de sa potentielle activité antioxydante [52]. Sur la figure II.22, on peut voir l'ampleur du pouvoir réducteur en termes d'absorbance à 593 nm pour les concentrations d'huiles essentielles allant de 10 à 200 µg/ml. Les huiles isolées par les différents procédés et la molécule de référence (FeCl₂) ont démontré l'augmentation du pouvoir de réduction ferrique en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle. Il apparaît que les huiles extraites par micro-ondes (0,60 µg/ml à une concentration de 200 µg/ml) étaient proches du pouvoir réducteur de la molécule de référence FeCl₂ (0,57 µg/ml) et plus élevées que ceux obtenus par

les autres techniques d'extraction employées : 0,31, 0,32 et 0,40 $\mu\text{g/ml}$ pour HD, THD et HD-UAE.

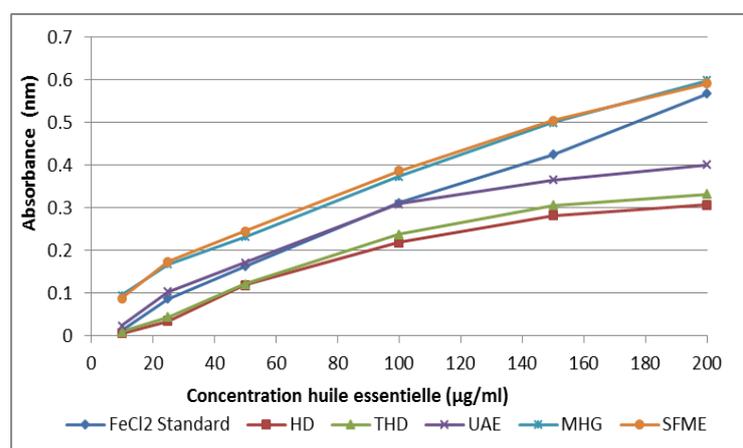


Figure II.22. Pouvoir de réduction des extraits de bois de pin maritime isolés par différentes techniques. FeCl_2 a été utilisé comme antioxydant de référence.

En bref, le pouvoir réducteur des extraits se fait dans cet ordre : $\text{MHG} > \text{SFME} > \text{FeCl}_2 > \text{HD-UAE} > \text{THD} > \text{HD}$. La forte corrélation ($R^2 > 0,98$) entre les essais FRAP et les TPC (tableau II.7) confirme le même mécanisme de ces méthodes qui est basé sur un transfert d'un seul électron. Selon Popovic et al. [53], parmi les composés phénoliques présents dans le bois, l'acide tannique représente généralement une valeur élevée de FRAP indiquant que cet acide peut facilement réduire l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ion ferreux (Fe^{2+}). On remarque également une corrélation positive ($R^2 > 0,98$) entre les dosages FRAP et DPPH.

D'autre part, une corrélation positive (tableau II.7) entre les tests DPPH (% d'inhibition) et les composés phénoliques totaux a été observée. Les coefficients de régression sont relativement élevés, R^2 compris entre 0,95 et 0,98 ($p < 0,001$) indique que les phénols totaux contribuent fortement à l'activité antioxydante des huiles.

Tableau II.7. Corrélations entre les données des tests antioxydants et des TPC.

	DPPH vs TPC	R^2	DPPH vs FRAP	R^2	FRAP vs TPC	R^2
HD	$y = 0.8784x + 1.2778$	0.95	$y = 2.0475x + 2.0096$	0.98	$y = 1.2386x - 0.5353$	0.98
THD	$y = 0.8427x + 3.8171$	0.95	$y = 2.0265x + 1.0504$	0.99	$y = 1.2662x - 0.2743$	0.99
UAE	$y = 1.0527x + 1.0073$	0.97	$y = 0.4873x + 0.1737$	0.99	$y = 1.2669x + 0.1737$	0.99
MHG	$y = 1.0317x + 0.5803$	0.98	$y = 1.915x + 1.8999$	0.98	$y = 1.3323x - 0.4102$	0.98
SFME	$y = 1.0634x + 1.4474$	0.97	$y = 1.7908x + 2.5795$	0.99	$y = 1.4338x - 1.047$	0.99

II.4.5. Impact des différents procédés d'extraction sur la structure du pin maritime

L'augmentation de la surface spécifique pour les échantillons extraits par HD, THD et HD-UAE est probablement due à la solubilisation et/ou au phénomène d'évaporation qui augmente normalement la surface d'échange. Les échantillons traités par MHG et SFME ont une valeur similaire, 0,40 m²/g, ce qui confirme l'effet spécifique du traitement micro-ondes sur la matière végétale. Cette diminution, par rapport au bois brut, peut être due au traitement micro-ondes qui favorise l'évaporation à la place de la solubilisation comme dans les procédés avec un chauffage conventionnel. Les composés volatils sont presque tous isolés sans extraction des composés solubles (molécules non-volatiles).

Tableau II.8. Effets des procédés (HD, THD, HD-UAE, MHG et SFME) sur la surface spécifique du résidu solide de pin maritime.

	Bois brut	HD	THD	HD-UAE	MHG	SFME
Surface spécifique (m ² /g)	0.45±0.02	0.61±0.01	0.71±0.02	0.59±0.02	0.40±0.01	0.41±0.01
Temps d'extraction (min)	--	480	180	150	60	60

II.2.6. Coût énergétique et impact environnemental

Comme nous avons pu le constater avec les cinétiques d'extractions, les procédés assistés ou innovants présentent clairement des avantages en termes de temps et donc d'énergie. Bien que reconnu pour leur efficacité, les procédés conventionnels tels que l'entraînement à la vapeur d'eau ou l'hydrodistillation nécessitent de longues heures, une consommation énergétique importante, et une consommation d'eau importante pour le refroidissement qui représente un coût important pour les industriels. L'énergie requise pour le procédé HD-UAE est de 3 kWh et pour les deux méthodes d'extraction par micro-ondes (SFME et MHG) elle est de 0,6 kWh chacune. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que pour une extraction classique par HD qui nécessite 8 kWh.

Concernant l'impact environnemental, les quantités de CO₂ rejetées dans l'atmosphère sont de 534,6 g pour SFME et MHG, de 7128 g pour une HD classique et de 2673 g pour le procédé HD-UAE. Les calculs ont été effectués selon la littérature donnée par la société Française de l'énergie nucléaire [54] qui indique que pour 1 kWh d'énergie à partir de fuel, 891 g de CO₂ sont rejetés dans l'atmosphère durant la combustion

Tableau II.9. Comparaison énergétiques des différentes méthodes d'extraction.

	Techniques d'extraction				
	HD	THD	HD-UAE	SFME	MHG
Quantité de matière première	500 g	501 g	502 g	200 g	200 g
Temps d'extraction	480 min	180	150	60 min	60 min
Consommation d'eau	9 L	9L	9L	in situ	in situ
Energie consommée	8 kWh	3.6 kWh	3 kWh	0,6 kWh	0,6 kWh
CO₂ rejeté	7128 g	2673 g	2227.5 g	536.4 g	536.4 g

Conclusion

Les procédés utilisés pour extraire l'huile essentielle de déchets (sciures) de pin maritime peuvent être classés en deux groupes selon leur cinétique d'extraction et leur capacité antioxydante. Le premier groupe concerne les méthodes d'extractions assistées par un chauffage micro-ondes, SFME et MHG, dont le rendement maximum est obtenu après 60 minutes d'extraction. Et le second regroupe les procédés basé sur l'hydrodistillation, c'est-à-dire avec un chauffage classique (HD, THD et HD-UAE) dont les rendements maximum sont obtenus entre 150 et 480 minutes. Une telle différence peut s'expliquer par le mode de chauffage utilisé. En HD, THD et HD-UAE, le mode de chauffage est conventionnel, le transfert de masse et le transfert de chaleur s'effectue en direction opposée. Le transfert de masse se produit de l'intérieur vers l'extérieur et le transfert de chaleur se produit de l'extérieur vers l'intérieur. Alors qu'avec un chauffage par micro-ondes, les deux phénomènes de transport s'effectuent dans la même direction, de l'intérieur de la matière végétale vers l'extérieur. Le transfert de chaleur par micro-ondes est donc complètement inversé par rapport au chauffage classique (figure II.23).

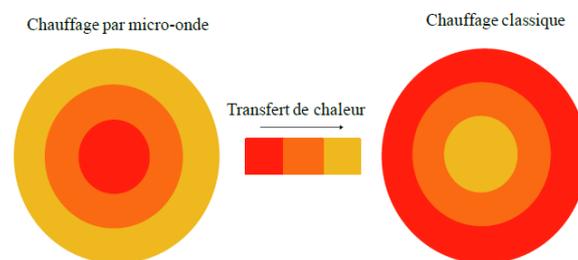


Figure II.23. *Transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes et sous chauffage classique.*

Le chauffage par micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein du matériau lui-même, de ce fait la matière végétale devient elle-même source de chaleur. Par ailleurs, le chauffage micro-ondes n'a pas d'inertie thermique du chauffage classique par conduction et convection pour lequel l'efficacité de transfert thermique est limitée par la surface de contact du végétal avec la double enveloppe du réacteur et par la température maximale pouvant être supportée par le végétal en contact avec la paroi chaude. Par conséquent, un gradient thermique inversé va s'établir directement au cœur de la matière végétale. L'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures

cellulaires provoque une augmentation de la pression interne des cellules, conduisant à leur dislocation et au largage de leur contenu dans le milieu d'extraction. Ainsi, le chauffage par micro-ondes permet une réduction de la durée d'extraction.

En conclusion, cette étude a permis de démontrer que l'extraction par micro-ondes permet d'obtenir des rendements identiques aux procédés classiques en un temps plus court, ce qui réduit la consommation d'énergie ainsi que les rejets ; tout en ayant une qualité d'huile de meilleure, d'un point de vue olfactif (fraction de composés oxygénés plus importantes) et une meilleure activité antioxydante (EC_{50} faible). Cette étude montre clairement le potentiel des déchets de bois de pin maritime comme source de composés phénoliques et source d'antioxydants naturels et renouvelables.

Références

- [1] Rezzoug S.A. (2009). Optimisation of steam extraction of oil from *maritime pine* needles. *Journal of wood chemistry and technology*, 29 (2), 87-100.
- [2] Dob T., Berramdane T., Chelghoum C. (2005). Analysis of essential oil from the needles of *Pinus pinaster* growing in Algeria. *Journal of chemistry of Natural compounds*, 41, 5.
- [3] Krauze-Baranowska M., Mardarowicz M., Wiwart M., Poblocka L., Dynowska M. (2002). Essential oils: *Pinus* antifungal activity. *Zeitschrift fuer Naturforschung*, 57, 478–82.
- [4] Pawliszyn J. (1997). *Solide phase microextraction: theory and practice*. Wiley, VCH, New York.
- [5] Pawliszyn J. (1999). *Applications of solid phase microextractions*. Royal Society of Chemistry, Londres.
- [6] *European Pharmacopeia*. On line version. <http://online6.edqm.eu/ep705/>.
- [7] Effland M.J. (1977). Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. *TAPPI*, 60, 143-144.
- [8] Crampton E.W., Maynard L.A. (1938). The relation of cellulose and lignin content to the nutritive value of animal feeds. *Journal of Nutrition*, 15, 383.
- [9] Brebdel O., Iannetta P.P.M., Stewart D. (2000). *Phytochemical Analysis*, 11, 7.
- [10] Sun J.X., Sun X.F., Zhao H., Sun R.C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability* 84, 331-339.
- [11] Sun X.F., Sun R.C., Tomkinson J., Baird M.S. (2004). Degradation of wheat straw lignin and hemicellulosic polymers by a totally chlorine-free method. *Polymer Degradation and Stability* 83, 47-57.
- [12] Mounquengui W.S. (2008). *Caractérisation HPLC de marqueurs permettant de prévoir l'évolution de certaines propriétés macroscopiques du bois lors de différents processus de dégradation*. Thèse de doctorat à l'Université Henri Poincaré, Nancy-I.
- [13] Chalchat J.C., Garry R.P., Michet A., Bastide P. and Malhuret R. (1989). *Plantes Med. Phytother.*, 4, 305.
- [14] Kim H., Lee B., Yun K-W. (2013). Comparison of chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from three *Pinus* species. *Industrial Crops and Products*, 44, 323-329.
- [15] Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. (2008). Biological effects of essential oils - A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2, 446-475.
- [16] Choi Y-J., Sim W-C, Choi H-K., Lee S.H., Lee B-H. (2013). α -Terpineol induces fatty liver in mice mediated by the AMP-activated kinase and sterol response element binding protein pathway. *Food and Chemical Toxicology*, 55, 129-136.
- [17] Alves A., Schwanninger M., Pereira H., Rodrigues J. (2006). Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood: Part 1: Comparison of pyrolysis lignin with Klason lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 1-2, 209-213.
- [18] Soltes E., Elder T. (1981). *Pyrolysis, in organic chemicals from biomass*. CRC press, Boca Raton, FL.
- [19] Khajeh M., Yamini Y., Sefidkon F., Bahrafi N. (2004). Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chem.*, 86, 587-591.
- [20] Suanarunsawat T., Na Ayutthaya W.D., Songsak T. (2010). Thirawarapan, S., Pongshompoo, S. Antioxidant activity and lipid-lowering effect of essential oils extracted from *ocimum sanctum* L. leaves in rats fed with a high cholesterol diet. *Journal of Clinical biochemistry and nutrition* 46, 52-59.

- [21] Li X.J., Wang W., Luo M., Li C.Y., Zu Y.G., Mu P.S., Fu Y.J. (2012). Solvent-free microwave extraction of essential oil from *Dryopteris fragrans* and evaluation of antioxidant activity. *Food Chemistry*, 133, 437–444.
- [22] Lucchesi M.E., Smadja, J., Bradshaw S., Louw W., Chemat F. (2007). Solvent free microwave extraction of *Elletaria cardamomum* L.: A multivariate study of a new technique for the extraction of essential oil. *J. Food Eng.*, 79, 1079-1086.
- [23] Périno-Issartier S., Zill-e-Huma, Abert-Vian M. Chemat F. (2011). Solvent free microwave-assisted extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) food by-products. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 1020-1028.
- [24] Pingret D., Fabiano-Tixier A.-S., Bourvellec C.L., Renard C.M.G.C., Chemat F. (2012). Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *Journal of Food Engineering*, 111, 73-81.
- [25] Chemat F., Zill-E-Huma, Khan M.K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 813-835.
- [26] Phi N.T.L., Tu N.T.M., Nishiyama I. C. et Sawamura M. (2006). Characterisation of the odour volatile in *Citrus aurantifolia* Pers lime oil from vitenam. *Dev. Food Sci.*, 43, 193 - 196.
- [27] Smith-Palmer A., Stewart J., Fyfe L. (1998). Antimicrobial properties of plant essential oils and essences against five important food-borne pathogens. *Lett. In Appl. Microbiol.*, Vol. 26, 118-122.
- [28] Arcantnder S. (1994, 2003). *Perfume and flavor chemicals (aroma chemicals)*. Allured Publishing corporation. Vol I et II.
- [29] Cheetham P.S.J. (2010). Natural sources of flavours. Cité In: Taylor A.J. and Linforth R.S.T.: *Food flavour technology*. Edition Wiley-Blackwell, 2nd edition, p. 360.
- [30] Ozkan A., Erdogan A.A. (2011). Comparative evaluation of antioxidant and anticancer activity of essential oil from *Origanum onites* (Lamiaceae) and its two major phenolic components. *Turkish journal of biology*, 35, 735-742.
- [31] Dorman H.J.D., Surai P., Dean, S.G. (2000). In vitro antioxidant activity of a number of plant essential oils and phytoconstituents. *Journal of Essential oil research*, 12, 241-248.
- [32] Losso J.N., Shahidi F., Bagchi D. (2007). *Anti-angiogenic functional and medicinal foods*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- [33] Chen X.N., Fan J.F., Yue X., Wu X.R., Li L.T. (2008). Radical scavenging activity and phenolic compounds in persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan). *Journal of food science*, 73, 24-28.
- [34] Tepe B., Sokmen M., Akpulat H.A., Daferera D., Polissiou M., Sokmen A. (2005). Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* and *Thymus sipyleus* subsp. *Sipyleus* var. *rosulans*. *Journal of food engineering*, 66, 447-454.
- [35] Donelian A., Carlson L.H.C., Lopes T.J., Machado R.A.F. (2009). Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. *Journal of Supercritical Fluids*, 48, 15-20.
- [36] Ma C-H., Yang L., Zu Y-G., Liu T-T. (2012). Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Food chemistry*, 134, 2532-2539.
- [37] *European Pharmacopeia*. On line version. <http://online6.edqm.eu/ep705/>.
- [38] Adams R.P. (2007). *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, 4th ed., Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL.

- [39] Lapornik B., Prosek M., Wondra A.G. (2005). Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *J. Food Eng.*, 71, 214-222.
- [40] Dorman H.J.D., Peltoketo A., Hiltunen R., Tikkanen M.J. (2003). Characterisation of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs. *Food Chemistry*, 83, 255–262.
- [41] Benzie, I.F.F., Strain J.J. (1999). Ferric reducing / antioxidant power assay: Direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods in Enzymology*, 299: 15-27.
- [42] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. of the American Chem. Society*, 1938, 60, 309-319.
- [43] Périno-Issartier S., Abert-Vian M., Petitcolas E., Chemat F. (2010). Microwave turbo hydrodistillation for rapid extraction of the essential oil from *Schinus terebinthifolius raddi* berries. *Chromatographia*, 72, 347-350.
- [44] St-Pierre F., Achim A., Stevanovic T. (2013). Composition of ethanolic extracts of wood and bark from *Acer saccharum* and *Betula alleghaniensis* trees of different vigor classes. *Ind. Crop. Prod.*, 41, 179-187.
- [45] Chemat S. et al. (2004). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 188.
- [46] Spiro M., Chong Y.Y. (1997). The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: the temperature variation of the hindrance factor. *J. Sci Food Agric.*, 74, 416-420.
- [47] Farhat, A.; Ginies, C.; Romdhane, M., Chemat, F. Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy. Experimental and theoretical study. *J Chromatogr A*, 2009, 1216, 5077-5085.
- [48] Bousbia N., Abert-Vian M., Ferhat M.A., Meklati B.Y., Chemat F. (2009). A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *J. Food Eng.*, 90, 409-413.
- [49] Aspé E., Fernández K. (2011). The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* bark. *Industrial crops and products*, 34, 838-844.
- [50] Périno-Issartier S., Zill-e-Huma, Abert-Vian M. Chemat F. (2011). Solvent free microwave-assisted extraction of antioxidants from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) food by-products. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 1020-1028.
- [51] Ma C-H., Yang L., Zu Y-G., Liu T-T. (2012). Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Food chemistry*, 134, 2532-2539.
- [52] Ma C-H., Yang L., Zu Y-G., Liu T-T. (2012). Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Food chemistry*, 134, 2532-2539.
- [53] Popovic' B.M., Štajner D., Slavko K., Sandra B. (2012). Antioxidant capacity of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) – Comparison between permanganate reducing antioxidant capacity and other antioxidant methods. *Food Chem.*, 134, 734-741.
- [54] Société Française du Nucléaire, <http://www.sfen.org/fr/societe/developpement/edf.htm>.

Chapitre 3.

Optimisation des processus d'extraction assistée par micro-ondes (SFME) et par détente instantanée contrôlée (DIC).

Partie A- Optimisation des processus d'extraction assistée par micro-ondes (SFME)

Résumé

La première partie de ce chapitre a pour objectif l'optimisation et la compréhension du procédé d'extraction par micro-ondes (SFME). L'optimisation des extractions a été étudiée par la méthodologie des surfaces de réponses en vue de maximiser le rendement en extraction et la fraction de composés oxygénés contenue dans l'huile essentielle. Une comparaison des cinétiques d'extraction et de la composition chimiques des huiles obtenues par HD et SFME a été étudiée. En vu de mieux appréhender les phénomènes d'extraction induit sous chauffage d'extraction, nous étudierons l'impact des micro-ondes sur la structure du bois ainsi que l'effet de la solubilité de deux molécules (Terpinene-4-ol et β -caryophyllene) présentes en majorité dans l'huile essentielle de déchets de pin maritime. Par ailleurs, la deuxième partie de ce chapitre concerne une optimisation du procédé d'extraction par Détente Instantanée contrôlée, procédé développé dans notre laboratoire depuis quelques années.

III.1. Partie expérimentale

III.1.1. La matière première de l'étude

Les sciures de pin maritime (*P. pinaster*) ont été collectées dans le sud de la France après sciures du bois par la société Archimbaud (Secondigné/Belle). Le pin maritime a été récolté dans les Landes. La taille des copeaux récupérés était approximativement : 50 x 3.5 x 0.2 mm. La teneur en eau a été déterminée à l'aide d'une balance à halogène (Ohaus-MB 35) à 105°C. La teneur en eau initiale était de 43 % base sèche. Les sciures ont été séchées sous un courant d'air chaud à 25 °C pendant 48 heures pour obtenir une teneur en eau (Wi) d'environ 5 %bs.



Figure III.1. Photographie des sciures de pin maritime.

III.1.2. Procédure et appareillage de l'hydrodistillation (HD)

L'appareillage et la procédure employée pour l'extraction par hydrodistillation est la même que celle mentionnée dans le chapitre 2, section II.3.1.

III.1.3. Procédure et appareillage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Solvent Free microwave extraction, SFME)

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes a été réalisée avec le même équipement mentionné dans le chapitre 2, section II.3.3.3.

III.1.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)

Les composés volatils extraits par les différents procédés d'extraction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse. Les analyses ont été réalisées sur un appareil CG/SM QP 2010 (Shimadzu, Kyoto). Deux colonnes capillaires de phases stationnaires différentes ont été utilisées, la première apolaire Elite 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm d'épaisseur) et la seconde, polaire UBWax (30 m x 0,25 mm x 0,5 μm d'épaisseur). Les spectres CG/SM ont été obtenus selon les conditions suivantes : gaz vecteur (hélium), débit de 35 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; ratio 1 : 20 ; volume d'injection 1 μl ; température d'injection 250 $^{\circ}\text{C}$; la température du four varie de 50 à 240 $^{\circ}\text{C}$ selon une rampe de température de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le spectre de masse a été utilisé en mode ionisation avec un impact électronique à 70 eV avec un balayage de 35 à 350 uma à 3 scan s^{-1} . La majorité des composés ont été identifiés en comparant leur indice de rétention (indices de Kovats) et leur spectre de masse (ions-fragments) caractéristiques obtenus expérimentalement à ceux cités dans la littérature [1] et/ou répertoriés dans les banques de bibliothèques spectrales (Nist, National Institute of Standards et Wiley). La préparation de la table des n-alcanes pour la mesure des indices de Kovats des composés identifiés dans les huiles essentielles a été faite comme suit : Solution des n alcanes de C7 à C30 (Aldrich et Fluka Chemicals) à 5% dans le pentane. Soit 0,1 g de chaque alcane dans 20 ml de pentane, conservé à 4 $^{\circ}\text{C}$ au réfrigérateur.

III.1.5. Microscope électronique à balayage

Les sciures de bois brutes et après extraction ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB-FEI Quanta 200 FEG) en mode ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) afin d'évaluer l'effet des traitements sur la modification structurelle. Les échantillons ont été placés sur un plot en utilisant un adhésif recouvert de carbone. Les échantillons ont été analysés dans un vide partiel de vapeur d'eau avec une tension d'accélération du faisceau primaire d'électrons de 20 kV selon des grossissements adaptés. Les changements micro-structurels ont été observés pour les échantillons de pin maritime non traités et des sciures de pin maritime extraites en HD et SFME.

III.1.6. Méthodologie du plan d'expériences

En recherche et développement, la moitié des ressources sont utilisées pour résoudre des problèmes d'optimisation. Avec l'augmentation rapide du coût des expériences, il est essentiel que l'optimisation puisse être faite avec le moins d'expériences possible. L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. En bref, un plan d'expérience consiste à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier les effets des paramètres impliqués sur la réponse du produit, dans le but d'une optimisation à moindres coûts. C'est une méthode statistique faisant appel à des notions mathématiques simples. L'élaboration d'un plan d'expérience peut se résumer en trois étapes distinctes. La première est une phase préliminaire qui consiste à étudier le comportement du système afin de déterminer les paramètres les plus significatifs ainsi que leurs domaines de variation. Dans notre cas nous utiliserons le logiciel Statgraphics Centurion.

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler sur la méthode des surfaces de réponses (RSM) à partir d'un plan central composite. Cette méthode repose sur l'interaction entre les variables de commandes et les réponses impliquées, dans le but d'optimiser mathématiquement les paramètres. Dans un plan central composite, chaque facteur possède 5 niveaux $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$. Par ce type de plan, il est possible de quantifier les effets séparés, les interactions éventuelles et les effets quadratiques. L'analyse de ce plan permet de proposer un modèle qui prend la forme d'une équation polynomiale du 2nd degré:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (\text{Equation III.1})$$

Où Y est la réponse; β_0 , β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients de régression ; X_i et X_j sont les variables opératoires. A partir de ces équations, il est possible de tracer les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses. Les plans composites centraux sont formés de trois parties distinctes: un plan factoriel simple 2^k (k: nombre de facteurs) pour lequel les expériences se déroulent soit au niveau inférieur (-1) soit au niveau supérieur (+1), des répétitions au point central pour évaluer la répétabilité des essais et des essais qui se situent à l'extérieur du domaine $[-1;+1]$, à une distance axiale α pour un ajustement du comportement de la réponse (linéaire, quadratique,...) à l'intérieur du domaine $[-1;+1]$. La distance axiale est déterminée par l'expression:

$$\alpha = \sqrt[4]{N} \quad (\text{Equation III.2})$$

N correspondant au nombre de points expérimentaux réalisée lors du plan factoriel

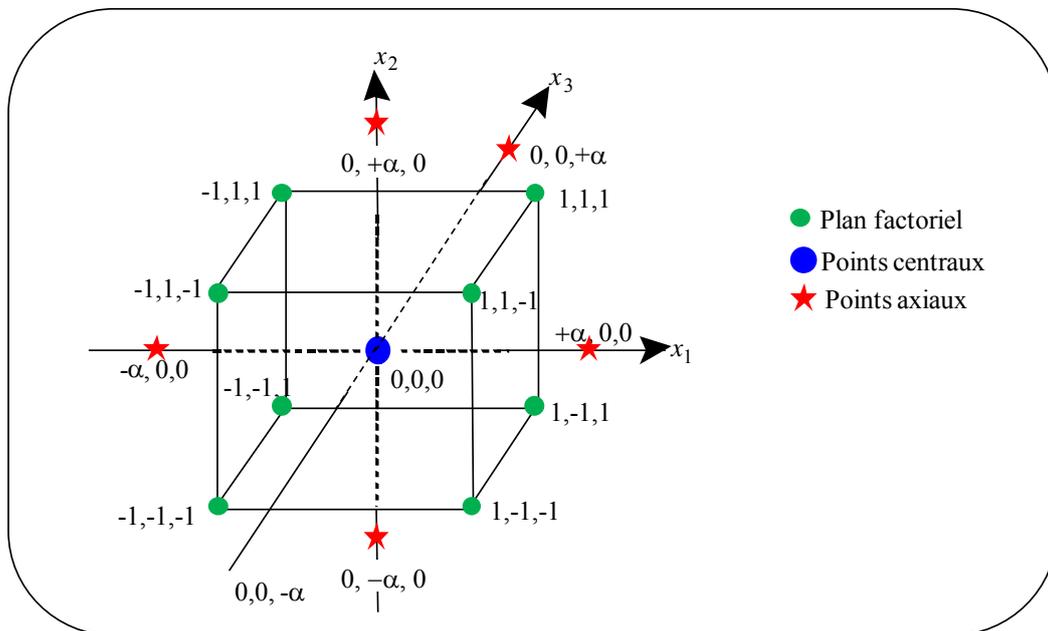


Figure III.2. *Plan central composite.*

Pour notre étude, nous avons utilisé un plan composite central à 3 variables et 5 niveaux (figure III.2). Le plan factoriel complet génère un certain nombre d'essais correspondant à; l'expression suivante: $2^k + N_0 + 2k$, avec $k=3$ paramètres

Le plan factoriel comporter donc 8 essais et le nombre de points axiaux est de 6 (2 points axiaux par facteur). Le nombre de points au centre N_0 est généralement fixé par l'expérimentateur. Pour une bonne estimation de la répétabilité, ce nombre est généralement identique au nombre de points pour le plan factoriel, soit pour notre cas 8 points au centre. Ainsi le nombre total est de $2^3 + 8 + 2*3 = 22$ expériences qui seront réalisées de façon à pouvoir optimiser les réponses et estimer le modèle mathématique. Une fois ces essais réalisés, le tableau de données sera complété avec les réponses obtenues ; le logiciel sera alors en mesure de calculer l'influence des facteurs et identifier leurs interactions éventuelles ainsi que les effets quadratiques puis les traduire en termes de modèle dont il évalue la pertinence et avec lequel il construit les surfaces de réponses.

III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Optimisation des paramètres SFME

III.2.1.1. Choix des paramètres opératoires et identification des domaines

Le choix des paramètres opératoires est très important. Pour l'opération d'extraction par SFME, il s'agit de la durée de traitement, de la puissance de l'irradiation, de l'humidité, du temps de chauffage, etc. Suite à une étude préliminaire composée de plusieurs expériences, nous avons sélectionné les trois paramètres qui influencent la cinétique d'extraction par SFME : la durée de traitement (t), la puissance d'irradiation du four micro-ondes (P) et la teneur en eau (W).

III.2.1.2. Choix des domaines

Le choix des domaines de variations de ces trois paramètres étudiés a été déduit des travaux du chapitre 2 et des essais préliminaires. La durée et la puissance de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes de bois ont été fixées après observation de la quantité d'huile essentielle extraite au cours du temps. Il est apparu qu'après 40 minutes d'extraction à 600 W celle-ci cesse d'évoluer de façon significative. Le domaine de temps se situe entre 30 et 40 minutes, celui de la puissance entre 400 et 600 Watts et la teneur en eau entre 200 et 300 %.

Tableau III.1. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Variables	Valeurs codées				
	- α	-1	0	1	+ α
Temps (min)	27	30	35	40	43
Puissance (Watt)	332	400	500	600	668
Teneur en eau (%)	166	200	250	300	334

Comme évoqué plus haut, le plan composite centré adopté a nécessité 22 points expérimentaux répartis entre un plan factoriel (8 points), points centraux (8 points) et points axiaux (6 points)

III.2.1.3. Choix des réponses

Chaque point du plan d'expériences est susceptible de nous donner un certain nombre de réponses : rendement en huile essentielle, composition chimique de l'extrait, humidité résiduelle etc. Nous avons sélectionnés la réponse qui nous semblait la plus importante pour caractériser l'huile essentielle des sciures de pin maritime, à savoir le rendement en huile

essentielle. Les résultats expérimentaux correspondant à chaque point du plan d'expériences sont présentés dans le tableau III.2. Ces résultats ont été analysés statistiquement à l'aide du logiciel Statgraphics de façon à obtenir les paramètres optimums de l'extraction par SFME.

Tableau III.2. Données expérimentales et les réponses observées pour les points du plan d'expériences avec X_1 puissance microondes, X_2 temps de traitement et X_3 : teneur en eau.

N°	Variables			Réponses	
	X_1 (P, W)	X_2 (t, min)	X_3 (W, %)	Rdt (%)	CO (%)
2	1 (600)	1 (40)	1 (300)	0.24	57.32
22	1 (600)	1 (40)	-1 (200)	0.29	41.76
21	-1 (400)	1 (40)	1 (300)	0.02	56.81
6	-1 (400)	1 (40)	-1 (200)	0.07	46.52
15	1 (600)	-1 (30)	1 (300)	0.14	59.71
9	1 (600)	-1 (30)	-1 (200)	0.25	41.21
4	-1 (400)	-1 (30)	1 (300)	0.06	40.36
10	-1 (400)	-1 (30)	-1 (200)	0.04	45.98
11	0 (500)	$-\alpha$ (26.6)	0 (250)	0.01	57.15
3	0 (500)	$+\alpha$ (43.4)	0 (250)	0.15	51.28
16	$-\alpha$ (331.8)	0 (35)	0 (250)	0.01	31.24
18	$+\alpha$ (668.2)	0 (35)	0 (250)	0.31	50.09
12	0 (500)	0 (35)	$-\alpha$ (165.9)	0.11	40.18
20	0 (500)	0 (35)	$+\alpha$ (334.1)	0.05	55.31
1	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	39.27
5	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	40.01
7	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	39.86
8	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	42.85
13	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	41.23
14	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	40.17
17	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.13	40.06
19	0 (500)	0 (35)	0 (250)	0.11	39.76

III.2.1.4. Analyse des résultats

III.2.1.4a) Modèle mathématique

La méthodologie des surfaces de réponses a permis de modéliser le rendement en huile essentielle de sciures de pin maritime extraite par micro-ondes (SFME) sous la forme d'une équation mathématique. La relation mathématique obtenue à partir du logiciel Statgraphics est une équation polynomiale du second degré représentant l'effet quantitatif des variables et leurs interactions sur la réponse obtenue expérimentalement. Le logiciel Statgraphics calcule les coefficients de régressions pour chaque variable (X_i), interactions (X_iX_j) et effet quadratique (X_i^2) (tableau III.3). Le modèle obtenu est le suivant :

$$Rdt = - 4,1.10^{-1} - 2,7.10^{-3} * X_1 + 2,3.10^{-2} * X_2 + 4,1.10^{-3} * X_3 + 3,2.10^{-6} * X_1^2 + 4,1.10^{-5} * X_1X_2 - 3,4.10^{-6} * X_1X_3 - 5,1.10^{-4} * X_2^2 - 7,5.10^{-6} * X_2X_3 - 5,1.10^{-6} * X_3^2$$

Le tableau III.3 résume l'analyse de la variance ANOVA en ce qui concerne le rendement en huile obtenu par SFME. L'analyse de la variance permet de savoir les variables dépendantes sont en relation avec les variables indépendantes et de représenter graphiquement l'importance de chaque facteur sur la réponse étudiée. La signification de chaque coefficient a été déterminée en utilisant le test de Fisher (ratio-F) et la probabilité p (Valeur-P). L'effet des variables est d'autant plus significatif que le ratio-F est grand et la valeur-p est petite. Les effets linéaires de la puissance, le temps et la teneur en eau influencent de façon significative ($p < 0,05$) le rendement en huile des sciures de pin maritime, tout comme l'interaction entre la puissance et le temps et l'effet quadratique de la puissance. Alors que l'interaction les variables puissance/teneur en eau et temps/teneur en eau sont moins significatives. La qualité du modèle développé est basée sur le coefficient de corrélation R^2 . Le coefficient de corrélation de 95,86 % indique une bonne adéquation du modèle prédictif avec les résultats expérimentaux.

Tableau III.3. Analyse de la variance du modèle statistique présentant l'effet des trois variables.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carrés moyens	Ratio-F	Valeur-p
X_1 : Puissance	$1,4.10^{-1}$	1	$1,4.10^{-1}$	212,84	0,0001
X_2 : Temps	$1,0.10^{-2}$	1	$1,0.10^{-2}$	15,31	0,0021
X_3 : Teneur en eau	$6,8.10^{-3}$	1	$6,8.10^{-3}$	10,03	0,0081
X_1X_1	$1,6.10^{-2}$	1	$1,6.10^{-2}$	23,09	0,0004
X_1X_2	$3,3.10^{-3}$	1	$3,3.10^{-3}$	4,88	0,0473
X_1X_3	$2,3.10^{-3}$	1	$2,3.10^{-3}$	3,45	0,0880
X_2X_2	$2,6.10^{-3}$	1	$2,6.10^{-3}$	3,78	0,0756
X_2X_3	$2,8.10^{-5}$	1	$2,8.10^{-5}$	0,04	0,8423
X_3X_3	$2,6.10^{-3}$	1	$2,6.10^{-3}$	3,78	0,0756
Erreur totale	$8,2.10^{-3}$	12	$6,8.10^{-4}$		
Total (corr.)	$1,9.10^{-1}$	21			

$$R^2 = 95,86 \%$$

Le diagramme de Pareto des effets standardisés (figure III.3) représente l'influence des différents effets significatifs par ordre d'importance de toutes les variables (linéaires, quadratiques et interactions entre variables). La ligne verticale sur ce graphique représente la limite entre les effets significatifs et non significatifs sur la variable de réponse étudiée, considérant un niveau de confiance de 95 %. La longueur des barres est proportionnelle à la valeur absolue de l'amplitude des effets estimés des coefficients. L'analyse du diagramme de Pareto indique que l'effet linéaire de la puissance (X_1) est la variable qui influence majoritairement le rendement en extraction. L'effet linéaire du temps (X_2), de la teneur en eau (X_3) ainsi que l'effet quadratique de la puissance (X_1^2) et l'interaction entre la puissance et le temps (X_1X_2) présentent également une influence importante. Les autres effets apparaissent comme non significatifs.

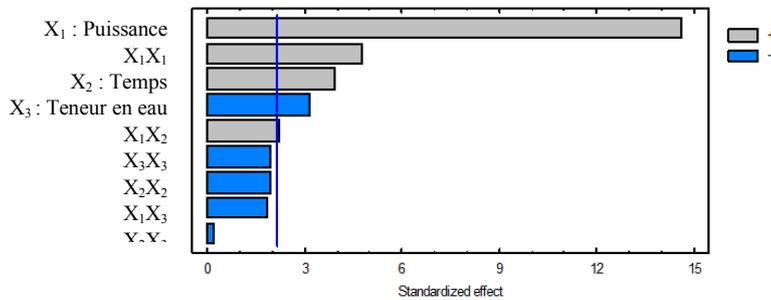


Figure III.3. *Diagramme de Pareto*

La figure III.4 représente le diagramme des effets séparés. Ce diagramme représente l'influence positive ou négative de chaque variable sur la réponse étudiée. Tout comme observé sur le diagramme de Pareto, la puissance est le paramètre le plus influent sur le rendement en extraction. Alors que le temps d'extraction a un effet positif sur l'extraction jusqu'à son optimum (43 min) au-delà de cette valeur, le temps d'extraction a un effet négatif sur le rendement en huile essentielle. A l'opposé la teneur en eau a un effet clairement négatif sur le rendement.

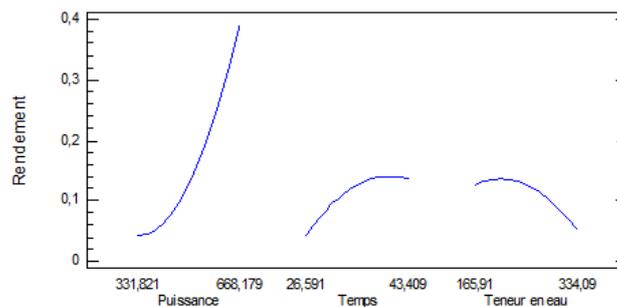


Figure IV.4. *Diagramme des effets séparés.*

Dans le but de maximiser le rendement d'extraction de l'huile essentielle de sciures de pin maritime obtenu par SFME, les conditions optimales sont : une puissance de 668 Watts, une durée d'extraction de 43 minutes et une teneur en eau initiale des sciures de pin maritime de 166 %.

III.2.1.4b) Analyses des surfaces de réponses

Le profil tridimensionnel des modèles de régression multiples non-linéaires a été employé pour illustrer les effets linéaires, quadratiques et les effets de l'interaction entre la puissance d'irradiation, le temps d'irradiation et le teneur en eau sur le rendement en extraction. La figure III.5 illustre la surface de réponse des effets combinés des trois variables sur le comportement du rendement en extraction. Dans chaque figure, une des trois variables est fixée à sa valeur centrale ("0"). Les différents graphiques de surface de réponses confirment que la puissance d'irradiation, le temps d'irradiation et la teneur en eau sont les effets linéaires les plus influents. Le rendement augmente à mesure que la puissance et le temps augmentent (figure III.5a). Lorsque la puissance est fixée à 500 W (figure III.5c), nous observons que le rendement est quasiment linéaire lorsque le temps et la teneur en eau augmentent. Lorsque la teneur en eau est trop importante le rendement a tendance à diminuer.

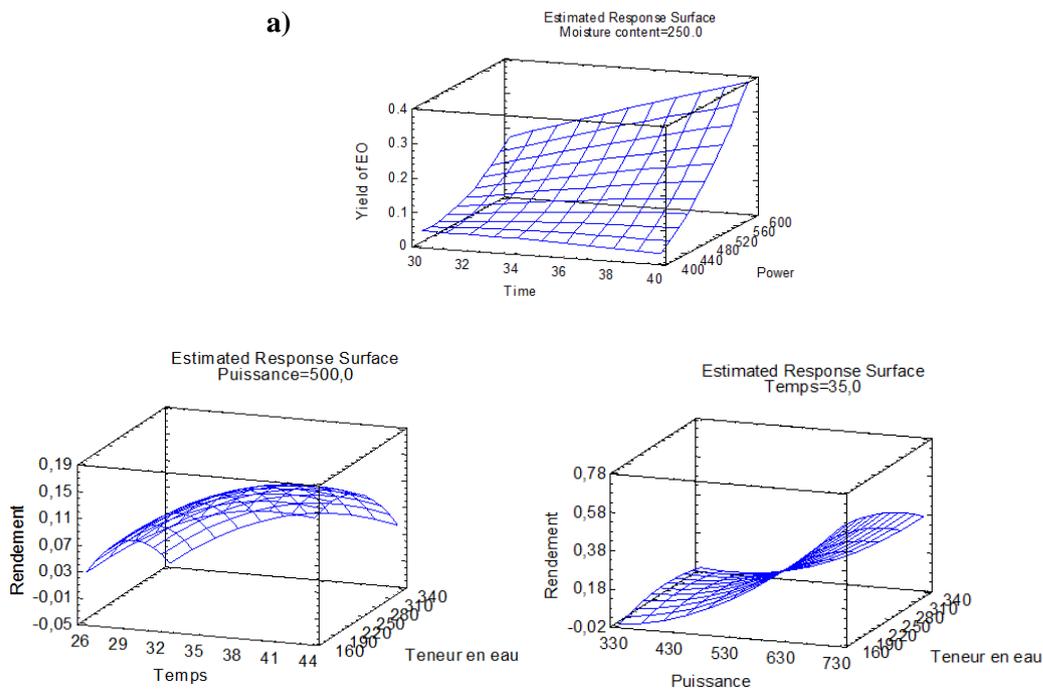


Figure III.5. Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la puissance micro-ondes et de la teneur en eau sur le rendement en huile essentielle.

III.2.2. Composition de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par HD et SFME

Le tableau III.5 regroupe la composition qualitative des huiles essentielles de sciures de pin maritime extraite par la méthode conventionnelle HD et le procédé micro-ondes SFME. Au total 42 composés ont été identifiés en HD et 43 composés en SFME. Il est important de noter que la fraction en composés oxygénés est plus importante que la fraction des composés non-oxygénés pour l'huile extraite par SFME, de l'ordre de 58,5 % contre 34,1 % en HD. Les composés monoterpéniques (non-oxygénés) ont moins de valeur que les composés oxygénés en termes de contribution à la fragrance de l'huile essentielle. L'abondance de composés oxygénés dans l'huile extraite par SFME est liée au chauffage rapide des substances polaires avec les micro-ondes et au faible volume d'eau présent dans le milieu, ce qui diminue la dégradation des composés par réactions thermiques et/ou hydrolytiques, comparé à l'hydrodistillation qui nécessite une grande quantité d'eau (9 litres) et d'énergie.

Orio et al. [2] associent ce phénomène à l'effet de l'énergie micro-ondes. Les composés les plus polaires (composés oxygénés) absorbent plus facilement l'irradiation des micro-ondes et facilitent l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière première, à l'opposé des composés hydrocarbonés qui sont généralement apolaires. Les composés possédant un moment dipolaire élevé interagissent plus vigoureusement avec les micro-ondes, et peuvent être extraits plus facilement que les autres composés. Il est important de rappeler que les composés oxygénés sont les plus précieux dans les huiles, elles sont caractéristiques d'une odeur forte et sont connues pour jouer un rôle positif dans l'activité anti-oxydante [3].

Tableau III.5. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de pin maritime (*Pinus pinaster*) extraite par HD et SFME.

	Composé ^a	IR ^b	<i>Pinus Pinaster</i> % \pm SD ^c	
			HD	SFME
	Monoterpènes hydrocarbonés		12.40%	1.30%
1	α -Pinene	928	8.2 \pm 0.4	0.3 \pm 0.1
2	β -Pinene	972	3.2 \pm 0.2	0.5 \pm 0.1
3	Δ -3-Carene	1006	0.2 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1
4	Limonene	1025	0.7 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
5	α -Terpinolene	1081	0.1 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
	Monoterpènes oxygénés		3.50%	18.90%
6	Fenchone	1084	0.1 \pm 0.1	–
7	Linalool	1099	0.1 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
8	Fenchol	1115	0.1 \pm 0.1	1.1 \pm 0.2
9	Camphor	1141	0.3 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
10	Borneol	1166	0.2 \pm 0.1	1.5 \pm 0.3
11	Terpin-4-ol	1175	2.1 \pm 0.2	10.1 \pm 1.3
12	α -Terpineol	1191	0.3 \pm 0.2	2.2 \pm 0.2
13	Linalyl acetate	1248	–	0.3 \pm 0.1
14	α -Terpinyl acetate	1342	0.2 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
15	Estragole	1193	0.1 \pm 0.1	0.5 \pm 0.1
16	Anethol	1281	–	3.1 \pm 0.4
	Sesquiterpènes hydrocarbonés		53.50%	40.00%
17	α -Longipinene	1341	0.9 \pm 0.2	0.2 \pm 0.1
18	α -Terpinyl acetate	1342	0.2 \pm 0.1	0.6 \pm 0.1
19	α -Copaene	1368	0.8 \pm 0.2	0.1 \pm 0.2
20	Longifolene	1397	15.6 \pm 0.6	13.4 \pm 0.4
21	β -Caryophyllene	1409	22.2 \pm 2.6	15.5 \pm 1.9
22	α -Caryophyllene	1445	7.7 \pm 0.4	5.1 \pm 0.2
23	β -Cadinene	1463	0.5 \pm 0.1	0.5 \pm 0.2
24	γ -Muurolen	1467	0.8 \pm 0.1	1.6 \pm 0.1
25	Germacrene D	1471	0.5 \pm 0.1	0.2 \pm 0.1
26	α -Muurolen	1490	1.6 \pm 0.3	1.7 \pm 0.3
27	Δ -Cadinene	1510	2.7 \pm 0.3	1.1 \pm 0.2

Composé ^a	IR ^b	<i>Pinus Pinaster</i> % ± SD ^c		
		HD	SFME	
Sesquiterpènes Oxygénés		16.50%	6.40%	
28	Trans nerolidol	1557	1.3 ± 0.2	0.7 ± 0.2
29	Caryophyllene oxide	1569	3.4 ± 0.5	1.6 ± 0.4
30	Longiborneol	1587	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.1
31	Sesqui(222)	1617	1.2 ± 0.2	0.8 ± 0.1
32	Sesqui(222)	1631	0.8 ± 0.1	0.4 ± 0.1
33	Δ-Cadinol	1636	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
34	α-Cadinol	1644	1.1 ± 0.2	0.6 ± 0.1
35	Patchouli alcohol	1652	6.3 ± 0.4	1.0 ± 0.2
36	α-Atlantone	1764	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.2
Autres Composés Oxygénés		14.10%	32.80%	
37	Manoyl oxide	1993	0.7 ± 0.2	2.4 ± 0.9
38	Iso cembrol	2024	0.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1
39	Manool	2035	2.5 ± 0.4	4.9 ± 0.5
40	13(16),14-Labdien-8-ol	2084	1.3 ± 0.2	3.8 ± 0.2
41	(12Z)-Abienol	2127	2.7 ± 0.2	7.1 ± 0.4
42	Primaral	2138	3.8 ± 0.3	9.1 ± 0.4
43	Pimara-7,15-dien-3-ol	2195	2.3 ± 0.3	3.2 ± 0.3
44	Kaura-5,16-dien-18(or19)ol	2207	0.6 ± 0.2	1.1 ± 0.2
Total composés oxygénés		34.10%	58.50%	
Total composés non-oxygénés		65.90%	41.30%	
Total composés identifiés		100.00%	99.80%	

^a Les composés sont listés dans l'ordre de leur temps d'élution à partir d'une colonne Elite 5MS.

^b IR = indices de rétention, déterminé à partir des colonnes Elite 5MS suivant la table de n- alcanes (C7-C30).

^c SD = standard déviation, calculé à partir de trois réplicas.

III.2.3. Cinétique d'extraction par SFME et HD

La figure III.6 illustre les résultats du suivi de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenus par le procédé SFME (a) dans les conditions optimums et par la méthode de référence HD (b). La première observation qui en ressort est que les rendements en huile sont similaires pour les deux méthodes employées, 0.28 % en SFME contre 0.26 % en HD. La seconde, est que le temps d'extraction par SFME est de 40 minutes alors que la méthode de référence (HD) nécessite environ 400 minutes pour recueillir la majorité de l'huile essentielle de pin maritime. Ce gain de temps considérable est l'avantage majeur du procédé d'extraction par micro-ondes puisqu'il induit une économie d'énergie non négligeable. Quatre phases sont observées lors de l'analyse des courbes de la cinétique

d'extraction par SFME et par HD. La phase A représente pour chacun des procédés, la phase de chauffage de la matière végétale, de la température ambiante à la température d'ébullition. La phase B représentée par une droite croissante, correspond à l'extraction des composés présents à la surface des particules de pin maritime. A la fin de cette étape, environ 75 % du rendement est obtenu en 14 minutes par le procédé SFME et environ 46 % en 90 minutes en HD. En SFME, la phase C correspond à une droite croissante représentant une augmentation lente du rendement, environ 20 % en 20 minutes. Alors qu'en HD, cette droite croit de façon beaucoup plus lente, il faut 320 minutes pour atteindre 96 % du rendement final. Cette troisième phase correspond à la diffusion interne de l'huile essentielle s'effectuant du milieu des particules vers l'extérieur de la paroi végétale. Enfin, la dernière étape (D) est une ligne horizontale, correspondant au rendement maximum.

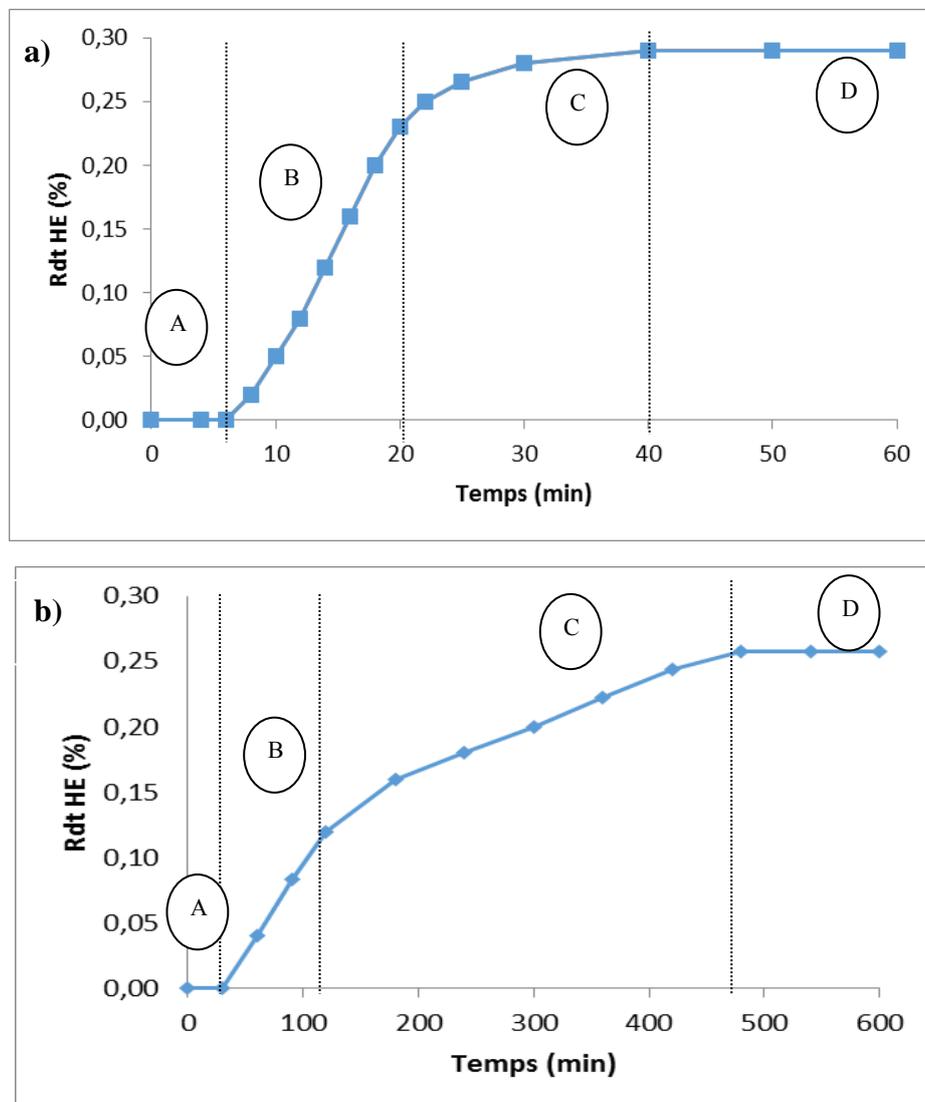


Figure III.6. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime obtenues par SFME (a) et HD (b).

III.2.4. Détermination des constantes de vitesse

Les constantes de vitesse ont été déterminées par le biais de la dérivée du modèle de Spiro et Jago [4] à l'état quasi-stationnaire :

$$\ln\left(\frac{E_{\infty}}{E_{\infty} - E}\right) = k \cdot t \quad (\text{Equation III.3})$$

Où E_{∞} représente le rendement d'extraction maximal, E est le rendement extrait au temps (t) et k représente la constante de vitesse de cinétique, déterminée graphiquement (figure III.7 et 8).

Les résultats de la modélisation des données des cinétiques d'extraction de la phase B et C sont regroupés dans le tableau III.6. La modélisation des cinétiques d'extraction montre que les deux méthodes d'extraction, HD et SFME tendent à suivre une cinétique de 1^{er} ordre (figure III.7 et 8). L'analyse des cinétiques montre deux phases distinctes, une première phase rapide suivit d'une phase plus lente. On peut supposer que le transfert de matière dans la phase rapide correspond à l'extraction des huiles essentielles superficielles. La constante de vitesse (k) de la première phase en SFME est nettement supérieur à celle obtenue en HD (respectivement, $k_1 = 0,133$ et $0,092 \text{ min}^{-1}$ en SFME et HD) (tableau III.6). Cette première phase est également appelé processus de lavage [5], un transfert de masse constant a lieu et une résistance de la paroi du bois contrôle la vitesse. Durant la seconde phase, la constante de vitesse en SFME a nettement diminuée ($k_2 = 0,064 \text{ min}^{-1}$) mais reste néanmoins 10 fois supérieure à celle obtenue en HD. Cette seconde période correspond à un processus d'extraction beaucoup plus lent avec un état instable du transfert de masse. C'est la phase durant laquelle les molécules volatiles situées au cœur de la matière sont extraites.

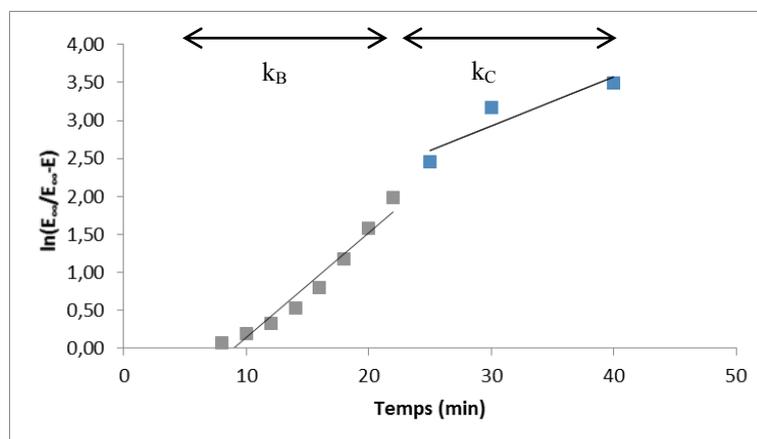


Figure III.7. Modélisation de la cinétique d'extraction par SFME.

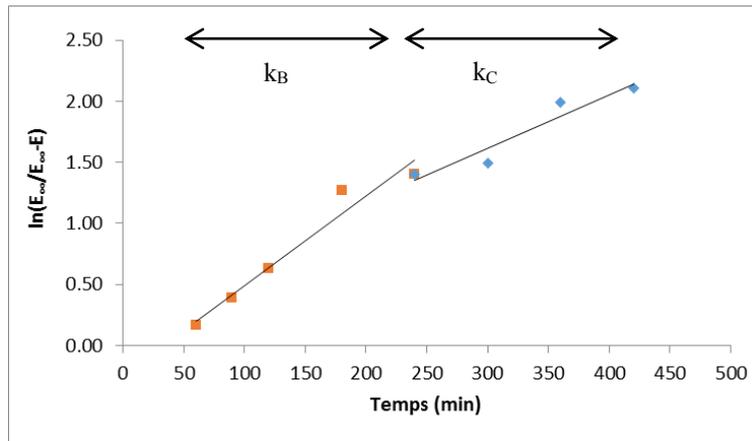


Figure III.8. Modélisation de la cinétique d'extraction par HD.

La différence de vitesse d'extraction entre la méthode conventionnelle d'hydrodistillation et l'extraction par micro-ondes (SFME) peut s'expliquer par la différence de chauffage entre les deux méthodes. En effet, par micro-ondes (SFME) le transfert de chaleur est totalement inversé par rapport à l'hydrodistillation. Le chauffage par micro-onde n'implique pas de gradient de température entre la surface et le cœur de la matrice végétale. Le chauffage se fait donc du centre vers l'extérieur de la matrice, à l'opposé du transfert de matière. La diffusion du soluté de la matrice végétale dans le solvant (vapeur d'eau pour notre cas) est considérée comme l'étape limitante du processus d'extraction. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons étudié et estimé le coefficient de diffusivité effective (tableau III.6). La diffusion intra-particule est plus rapide pour le procédé d'extraction par SFME ($D_{eff} = 1,72 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$), ce qui entraîne une extraction nettement plus rapide. Au contraire, en hydrodistillation où la diffusion intra-particule est beaucoup plus lente ($D_{eff} = 0,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) ce qui engendre un processus d'extraction beaucoup plus lent.

Tableau III.8. Résultats de la modélisation de la cinétique d'extraction.

Paramètres	Méthode d'extraction	
	SFME	HD
Rdt _B (%)	0.21	0.12
Rdt _C (%)	0.07	0.14
k _B (min ⁻¹)	0.0175	0.00133
k _C (min ⁻¹)	0.0022	0.00033
D _{eff} (10 ⁻¹² m ² /s)	1.72	0.93

III.2.6. Microstructure

Les images par microscope électronique à balayage ont été réalisées à partir des échantillons de sciures de pin maritime brutes (figure III.9a) et de résidus après extraction par SFME (figure III.9b) et HD (figure III.9c). Les changements observés pour l'extraction SFME sont différents de ceux observés en HD. En hydrodistillation, on remarque uniquement que les cellules contenant les huiles essentielles se sont vidées alors que l'image de l'extraction SFME indique que la paroi est endommagée avec un léger repli sur elle-même. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation soudaine de la température et donc de la pression interne dans la paroi cellulaire. Ces observations permettent en partie d'expliquer la rapidité de l'extraction par micro-ondes [6-7].

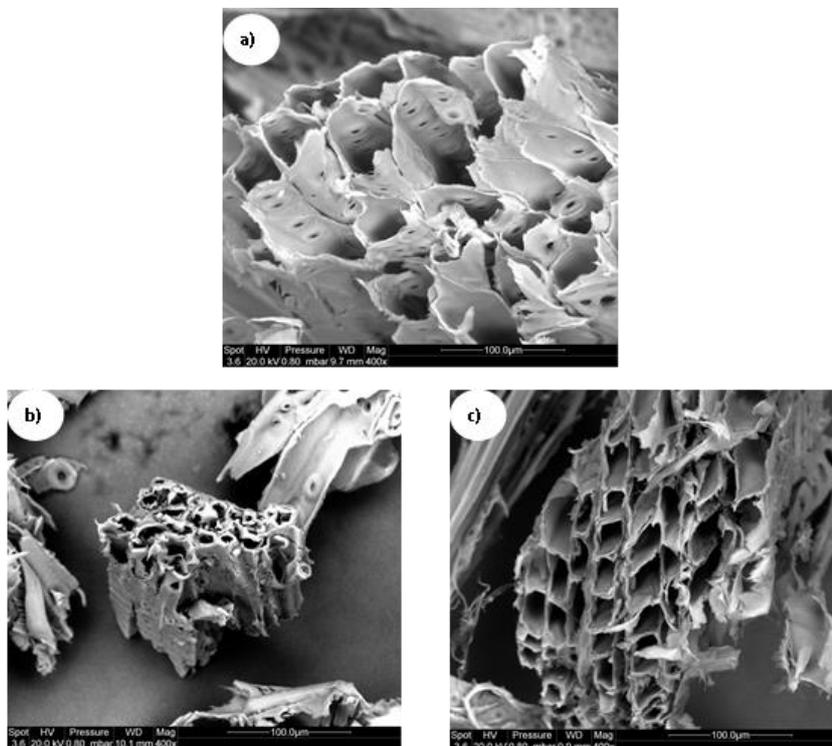


Figure III.9. Structure des sciures de pin maritime observée au microscope électronique à balayage avant extraction (a), après extraction par SFME (b) et après extraction par HD (c).

III.2.7. Mécanisme d'extraction

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'extraction et notamment la présence majoritaire des composés oxygénés lors de l'extraction par micro-ondes, nous nous sommes intéressés à la structure, la température d'ébullition, la solubilité et la teneur de deux molécules majoritaires de l'huile issue de sciures de pin maritime.

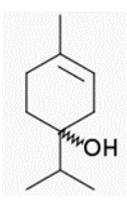
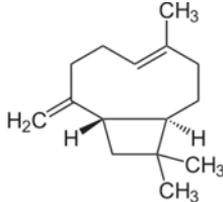
L'huile recueillie lors de l'extraction par micro-ondes (SFME) est majoritairement composée de β -caryophyllène (15,5 %) et de terpinène-4-ol (10,1 %). Alors que l'huile obtenue en hydrodistillation contient plus de β -caryophyllène (22,2 %) que par SFME et moins de terpinène-4-ol (2,1 %). Rappelons que la molécule terpinène-4-ol de par sa formule chimique $C_{10}H_{18}O$ est un composé monoterpénique oxygéné et le β -caryophyllène ($C_{15}H_{24}$), un sesquiterpène hydrocarboné. Le β -caryophyllène a une température d'ébullition beaucoup plus faible que le terpinène-4-ol. Bien que la température d'ébullition du composé oxygéné soit plus élevée, le procédé d'extraction par SFME permet une meilleure extraction par rapport au composé non-oxygéné. Les micro-ondes permettent de libérer plus rapidement l'huile essentielle contenue dans la matrice végétale grâce à l'ouverture quasi instantanée des cellules du bois.

Par ailleurs, la différence de composition chimique de l'huile essentielle entre le procédé conventionnel et les micro-ondes ne dépend pas seulement de la température d'ébullition mais également de la solubilité du composé dans l'eau [8]. Ceci a pu être démontré dans le cas des graines de carvi dont l'extrait est composé majoritairement de carvone et de limonène. Le carvone qui est soluble dans l'eau contrairement au limonène était entraîné avec des premières vapeurs d'eau. C'est seulement une fois que la matière première était épuisée en carvone et plus généralement en molécules solubles dans l'eau que le limonène et autres composés terpéniques étaient entraînés par la vapeur d'eau. Bien que le carvone ait un point d'ébullition très élevé, ce composé est extrait en premier grâce du fait de sa solubilité élevée dans l'eau. Alors que le limonène qui est insoluble dans l'eau, bien que son point d'ébullition soit plus faible, il est extrait après le carvone.

En HD une quantité d'eau importante (9 litres pour 500 g de matière première) est nécessaire pour l'extraction de l'huile essentielle alors qu'une simple réhydratation de la matrice suffit en SFME, il y a donc moins de gradation des composés par effet hydrolytiques lors de l'extraction par SFME. En tenant compte de ce paramètre et de la solubilité des

composés, le terpinene-4-ol qui possède une solubilité largement supérieure au β -caryophyllene, nous montrons que l'extraction par chauffage micro-ondes favorise l'entraînement des molécules les plus solubles et plus généralement des composés oxygénés. Ce résultat concorde avec ceux de Bousbia et al. [9] et [10].

Tableau III.7. Structure, caractéristiques et teneur en % des molécules terpin-4-ol et β -caryophyllene présentes dans l'huile essentielle de pin maritime.

	Terpinene-4-ol	β -caryophyllene
Structure		
N° CAS	562-74-3	87-44-5
Formule chimique	$C_{10}H_{18}O$	$C_{15}H_{24}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	154.25	204.36
Température d'ébullition ($^{\circ}C$)	219	129
Solubilité dans l'eau à $20^{\circ}C$ ($g \cdot l^{-1}$)	1.767	0.0009052
Teneur (%) en HD	2.1 ± 0.2	22.2 ± 2.6
Teneur (%) en SFME	10.1 ± 1.3	15.5 ± 1.9

Chapitre 3.

Optimisation des processus d'extraction assistée par micro-ondes (SFME) et par détente instantanée contrôlée (DIC).

Partie B- Optimisation du processus d'extraction assistée par Détente Instantanée Contrôlée (DIC)

III.3. Partie fondamentale

III.3.1. Le principe de la Détente Instantanée Contrôlée (DIC)

La technologie DIC est fondée sur les principes de la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation. Il s'agit d'un procédé de traitement thermomécanique à la vapeur d'eau, breveté au sein de notre laboratoire [11], de type HTST (Haute Température/Haute Pression – Courte durée). La caractéristique de la DIC réside en une chute instantanée de la pression vers le vide après le traitement HTST. Les phénomènes d'autovaporisation abrupte permettent de coupler, par passage à l'état basse pression, l'évaporation d'une quantité importante de molécules volatiles [12-13]. Le principe consiste à injecter un flux de vapeur à haute température ($< 180\text{ °C}$) directement sur la matière végétale à traiter pendant une courte durée (de l'ordre de quelques minutes) suivit d'une chute abrupte de pression vers le vide ($3\text{-}5\text{ kPa}$, $\Delta t = 20\text{-}200\text{ ms}$). Cette chute de pression rapide ($\Delta P/\Delta t > 2,5 \cdot 10^5\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) caractérisant la technologie DIC induit plusieurs effets qui interviennent simultanément :

- une autovaporisation/ libération du liquide complexe (eau + composés volatils) ;
- un refroidissement rapide des composés volatils et de la matière végétale ce qui induit l'arrêt des réactions de dégradation thermique ;
- une contrainte mécanique importante liée au phénomène d'auto-vaporisation et de soufflage qui cause la rupture des parois cellulaires facilitant la libération des molécules volatiles et provoque l'expansion de la matière végétale.

Les principales étapes de la DIC peuvent se résumer comme suit :

- **Mise sous vide initial**

Il s'agit d'instaurer un vide préliminaire dans l'enceinte de traitement où est placé le produit. Cette étape a pour but de favoriser le transfert de chaleur entre la vapeur et le produit, en l'absence d'air

- **Elévation de la température et pression**

Il s'agit de porter le produit à une température comprise entre 100 °C et 160 °C tout en élevant la pression généralement jusqu'à $0,6\text{ MPa}$ (en cas d'injection de la vapeur d'eau saturée) pendant une courte durée (souvent $< 1\text{ min}$).

- **Détente instantanée vers le vide**

Il s'agit d'instaurer un passage rapide vers le vide (< 200 ms) dans la chambre du réacteur D.I.C., après une phase de stabilisation. C'est sous l'effet d'une décompression vers le vide que la structure du produit traité est modifiée ; le résultat visible est une expansion par effet de « puffing ». Par ailleurs, le fait que la détente est opérée vers une pression réduite donc une basse température, induit un refroidissement du produit qui perd par autovaporisation une partie de son eau.

- **Retour à la pression et à la température ambiante**

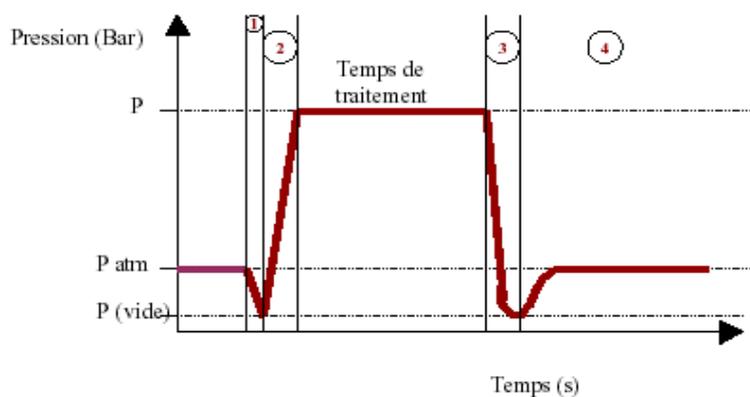


Figure III.10. Variation de la pression en fonction du temps pendant un cycle de traitement D.I.C.

III.3.3. Les applications de la DIC

La D.I.C. trouve ses applications principales dans le séchage (dessiccation) et la texturation des fruits et légumes [14-15] ainsi que dans l'extraction [16-18], de flavonoïdes, antioxydants à partir de végétaux. D'autres applications peuvent être citées tel que celui des produits amylacés, dans le but de produire par exemple des amidons modifiés par traitement thermique [19-20]. Dans le cas de l'extraction des huiles essentielles, la modification de la structure du produit traité, suite à l'expansion de la structure et l'apparition d'une certaine alvéolation, permet une meilleure pénétration des solvants, une meilleure efficacité d'extraction, en particulier les composés chimiques les plus fragiles, habituellement détruits par une exposition trop longue à la chaleur.

III.4. Partie expérimentale

III.4.1. La matière première de l'étude

Les sciures de pin maritime proviennent de la scierie Archimbaud, située à Secondigné-sur-Belle (79). Le pin maritime récupéré a été cultivé dans le Sud-Ouest de la France, plus précisément dans la région des Landes. A l'aide d'une tamiseuse électrique les échantillons ont été homogénéisés avec une granulométrie moyenne de 800 μm . Les sciures de bois ont été utilisées à leur teneur en eau résiduelle ($W_i = 25,12 \text{ \%bs.}$).

III.4.2. Procédure de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau (EV)

A des fins de comparaison, nous avons comparés les résultats obtenus avec ceux d'une méthode conventionnelle : l'entraînement à la vapeur d'eau. Celui-ci a été réalisé avec un appareillage de type Clevenger modifié. La vapeur d'eau produite a été introduite dans la partie inférieure du réacteur où elle traverse le lit de sciures de bois. L'huile mélangée à la vapeur d'eau monte vers le condenseur où elle est refroidie et recueillie dans une ampoule à décanter. Ensuite, l'huile est concentrée à sec grâce à un évaporateur rotatif sous vide. L'huile collectée est conservée dans des flacons ambrés puis stockée au réfrigérateur à 4 °C pour les futures analyses.

III.4.3. Procédure et appareillage de l'extraction par DIC

III.4.3.1. Appareillage DIC

L'équipement DIC est composé de trois éléments principaux:

- une chambre de traitement où la matière première est placée ;
- un système de vide composé d'un réacteur et d'une pompe à vide ;
- une vanne de détente, connectée à la chambre de traitement et au réacteur à vide, l'ouverture est assurée en moins de 200 ms pour assurer une chute de pression abrupte.

Le réacteur DIC utilisé (figure III.11) peut-être décrit comme suit:

(1) Tableau de commandes électriques

Le tableau de commande relié à des électrovannes, permet de mettre le dispositif sous vide, d'injecter la vapeur dans l'enceinte de traitement et d'effectuer la détente instantanée contrôlée en toute sécurité.

(2) Enceinte de traitement à double enveloppe

Il s'agit d'une chambre de traitement double enveloppe de 6 litres de volume en acier inoxydable. Les échantillons peuvent y être disposés sur un plateau perforés et traités sous une pression pouvant aller jusqu'à 0,6 MPa. 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'enceinte de traitement est munie d'un manomètre mécanique permettant de visualiser la pression (0 - 1,0 MPa) avec une précision de 1/20 bars et un système d'injection de vapeur sous pression.

(3) Système du vide

Il est composé d'un grand réservoir à vide d'environ 360 L, permet à l'utilisateur d'établir instantanément le niveau de vide en ouvrant la vanne de vide. Relié à une pompe à vide à anneau liquide de 3 kW, l'utilisateur travaille généralement entre 0,5 MPa (lorsqu'il est relié à la pompe à vide) et 1 MPa (juste après la chute de la pression de vapeur). Le réservoir à vide est muni d'une double enveloppe de 20 litres, pour chauffer ou refroidir à afin de faciliter l'évaporation ou la condensation sur la paroi du réservoir à vide. Un manomètre mécanique de type BOURDON (0-1000 mbar) permet de mesurer et contrôler la pression à l'intérieur du réservoir à vide avec 10 mbar de précision.

(4) Système de vapeur

Ce système est alimenté par une chaudière industrielle à 10 bars, il contient un détendeur de vapeur principale BRV2S [3,5-8,6 bar] pour réduire la pression initiale de 10 bars à la pression de traitement.

(5) Système d'extraction

Il formé par un trou de \varnothing 44,3 mm et d'une vanne manuelle. Cette ouverture permet la décharge du réservoir à vide, après l'arrêt de l'expérience.

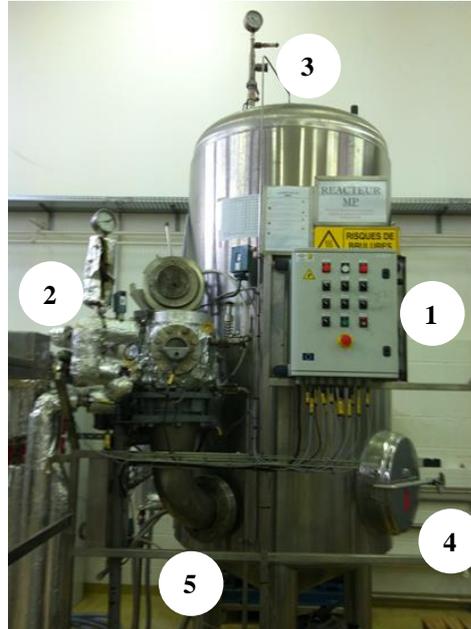


Figure III.11. Photographie du réacteur DIC.

III.4.3.2. Procédure d'extraction par DIC

Une certaine quantité de pin maritime est placée dans un contenant perforé au sein de la chambre de traitement (figure III.11 (1)). Le couvercle de l'enceinte est fermé avant l'instauration d'un vide initial ($\sim 0,5$ MPa). Suit alors une injection de vapeur d'eau saturée jusqu'à l'obtention de la pression souhaitée (de 0.1 à 0.6 MPa) pendant un certain temps. Après cette étape, une fois la durée de traitement achevée, nous procédons à une détente rapide (« instantanée ») en ouvrant la vanne électropneumatique ($2/10^{\text{ème}}$ de seconde) reliant l'enceinte de traitement à l'enceinte sous vide. Après fermeture de la vanne de détente, la chambre de traitement est remise à pression atmosphérique.

III.4.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (CG/SM)

Les molécules volatiles extraites par entraînement à la vapeur d'eau et par DIC ont été analysées par un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC/MS). Un système informatisé Varian comprenant une chromatographie en phase gazeuse 3900 équipé d'une colonne capillaire en silice ayant une phase stationnaire apolaire

de type CP-Sil 8 CB (30 m X 0.25 mm, 0.25 μm) a été connecté à un spectromètre de masse Saturne 2100T. Les mesures ont été effectuées selon les conditions suivantes : gaz vecteur (hélium) à 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; ratio 1 : 100 ; volume d'injection 1 μl ; température d'injection 250 $^{\circ}\text{C}$; la température du four varie de 50 $^{\circ}\text{C}$ à 250 $^{\circ}\text{C}$ selon une rampe de température de 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et a été maintenue à 250 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 min. Le spectre de masse a été utilisé en mode ionisation avec un impact électronique à 70 eV avec un balayage de 30 à 400 uma à 2,2 scan s^{-1} . L'identification des composés a été réalisée en comparant leurs spectres de masse à ceux de la base de données (Varian NIST MS 2002 Data Library).

III.4.6. Microscope électronique à balayage

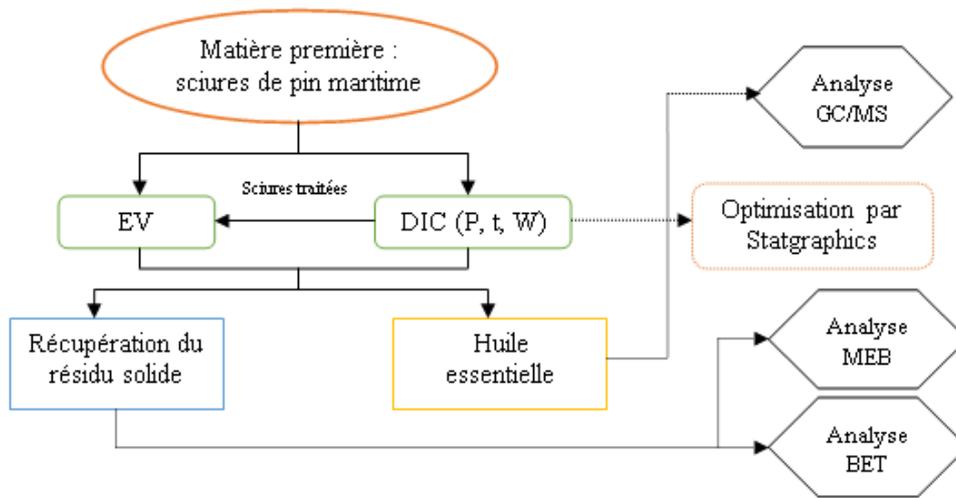
Les sciures de bois brutes et après extraction sont analysées par microscopie électronique à balayage avec le même appareillage et suivant la même procédure que dans la partie 1 de ce chapitre, section III.1.5.

III.4.7. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique des échantillons traités a été réalisée de la même façon que dans mentionné dans la section II.3.5 du chapitre 2.

III.4.8. Protocole des expérimentations

Les échantillons de pin maritime ont été traités par DIC puis la matière résiduelle a subi une extraction EV afin de déterminer de rendement en huile essentielle. Cette procédure est indispensable car le réacteur de récupération a un volume trop important (360 litres), nous aurions trop de pertes si nous récupérons directement l'extrait suite à l'opération DIC. Les paramètres opératoires de l'extraction par DIC seront optimisés suite à la réalisation d'un plan d'expériences et a son analyse avec le logiciel Stagraphics. L'extraction par DIC sera comparée à l'extraction par EV en termes de rendement et de composition de l'huile de pin maritime. Nous tenterons de mieux comprendre le phénomène DIC à partir des images BET et des analyses de la surface spécifique.

Figure III.12. *Protocole expérimental.*

III.5. Résultats et discussions

III.5.1. Optimisation des paramètres DIC

III.5.1.1. Choix des paramètres opératoires et identification des domaines

Suite à une étude préliminaire, nous avons sélectionné les trois paramètres qui influencent le plus la cinétique d'extraction par DIC : la durée de traitement (t), la pression de vapeur d'eau (P) et la teneur en eau des sciures (W). Dans ce plan d'expérience, nous avons maintenu constants les autres paramètres (la 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 organiques, ...) 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. Les réponses considérées sont le rendement en huile et la fraction de composés oxygénés.

III.5.1.2. Choix des domaines

Le choix des domaines de variations de ces trois paramètres a été induit par des essais préliminaires réalisés pour cette étude et de travaux antérieurs réalisés par Mellouk et al. [21] sur le chêne et le cèdre rouge. Les bornes limites de la pression de vapeur d'eau ont été déterminées en fonction de la limite fixée par l'appareillage et sont donc comprises entre 0,1 et 0,6 MPa. Le domaine du temps se situe entre 1 et 24 min, celui de la teneur en eau du pin maritime est compris entre 33 et 117 %db. ($\pm \alpha$).

Pour effectuer ces expériences nous avons adopté un plan factoriel à 5 niveaux avec trois paramètres : pression de vapeur (P) exprimée en MPa et la durée du palier thermique de traitement (t) exprimée en minutes. Le tableau ci-dessous indique les domaines de variation de ces trois facteurs.

Tableau III.8. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Variables de commande	Valeurs codées				
	- α	-1	0	1	+ α
Pression (MPa)	0.1	0.2	0.35	0.5	0.6
Temps (min)	1	6	13	20	24
Teneur en eau (%)	33	50	75	100	117

Il a été réalisé un plan composite centré. Ce type de plan a l'avantage de prendre en compte des influences linéaire, quadratiques ainsi que des différentes interactions entre les variables opératoires. Un total de 22 points expérimentaux sont réalisés : 8 points qui correspondent à un plan factoriel 2^3 , 2 points axiaux (- α et + α) par variable, donc 6 points axiaux ainsi que 8 répétition du point central [0,0,0] (tableau III.9).

III.5.1.3. Choix des réponses

Chaque point du plan d'expériences est susceptible de nous donner une réponse : rendement en huile essentielle, composition chimique de l'extrait, humidité résiduelle etc. La réponse étudiée sera le rendement en huile. Les résultats expérimentaux correspondant à chaque point du plan d'expériences sont présentés dans le tableau III.9. Ces résultats ont été analysés statistiquement avec le logiciel Statgraphics de façon à obtenir les paramètres optimums de l'extraction par DIC.

Tableau III.9. Données expérimentales et réponses du plan d'expériences avec les différentes combinaisons de pression (P), de temps de traitement (t) et de la teneur en eau initiale de la matrice végétale (W).

N°	Variables			Réponse
	P (MPa)	t (min)	W (%)	Rdt (%)
2	1 (0.5)	1 (20)	1 (100)	0.22
22	1 (0.5)	1 (20)	-1 (50)	0.29
21	-1 (0.5)	1 (20)	1 (100)	0.12
6	-1 (0.5)	1 (20)	-1 (50)	0.17
15	1 (0.5)	-1 (6)	1 (100)	0.24
9	1 (0.5)	-1 (6)	-1 (50)	0.25
4	-1 (0.2)	-1 (6)	1 (100)	0.09
10	-1 (0.2)	-1 (6)	-1 (50)	0.14
11	0 (0.35)	- α (1)	0 (75)	0.04
3	0 (0.35)	+ α (24)	0 (75)	0.25
16	- α (0.1)	0 (13)	0 (75)	0.11
18	+ α (0.6)	0 (13)	0 (75)	0.31
12	0 (0.35)	0 (13)	- α (33)	0.21
20	0 (0.35)	0 (13)	+ α (117)	0.09
1	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.23
5	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.22
7	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.21
8	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.23
13	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.19
14	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.13
17	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.13
19	0 (0.35)	0 (13)	0 (75)	0.11

III.5.1.4. Analyse des résultats

III.5.1.4a) Modèle mathématique

La méthodologie des surfaces de réponses a permis de modéliser le rendement en huile de sciures de pin maritime extraite par DIC sous la forme d'une équation mathématique. La relation mathématique obtenue à partir du logiciel Statgraphics est une équation polynomiale du second degré. Le logiciel Statgraphics calcule les coefficients de régressions pour chaque variable (X_i), interaction (X_iX_j), et effets quadratique (X_i^2).

$$\text{Rdt} = -1,1 \cdot 10^{-1} + 2,1 \cdot 10^{-1} * X_1 + 1,9 \cdot 10^{-2} * X_2 + 2,8 \cdot 10^{-3} * X_3 + 2,9 \cdot 10^{-1} * X_1^2 - 4,8 \cdot 10^{-3} * X_1 * X_2 + 6,7 \cdot 10^{-4} * X_1 * X_3 - 3,7 \cdot 10^{-4} * X_2^2 - 4,3 \cdot 10^{-5} * X_2 * X_3 - 2,4 \cdot 10^{-5} * X_3^2$$

Où X_1 , X_2 et X_3 représentent respectivement les coefficients linéaires de la puissance d'irradiation (W), la durée d'extraction (min) et la teneur en eau de la matière première (%). X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 représentent l'interaction entre les variables et X_1^2 , X_2^2 et X_3^2 représentent les effets quadratiques des variables.

Le tableau III.10 résume l'analyse de la variance du système ANOVA sur le rendement en huile essentielle obtenu par DIC. L'analyse de la variance permet de savoir les variables dépendantes sont en relation avec les variables indépendantes et de représenter graphiquement l'importance de chaque facteur sur la réponse étudiée.

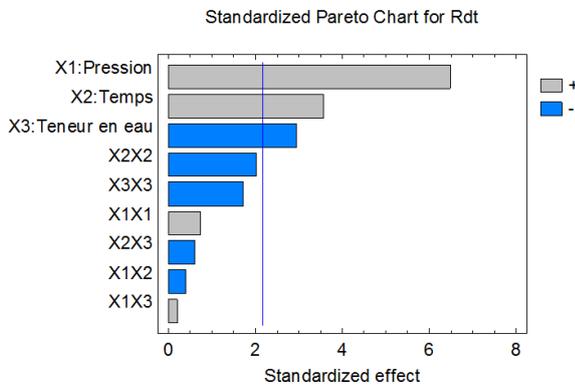
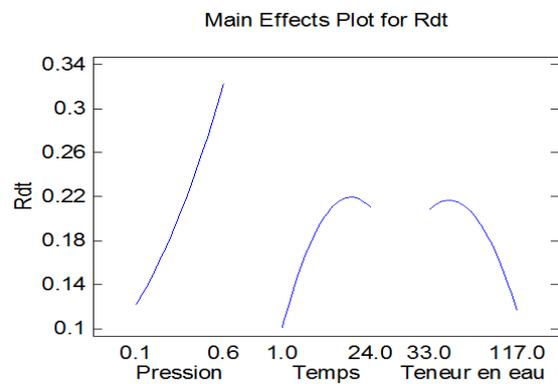
Tableau III.10. Analyse de la variance du modèle statistique présentant l'effet des trois variables.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carrés moyens	Ratio-F	Valeur-p
X_1 : Pression	$4,9 \cdot 10^{-2}$	1	$4,9 \cdot 10^{-2}$	42.08	0.0000
X_2 : Temps	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	12.78	0.0038
X_3 : Teneur en eau	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	8.75	0.0120
X_1^2	$6,3 \cdot 10^{-4}$	1	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0.54	0.4757
X_1X_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0.17	0.6858
X_1X_3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0.04	0.8393
X_2^2	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1	$4,7 \cdot 10^{-3}$	4.05	0.0673
X_2X_3	$4,5 \cdot 10^{-4}$	1	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0.39	0.5457
X_3^2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2.98	0.1101
Erreur totale	$1,4 \cdot 10^{-2}$	12	$1,2 \cdot 10^{-3}$		
Total (corr.)	$9,7 \cdot 10^{-2}$	21			

$R^2 = 91,57 \%$

Les effets linéaires de la pression, du temps et de la teneur en eau influence de façon significative ($p < 0,05$) le rendement en huile essentielle de sciures de pin maritime. Les effets quadratiques ainsi que les interactions influent de façon moins significative ($p > 0,05$). La qualité du modèle développé est basée sur le coefficient de corrélation R^2 . Le coefficient de corrélation de 91,57 % indique une bonne adéquation du modèle prédit avec les résultats expérimentaux. Le diagramme de Pareto des effets standardisés (figure III.13) représente l'influence des différents effets significatifs par ordre d'importance de toutes les variables (linéaires, quadratiques et interactions entre variables). 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 de fiabilité de 95% de signification statistique. Un effet est donc significatif s'il dépasse cette ligne verticale. L'analyse du diagramme de Pareto indique que l'effet linéaire de la pression (X_1) est la variable qui influence majoritairement le rendement en extraction. L'effet linéaire du temps (X_2), de la teneur en eau (X_3) présente également une influence majeure dans le traitement DIC. La pression et le temps influence positivement le rendement en extraction alors que la teneur en eau des sciures de bois ont un effet négatif significatif.

Figure III.13. *Diagramme de Pareto.*Figure III.14. *Diagramme des effets séparés.*

La figure III.14 représente le diagramme des effets séparés. Ce diagramme représente l'influence positive ou négative de chaque variable sur la réponse étudiée. Tout comme observé sur le diagramme de Pareto, la pression est le paramètre le plus influent sur le rendement en extraction, celui-ci augmente à mesure que la pression augmente. Alors que le temps d'extraction a un effet positif sur l'extraction jusqu'à un optimum au-delà de cette valeur, le temps de traitement a un effet négatif sur le rendement en huile essentielle. Ceci peut être dû à une certaine dégradation de l'extrait pendant un temps prolongé à haute pression donc à haute température. A l'opposé la teneur en eau a un effet clairement négatif sur le rendement.

III.5.1.4b) Analyses des surfaces de réponses

Les figures III.15 a), b) et c) illustrent les surfaces de réponse des effets combinés des trois variables de commande sur l'évolution du rendement. Dans chaque figure, une des

trois variables est fixée à sa valeur centrale ("0"). La figure III.15a) montre que plus la pression et le temps sont importants et plus les rendements en HE est important, pour une teneur en eau de 75 %. Ce phénomène 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 engendre l'éclatement de la structure du produit traité [15]. Tandis que la figure III.15b) montre que le rendement diminue lorsque la teneur en eau augmente. Cette constatation a également été faite par Mellouk et al., [21] lors d'une étude de l'extraction par DIC de volatils issus de bois de chêne. Il y est mentionné que l'eau se trouve sous trois formes différentes : eau libre et vapeur d'eau à l'intérieur des cellules et eau liée sur la structure externe de la cellule. L'humidité à laquelle la structure externe est saturée en eau alors que l'intérieur de la cellule est partiellement vide est notée comme étant le point FSP (fiber saturation point). Au-delà de ce point, la présence d'eau sur la structure externe de la cellule empêche la vapeur d'eau d'atteindre l'intérieur des cellules. D'après Eitelberger et al., [22], ce point correspond à une humidité variant entre 30 % et 45 %, ce qui correspond aux résultats que nous avons obtenu.

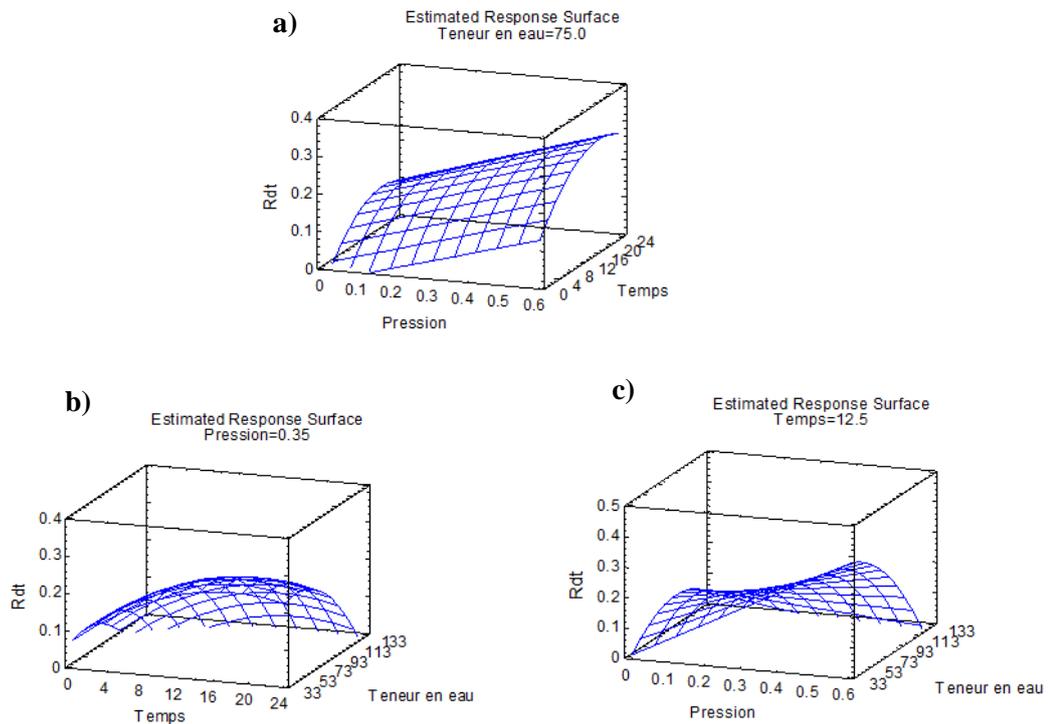


Figure III.15. Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la pression et de la teneur en eau sur le rendement en huile essentielle.

Dans le but de maximiser le rendement d'extraction de l'huile essentielle de sciures de pin maritime obtenu par le procédé DIC, les conditions optimales sont : une pression de 0,6 MPa, une durée de traitement de 18 minutes et une teneur en eau initiale des sciures de pin maritime de 50 %. Ces conditions opératoires seront utilisées la suite des expériences (cinétique d'extraction et composition de l'huile essentielle).

III.5.2. Composition de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par EV et DIC

Le tableau III.11 regroupe la composition qualitative des huiles essentielles de sciures de pin maritime extraite par la méthode conventionnelle d'entraînement à la vapeur d'eau (EV) et par le procédé DIC. Les composés présents dans l'huile extraite par EV a été analysée en GC/MS. Tandis que l'analyse pour le procédé DIC a été réalisée sur la matière résiduelle traitée en comparaison avec la matière première brute en SPME. La teneur en % de chaque composé a été calculée comme suit :

$$\% = \left(\frac{\text{Aire composé A dans MP brute} - \text{Aire composé A dans MP en X}}{\text{Aire composé A dans MP brute}} \right) \quad (\text{Equation III.4})$$

Au total 40 composés aromatiques ont été identifiés en EV et 42 composés en DIC à différentes teneurs. Ces deux composés présents en plus dans l'huile essentielle de pin maritime extraite par DIC ont la particularité d'avoir un poids moléculaire bas, ce sont des composés monoterpéniques oxygénés (α -terpineol et Linalyl acetate). Ces deux composés sont des molécules à hautes valeurs ajoutées. Par ailleurs l'huile issue de sciures de pin maritime des Landes est majoritairement composée de β -caryophyllène pour les deux méthodes d'extraction. La teneur de ce composé est plus importante lors de l'extraction par DIC (29,9 %). Le β -caryophyllène a la particularité d'être un composé à poids moléculaire élevé. Il est souvent utilisé dans les produits cosmétiques et comme additif alimentaire approuvé par la FDA (US Food Drug Administration). Il est reconnu pour ses effets bénéfiques sur la santé en tant qu'anti-inflammatoire, antispasmodique, antiviral ainsi que pour ses effets antioxydants [23-24]. On remarque également une teneur élevée en α -pinène (7,1 %) en DIC alors qu'en EV ce composé est présent à seulement 1,6 %. Le composé α -pinène est un monoterpène hydrocarboné caractéristique de l'huile essentielle des aiguilles de pin maritime [25-26]. Ce composé est communément utilisé comme additif aromatisant pour l'alimentation et les boissons mais également en tant que parfum dans les cosmétiques et les produits ménagers [27]. Il est très apprécié et recherché pour ses propriétés pharmacologiques comme antioxydant, anti-inflammatoire et antiseptique [28].

Tableau III.11. Composition de l'huile essentielle de pin maritime extraite en EV et en DIC.

	Composé	IR ^a	EV	DIC
1	α -Pinene	928	1.6	7.1
2	β -Pinene	972	2.1	1.8
3	Δ -3-Carene	1006	1.3	0.1
4	Limonene	1025	2.5	0.6
5	α -Terpinolene	1081	1.9	0.2
6	Fenchone	1084	0.6	1.1
7	Linalool	1099	0.1	0.5
8	Fenchol	1115	0.5	1.3
9	Camphor	1141	0.3	0.4
10	Borneol	1166	0.3	1.6
11	Terpin-4-ol	1175	2.7	4.1
12	α -Terpineol	1191	—	0.9
13	Linalyl acetate	1248	—	0.5
14	α -Terpinyl acetate	1342	0.3	0.2
15	Estragole	1193	0.4	0.8
16	α -Longipinene	1341	1.6	0.9
17	α -Terpinyl acetate	1342	1.5	1.1
18	α -Copaene	1368	2.2	0.3
19	Longifolene	1397	12.9	11.5
20	β -Caryophyllene	1409	23.2	29.9
21	α -Caryophyllene	1445	2.5	4.4
22	β -Cadinene	1463	1.1	0.1
23	γ -Muurolen	1467	6.1	1.1
24	Germacrene D	1471	1.2	0.8
25	α -Muurolen	1490	1.8	2.1
26	Δ -Cadinene	1510	3.4	1.1
27	Trans nerolidol	1557	0.7	1.5
28	Caryophyllene oxide	1569	4.2	3.8
29	Longiborneol	1587	0.8	0.2
30	Sesqui(222)	1617	2.7	1.2
31	Δ -Cadinol	1636	0.5	1.0
32	α -Cadinol	1644	0.3	1.3
33	Patchouli alcohol	1652	2.1	0.9
34	α -Atlantone	1764	0.9	1.6
35	Manoyl oxide	1993	0.4	2.8
36	Iso cembrol	2024	0.1	0.8
37	Manool	2035	3.6	2.9
38	13(16),14-Labdien-8-ol	2084	2.1	1.7
39	(12Z)-Abienol	2127	1.3	0.6
40	Primaral	2138	4.1	2.4
41	Pimara-7,15-dien-3-ol	2195	2.1	1.7
42	Kaura-5,16-dien-18(or19)ol	2207	1.0	0.9

^a IR = indices de rétention, déterminé à partir des colonnes Elite 5MS suivant la table de n- alcanes (C7-C30).

III.5.3. Comparaison des cinétiques d'extraction en EV et DIC

L'analyse du plan d'expérience en DIC a démontré que la pression et le temps de traitement étaient les deux paramètres les plus influençant le rendement en huile essentielle. Une pression de 0,6 MPa a donc été fixée comme pression optimale, les contraintes liées à l'appareillage ne nous permettent pas d'explorer des pressions supérieures. De plus, des pressions de vapeurs supérieures engendreraient certainement une dégradation thermique des molécules. Une teneur en eau optimale de 50 % a été fixée. La figure III.16 illustre les résultats du suivi de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenus par le procédé SFME (a) et par la méthode de référence EV (b). La première observation qui en ressort est que le rendement en huile essentielle est légèrement supérieur lors de l'extraction par DIC comparée à la méthode conventionnelle d'extraction, 0,29 % en DIC contre 0,20% en EV. Et la seconde observation concerne le temps nécessaire pour atteindre le rendement maximal en huile essentielle qu'il soit possible de récupérer, il est de 22 min par DIC alors qu'il faut 480 min en HD pour recueillir la majorité de l'huile de sciures de pin maritime.

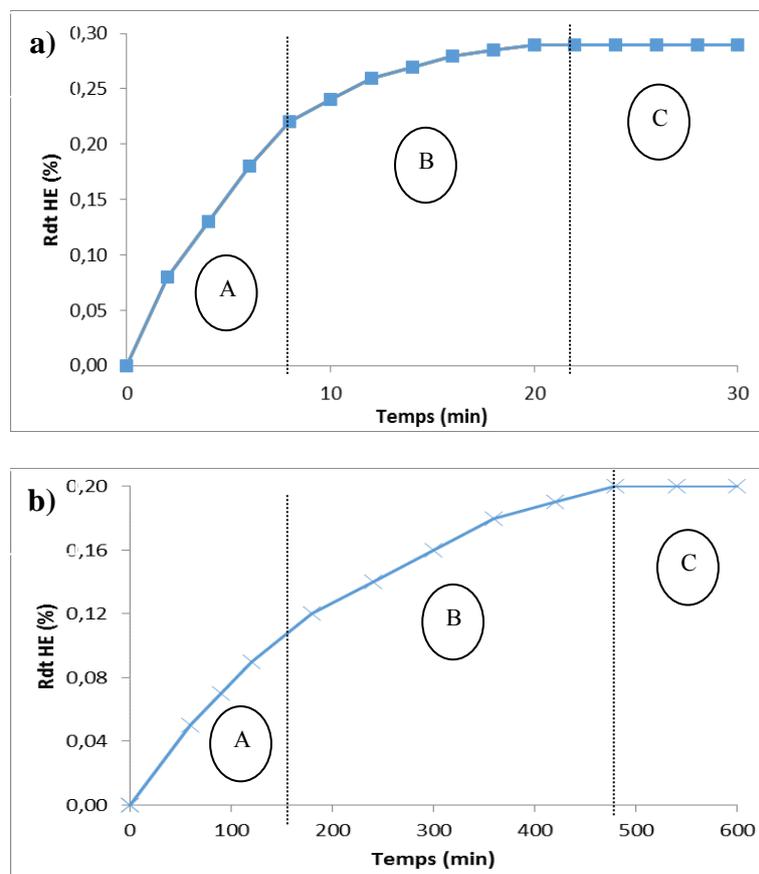


Figure III.16. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime obtenues par DIC (a) et EV (b).

Trois phases distinctes sont observées lors de l'analyse des courbes de la cinétique d'extraction par DIC et EV. La phase A représentée par une droite croissante, correspond à l'extraction de l'huile essentielle présente à la surface des particules de pin maritime. En DIC durant cette étape la majorité du rendement ($> 75\%$) est obtenu en seulement 8 minutes. Alors qu'en EV cette étape nécessite 10 fois plus de temps. La phase B correspond à une droite croissante plus ou moins rapide selon la méthode d'extraction employée. Cette étape correspond à la diffusion interne de l'huile essentielle s'effectuant du milieu des particules vers l'extérieur de la paroi végétale. Enfin, la dernière étape (C) est un palier, correspondant au rendement maximum qu'il est possible d'extraire.

III.5.3.1. Détermination des constantes cinétiques

Pour évaluer la cinétique d'extraction, nous avons appliqué la dérivée du modèle de Spiro et Jago [2] à l'état quasi-stationnaire (cf. section III.2.4). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.12. Les données de la modélisation de la cinétique d'extraction par DIC montrent que la majorité du rendement en huile essentielle est récupéré pendant la première étape, soit 75 % en 8 minutes. Alors qu'en EV, durant la première phase de l'extraction, 66 % du rendement est obtenue en 180 min. Durant la seconde étape, il faut 12 minutes de traitement en DIC pour atteindre le rendement maximal qu'il soit possible de récupérer alors qu'il faut 400 min en EV. D'après les figure III.13 et 14, on observe une phase rapide suivit d'une phase lente. On peut supposer que le transfert de matière dans la phase rapide correspond à l'extraction des huiles essentielles superficielles. La constante de vitesse (k_B) de la première phase en DIC est nettement supérieure à celle obtenue en EV (respectivement, $k_B = 0,26$ et $0,12 \text{ min}^{-1}$ en DIC et EV) (tableau III.12). Durant la seconde phase, la constante de vitesse en DIC a nettement diminuée ($k_C = 0,12 \text{ min}^{-1}$) mais reste supérieur à celle obtenue en EV. Cette seconde période correspond à un processus d'extraction beaucoup plus lent. C'est la phase durant laquelle les volatils situés au cœur des cellules sont extraites.

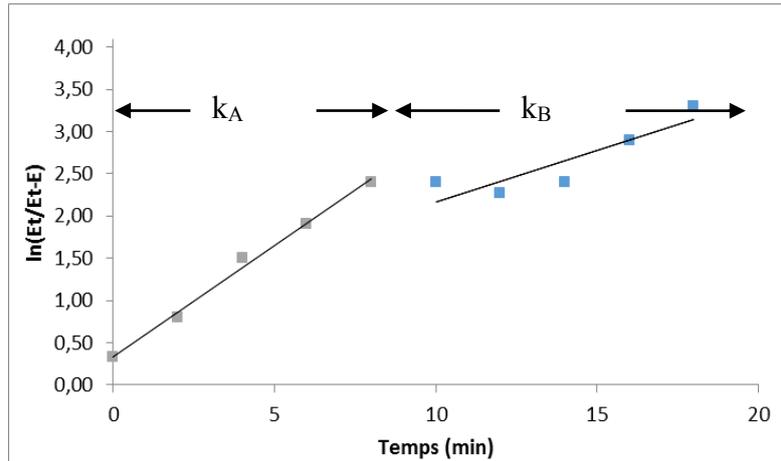


Figure III.17. Modélisation de la cinétique d'extraction par DIC.

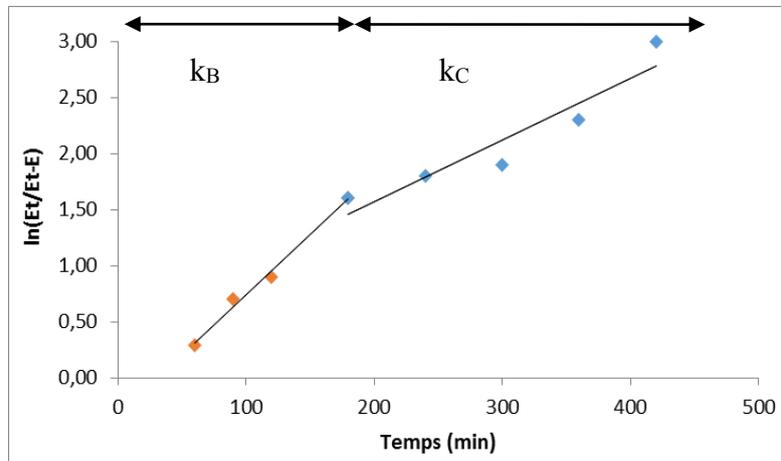


Figure III.18. Modélisation de la cinétique d'extraction par EV.

Tableau III.12. Résultats de la modélisation de la cinétique d'extraction.

Paramètres	Méthode d'extraction	
	DIC	EV
Rdt _B (%)	0.22	0.12
Rdt _C (%)	0.07	0.08
k _B (min ⁻¹)	0.26	0.12
k _C (min ⁻¹)	0.12	0.08
D _{eff, B} (10 ⁻¹² m ² /s)	10.5	4.7
D _{eff, C} (10 ⁻¹² m ² /s)	4.8	3.2

Le coefficient de diffusion se différencie dans les deux phases. Dans la phase il se produit probablement un phénomène de diffusion libre qui a lieu à la surface du produit. Tandis que dans la deuxième phase, la diffusion est beaucoup plus lente. L'extraction durant

cette phase s'effectue par les phénomènes d'osmose et de diffusion lente vers la surface. Ces observations avaient déjà été observées dans le cas de l'extraction de volatils à partir chêne et du cèdre par DIC [21].

III.5.3.2. Analyses de la microstructure des sciures de pin maritime

Il a été montré que le procédé DIC a un effet direct sur la porosité. Ceci est intéressant pour l'étape ultérieure qui sera décrite dans le chapitre 4, celle de la production de charbon actif à partir des résidus obtenus. En effet, une porosité importante permet à l'activant (physique ou chimique) une meilleure imprégnation. C'est la raison pour laquelle nous avons déterminé la surface spécifiques, la distribution de taille des pores, le volume des pores ainsi que le changement de structure par microscopie, ceci pour des échantillons non traités et traités par DIC. Les surfaces spécifiques, la distribution de tailles des pores et les volumes des pores ont été calculés par la méthode BET et BHJ et sont regroupés dans le tableau III.13. L'analyse de ce tableau montre que la surface spécifique du pin maritime augmente selon le type de traitement. En EV, la surface spécifique est légèrement supérieure à celle du bois brut, respectivement 0,53 et 0,45 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Alors qu'avec le traitement DIC une nette augmentation de la surface spécifique est obtenue ($S_{\text{BET}} = 0,79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le volume total des pores est supérieur pour les échantillons traités par DIC, ce phénomène peut s'expliquer par l'expansion de la matière première lors du traitement par DIC. La valeur du diamètre des pores est légèrement inférieure pour le traitement DIC comparé à celui de la matière brute, ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement DIC à générer de nouveaux pores de diamètre plus petits.

Tableau III.13. Propriétés texturales des sciures de pin maritime pour différents traitements.

Sciures de pin maritime	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètres moyen des pores (Å)
Bois non traités	0.45	0.188	10.34
Bois extraits en EV	0.53	0.191	11.21
Bois traités par DIC	0.79	0.221	10.12

Les images par microscope électronique à balayage ont réalisées à partir des échantillons de sciures de pin maritime brutes (figure III.19a) et de résidus après extraction par DIC à une pression de vapeur d'eau de 0,35 MPa (figure III.19b) et par DIC à une pression de 0,6 MPa (figure III.19c). Des changements importants sont visibles entre les

échantillons traités et non traités. L'analyse de ces images démontre que l'augmentation de la pression de traitement provoque une augmentation des diamètres des canaux résinifères du pin maritime. Cette augmentation facilite la diffusion du solvant de l'extérieur vers l'intérieur du bois et améliore par conséquent l'extraction. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Rezzoug et al., [29] lors d'une étude sur l'hydrolyse enzymatique de la paille de blé et dans laquelle il a été montré que le procédé DIC permet d'augmenter la porosité, ce qui engendre une meilleure accessibilité des cellules.

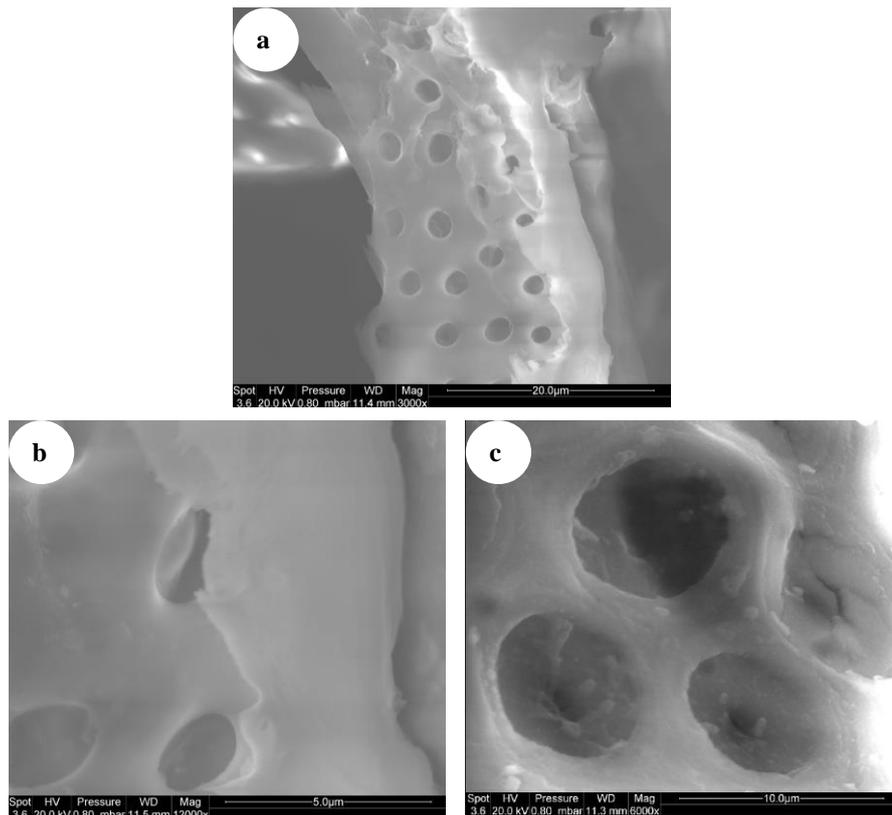


Figure III.19. Structure des sciures de pin maritime observée au microscope électronique à balayage avant extraction (a), après extraction par DIC à 0,35 MPa (b) et après extraction par DIC à 0,6 MPa (c).

Conclusion

Cette étude décrit le traitement par détente instantanée contrôlée (DIC) des déchets de pin maritime. Nous avons pu observer une amélioration du processus d'extraction par ce procédé en termes de rendement d'extraction et de temps d'extraction. Le rendement maximal en huile essentielle est obtenu en moins de 20 minutes par DIC alors que 480 minutes sont nécessaires en EV. Une telle différence a été confirmée par le calcul des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion. Le traitement thermomécanique DIC engendre l'extraction des composés volatils du bois mais également une expansion de la matrice. L'expansion de la structure du pin maritime visible par les images MEB et par le calcul de la surface spécifique favorise la pénétration du solvant au sein de la matière et favorise la rupture des cellules contenant les huiles essentielles. La surface spécifique du pin maritime est largement améliorée après le traitement DIC. Le procédé s'avère être un très bon prétraitement en vue de la seconde valorisation des déchets de pin maritime en tant qu'adsorbant.

Références

- [1] Adams R.P. (2007). Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 4th ed., Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL.
- [2] Orio L., Cravotto G., Binello A., Pignata G., Nicola S., Chemat F. (2012). Hydrodistillation and in situ microwave-generated hydrodistillation of fresh and dried mint leaves: a comparison study. *Journal of the science of food and agriculture*, 92, 3085-3090.
- [3] Dorman H.J.D., Surai P., Dean, S.G. (2000). In vitro antioxidant activity of a number of plant essential oils and phytoconstituents. *Journal of Essential oil research*, 12, 241-248.
- [4] Spiro M., Jago D.S. (1982). Kinetics and equilibria of tea infusion. Part 3. –Rotating disc experiments interpreted by a steady-state model. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 78 (1), 295–305.
- [5] Herodez S.S., Hadolin M., Skerget M., Knez Z. (2003). Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, 80 (2), 275–282.
- [6] Pare J., Belanger J. (1997). Microwaves-Assisted Process (MAP): principles and applications, in *Instrumental methods in food analysis*. J. Pare et J. Belanger (eds.), Elsevier Sciences BV, Amsterdam, 395.
- [7] Chen S.S., Spiro M. (1995). Kinetics of microwave extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane +ethanol mixture. *Flavour and Fragrance Journal*, 10, 101.
- [8] Koedam A., Margaris N., Vokou D. (1982). *Aromatic plants: Basic and Applied Aspects*. Martinus Nijhoff publishers, The Hague.
- [9] Bousbi N., Abert-Vian M., Ferhat M.A., Meklati B.Y., Chemat F. (2009). A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *J. Food Eng.*, 90, 409-413.
- [10] Ma C-H., Yang L., Zu Y-G., Liu T-T. (2012). Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Food chemistry*, 134, 2532-2539.
- [11] Louka N. 1996. Maîtrise de la qualité des produits agro-alimentaires 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, Université de Technologie de Compiègne.
- [12] Rezzoug S.A., Louka N., Maache-Rezzoug Z., Nouviaire A., Allaf K. (1998). Présentation du séchage couple à la texturation par détente instantanée contrôlée. Application aux produits agro-alimentaires en morceaux, 10^{ème} rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires, 319-324, AGORAL, Ed. Lavoisier.
- [13] Allaf K., Louka N., Bouvier J.M., Parent F., Forget J.M. (1994). Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en œuvre d’un tel procédé et produits ainsi réalisés, French patent n° 93/09728, 1993, International extension PCT FR 94/00975, 1994.
- [14] Haddad J., Louka N., Gadouleau M., Juhel F., Allaf K. (2001). Application du nouveau procédé de séchage/texturation par Détente Instantanée Contrôlée (DIC) aux poissons: Impact sur les caractéristiques physicochimiques du produit fini. *Sciences des aliments*, 21, 481-498.

- [15] Maache-Rezzoug Z, Rezzoug S. A. Allaf K. (2001). Kinetics of drying and hydration of the scleroglucan polymer. A comparative study of two conventional drying methods with a new drying process: dehydration by successive pressure drops. *Drying Technology*, 19, 1961-1974
- [16] Rezzoug S.A. (2009). Optimization of steam extraction of oil from maritime pine needles. *Journal of wood chemistry and technology*, 29, 89-100.
- [17] Rezzoug S. A., Louka N., Allaf K.(2000). Effect of the main processing parameters of the instantaneous controlled pressure drop process on isolation of essential oil from rosemary leaves. Kinetics aspects. *Journal of essential oil research*, 12, 336-344.
- [18] Mellouk H., Khezami L., Rezzoug S.A., Capart R. (2008). Total valorisation of red cedar (*Thuja plicata*) sawmills wastes. Isolation of extractives and production of activated carbon from the solid residue. *BioResources*, 3 (4), 1156-1172.
- [19] Bahrani S.A., Loisel C., Maache-Rezzoug Z., Della Valle D., Rezzoug S.A. (2013). Rheological and viscoelastic properties of corn starch suspension modified by hydrothermal process: impacts of process intensification. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 64, 10-16.
- [20] Bahrani S.A., Loisel C., Rezzoug S.-A., Doublier J.-L, Maache-Rezzoug Z. (2012). Role of vacuum steps added before and after steaming treatment of maize starch. Impact on pasting, morphological and rheological properties. *Carbohydrate Polymers*, 89, 810-820.
- [21] Mellouk H. (2009). Extraction des volatils à partir du bois par Détente Instantanée Contrôlée (DIC) : Valorisation industrielle des extraits et des résidus solide. Thèse de doctorat à l'Université de la Rochelle.
- [22] Eitelberger J.; Hofstetter K.; Dvinskikh S.V. (2011). A multiscale approach for simulation of transient moisture transport processes in wood below the fiber saturated steam. *Composite science and technology*, 71, 1727-1738.
- [23] Kubo I., Chaudhuri S.K., Kubo Y., Sanchez Y., Ogura T., Saito T., Ishikawa H., Haraguchi H. (1996). Cytotoxic and antioxidative sesquiterpenoids from *Heterotheca inuloides*. *Planta Med.* 62:427-430.
- [24] Singh G., Marimuthu P., de Heluani C.S., Catalan C.A. (2006). Antioxidant and biocidal activities of *Carum nigrum* (seed) essential oil, oleoresin and their selected components. *J. Agric. Food Chem.* 54:174-181.
- [25] Rezzoug S.A. (2009). Optimization of steam extraction of oil from maritime pine needles. *Journal of wood chemistry and technology*, 29, 89-100.
- [26] Chalchat J.C., Garry R.Ph., Michet A., Bastide P. and Malhuret R. (1989). *Plantes Med. Phytother.*, 4, 305.
- [27] Ustun O., Sezik E., Kurkcuglu M., Baser K.H.C. (2006). Study of the essential oil composition of *Pinus sylvestris* from Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 42, 26-31.
- [28] Baytop T. (2001). *Therapy with Medicinal Plants in Turkey (Past and Present)*, 1st ed. Istanbul University, Istanbul, pp.178-249.
- [29] Maache-Rezzoug Z., Maugard T., Nouviaire, A., Pierre G., Rezzoug S-A. (2011) Optimizing thermomechanical pretreatment conditions to enhance enzymatic hydrolysis of wheat straw by response surface methodology. *Biomass & Bioenergy*, 35, 3129-3138.

Chapitre 4.

Production de charbon actif à partir du résidu solide de pin maritime après extraction des composés volatils.

Résumé

Afin d'obtenir une valorisation totale de la matière lignocellulosique provenant des déchets de sciures de pin maritime, la seconde étape du processus consiste à transformer le résidu solide en charbon actif, après extraction des composés volatils (première étape). La première étape du processus pouvant agir comme un prétraitement pour la production de charbon actif. La méthode de fabrication des charbons actifs a été mise au point et optimisée à partir des échantillons de pin maritime non traités. Les sciures de bois ont été soumises à une activation physique en utilisant le CO₂ et la vapeur d'eau comme agents activant. Les paramètres étudiés dans cette étude sont la température d'activation ainsi que la durée de réaction. L'optimisation a été effectuée à partir des réponses suivantes : la surface BET, la taille des pores par adsorption d'azote à 77 K et les propriétés d'adsorption du charbon actif en phase aqueuse (paramètres de Langmuir et Freundlich). Dans le cadre du présent travail, nous cherchons à étudier et mieux comprendre l'effet des différents procédés d'extraction (HD, THD, HD-UAE, SFME et DIC (cf. chapitre 2 et 3) en tant que prétraitement à la fabrication des CA sur l'efficacité des charbons actifs.

❖ Une partie des travaux de ce chapitre a donné lieu à une publication.

A. Meullemiestre, Z. Maache-Rezzoug, F. Chemat, R. Capart, A. Bensakhria, S.A. Rezzoug, Total valorization of waste maritime pine sawmills. Extraction of volatile compounds and production of activated carbon from the solid residue. En préparation.

IV.1. Partie expérimentale

IV.1.1. Protocole expérimental

Le résidu solide après extraction (1^{ère} partie de la valorisation) a été valorisé en tant qu'adsorbant. Les charbons actifs ont été fabriqués par pyro-activation utilisant la vapeur d'eau et le CO₂ comme agents activant. Les charbons actifs ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K afin de déterminer la surface spécifique, le diamètre des pores et le volume total des pores, puis ils ont été testés en tant qu'adsorbant pour un polluant modèle, le bleu de méthylène.

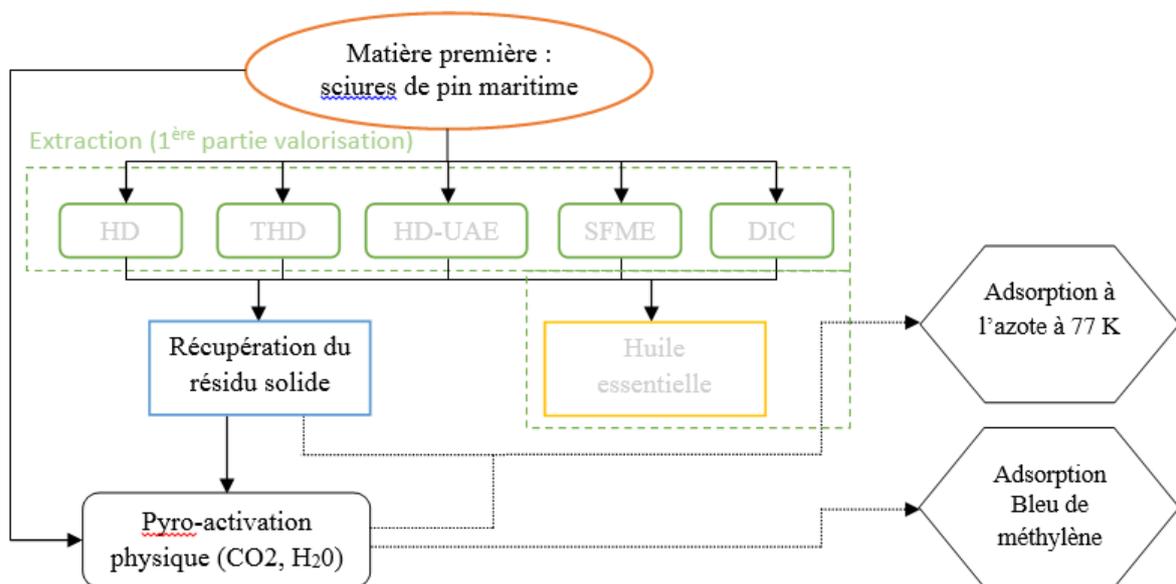


Figure IV.1. *Protocole expérimental de l'étude.*

IV.1.2. La matière première de l'étude

Les échantillons sont des sciures de pin maritime fournies par la société Archimbaud (Secondigné/Belle). Les essais préliminaires nécessaires à l'optimisation de la méthode de fabrication de charbons actifs ont été réalisés avec du bois bruts séchés sous un courant d'air chaud à 105 °C pendant 24 heures, afin d'obtenir une teneur en eau inférieure à 5 %. Il en est de même pour les échantillons de bois traités (après extraction des composés volatils). Tous les charbons actifs fabriqués sont séchés sous un courant d'air chaud à 105 °C pour les futures analyses.

IV.1.3. Production de charbon actif

IV.1.3.1. Dispositif de carbonisation-activation

La carbonisation ou pyrolyse ainsi que l'activation des échantillons de bois s'effectuent dans un réacteur cylindrique (2) vertical en acier inoxydable de 30 mm de diamètre intérieur et d'une longueur de 50 cm, monté verticalement. Le réacteur est chauffé par un four tubulaire. La température de chauffage du four est fixée puis contrôlée par un programmateur-régulateur. On peut choisir et contrôler la température et les débits de gaz. Le gaz (3) réactif ou activant peut être soit de l'azote (cas de la simple pyrolyse) soit du CO₂ (cas d'une activation physique), soit de l'eau injectée par une pompe HPLC (pompe doseuse de précision à pression de sortie élevée) (4). Ce gaz circule dans une conduite (3) chauffée et régulée, reliée à l'entrée du réacteur. Les produits volatils de pyrolyse, gaz et goudrons sont extraits à la base du réacteur. Ils traversent deux barboteurs à eau (8) placés dans un bac de refroidissement régulé à 0 °C dans lequel une grande partie des goudrons est condensée et est ensuite évacuée sous une hotte aspirante.



Figure IV.2. *Dispositif expérimental de carbonisation-activation.*

1 : Programmateur-régulateur température et gaz ; 2 : Four tubulaire ; 3 : Gaz comprimé (N₂ et CO₂) ; 4 : Pompe à eau ; 5 : Débitmètre volumique ; 6 : Condenseur ; 7 : Sortie produits pyrolyse ; 8 : Barboteur à eau ; 9 : Vidange des goudrons.

IV.1.3.2. Mode opératoire de préparation de charbon actif

La littérature portant sur l'activation physique au CO₂ et à la vapeur d'eau de divers précurseurs, dont le bois, montrent que la température et la durée d'activation ainsi que le débit de gaz influencent grandement les propriétés des charbons actifs [1-3]. On retiendra que l'intervalle [600-900 °C], [30-90 min] et [0.5-35 L/min] sont des domaines convenables pour la température, la durée d'activation et le débit de gaz activant. Ces paramètres ont été pris en considération pour nos différents essais de fabrication de charbon actif, une activation physique au CO₂ et une activation physique à la vapeur d'eau. Pour le traitement d'activation physique, les échantillons sont d'abord chauffés sous un courant d'azote ($Q_{N_2} = 50 \text{ NL/h}$) jusqu'à 600 °C, l'azote est ensuite remplacé par du CO₂ ou de la vapeur d'eau ($Q_{CO_2} = Q_{H_2O} = 50 \text{ NL/h}$).

Par la suite, les charbons actifs seront désignés selon la nomenclature suivante : MA - PT - ME - T - tp avec :

- MA : mode d'activation, avec 1 : activation physique sous CO₂ et 2 : activation physique à la vapeur d'eau ;
- MP : matière première, avec PM : sciures de pin maritime ;
- PT : pré traitement, NT : non-traité, HD : bois traité par hydrodistillation, THD : bois traité par turbohydrodistillation, HD-UAE : bois traité par ultrasons, SFME : bois traité par micro-ondes, DIC : bois traité par DIC ;
- T : température de palier (°C) ;
- tp : durée de palier à la température d'activation (min).

Par exemple, PM2-HD-800-30 correspond à un charbon préparé à partir de pin maritime traité préliminairement par hydrodistillation, activé physiquement à la vapeur d'eau et porté à une température de 800 °C maintenue pendant 30 min.

IV.1.4. Caractérisation des charbons actifs

Les charbons actifs sont caractérisés par leurs surfaces spécifiques ainsi que leurs capacités d'adsorption pour un polluant modèle. Tous les échantillons seront au préalable broyés puis réduits en poudre. Les différentes mesures seront comparées à celle d'un charbon commercial Norit (rg GSX powder) activé à la vapeur d'eau, distribué par la société Alfa Aesar.

IV.1.4.1. Caractérisation par adsorption d'azote

La détermination de la surface spécifique des charbons actifs a été réalisée à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzers) (figure IV.3). Ce sont des mesures manométriques calculées à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'un gaz, l'azote dans notre cas, à la surface des pores du matériau solide. Lorsque les molécules d'azote s'adsorbent sur le matériau, la pression du gaz diminue. L'analyseur permet alors de déterminer la quantité d'azote adsorbée à partir de la variation de pression du gaz. Avant d'être analysé, l'échantillon est placé dans une cellule en verre et subit un dégazage sous vide ($P < 0,1$ mm Hg) à une température de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 12 heures afin d'épurer la surface des pores. Puis, il est placé sur le poste d'analyse immergé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide, ce qui correspond à la phase d'adsorption de l'azote à 77K. Un catharomètre mesure la variation de conductivité du gaz qui varie selon la concentration. Une fois le signal stabilisé, la cellule est plongée dans un bûcher contenant de l'eau, c'est la phase de désorption. Ensuite vient la phase de calibration, qui correspond à la mesure du volume de gaz qui a été adsorbé puis désorbé. A partir de l'isotherme adsorption/désorption, le logiciel couplé à l'analyseur de surface ASAP 2010 permet d'accéder à la surface spécifique (calculée par la méthode BET), aux volumes poreux et distribution de taille des pores. Le volume des micropores et la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) imputable aux mésopores ($2\text{ nm} < \mu\text{pore} < 50\text{ nm}$) sont calculés d'après la méthode dite du « t-plot » de Lippens et de Boer [4].

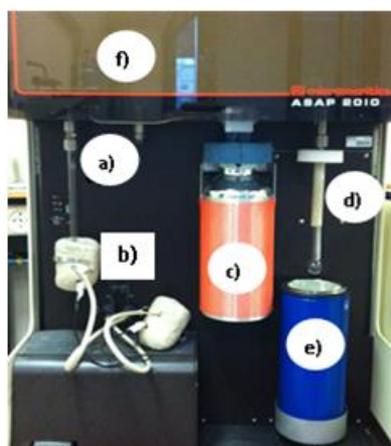


Figure IV.3. Photographie de l'analyseur Micromeritics ASAP 2010.

- (a) Porte échantillon, poste de dégazage ; (b) Poches thermiques ; (c) Piège à gaz ; (d) Porte échantillon, poste analyse ; (e) Vase Dewar ; (f) Vitre de protection.

IV.1.4.2. Capacité d'adsorption en phase aqueuse

IV.1.4.2a) Adsorption du bleu de méthylène

Les tests d'adsorption dans notre étude ont porté sur un polluant modèle, le bleu de méthylène en phase aqueuse. La méthode basée sur les modèles de Langmuir et Freundlich est appliquée aux isothermes d'adsorption de cette molécule organique. Pour déterminer ces isothermes, une quantité de charbon actif ($50,0 \pm 0,1$ mg) est mise en suspension dans une solution aqueuse de bleu de méthylène. La concentration de bleu de méthylène est échelonnée de 30 à 100 mg.L⁻¹ (figure VI.4). Les échantillons sont placés sur une plaque d'agitation à 260 tr/min. Après 48 heures d'agitation, les échantillons sont filtrés à l'aide de seringues munies de filtre (Minisart RC25 ; 0,45 µm) pour déterminer la concentration en polluant mesurée par un spectrophotomètre (Anthelie Advanded) à une longueur d'onde de 668 nm. La concentration mesurée représente la quantité de polluant non adsorbée par le charbon actif. Dans un premier temps, la courbe d'étalonnage nécessaire pour connaître la concentration en polluant sera déterminée à l'aide des mêmes solutions (sans le CA). Les charbons activés précédemment seront analysés et comparés aux valeurs trouvées dans le cas du charbon actif industriel.



Figure IV.4. Photographie du charbon actif dilué dans les solutions aqueuses de bleu de méthylène ; C [30-200 mg/ml], de gauche à droite.

IV.1.4.2b) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour analyser les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse. Dans le modèle de Langmuir, on considère que l'adsorption est monocouche et qu'elle s'effectue sur des sites localisés. Elle ne permet pas la superposition de molécules sur des sites déjà occupés. A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_0 , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité b . Ce modèle peut être défini par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Avec q_e la quantité d'ions métalliques adsorbés par unité de masse d'adsorbant (mg.g^{-1}), C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.g^{-1}), Q_o la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}) et b la constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté-charbon (l.mg^{-1}). Les valeurs de Q_o et b peuvent être déterminées graphiquement par l'équation linéarisée suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o} \cdot C_e + \frac{1}{Q_o \cdot b} \quad (\text{Equation IV.2})$$

L'isotherme de Langmuir suppose que l'énergie libre d'adsorption est indépendante du recouvrement extérieur. La saturation de la surface du solide ($Q_o = q_e$), correspondant à un recouvrement d'une monocouche d'adsorbant pour des valeurs élevées de C_e et à une adsorption linéaire pour des valeurs basses de C_e , sont définies par l'isotherme de Langmuir.

R_L représente la constante d'efficacité appelée également le facteur de séparation à l'équilibre. Cette constante représente l'efficacité du système à adsorber la molécule polluante.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_o)} \quad (\text{Equation IV.3})$$

C_o (mg.g^{-1}) est la concentration initiale de la solution du polluant.

IV.1.4.2c) Modèle de Freundlich

La relation semi-empirique de Freundlich relie la quantité de polluant adsorbée sur le solide à sa concentration résiduelle dans la solution, une fois l'équilibre atteint. A l'équilibre, on a :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equation IV.4})$$

Avec k_f et n , des constantes de l'isotherme de Freundlich.

Cette relation à deux paramètres constitue un cas particulier de l'adsorption en sites localisés pour lequel la chaleur d'adsorption est fonction de la surface recouverte lors de l'adsorption.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (\text{Equation IV.5})$$

k_f et n sont des constantes qui peuvent être liées respectivement à la force et à la distribution adsorptive de liaisons. Elles dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé. Des valeurs élevées de k_f et n traduisent une forte adsorption des solutés

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Caractérisation des charbons actifs préparés à partir de bois non-traités

IV.2.1.1. Effet de la température sur la surface spécifique et le rendement massique

Les mesures de surfaces BET obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K, ont été établies afin de nous permettre de caractériser les charbons activés physiquement. Pour cette série d'expérience, la durée d'activation a été fixée à 60 min et le débit de CO₂ et de vapeur d'eau à 50 NL/h. Le tableau IV.1 rassemble les valeurs des surfaces spécifiques et des rendements massiques en charbons de bois activé, c'est-à-dire après l'étape finale d'activation.

Le rendement massique (R_m) final est défini par :

$$R_m = \frac{\text{masse anhydre de charbon activé}}{\text{masse anhydre de matière première}} \times 100 \quad (\text{Equation IV.6})$$

Tableau IV.1. Rendement massique et surface spécifique des charbons activés à partir du pin maritime non traité.

Activation	tp (min)	Rendement massique (%)	Surface spécifique (m ² /g)
CO ₂	30	47.2 ± 1.6	775.5 ± 24.1
	45	45.8 ± 1.9	751.5 ± 12.6
	60	42.1 ± 2.1	716.4 ± 26.2
	90	39 ± 1.1	698.8 ± 14.1
H ₂ O	30	44.6 ± 0.9	864.2 ± 29.2
	45	43.2 ± 1.2	849.5 ± 21.6
	60	42.9 ± 1.4	798.1 ± 30.9
	90	42.2 ± 0.6	745.7 ± 25.4

D'après les figures IV.5 et IV.6, une nette diminution du rendement massique final en charbon activé est visible lorsque la température d'activation augmente. Le choix de l'activation physique au CO_2 ou à l' H_2O n'influe visiblement pas sur le rendement final en CA. A l'opposé des valeurs de rendements massiques, les valeurs des surfaces BET varient en sens inverse (figure IV.5 et IV.6). En effet, nous observons que pour un même temps de palier, l'augmentation de la surface spécifique conduit à une diminution notable du rendement massique. L'augmentation des températures d'activation influe positivement sur la valeur des surfaces BET qui augmentent considérablement. Les surfaces BET sont sensiblement les mêmes quelle que soit la nature de l'activation, excepté à $900\text{ }^\circ\text{C}$ où une notable augmentation de la surface spécifique est observée pour l'activation physique à la vapeur d'eau. D'ailleurs ce sont sous ces mêmes conditions que les valeurs de surface BET sont supérieures à la surface BET mesurée pour le charbon actif commercial Noritl. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature. Tancredi et al., [5] a indiqué que la surface BET du charbon de bois augmente au cours du processus d'oxydation.

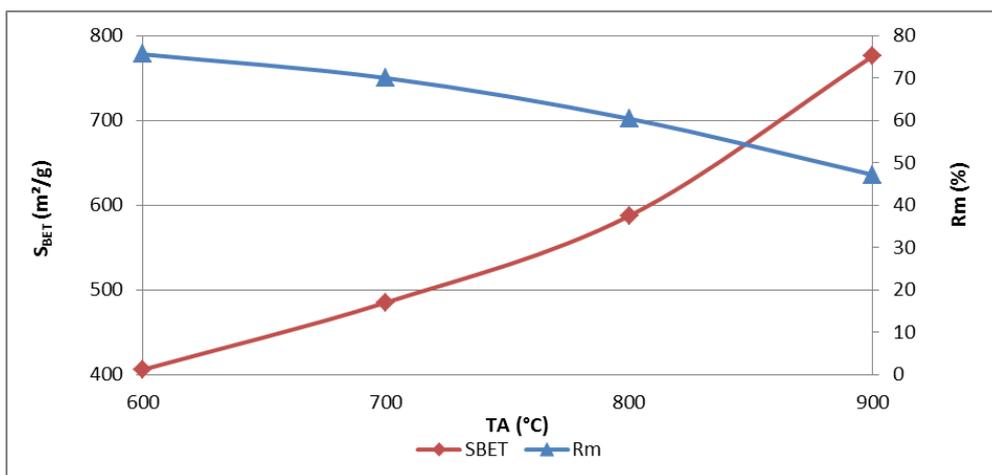


Figure IV.5. Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($t_p = 60\text{ min}$; $Q_{\text{CO}_2} = 50\text{ NL/h}$).

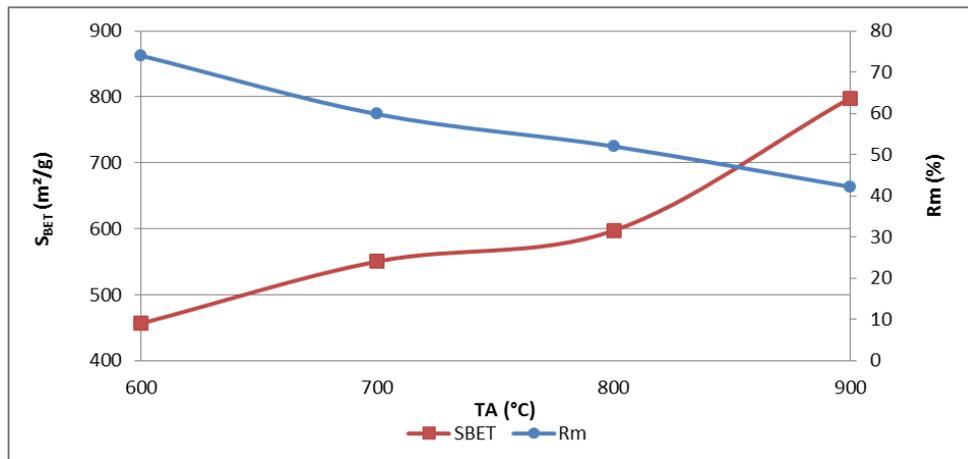


Figure IV.6. Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($t_p = 60 \text{ min}$; $Q_{H_2O} = 50 \text{ NL/h}$).

IV.2.1.2. Effet de la durée d'activation sur la surface spécifique et le rendement massique

D'après la figure IV.7 et IV.8, on observe que la durée d'activation influence la surface spécifique et le rendement massiques en charbon activés. Lorsque l'on fixe la température d'activation à 900 °C et le débit de CO₂ et de vapeur d'eau à 50 NL/h, l'augmentation de la durée d'activation entraîne une diminution du rendement et de la surface spécifique.

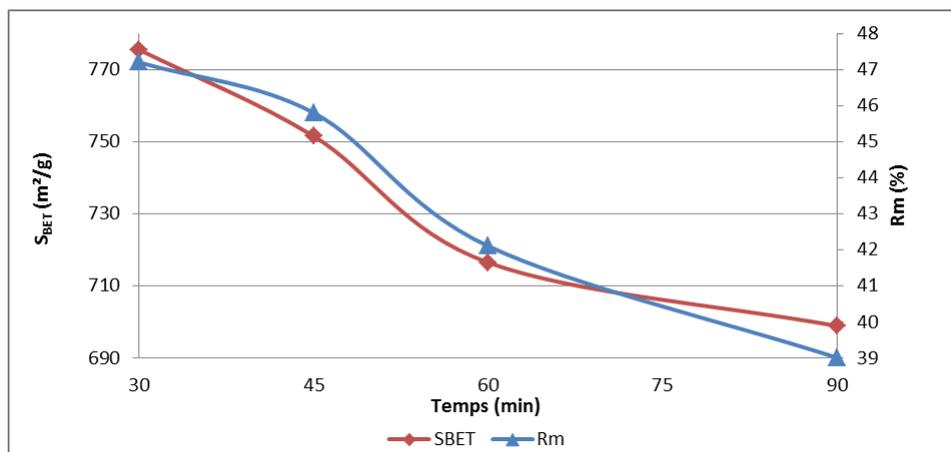


Figure IV.7. Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la durée d'activation ($T = 900^\circ\text{C}$; $Q_{CO_2} = 50 \text{ NL/h}$).

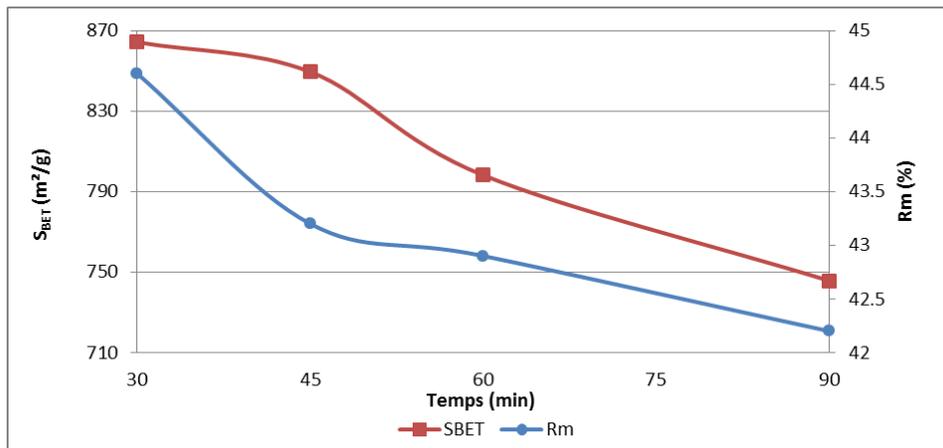


Figure IV.8. Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($T = 900^{\circ}\text{C}$; $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ NL/h}$).

IV.2.1.3. Conditions optimales d'activation pour le bois non-traités

Les conditions expérimentales et les résultats de caractérisation (surface spécifique, volume micropores et rendement) des charbons activés à la vapeur d'eau et au CO_2 pris en considération pour l'optimisation de la méthode sont regroupés précédemment dans le tableau IV.1. Nous observons que pour les deux méthodes d'activation employées, les valeurs optimales de température et de durée d'activation sont identiques. Les charbons activés les plus performants sont : PM1-900-60 et PM2-900-60.

IV.2.1.4. Adsorption en phase aqueuse du bleu de méthylène

Pour juger de la qualité finale d'un charbon actif, il convient d'évaluer sa capacité d'adsorption en polluants. La capacité d'un charbon actif définit son aptitude à éliminer de l'eau les impuretés qu'elle contient. Plusieurs essais standardisés peuvent être définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon actif ; l'indice de phénol est utilisé pour déterminer l'efficacité d'un charbon à éliminer des odeurs et des goûts, l'indice d'iode caractérise les performances d'un charbon pour l'élimination des composés à faible poids moléculaire (diamètre effectif des micropores inférieur à 400 \AA) et l'indice de mélasse est lié, à l'inverse, aux composés de poids moléculaire élevé (dimension des pores compris entre 10 et 500 \AA).

Pour notre étude, nous avons choisi le bleu de méthylène comme polluant modèle. Le bleu de méthylène a un poids moléculaire faible et est facilement quantifiable par spectrophotométrie visible à 668 nm . L'indice du bleu de méthylène est un indicateur de

pouvoir adsorbant par pigmentation (décoloration). La courbe d'étalonnage (Figure IV.9) pour ce composé sera déterminée par la relation de Beer-Lambert qui admet que pour une longueur d'onde fixe (dans notre cas 668 nm) et une seule substance adsorbante, la densité optique est proportionnelle à sa concentration à la longueur du trajet optique (distance à laquelle la lumière traverse la solution).

$$A = \varepsilon.l.C \quad (\text{Equation IV.7})$$

Avec, A : l'absorbance ou la densité optique de la solution, ε : le coefficient d'extinction molaire de la substance adsorbante en solution ($\text{m}^3/\text{mol.cm}$ ou l/mg.cm), l : largeur de la cuve utilisée (cm), C : la concentration de la solution adsorbante (mg/l ou mol/l).

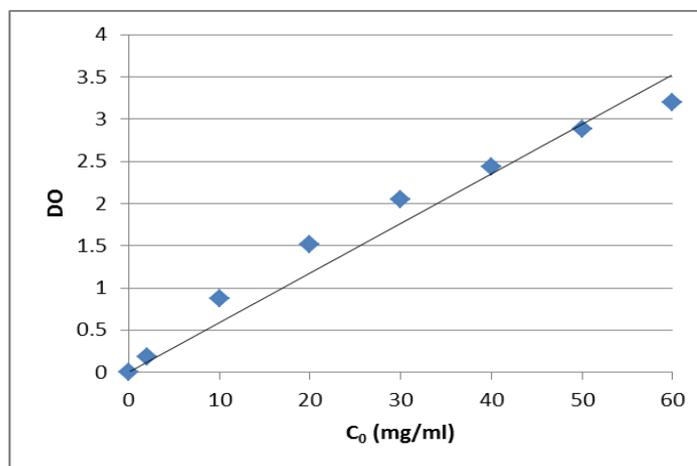


Figure IV.9. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\varepsilon = 0.1731 \text{ l/mg/mm}$).

Les résultats obtenus sont en accord avec les données connues pour le bleu de méthylène, comme indiqué dans le tableau IV.2, le coefficient d'extinction (ε) est de 0.173 l/mol.cm .

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Structure	<chem>CN(C)c1ccc2c(c1)nc3ccc(N(C)C)cc3s2.[Cl-]</chem>
Masse molaire	319.86 g/mol (anhydre)
Solubilité dans l'eau	50 g/l (20 °C)
Longueur d'onde max.	668 nm
Coefficient d'extinction molaire	0.173 l/mol.cm
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

Les différents paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich obtenus pour les charbons activés physiquement au CO₂ et à la vapeur d'eau à une température d'activation de 900 °C et une durée de palier de 60 min sont regroupés dans le tableau VI.3. Nous observons que les capacités d'adsorption maximales sont du même ordre de grandeur pour les charbons fabriqués à partir de pin maritime dans nos conditions et le charbon industriel activé à la vapeur d'eau. La figure IV.10 illustre les isothermes d'adsorption par le bleu de méthylène à température ambiante (20°C). Ces courbes sont des isothermes de type 1 selon la classification de Langmuir, type caractéristique de l'adsorbant microporeux. De ces mêmes courbes, nous remarquons que la quantité adsorbée de bleu de méthylène à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre est plus importante pour le charbon produit industriellement.

Après linéarisation de ces isothermes, tous les coefficients des modèles de Langmuir et Freundlich ont été évalués par une régression linéaire et sont reportés dans le tableau V.3. Les coefficients Q₀ et b de modèle de Langmuir ont été obtenus avec un bon coefficient de régression, r² = 0,99 pour tous les échantillons. Alors que les paramètres du modèle de Freundlich sont obtenus avec un coefficient de régression plus faible. Khezami et al. [6] ont fait part des mêmes observations pour le même polluant modèle, sur des charbons actifs fabriqués à partir des principaux composés du bois et activé chimiquement (KOH). La pente 1/n varie le plus souvent entre 0 et 1 et est indicatif de l'intensité d'adsorption ou de la surface hétérogène, devenant plus hétérogène lorsque sa valeur est proche de 0 [7]. L'efficacité d'un charbon actif est d'autant plus élevée que le coefficient 1/n est petit [7].

Tableau IV.3. Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour les différentes températures d'activation et temps de palier.

Charbon actif	Langmuir				Freundlich		
	Q ₀ (mg/g)	b (l/mg)	R _L	R ²	1/n	k _f	R ²
CA Industriel	227.3	2.44	0.007	0.99	0.11	172.5	0.75
PM1-900-60	212.8	0.96	0.017	0.99	0.14	88.18	0.82
PM2-900-60	200	0.91	0.018	0.99	0.13	190.6	0.88

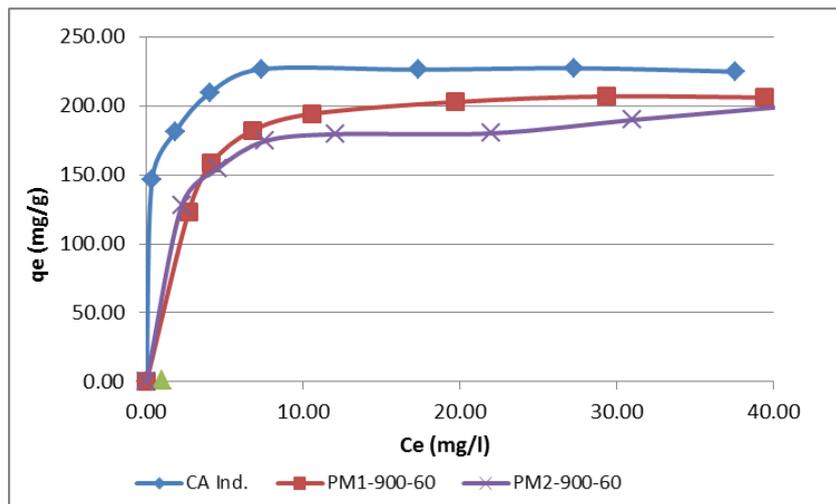


Figure IV.10. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs à partir de bois non-traité, activés physiquement au CO_2 et à la vapeur d'eau.

IV.2.2. Caractérisation des charbons actifs fabriqués à partir du résidu solide après extraction des composés volatils

IV.2.2.1. Effet de la méthode d'extraction des composés volatils sur la surface spécifique des charbons actifs

Le tableau IV.4 regroupe les différentes surfaces spécifiques BET et les dimensions des pores pour les charbons actifs issus des deux agents activant (CO_2 et vapeur d'eau) fabriqués à partir des sciures de pin maritime brutes et les résidus de pin maritime au préalable extraits par différents procédés. D'après la figure IV.10, nous constatons aisément que les valeurs des surfaces BET varient sensiblement en fonction des différents procédés d'extraction. Comme observé précédemment pour les charbons actifs produits à partir de sciures de pin maritime non-traitées, les valeurs des surfaces spécifiques des charbons actifs sont plus importantes avec la vapeur d'eau comme agent activant qu'avec CO_2 . Lors de l'activation à la vapeur d'eau, les surfaces spécifiques du bois traité par hydrodistillation (HD), turbohydrodistillation (THD) sont sensiblement identiques aux surfaces spécifiques des CA issus des sciures de pin maritime non-traitées ainsi qu'à celles du charbon actif Norit. Nous pouvons donc affirmer que les procédés HD et THD n'influent pas sur la surface spécifique des charbons actifs. Alors que pour les procédés d'hydrodistillation assistée par micro-ondes (HD-UAE), Solvent-free microwave (SFME) et le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC), une augmentation des surfaces BET est observée.

Tableau IV.4. Surfaces spécifiques et dimensions des pores pour les charbons activés physiquement au CO₂ et à la vapeur d'eau à partir de sciures de pin maritime brutes après extraction des composés volatils.

Nom échantillon	Activation					
	CO ₂			Vapeur d'eau		
	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
CA Norit	--	--	--	825	0.890	19.76
PM2-NT-900-60	716	0.564	15.37	864	0.617	16.34
PM2-HD-900-60	722	0.587	15.98	892	0.623	16.78
PM2-THD-900-60	745	0.533	15.65	873	0.621	16.57
PM2-HDUAE-900-60	858	0.599	16.26	964	0.692	17.21
PM2-SFME-900-60	895	0.631	17.44	971	0.733	18.64
PM2-DIC-900-60	964	0.976	19.87	1038	1.055	22.53

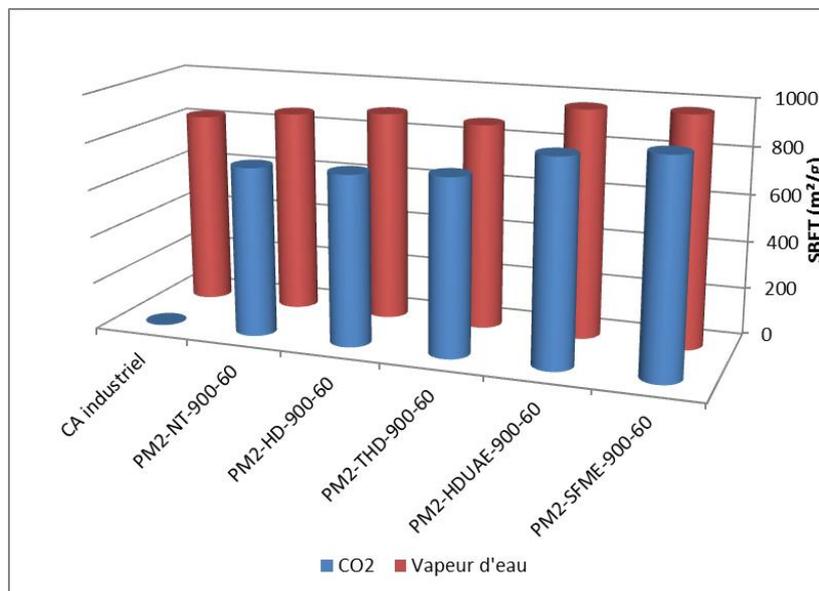


Figure IV.11. Surfaces spécifiques pour les charbons activés physiquement au CO₂ et à la vapeur d'eau à partir de sciures de pin maritime brutes et démunie des composés volatils.

Nous constatons que le développement des pores est toujours plus important lors de l'activation à la vapeur d'eau comparée à l'activation au CO_2 . Par ailleurs, on observe une augmentation significative du volume total et du diamètre moyen des pores pour le bois traité par SFME et une augmentation encore plus importante pour le bois traité par DIC. A titre de comparaison, le charbon de bois Norit activé à la vapeur d'eau présente des caractéristiques physiques similaires à ceux du charbon actif, légèrement inférieures au charbon actif issu de pin maritime traité au préalable par DIC. Les différentes isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K pour les charbons actifs issus d'une activation physique à la vapeur d'eau à partir du bois traités par DIC et SFME sont reportées sur la figure IV.12.

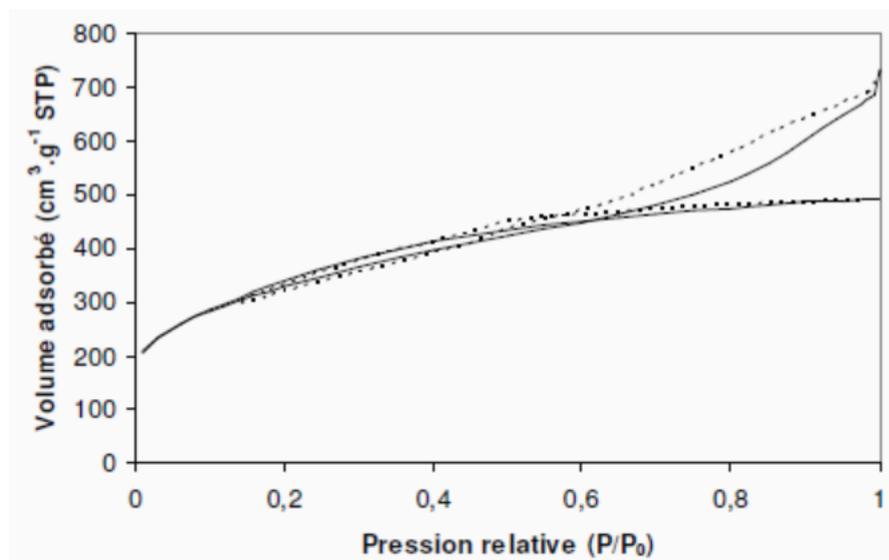


Figure IV.12. Isothermes d'adsorption d'azote sur charbon activée physiquement à la vapeur d'eau.

D'après la figure IV.12, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K sont de type I. Ils présentent un profil très plat et quasiment pas d'hystérésis. La valeur asymptotique est attribuée à une monocouche adsorbée, comme pour l'hypothèse de Langmuir. Ce type d'isotherme (type I) est communément observée dans le cas de produits microporeux possédant des surfaces externes faibles. Les charbons actifs produits à partir de bois traités par SFME et DIC, tout comme le charbon actif commercial Norit, présentent une structure interne microporeuse avec une distribution de taille de pores relativement étroite quelle que soit la nature du matériau précurseur.

La valeur du volume adsorbé reporté sur l'isotherme d'adsorption (figure IV.12) est proportionnelle aux valeurs des surfaces spécifiques et des volumes totales des pores. Ce

volume est plus élevé pour le charbon actif issu des sciures de pin maritime traitées par DIC. Ceci peut-être expliqué par le fait que le traitement DIC provoque l'apparition de nouveaux petits pores générant un volume total de pores plus importants. Un tel résultat confirme l'effet thermomécanique du traitement DIC observé dans le chapitre 3.

IV.2.2.2. Effet des procédés d'extraction des composés volatils du bois sur l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs produits

La capacité d'adsorption a été évaluée pour les charbons actifs produits à partir des échantillons de pin maritime non-traités et traités par les différents procédés d'extraction. Les charbons ont été activés à la vapeur d'eau à une température d'activation de 900 °C et une durée de palier de 60 min. La figure IV.13 représente les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène à 20 °C. Ces isothermes sont de type 1 selon la classification de Brunauer [8], elles sont caractéristiques d'un matériau adsorbant microporeux. Après linéarisation de ces isothermes, les coefficients des modèles de Langmuir et Freundlich ont été évalués par régression linéaire, les résultats sont reportés dans le tableau IV.5. Les coefficients Q_0 et k sont de bons indicateurs de la capacité d'adsorption pour un polluant modèle. La quantité maximale de soluté pouvant être adsorbée par le CA, définie par la valeur de Q_0 , varie suivant le matériau précurseur utilisé. La valeur maximale de Q_0 (312,5 mg/g) est obtenue pour un CA issu de bois traité par le procédé DIC. Ces constatations ont déjà été faites par différents auteurs qui ont travaillé sur le procédé DIC [9,10]. Rezzoug et al., [11] lors de travaux sur l'hydrolyse acide sur des résidus de peaux d'oranges dans le but améliorer l'accessibilité de la structure et de faciliter l'extraction de la pectine, ont bien montré que l'évaporation instantanée de l'eau contenue dans le matériau lors de la phase de détente avait pour conséquence directe une augmentation de la surface spécifique.

Comme observé précédemment pour les charbons actifs fabriqués à partir de sciures non-traités, les coefficients Q_0 et b du modèle de Langmuir ont été obtenus avec un bon coefficient de régression, R^2 , proche de 1. En revanche, pour les paramètres associés au modèle de Freundlich, le coefficient de régression est plus faible, le modèle est moins adapté pour notre étude. Les valeurs de $1/n$ et k varient peu d'un échantillon à l'autre. Les valeurs de $1/n$ obtenues sont comprises entre 0,2 et 0,5, quel que soit le procédé d'extraction utilisé, comme le prévoit Hassler [7].

Tableau IV.5. Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour les charbons actifs produits à partir des résidus solides après extraction.

Charbon actif	Langmuir				Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (l/mg)	R_L	R^2	$1/n$	k_f	R^2
CA industriel	227.3	2.44	0.007	0.99	0.11	172.5	0.75
PM2-NT-900-60	200	0.91	0.018	0.99	0.13	190.6	0.88
PM2-HD-900-60	185.2	0.46	0.035	1	0.22	190.6	0.87
PM2-THD-900-60	212.8	0.76	0.021	1	0.16	207.7	0.94
PM2-HDUAE-900-60	161.3	4.13	0.004	0.99	0.14	88.2	0.82
PM2-SFME-900-60	263.2	9.5	0.002	1	0.12	190.6	0.61
PM2-DIC-900-60	312.5	4	0.004	1	0.15	207.7	0.83

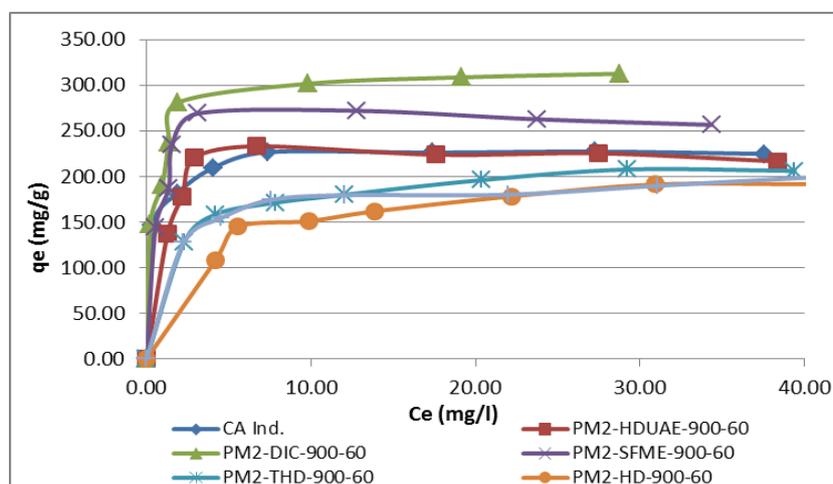


Figure IV.13. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs fabriqués à partir de résidu de bois après extraction, activés physiquement à la vapeur d'eau ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 60\text{ min}$).

Conclusion

Nous proposons dans ce travail, un procédé de préparation de charbon actif par activation physique au CO₂ et à la vapeur d'eau. La spécificité de nos recherches porte sur la matière première employée pour la fabrication de ces charbons actifs, nous utilisons des produits connexes (sciures) de pins maritimes qui ont subi au préalable une extraction des molécules volatiles (huiles essentielles) par différents procédés d'extraction. Cette première étape peut être considérée comme un prétraitement pour la seconde phase qui consiste à produire du charbon actif.

Dans un premier temps, la méthode de fabrication de charbons actifs a été optimisée à partir des sciures de pin maritime non-traitées, grâce aux différents essais de caractérisation. Cette étude nous a permis de démontrer que les charbons actifs issus de l'activation physique à la vapeur d'eau, nous permettait d'obtenir de bons rendements massiques, des valeurs de surfaces spécifiques BET plus élevées et d'importantes performances d'adsorption de polluants en milieu aqueux. Il a été également démontré l'importance de la température d'activation ainsi que la durée de palier, plus la température est élevée et plus le charbon actif sera efficace. Les conditions opératoires retenues pour étudier l'influence des procédés d'extraction des composés volatils en tant que prétraitement pour la fabrication de charbon actif sont les suivants : une activation à la vapeur d'eau ($Q = 50 \text{ NL/h}$), une température d'activation de 900 °C et une durée de palier de 60 min.

L'extraction des composés volatils, au préalable, n'a pas altéré l'efficacité des charbons actifs. Nous observons même une amélioration de qualité de ceux-ci pour le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC). Une nette augmentation de la surface spécifique et du volume total des pores est visible ainsi qu'une amélioration de qualité d'adsorption. L'extraction des volatils du bois par DIC améliore la qualité finale du charbon actif.

Références

- [1] Rio S. (2004). Production de matériaux carbonés poreux à base de boue activée issue de station d'épuration et application en épuration d'effluents industriels. Thèse de doctorat, école des Mines de Nantes, France.
- [2] Shröder E., Thomauske K., Weber C., Homung A., Tumiatti V. (2007). Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 79, 106-111.
- [3] Wang S-Y., Tsai M-H., Lo S-F., Tsai M-L. (2008). Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal. *Bioresource Technology*. 99, 7027-7033.
- [4] Khezami L. (2005). Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: Application en traitement des eaux. Thèse de doctorat à l'Université Technologique de Compiègne.
- [5] Tancredi N., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J. (1996). Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel*, 75 (15), 1701-1706.
- [6] Khezami L., Chetouani A., Taouk B., Capart R. (2005). Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, Lignin and xylan. *Powder Technology*, 157 (1-3), 48-56.
- [7] Hassler J.W. (1997). Active carbon. Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn, N.Y., 59-61, 105, 304.
- [8] Choon Ng K., El-Sharkawy I.I., Saha B.B, Chakraborty A. (2008). Adsorption Desalination: A Novel Method. *Membrane and Desalination Technologies Handbook of Environmental Engineering*, 13, 391-43.
- [9] Pierre, G., Sannier, F., Goude, R., Nouviaire, A., Maache-Rezzoug, Z., Rezzoug, S-A., Maugard, T. (2011). Evaluation of a thermomechanical pretreatment for enzymatic hydrolysis of pure microcrystalline cellulose and cellulose from brewer's spent grain. *Journal of Cereal Science*, 54, 305-310
- [10] Pierre, G, Maache-Rezzoug, Z, Sannier, F, Rezzoug, S.A., Maugard, T. (2011) High-performance hydrolysis of wheat straw using cellulase and thermomechanical pretreatment. *Process Biochemistry*, 46 (11), 2194-2200.
- [11] Rezzoug, S.A. Maache-Rezzoug, Z, Sannier, F & Allaf, K. (2008). A thermomechanical preprocessing for pectin isolation from orange peel. Optimisation by response surface methodology. *International Journal of Food Engineering*, 4 (1), 10. Berkeley Electronic Press.

Chapitre 5.

Impact des Ultrasons sur l'extraction des polyphénols issus des coproduits de pin maritime de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.

❖ Une partie des travaux de ce chapitre a donné lieu à une publication.

A. Meullemiestre, Z. Maache-Rezzoug, F. Chemat, S.A. Rezzoug, Impact of Ultrasound on solid/liquid extraction of polyphenols from maritime pine sawdust. Comprehension of phenomena, upscaling and industrialization. Soumise au journal *Ultrasonics Sonochemistry*.

Introduction

Un intérêt croissant est porté aux composés phénoliques contenus dans les végétaux, ils sont très recherchés pour leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, les polyphénols sont très appréciés par les industries pharmaceutiques, cosmétiques et agro-alimentaires, pour leurs nombreuses propriétés antioxydantes et bioactives [1-2]. Ils ont pour effets d'éliminer rapidement les radicaux libres, ce qui inhibe les processus oxydatifs néfastes, tels que les peroxydations de lipides qui sont responsable de la dégradation des matrices alimentaires, de l'accumulation de produits toxiques et de composés ayant un arrière-goût. Les méthodes conventionnelles d'extraction au solvant organique sont basées sur le choix du solvant couplé à l'utilisation ou non d'une agitation et de la chaleur. Parmi ces techniques, on peut citer la macération, l'extraction au Soxhlet et la percolation. Elles sont caractérisées par des temps d'extraction souvent très longs qui engendrent une forte consommation d'énergie et nécessitent des quantités de solvants importantes. Les conditions drastiques de ces techniques ne sont généralement pas compatibles avec l'instabilité générale des puissants antioxydants et dégradent parfois les composés actifs [3]. Par ailleurs, ces techniques sont généralement limitées par la diffusion du solvant au sein de la matrice végétale. Dans un contexte socio-politique de protection de l'environnement, ces méthodes ne sont plus adaptées. Il est essentiel pour les industriels d'avoir recours à des procédés d'extraction plus « verts », plus efficaces et plus rentables ou d'intensifier les procédés d'extraction solide/liquide actuels. Les ultrasons de puissance entraînent une agitation provoquant un mouvement de convection interne du solvant présent à l'intérieur des pores. Le phénomène de cavitation survenant pendant la sonication génère des micro-jets à la surface du végétal, ce qui permet d'augmenter la surface d'échange et ainsi favoriser les transferts de masse du solvant à l'intérieur du végétal et du soluté dans le solvant. L'extraction assistée par ultrasons (UAE) est l'une des méthodes d'éco-extraction les plus prometteuses car elle est facilement transportable à l'échelle industrielle [4-5]. Par ailleurs, cette technologie offre une reproductibilité élevée et des rendements plus importants tout en réduisant le temps de traitements, la température, la quantité de solvant et la consommation d'énergie.

Le bois de pins ainsi que les résidus de bois tels que les sciures, les épinettes et écorces sont de très bonnes sources de polyphénols [6-8]. Les composés bioactifs majoritaires présents dans les résidus de pin sont des procyanidines et des flavonols [9-10]. Ces derniers présentent une activité antioxydante considérable incluant d'autres activités biologiques

influant positivement sur la santé humaine. Les polyphénols des résidus de pins sont reconnus pour leurs effets sur la réduction du risque de maladies vasculaires [11], dans le traitement d'un certain nombre de cancers [12] et d'autres effets liés à leurs propriétés antioxydantes [13].

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'impact des ultrasons sur l'extraction solide/liquide utilisant une solution d'eau acidifiée comme solvant, dans le but de développer une méthode entièrement compatible avec la protection de l'environnement et pouvant ensuite être appliquée à la production à l'échelle industrielle.

V.1. Revue bibliographique

V.1.1. Nature des ultrasons

Un ultrason est une vibration mécanique de la matière de même nature que le son mais de fréquence supérieure à la fréquence la plus haute fréquence audible par l'homme (16 KHz) (figure V.1). Ces ondes sonores ont une fréquence allant de 16 KHz à 1 GHz avec des intensités acoustiques qui varient approximativement de 0.1 W/cm² jusqu'à plusieurs KW/cm², qui génèrent des vibrations mécaniques dans les solides, les liquides ou les solides. La gamme de fréquence des ultrasons peut être classée en deux catégories selon la puissance qu'ils peuvent transmettre dans un milieu réactionnel : les ultrasons de diagnostic et les ultrasons de puissance (figure V.1).

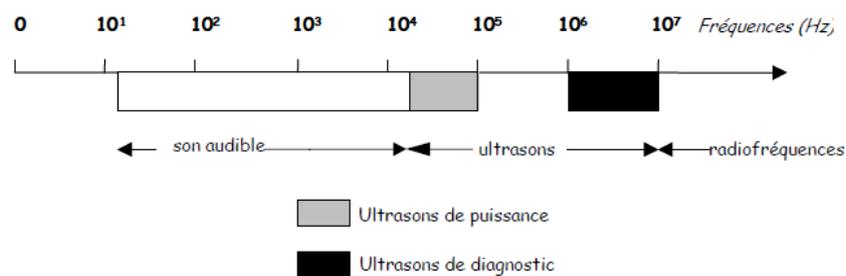


Figure V.1. *Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la fréquence.* [14]

Les ultrasons de hautes fréquences (2 à 10 MHz) à faibles intensités (< 1 W.cm⁻²) sont dits de diagnostic. Ces ultrasons voient leur onde se modifier lorsqu'elle traverse un milieu, ce qui permet de déterminer les caractéristiques physico-chimiques ou mécaniques, mesure de concentrations, de mesures de niveaux etc. Les applications sont nombreuses dans le domaine

médical comme outil de diagnostic et de contrôle car leur utilisation est simple, efficace et autorise une visualisation en temps réel des organes sans effet ionisant ni destructif.

Les ultrasons de basses fréquences (20 KHz à 100 KHz) à hautes intensités ($> 1 \text{ W.cm}^{-2}$) sont appelés ultrasons de puissance. Ils peuvent entraîner des modifications physiques (nettoyage, dégazage, émulsification, etc.) mais également des modifications chimiques (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres, etc.). Leurs applications est souvent industrielles, par exemple pour nettoyer les surfaces, produire des émulsions, accélérer les réactions chimiques en milieu hétérogène ou encore extraire des arômes (figure V.2). Contrairement aux ultrasons de diagnostic, ces ultrasons sont capables de générer des bulles de cavitation.

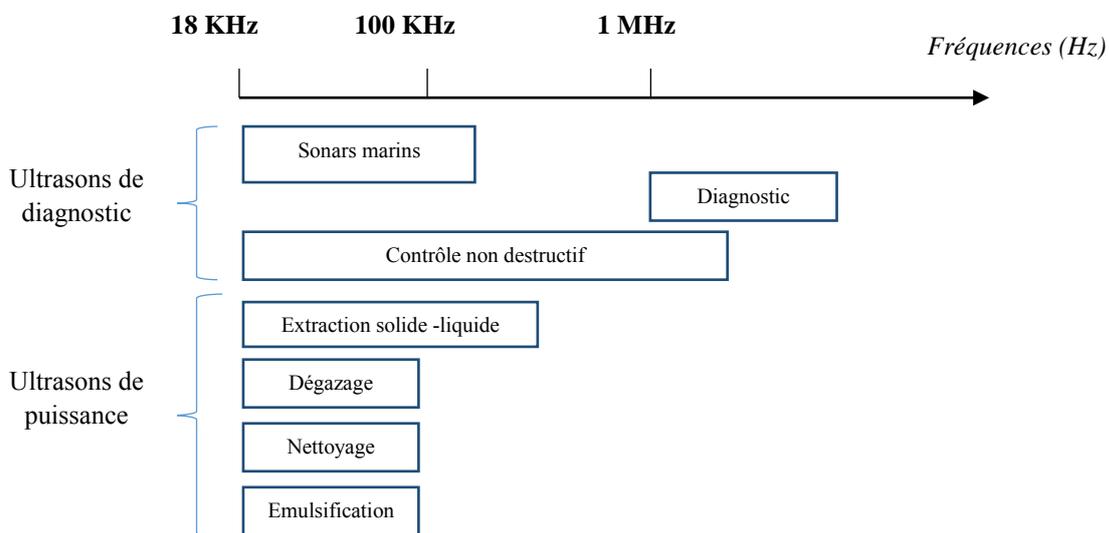


Figure V.2. *Domaine des ultrasons et applications.*

V.1.2. Principe de la cavitation ultrasonore

Plusieurs effets peuvent contribuer à l'utilisation des ultrasons de puissance tels que le déplacement des molécules de liquide autour de leur point d'équilibre ou les déplacements convectifs appelés vents ultrasonores. Mais lorsque des ultrasons se propagent à travers un milieu liquide, les oscillations des molécules provoquent la formation de zones de compression et de dépression. Afin de mieux visualiser l'effet des ultrasons dans un milieu élastique, son action peut-être décrite comme un piston à la surface du milieu (figure V.3) [15].

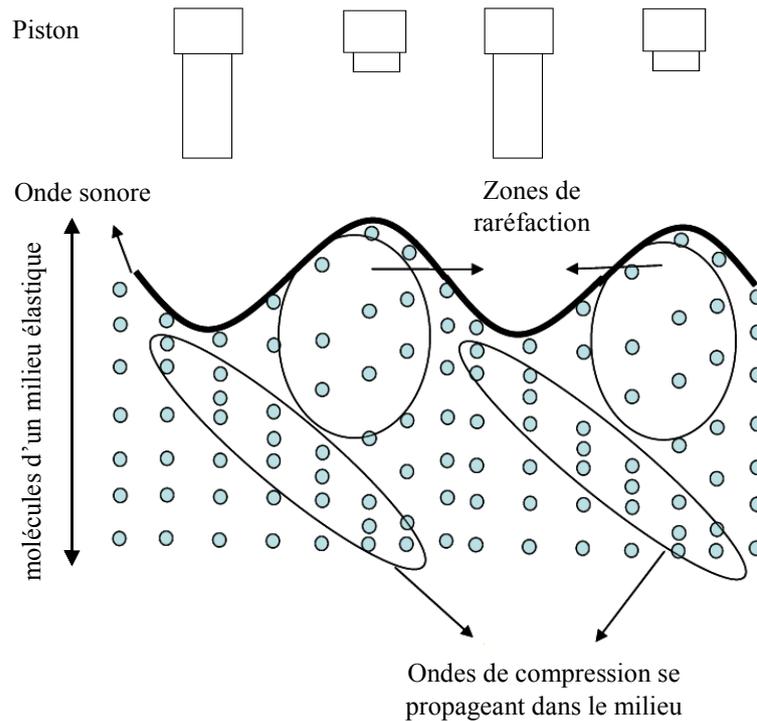


Figure V.3. Propagation de l'onde sonore dans un milieu. [15]

Cela se traduit par une succession de phases de compression et de raréfaction au sein du milieu. Lorsque le piston est dans sa position ouverte il induit une compression et lorsque le piston est rétracté, il crée une phase de raréfaction. Les séries de compression et de raréfaction générées lorsque l'onde travers un liquide créent une pression acoustique dans le milieu. La pression acoustique dans le milieu est positive pendant les cycles de compression et négative au cours des cycles de raréfaction. Ces variations de pression entre les phases de compression et de raréfaction impliquent des mouvements moléculaires qui se traduisent par des rapprochements et des distensions entre des groupes de molécules. Pendant les cycles de raréfaction, la distance entre les molécules augmente (figure V.4).

Chaque milieu a une distance moléculaire critique, elle est représentée par « d » dans la figure V.4. En dessous de cette distance critique, le liquide reste intact mais au-dessus de cette distance, les forces maintenant la cohésion du liquide seraient brisées et des occlusions (points faibles) contenant des impuretés gazeuses sont générées dans le liquide. Dans le cas des ultrasons, si les cycles de raréfaction sont assez intenses, la distance critique entre les molécules peut atteindre ou même excéder la distance critique moléculaire du liquide. Les impuretés gazeuses créées dans le liquide sont appelés bulles de cavitations. Le nombre de

bulles produites au cours des cycles de raréfaction est proportionnel à la densité des points faibles présents dans le liquide [16].

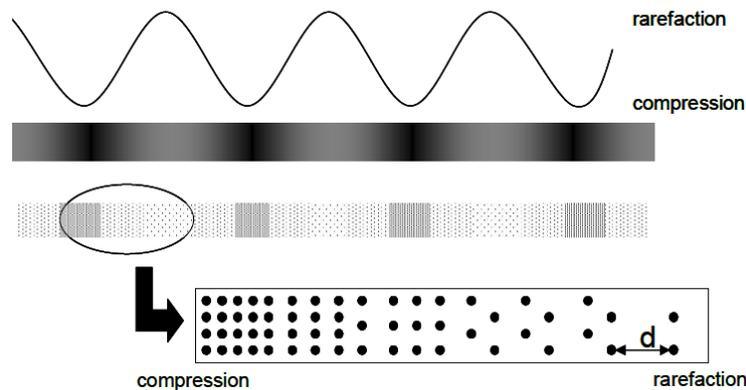


Figure V.4. Cycles de compression et de raréfaction induits par une onde sonore. [14]

Les bulles de cavitation sont capables de croître lors des cycles de raréfactions et de diminuer lors des phases de compressions (figure V.5). La répétition de cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, libérant ainsi une grande quantité d'énergie. Des microcavités, dont le diamètre peut atteindre 100 μm se créent alors lorsqu'une onde de pression fait place à une de dépression.

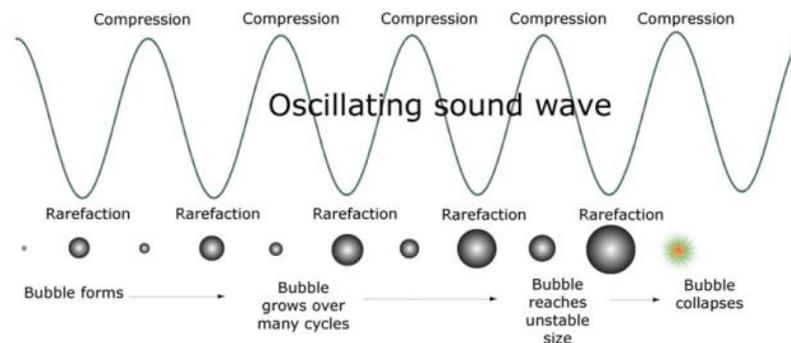


Figure V.5. Représentation schématique du phénomène de cavitation. [16]

Si les bulles de cavitation se forment près d'une surface solide, la compression devient asymétrique (Figure V.6) et l'implosion qui en résulte produit des jets de liquide ultra rapide (plus de 120 m/s) projetés vers la surface du solide. Ce phénomène conduit localement à une élévation importante de la température et de la pression (de plusieurs centaines voire des milliers de fois la pression atmosphérique) [17]. Ces micro-jets pourraient avoir une influence prépondérante dans les effets induits par la cavitation et dans l'augmentation de l'agitation à l'interface obstacle/milieu réactionnel.



Figure V.6. Destruction de l'interface solide-liquide par cavitation ultrasonore. [14]

Dans le cas d'une matière végétale, ces jets de liquide ultrarapides transpercent la paroi du végétal et va ainsi permettre la libération des molécules dans le milieu liquide. Pour provoquer la cavitation, il faut fournir au liquide une densité de puissance acoustique minimale. Par exemple, pour l'eau la densité de puissance est de l'ordre de 1 à 2 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une fréquence 20 KHz et de 200 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à une fréquence de 0,5 MHz.

V.1.3. Equipements de laboratoires et industriels

La conception de réacteur sonochimique doit tenir compte à la fois des contraintes de la chimie (corrosion), de celles du génie chimique (mélange) et de celles de l'acoustique (transmission de vibrations) mais également du domaine d'application (agroalimentaire, pharmaceutique, parfumerie, etc.). Les matériaux les plus utilisés sont le titane et l'inox, mais d'autres matériaux comme le quartz ou le polyétheréthercétone (PEEK) sont également utilisés pour couplage de techniques ultrasonores et micro-ondes.

V.1.3.1. Systèmes de laboratoire

Il existe deux types d'équipements classiques de laboratoires pour la sonication en batch. Le premier est le bac à ultrasons (figure V.7), c'est le premier matériel à avoir été utilisé en sonochimie. Il a l'avantage d'être peu onéreux et trouve de nombreuses applications pour la préparation d'échantillon, le nettoyage, l'homogénéisation, la dispersion et le dégazage. Il génère des fréquences comprises entre 25 et 50 kHz et des puissances acoustiques de 1 à 5 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le bac à ultrasons a également l'avantage d'être simple à utiliser mais il nécessite l'emploi d'un contenant pour le mélange à traiter qui va agir comme amortisseur de l'effet des ultrasons qui pourront agir que de manière indirecte sur le mélange à traiter. Le second équipement de laboratoire est la sonde à ultrasons. A la différence du bac, elle permet une irradiation directe du milieu tout en générant des pressions acoustiques nettement supérieures (plus de 100 fois supérieures). Son utilisation reste cependant limitée au

traitement de petits volumes de liquide qui sera soumis à une augmentation rapide de la température. Une irradiation pulsée peut dans certains cas prévenir cette augmentation de température et donc limiter les modifications des propriétés physico-chimiques du milieu engendrées par de hautes températures. Les deux types d'équipements existent aussi en mode continu, avec une circulation ininterrompue de solvant « frais » à travers l'échantillon soumis aux ultrasons. Les applications dans le domaine de l'extraction se font uniquement en mode batch [18].

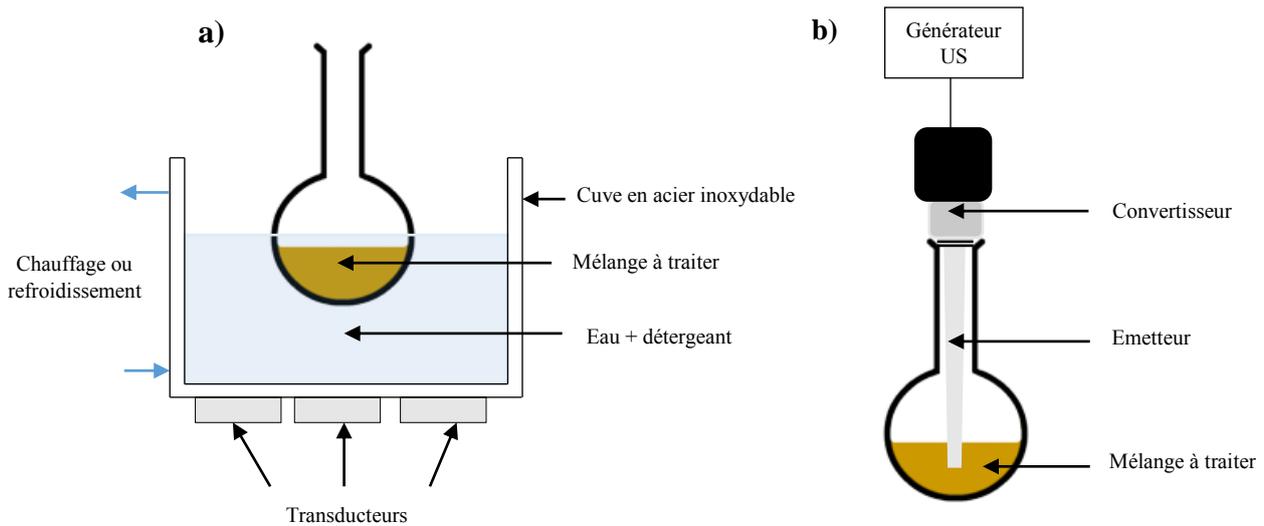


Figure V.7. Schéma de dispositifs à ultrasons, (a) bac ; (b) sonde à ultrasons.

V.1.3.2. Systèmes industriels

Le paramètre le plus important pour les industriels est la quantité de produit à traiter. Les sondes à ultrasons ne peuvent traiter que des petits volumes car le faisceau d'action de la sonotrode est conique et ne permet l'irradiation que d'une partie du réacteur. L'une des solutions est d'utiliser des systèmes continus qui permettent de traiter une plus grande quantité avec un volume de réacteur restreint. Les ultrasons y seront donc concentrés avec une densité de puissance maximale. L'autre solution est d'utiliser des bacs à ultrasons avec une surface émettrice plus importante ce qui permet de traiter un volume plus grand. L'émission s'effectue par la base du réacteur, toute la surface est irradiée mais l'onde est atténuée en fonction de la hauteur du réacteur, un système d'agitation est donc nécessaire pour homogénéiser le traitement. La société REUS a développé une large gamme de bac à ultrasons allant de l'équipement de laboratoire (0,5 à 3 L), à des modèles pilotes (30 et 50 L) et industriels (50 à 1000 L) (figure V.8). Dans le cas de ces derniers, des systèmes de pompe sont couplés au réacteur assisté par ultrasons pour remplir, mélanger et vidanger le mélange

réactionnel. L'équipement de laboratoire génère une puissance ultrasonore d'environ 1 W.cm^{-2} , la fréquence d'utilisation est de 25 kHz. L'autre spécificité de ces réacteurs est de posséder un système de double enveloppe permettant de réguler la température du mélange.



Figure V.8. Réacteurs à ultrasons de la société REUS ; (a) équipement de laboratoire de 3 L ; (b) réacteur pilote de 30 L ; (c) réacteur industriel de 500 L.

V.1.4. Applications des ultrasons

La diversité des appareillages et surtout selon l'effet souhaité des ultrasons (mécanique ou chimique) permettent de nombreuses applications de la technologie des ultrasons dans l'industrie. Dans cette partie, nous exposerons divers procédés assistés par ultrasons dans le domaine de l'agroalimentaire que ce soit à des fins de transformation (effet mécanique) ou de préservation (effet chimique) et de la chimie.

V.1.4.1. Les ultrasons comme technologie de transformation

Les ultrasons de puissance génèrent d'intenses forces de pression et de cisaillement ainsi que des forts gradients de température dans le milieu traité. Cette action physique intense des ultrasons permet de déstructurer la matière et/ou induire des réactions chimiques ou

biochimiques. L'énergie ultrasonore résultante peut ainsi améliorer les transferts de chaleur, de matière ou bien de quantité de mouvement. Dans de nombreuses applications, la technologie des ultrasons possède des avantages considérables comparée aux technologies conventionnelles. Les ultrasons améliorent le rendement réactionnel, les qualités organoleptiques ainsi que les propriétés visuelles du produit agroalimentaire final destiné à la consommation humaine. Plusieurs exemples de transformation assistés par ultrasons des aliments sont résumés dans le tableau V.1. Les ultrasons sont de plus en plus répandus dans le monde, les équipements sont de plus en plus puissants, plus économiques et avec un avantage majeur de pouvoir s'intégrer facilement dans l'ancien procédé de fabrication.

Tableau V.1. Applications des ultrasons dans les technologies de transformations de l'industrie agroalimentaire. [14]

Procédé	Méthode conventionnelle	Principe des ultrasons	Bénéfices des ultrasons	Produits
Congélation	Congélateur, congélateur par immersion, par contact bacs de refroidissement	Les vibrations permettent un transfert du froid uniforme dans le produit	Gain de temps, diminution rapide en température, diminution de la taille des cristaux. Amélioration de la diffusion	Confiseries Miel et ses dérivés Vin pour sa clarification
Découpage	Lames et couteaux	Phénomène de la cavitation	Gain de temps, quasiment aucune perte de matière, découpe précise et répétitive, décontamination <i>in situ</i>	Produits fragiles ou hétérogènes, congelés ou chauds
Dégazage et élimination des mousses	Traitement thermique, chimique, électrique et mécanique	Repose sur la haute pression de la radiation et la résonance des bulles	Gain de temps, hygiène alimentaire accrue	Boissons gazeuses, produits fermentés, chocolat
Séchage/déshydratation	Atomisation, air chaud, congélation, pulvérisation	Les vibrations permettent un transfert de chaleur uniforme au sein du produit	Gain de temps, amélioration des qualités organoleptiques et du transfert de chaleur	Aliments déshydratés (fruits, végétaux, etc.)
Emulsification	Agitation mécanique	Le phénomène de cavitation réduit le diamètre gouttes	Stabilité des émulsions, gain de temps	Tout type d'émulsions (mayonnaise, ketchup, etc.)
Filtration	Filtres (à membrane semi-imperméables, etc.)	Vibration ultrasoniques au contact direct des filtres	Gain de temps, amélioration de la filtration, quasiment pas d'obstruction	Tout type de liquide (jus de fruits, etc.)

Un exemple d'application est la cristallisation ; la sonocrystallisation est l'application de l'énergie des ultrasons pour contrôler la nucléation d'un processus de cristallisation. Les micro-courants violents résultants de l'implosion des bulles de cavitation ainsi que les gradients de pression favorisent les opérations de cristallisation. La formation des germes de cristallisation se trouve facilitée, la croissance est rapide. Les cristaux qui s'obtiennent sous ultrasons sont homogènes, de petite tailles et de très grandes puretés.

V.1.4.2. Les ultrasons comme technologie de préservation

Harvey et Loomis en 1929 [19] sur leur travail *Bacillus fisheri*, ont démontré que le chauffage endommageait les colonies bactériennes mais que les ultrasons paraissaient avoir un plus grand effet. Les spores microbiens sont particulièrement résistants aux conditions extrêmes comme les hautes températures, les pressions osmotiques, l'acidité du milieu et les chocs mécaniques. Les spores qui survivent aux effets thermiques peuvent réduire considérablement la date limite de consommation des produits, du fait d'altérations et de toxicité induite. Les effets combinés de la pression statique et des ultrasons indique qu'une augmentation de la pression entraîne un taux accru d'inactivation des spores. Il existe plusieurs exemples de micro-organismes inactivés par ultrasons et étudiés dans les milieux de culture laboratoire et au sein de modèles alimentaires. Les cellules bactériennes ont chacune des sensibilités différentes aux traitements ultrasoniques. De manière générale, les plus grandes cellules sont plus sensibles aux ultrasons. Cela est peut-être dû au fait que les grandes cellules ont une plus grande surface les rendant plus vulnérables aux fortes pressions produites pendant la cavitation acoustique. Les cellules Gram positifs paraissent être plus résistantes que les Gram négatifs ; cela est peut être dû à la structure de la paroi cellulaire. Les cellules Gram positifs ont des parois plus épaisses qui procurent à la cellule une certaine protection contre le traitement ultrasonique [20]. La cavitation produit de fortes températures et pressions localisées qui désintègrent toutes les cellules biologiques et/ou dénaturent toute enzyme présente. L'implosion des bulles produit des forces de cisaillement et des jets de liquides dans le milieu qui pourraient avoir suffisamment d'énergie pour endommager physiquement les parois cellulaires. L'inactivation par ultrasons a aussi été attribuée à la génération de cavitation intracellulaire pouvant perturber la structure cellulaire et les composants fonctionnels jusqu'à atteindre la lyse cellulaire (Figure V.9).

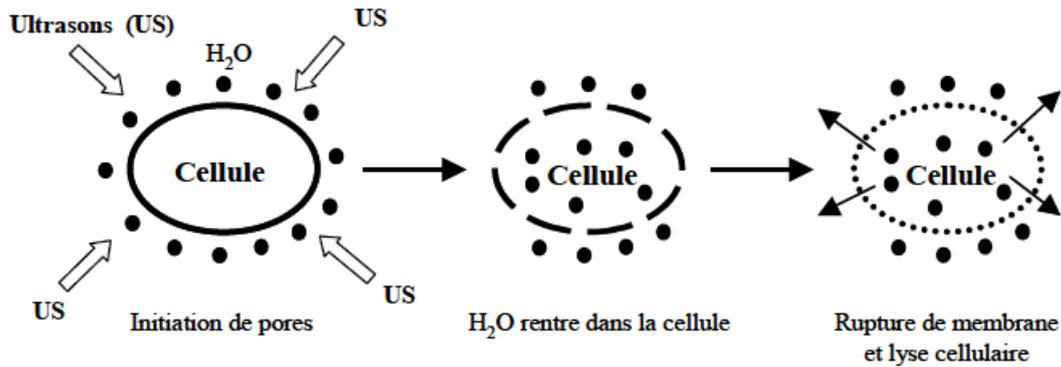


Figure V.9. Mécanisme de dommage cellulaire par ultrasons. [21]

V.1.4.3. Les ultrasons comme technologie d'extraction

La technologie des ultrasons pour l'extraction des végétaux est reconnue pour augmenter le rendement, améliorer la qualité des extraits et accélérer la cinétique d'extraction en favorisant la diffusion des substances dissoutes de l'intérieur de la cellule vers le milieu d'extraction. Actuellement, les applications couvrent l'extraction de nombreux composés comme les arômes, les antioxydants, les huiles et les colorants [14].

V.1.4.3a) Extraction des huiles essentielles et des arômes

Les arômes et senteurs sont des mélanges complexes de composés volatiles qui sont généralement présents en faible concentration dans les plantes aromatiques. Ces concentrations sont variables en fonction de la plante considérée et de la partie de la plante (fleur, feuille, tige, racine...). Les techniques conventionnelles d'extraction des huiles essentielles et des arômes présentent de nombreux inconvénients comme de faibles rendements, des températures élevées, des temps d'extractions prolongés engendrant très souvent la dégradation voir la perte totale de certains composés. La technologie d'extraction par ultrasons permet de pallier à ces problèmes, en offrant de meilleurs rendements tout en réduisant le temps d'extraction et par conséquent le coût du procédé tout en améliorant la qualité du produit fini (tableau V.2).

Tableau V.2. Extraction assistée par ultrasons des composés aromatiques et des arômes.

Matrice	Analyte	Conditions d'extraction	Références
Graine de carvi	Carvone et limonène	US, 20 kHz, 150 W, 20 °C, n-hexane, 60 min	[22]
Safran	Safranal	US, 35 kHz, 25 °C, H ₂ O: Et ₂ O, 10 min	[23]
Feuilles de menthe poivrée	Menthol	US, 40 kHz, 22 °C, H ₂ O, agitation, 60 min	[24]

V.1.4.3b) Extraction des antioxydants

Les antioxydants naturels issus des végétaux sont très recherchés pour leurs propriétés dans les industries agro-alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, afin de remplacer les antioxydants synthétiques démontrés néfastes pour la santé [25]. Les antioxydants sont capables de piéger les radicaux libres et permet ainsi de protéger les cellules de l'organisme. Ces molécules généralement utilisées comme additifs antioxydants naturels, sont le plus souvent oxydées, protégeant ainsi les aliments ou les cosmétiques de l'oxydation. Les méthodes conventionnelles d'extraction au solvant organique sont basées sur le choix du solvant couplé à l'utilisation ou non de l'agitation et de la chaleur. Parmi ces techniques, on peut citer la macération, l'extraction au Soxhlet et la percolation. Elles sont caractérisées par des temps d'extraction souvent très longs qui engendrent une forte consommation d'énergie et nécessitent des quantités de solvants importantes. Le processus d'extraction des antioxydants nécessite une attention particulière (température, lumière, pH) afin de préserver les molécules actives. L'extraction assistée par ultrasons des antioxydants permet d'augmenter le rendement et de diminuer le temps d'extraction, le tableau VI.3 regroupe l'extraction des antioxydants de plusieurs matrices végétale par ultrasons.

Tableau V.3. Extraction assistée par ultrasons des antioxydants de diverses matrices.

Matrice	Analyte	Conditions d'extraction	Références
Huile d'olive extra vierge	Polyphénols	US, 25 kHz, n-hexane, 15 min	[26]
Peaux d'orange	Polyphénols	US, 150 W, 25 kHz, 40 °C, EtOH:H ₂ O, 50 min	[27]
Feuilles de romarin	Acide carnosique	US, 40 kHz, 47-53 °C, EtOH, agitation, 45 min	[28]
Ecorce de <i>Pinus radiata</i>	Composés phénoliques	US, 35 kHz, 35 °C, acétone:H ₂ O, 12 min	[29]

V.2. Partie expérimentale

V2.1. Protocole général de l'étude

Les copeaux de pin maritime ont été triés et classés par tamisage pour déterminer la taille des particules optimum pour l'extraction des composés phénoliques. Une étude comparative entre l'extraction conventionnelle de macération et l'extraction assistée par ultrasons, au préalable optimisée par l'analyse d'un plan central composite (5 niveaux), a été réalisée. L'extraction assistée par ultrasons a été réalisée dans un réacteur de taille laboratoire d'une capacité de 3 L puis dans un réacteur plus grand (30 L), pour évaluer le potentiel d'une future application industrielle. Une extraction à courant croisés trois étages associés à des observations par microscope électronique à balayage seront étudiées afin de déterminer l'impact des US sur l'extraction solide-liquide.

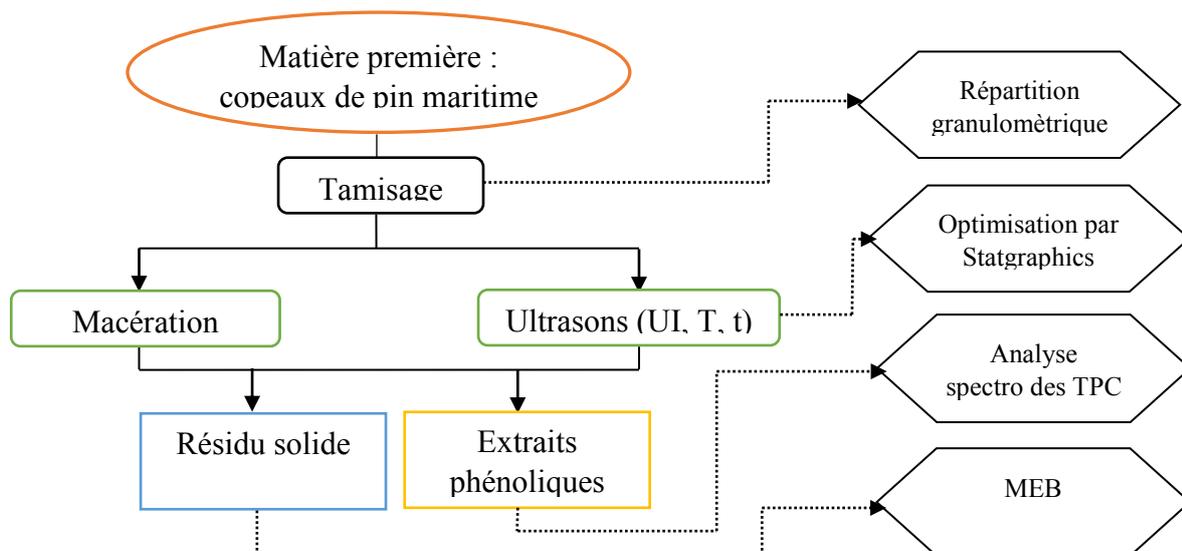


Figure V.10. Protocole général de l'extraction des composés phénoliques issus du pin maritime.

V.2.2. La matière première de l'étude

Les sciures de pin maritime (*P. pinaster*) ont été collectées dans l'ouest de la France après sciures du bois par la société Archimbaud (Secondigné/Belle). Le pin maritime a été récolté en Poitou-Charentes. La teneur en eau a été déterminée à l'aide d'une balance à halogène (Ohaus-MB 35) à 105°C. La teneur en eau initiale était de 43 % base sèche. Les sciures ont été séchées sous un courant d'air chaud à 25 °C pendant 48 heures pour obtenir une teneur en eau finale d'environ 5 %. Les copeaux de bois ont été triés et classés à l'aide de tamis de différentes tailles afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur l'extraction des composés phénoliques.

V.2.3. Les produits chimiques

La catéchine, le réactif Folin-Ciocalteu et les autres produits chimiques proviennent de la société chimique VWR International (Darmstadt, Germany).

V.2.4. Appareil de sonication

L'extraction assistée par ultrasons (UAE) a été réalisée dans un réacteur PEX3 Sonifier de la société REUS (France). Le réacteur est composé d'un bac en inox d'une capacité maximum de 3 L et d'un transducteur, situé à la base du bac à ultrasons fonctionnant à une fréquence d'utilisation de 25 kHz et génère une puissance d'entrée maximale de 150 Watts (puissance de sortie du générateur). Le réacteur possède un système de double enveloppe permettant de réguler et contrôler la température d'extraction à partir d'un système de refroidissement et de chauffage. Le détail du système est représenté en figure V.11.

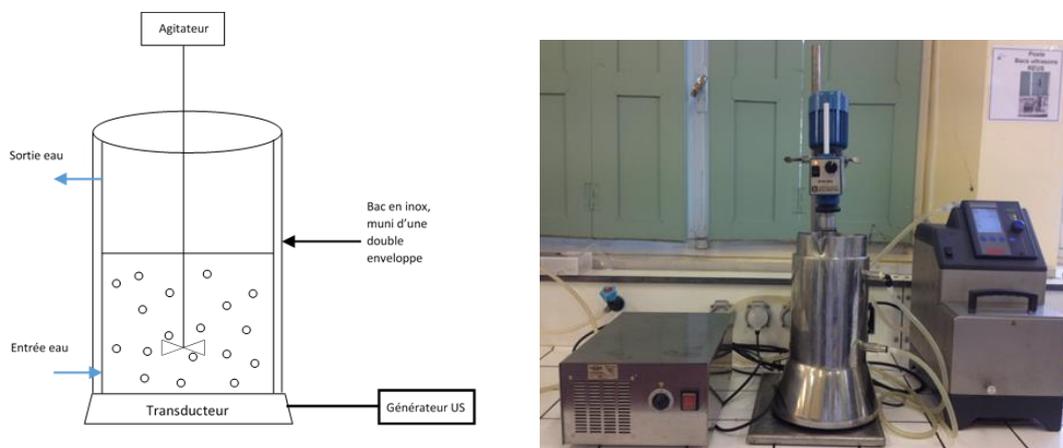


Figure V.11. Dispositif expérimental de l'extraction assistée par ultrasons.

La puissance d'entrée effective du dispositif est convertie en chaleur qui est dissipée dans le milieu, des mesures calorimétriques ont été effectuées pour évaluer la puissance réelle des ultrasons. La puissance réelle (P) a été calculée ainsi [30]:

$$P = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{Equation V.1})$$

Où C_p est la capacité calorifique du solvant à pression constante ($J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$), m est la masse de solvant (g) et dT/dt est la rampe de température par seconde.

Ensuite, l'intensité ultrasonore appliquée (UI) a été calculée à partir de la puissance réelle comme indiqué dans l'équation V.2 [31]:

$$UI = \frac{4P}{\pi D^2} \quad (\text{Equation V.2})$$

Où UI est l'intensité ultrasonore en ($W \cdot cm^{-2}$), P est la puissance des ultrasons (W), calculée à partir de l'équation V.1, et D est le diamètre interne du réacteur ultrason (cm).

V.2.5. Procédures d'extraction

Une étude comparative entre la méthode conventionnelle de macération et l'extraction par ultrasons a été réalisée. Toutes les extractions ont été réalisées avec de l'eau acidifiée préparée à l'aide d'une solution de tampon phosphate à 50 mM ajustée à un pH de 3,82. Pour déterminer les conditions optimums d'extraction, le ratio solide/liquide a été déterminé en fonction des composés phénoliques totaux obtenus par macération à 40 °C. Différentes quantités de sciures de bois allant de 10 à 100 grammes de produits sec ont été ajoutées dans 1 litre de solution de tampon phosphate. L'intensité des ultrasons, le temps et la température d'extraction optimums pour extraire le maximum de composés phénoliques, ont été déterminées par le logiciel Statgraphics après réalisation d'un plan d'expérience composite centré. Les extractions conventionnelles par macération ont été réalisées dans le même réacteur double enveloppe PEX3 sous agitation constante à pression atmosphérique dans les mêmes conditions opératoires que les extractions par UAE. Tous les extraits obtenus ont été filtrés à 0,45 μm avant d'être lyophilisés pour les analyses des antioxydants et HPLC.

Afin d'évaluer l'impact des ultrasons sur l'extraction solide-liquide, nous avons réalisés trois concepts d'extraction à courant croisés de trois étages (figure V.12) dans les mêmes

conditions opératoires optimisées précédemment. Premièrement, une extraction multi-étages par simple macération (figure V.12a) a été comparée à une extraction multi-étages par ultrasons assistée (figure V.12b). Enfin, l'influence des ultrasons a été quantifiée en effectuant une première étape d'extraction par ultrasons en tant que prétraitement avant deux étapes de macération conventionnelle (figure V.12c).

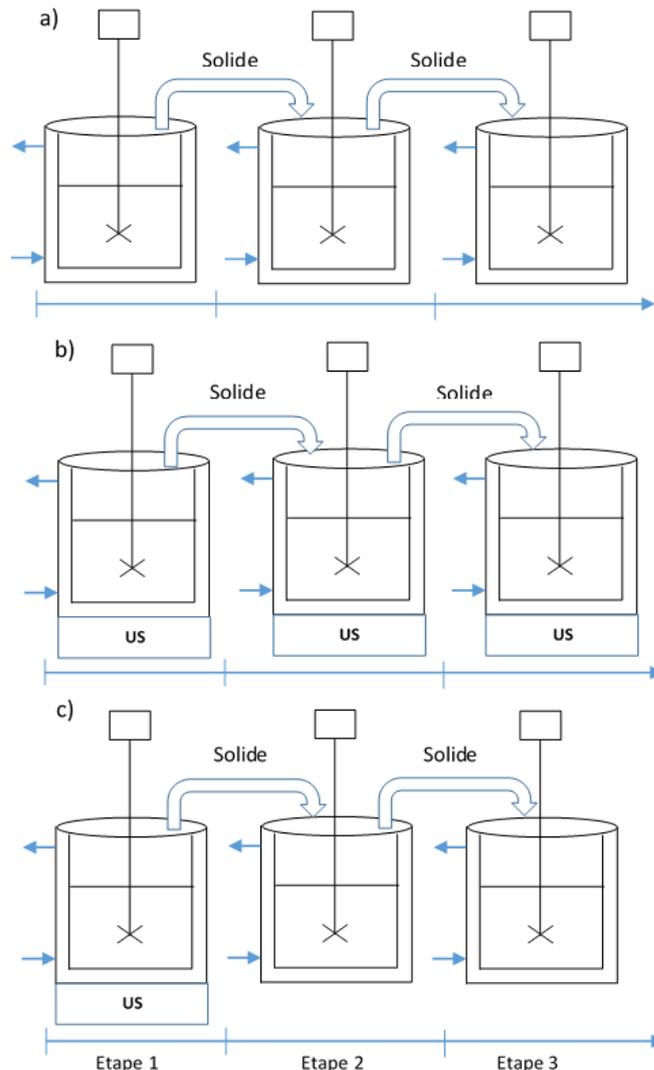


Figure V.12. Extraction à courant croisés de 3 étages ; (a) Extraction multi-étages par macération ; (b) Extraction multi-étages assistée par ultrasons ; (c) Combinaison de (a) et (b).

V.2.6. Etude de la taille des particules

Afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur l'extraction des polyphénols du bois, une série d'expérience avec différentes tailles de particules (0,05, 0,1, 0,17, 0,26, 0,36, 0,88 et 1,5 cm²) a été réalisée. Toutes les expériences ont été réalisées dans

les mêmes conditions, par macération à 40 °C sous agitation dans le réacteur PEX3 avec un ratio S/L de 6 % (w/v).

V.2.7. Détermination des composés phénoliques totaux (TPC)

Les composés phénoliques totaux ont été déterminés selon la méthode spectrophotométrique Folin-Ciocalteu décrite dans la littérature [32]. Quelques modifications ont été apportées à cette méthode, la catéchine sera utilisée comme référence. Dans un tube à essai, 200 µl d'extrait filtré a été mélangé avec 250 µl de réactif Folin-Ciocalteu. Après 3 minutes de réaction, 1 ml d'une solution à 10 % de Na₂CO₃ est ajoutée. Tous les tubes à essais sont bouchés et agités pendant 10 secondes. Après 30 minutes de réaction à l'abri de la lumière, l'absorbance est mesurée par un spectrophotomètre (Biochrom, libra S6) à une longueur d'onde de 765 nm. La même procédure a été répétée pour établir la courbe standard à partir des solutions de catéchine (0-200 µg/ml). L'équation de cette courbe standard est :

$$\text{Abs.} = 0.0012 \times C_{\text{catéchine}} (\mu\text{g}), (R^2 = 0.99)$$

Toutes les valeurs sont exprimées en équivalent milligrammes de catéchine pour 100 grammes de matière sèche ($\text{mg}_{\text{catéchine}}/100 \text{ g}_{\text{ms}}$). Les analyses ont été réalisées en triplicata afin de calculer l'écart type des TPC.

V.2.8. Plan d'expériences

Lors des études préliminaires, nous avons déterminés la granulométrie et le ratio solide/liquide optimums pour obtenir la plus haute fraction de composés phénoliques totaux, tout en respectant l'espace libre nécessaire au bon fonctionnement des ultrasons. Plusieurs travaux [5;34] ont démontrés que le rendement en TPC dépend essentiellement du ratio solvant/échantillon, de la durée d'extraction, la température et l'intensité ultrasonique. La puissance ultrasonore étant directement liée à la température, la température du milieu a tendance à augmenter en fonction de la puissance, le système de double enveloppe réfrigéré nous permet de réguler correctement cette température à ± 1 °C.

Afin d'étudier l'influence et la pertinence des variables sur l'extraction des polyphénols, nous avons réalisé un plan composite centré à 3 variables et 5 niveaux (- α , -1, 0, +1, + α). Les trois variables indépendantes étudiées sont l'intensité ultrasonore (UI), la température (T) et le

temps de sonication (t). La réponse étudiée est la fraction en composés phénoliques totaux (TPC). 18 essais ont été réalisés, parmi lesquels 8 points pour le plan factoriel, 6 points axiaux et 4 répétitions du point central.

Les bornes limites de chaque variable ont été déterminées en fonction de la puissance ultrasonore limitée par l'appareillage (puissance minimum et maximum du générateur à ultrasons), la température d'extraction de 40 °C maximum et une durée de sonication de 60 min maximum car au-dessus les polyphénols se dégradent [5]. Les valeurs codées et réelles sont regroupées dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Domaine de variations des variables indépendantes dans le plan d'expérience.

Variables de commande	Valeurs codées				
	- α	-1	0	1	+ α
Intensité ultrasonore ($W.cm^{-2}$)	0.335	0.431	0.575	0.719	0.764
Température (°C)	10	16	25	34	40
Temps de sonication (min)	5	15	25	45	55

V.2.9. Modélisation de la cinétique

La concentration en phénol totaux a été comparée avec la concentration donnée par le modèle mathématique dérivé de la seconde loi de Fick [35]. Les cinétiques d'extraction des polyphénols de pin maritime extraite par macération et UAE suivent une allure exponentielle qui correspond à une loi du 1^{er} ordre [36],

$$Ct = C_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (\text{Equation V.3})$$

Où Ct est la concentration des polyphénols totaux au temps t, C_{∞} est la concentration finale en polyphénols totaux et k est la constante de vitesse de 1^{er} ordre (cf. chapitre 1).

V.2.10. Microstructure des échantillons par microscope électronique à balayage (MEB)

Les sciures de bois brutes et après extraction ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB-FEI Quanta 200) en mode ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) afin d'évaluer l'effet des traitements sur la modification structurale. Ces observations ont été réalisées sous vide partiel, selon des grossissements adaptés, spécifiés dans les documents présentés.

V.3. Résultats et discussions

V.3.1. Etudes préliminaires

Les expériences préliminaires ont pour objectif d'évaluer et d'optimiser au mieux l'extraction des composés phénoliques pour une granulométrie et un ratio solide/liquide appropriés. Ces expériences ont été réalisées sous ultrasons ($UI = 0.764 \text{ W.cm}^{-2}$) sous agitation à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, avec comme solvant de l'eau acidifiée ($\text{pH} = 3,82$).

V.3.1.1. Influence de la taille des particules

L'homogénéité des échantillons ainsi que la taille des particules sont des facteurs influents sur l'extraction solide-liquide, ce paramètre peut limiter la diffusion du solvant au sein de la matière première et donc ralentir le processus d'extraction [35-36]. Les sciures utilisées pour les différentes expériences sont des déchets (coproduits) de scieries, leur taille étant très hétérogène, les sciures ont donc été triées à l'aide de tamis de différentes tailles afin d'homogénéiser les échantillons et d'étudier l'influence de la taille des particules sur l'extraction solide-liquide. La figure V.13 illustre l'influence des différentes granulométries ($0,05$; $0,10$; $0,17$; $0,26$; $0,36$; $0,88$ et $1,5 \text{ cm}^2$) sur le rendement en polyphénols totaux (TPC). Un optimum est observé pour une taille de particule de $0,26 \text{ cm}^2$. Le rendement en TPC est inférieur et diminue lorsque les particules sont de petites tailles, ceci peut s'expliquer par le fait que les fines particules restent en suspension à la surface du solvant lors de l'extraction ce qui limite leur exposition aux ultrasons. Le rendement en TPC diminue également lorsque la taille des particules augmente, la structure du bois étant très rigide, si la taille des particules est trop importante, l'effet des ultrasons est diminué.

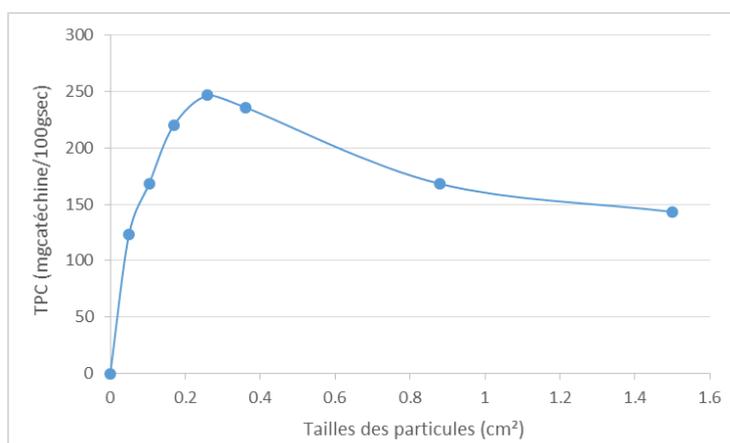


Figure V.13. *Optimisation de la taille des particules des sciures de pin maritime pour l'extraction des polyphénols totaux (TPC).*

V.3.1.2. Optimisation du ratio solide/liquide

Pour déterminer le ratio S/L optimum pour l'extraction des polyphénols contenus dans les sciures de pin maritime, le rapport entre le rendement en TPC et la capacité d'adsorption des sciures ont été déterminées (figure V.14). L'appareil à ultrasons nécessite une quantité minimale de solvant « disponible » pour le processus d'extraction [5], le rapport entre le plus haut rendement en TPC et la plus grande quantité de solvant a été choisi. D'après la figure V.14, le ratio optimum est de 6 g/ 100 ml. Pour des concentrations supérieures, les rendements en TPC sont certes plus importants mais le bois sec absorbe tout le solvant disponible en augmentant le volume, les ultrasons n'auront donc pas assez de solvant « disponible ».

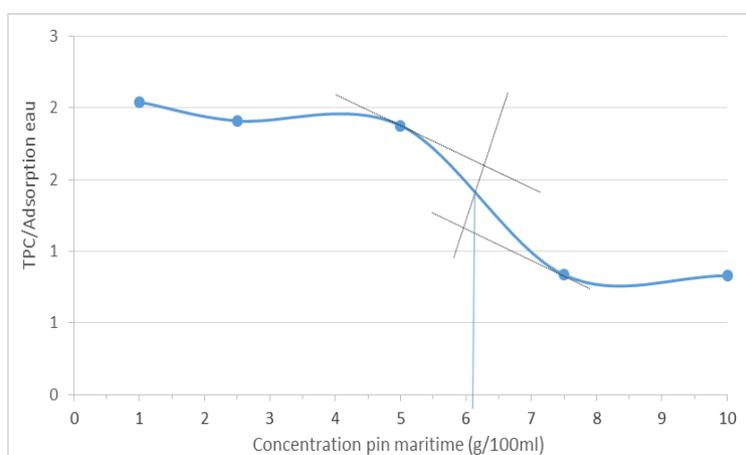


Figure V.14. *Optimisation du ratio solide/liquide pour l'extraction des polyphénols des sciures de pin maritime.*

V.3.2. Optimisation des performances de l'extraction assistée par ultrasons

Après avoir déterminé la taille des particules ($0,26 \text{ cm}^2$) et le ratio S/L (6 % (w/v)) optimums, nous avons sélectionné les trois facteurs les plus influents dans l'extraction des composés phénoliques, à savoir l'intensité ultrasonore, la température du milieu et la durée de sonication. L'intensité ultrasonore varie entre $0,335$ et $0,764 \text{ W.cm}^{-2}$. Le choix du domaine de variation de la température est très important afin d'éviter la dégradation des composés organiques. Nous avons choisi des températures modérées variant de 10 à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Les polyphénols pourraient subir une dégradation à des températures supérieures à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'autant plus lorsqu'ils sont soumis aux ultrasons [37]. Par ailleurs, le phénomène de cavitation est directement proportionnel à l'augmentation de la température du système. A des températures trop hautes, il y a une diminution des ondes de chocs ce qui engendre une diminution de l'effet des ultrasons [38]. Nous avons cherché à réaliser des extractions assez

courtes pour être compétitif avec les méthodes conventionnelles mais également en vue de futures applications industrielles. La durée de sonication varie entre 5 et 55 minutes. La durée habituelle pour l'extraction assistée par ultrasons en industrie est généralement inférieure à 60 minutes [39]. Les trois paramètres ont été étudiés par une analyse multi-variable de 18 expériences, comme le montre le tableau V.5.

Tableau V.5. Variables impliquées codées et non-codées du plan central composite (CCD) et la réponse obtenue pour les TPC.

N°	Variables de commande			Réponses
	X ₁ (UI ^a , W.cm ⁻²)	X ₂ (T, °C)	X ₃ (t, min)	TPC ^b
1	-1 (0.431)	-1 (16)	-1 (15)	264.94
2	1 (0.719)	-1 (16)	-1 (15)	234.00
3	-1 (0.431)	-1 (16)	1 (45)	269.76
4	1 (0.719)	-1 (16)	1 (45)	251.53
5	-1 (0.431)	1 (34)	-1 (15)	333.14
6	1 (0.719)	1 (34)	-1 (15)	311.22
7	-1 (0.431)	1 (34)	1 (45)	333.66
8	1 (0.719)	1 (34)	1 (45)	333.46
9	- α (30)	0 (25)	0 (30)	311.78
10	+ α (0.764)	0 (25)	0 (30)	300.81
11	0 (0.575)	0 (25)	- α (5)	262.36
12	0 (0.575)	0 (25)	+ α (55)	313.55
13	0 (0.575)	- α (10)	0 (30)	237.42
14	0 (0.575)	+ α (40)	0 (30)	356.22
15	0 (0.575)	0 (25)	0 (30)	315.79
16	0 (0.575)	0 (25)	0 (30)	308.65
17	0 (0.575)	0 (25)	0 (30)	307.95
18	0 (0.575)	0 (25)	0 (30)	305.87

^a UI : intensité ultrasonore.

^b mg catéchine eq/100 g ms.

V.3.2.1. Résultats de l'analyse du plan d'expériences pour les TPC

Les réponses obtenues pour chacune des expériences du plan central composite sont présentées dans le tableau V.5. On peut observer que les réponses varient considérablement en fonction des combinaisons des paramètres opératoires. Les composés phénoliques totaux (TPC) varient entre 234,0 et 333,66 mg catéchine eq/100 g ms. L'analyse de la variance (tableau V.6) a été étudiée afin d'évaluer la validité des résultats obtenus. La signification de

chaque effet (linéaires, quadratiques et interaction des effets) a été testée en comparant les carrés moyens avec l'estimation de l'erreur expérimentale. Considérant un niveau de confiance de 95 %, trois effets s'avèrent être significatifs ($p < 0,05$), l'effet linéaire de la température et du temps ainsi que l'effet quadratique de ce dernier.

Tableau V.6. Analyse de la variance (ANOVA) du modèle statistique obtenu présentant l'effet des trois variables.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carrés moyens	Ratio-F	Valeur-p
X ₁ : Puissance ultrasonore	289.979	1	289.979	3.53	0.0970
X ₂ : Température	17905.7	1	17905.7	218.04	0.0000
X ₃ : Temps	640.755	1	640.755	7.8	0.0234
X ₁ ²	93.4189	1	93.4189	1.14	0.3173
X ₁ X ₂	8.4872	1	8.4872	0.1	0.7561
X ₁ X ₃	354.312	1	354.312	4.31	0.0714
X ₂ ²	335.853	1	335.853	4.09	0.0778
X ₂ X ₃	46.1761	1	46.1761	0.56	0.4748
X ₃ ²	878.818	1	878.818	10.7	0.0113
Erreur totale	656.963	8	82.1203		
Total (corr.)	22513.1	17			

$R^2 = 97.08 \%$.

Les données expérimentales obtenues à partir du plan central composite, ont permis de déterminer une relation empirique reliant la réponse étudiée (TPC) et les paramètres opératoires impliqués dans le modèle (en unités codées). Ainsi, une équation polynomiale du second ordre a été obtenue:

$$\text{TPC} = 165.7 + 21.4 \cdot X_1 + 6.4 \cdot X_3 + 0.6 \cdot X_2 - 152.8 \cdot X_1^2 + 0.8 \cdot X_1 \cdot X_3 + 3.1 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0.06 \cdot X_3^2 + 0.01 \cdot X_3 \cdot X_2 - 0.04 \cdot X_2^2$$

Où X₁ représente l'intensité ultrasonore, X₂ est la température et X₃, le temps de sonication.

La qualité du modèle développé est basée sur le coefficient de corrélation R². Le coefficient de corrélation de 97,08 % indique une bonne adéquation du modèle prédit avec les résultats expérimentaux. Le diagramme de Pareto standardisé (figure V.6) illustre les effets normalisés présentés par ordre d'importance. Les mêmes observations ont été constatées lors de l'analyse de la variance. L'effet linéaire de la température semble être le paramètre le plus important suivi par l'effet quadratique et l'effet linéaire du temps. Par ailleurs, l'interaction

entre l'intensité ultrasonore et la température s'avère un peu moins significatif mais reste proche de la signification, tout comme l'effet quadratique du temps et l'effet linéaire de l'intensité ultrasonore.

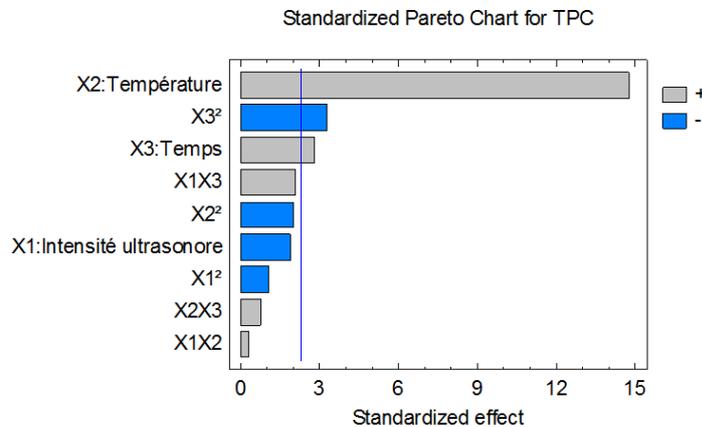


Figure V.15. Diagramme de Pareto standardisé.

La figure V.16 représente l'influence positive ou négative de chaque variable sur la réponse étudiée. Tout comme observé sur le diagramme de Pareto, la température est le paramètre le plus influent sur le rendement en extraction. Alors que le temps de sonication a un effet positif sur l'extraction jusqu'à son optimum (40 min) au-delà de cette valeur, le temps d'extraction a un effet négatif sur les TPC. L'augmentation de l'intensité ultrasonore semble avoir un effet négatif sur les TPC.

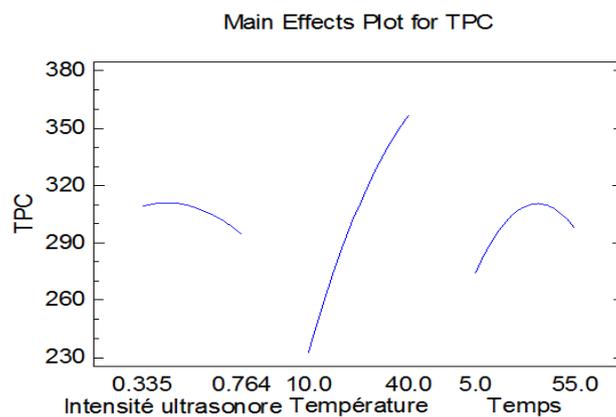


Figure V.16. Diagramme des effets désirés.

V.3.2.2. Optimisation de l'extraction assistée par ultrasons pour les TPC

La figure V.17 illustre la surface de réponse des effets combinés des trois variables de commande sur le comportement de la réponse étudiée (TPC). Dans chaque figure, une des trois variables est fixée à sa valeur centrale ("0"). Le paramètre le plus influent est la température, les TPC augmentent linéairement lorsque la température et l'intensité ultrasonore augmente. Une influence de l'effet quadratique du temps est également observé et visible par une courbure de la surface lorsque l'intensité des ultrasons augmente (figure V.16c). La même tendance est visible en figure V.16c, où l'on peut observer une légère influence de l'effet quadratique du temps lorsque la température augmente.

Les valeurs des paramètres pour obtenir le maximum en TPC sont $0,60 \text{ W.cm}^{-2}$ pour l'intensité ultrasonore, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la température et 43 minutes pour la durée de sonication. Le rendement en TPC optimum (340 mg catéchine eq/100 g ms) prédit par le logiciel a été vérifié expérimentalement en utilisant les paramètres optimisés.

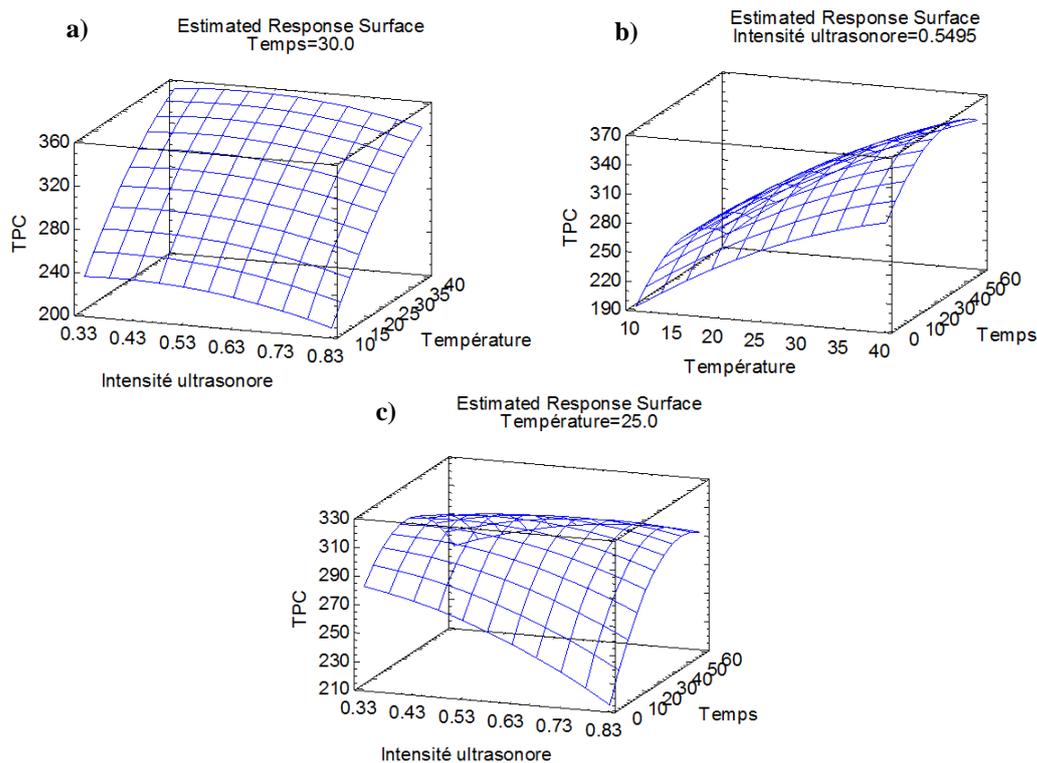


Figure V.17. Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la puissance micro-ondes et de la teneur en eau sur la réponse TPC. (a) TPC en fonction de l'intensité ultrasonore et de la température ; (b) TPC en fonction de la température et du temps ; (c) TPC en fonction de l'intensité ultrasonore et du temps.

V.3.3. Comparaison des cinétiques d'extraction par ultrasons et par méthode conventionnelle

Afin d'évaluer l'impact des ultrasons sur l'extraction des polyphénols contenus dans les sciures de pin maritime, une étude comparative dans les conditions opératoires optimums obtenues par la méthode de surface de réponse a été réalisée entre l'extraction assistée par ultrasons et la macération conventionnelle (figure V.18). Il est clairement visible que l'extraction assistée par ultrasons permet d'améliorer le rendement en catéchine équivalent (TPC) de 30 % par rapport à la méthode conventionnelle (235,54 et 336,41 mg catéchine eq/100 g ms, respectivement pour la macération et l'extraction assistée par ultrasons). La cinétique d'extraction a clairement été améliorée, ce qui peut s'expliquer par la cavitation ultrasonore qui est la seule variable modifiée entre les deux expériences. Des résultats similaires ont été mis en évidence par Pingret et al. [5] pour le marc de pomme et par Khan et al. [42] pour les peaux d'orange.

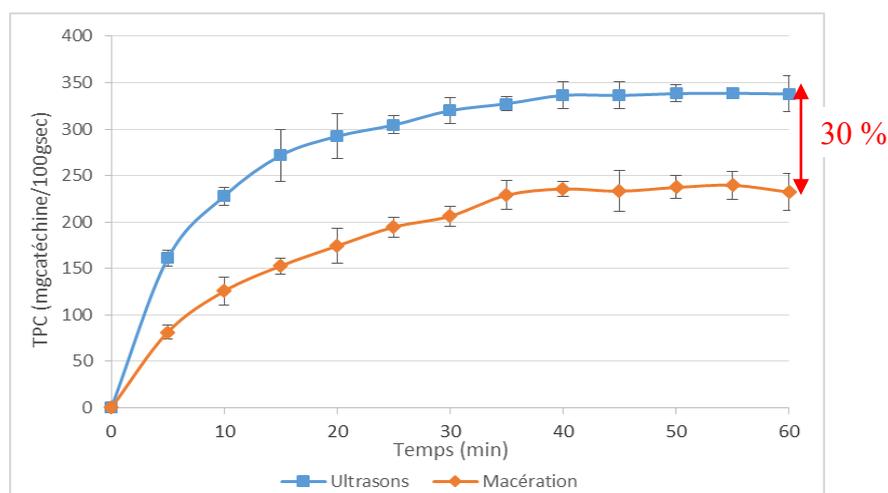


Figure V.18. Cinétiques d'extraction des polyphénols du pin maritime assistée par ultrasons et par macération.

La modélisation des cinétiques d'extraction montre que les deux méthodes d'extraction, conventionnelle (CV) et assistée par ultrasons (UAE) tendent à suivre une cinétique de 1^{er} ordre (figure V.19). L'analyse des cinétiques montre deux phases distinctes, une première phase rapide de 0 à 15 minutes et une phase plus lente de 15 à 50 minutes, comme l'illustre la figure V.19, avec leurs constantes de vitesses respectives. En effet les constantes de vitesse sont plus élevées lors de la phase rapide et le coefficient est légèrement plus élevé lors de l'extraction assistée par ultrasons (0,1270 et 0,1085 min⁻¹, respectivement

pour UAE et CV), alors que pour la phase lente, ils sont de 0,0687 et 0,0678 min^{-1} , respectivement pour UAE et CV. Les deux méthodes d'extraction ne montrent pas de différence significative, on peut donc conclure que l'effet des ultrasons ne modifie pas la cinétique d'extraction même si le rendement de l'extrait recueilli par ultrasons est plus important, ce qui peut s'expliquer par le phénomène de cavitation. Des études [40] ont démontré que le phénomène de cavitation est responsable des modifications sur le végétal et induit la rupture des cellules en raison de l'éclatement des bulles de cavitation à la surface [41].

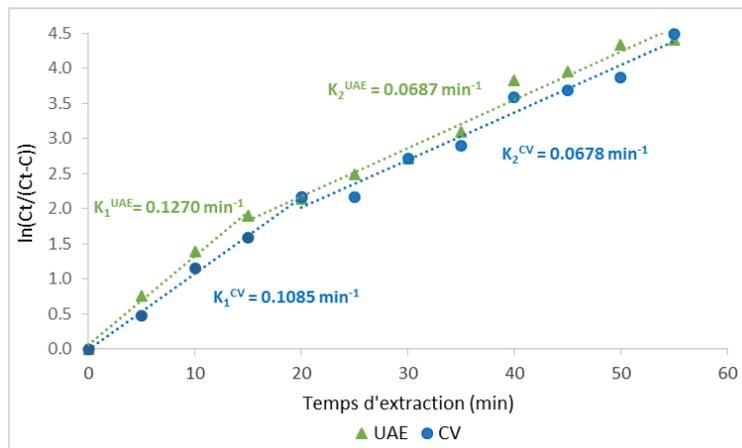


Figure V.19. Constantes et cinétiques d'extractions par méthode conventionnelle et extraction assistée par ultrasons.

V.3.4. Extraction assistée par ultrasons à l'échelle pilote

Pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote, un réacteur de 30 litres a été utilisé (figure V.20). Le réacteur est composé de quatre sorties ultrasons (figure V.20b) de 20 kHz et d'une puissance de 4 x 200 Watts. L'extraction a été réalisée dans les conditions opératoires optimums définies lors de l'étude à l'échelle laboratoire.



Figure V.20. *Appareil à ultrasons à l'échelle pilote (a) ; (b) vue intérieure du réacteur pilote; (c) UAE des sciures de pin maritime.*

Le rendement en polyphénols totaux (TPC) des sciures de pin maritime obtenus lors de l'extraction pilote à l'eau sous une température de 40 °C est de 308,76 mg catéchine éq/100 g ms. Le rendement est amélioré de 20 % en seulement 40 min, comparé à une extraction conventionnelle par macération. Ce résultat montre que l'utilisation de l'extraction assistée par ultrasons est prometteuse à l'échelle industrielle. Par ailleurs, l'extraction classique par macération requiert généralement des conditions opératoires drastiques (temps d'extraction long, température élevée etc.) engendrant une forte consommation d'énergie. L'extraction assistée par ultrasons peut permettre de réduire le temps de traitement et de diminuer la température d'extraction tout en améliorant le rendement final. La valorisation d'un coproduit (déchets de scierie) telle que les sciures de pin maritime utilisant un solvant vert et une méthode d'extraction plus rapide est un réel avantage d'un point de vue environnemental et industriel.

V.3.5. Etude de l'extraction à courants croisés multi-étages

Afin d'évaluer l'impact des ultrasons sur l'extraction solide-liquide, nous avons réalisés trois concepts d'extraction à courant croisés de trois étages (figure V.12) dans les conditions optimum définies précédemment. Premièrement, nous avons comparé trois étapes de macération classique des sciures de bois, à trois étapes d'extraction assistée par ultrasons

de même durée (3 x 14 minutes), sous agitation constante à une température de 40 °C avec comme solvant de l'eau acidifiée (pH = 3,82), renouvelé à chaque étape. Pour finir, nous avons combiné une étape d'extraction assistée par ultrasons des sciures de bois de 14 minutes suivie deux étapes de simple macération de même durée, afin d'évaluer l'effet des ultrasons en tant que prétraitement pour une extraction conventionnelle.

La figure V.21 illustre les résultats obtenus (en mg catéchine eq/ 100 g ms) lors de l'extraction multi étapes. On constate que la majorité de polyphénols sont extraits dans les 14 premières minutes de l'extraction que ce soit en macération classique ou assistée par ultrasons (137,1, 210,2 et 202,0 mg catéchine eq/ 100 g ms, respectivement en CV, US et US-mixte). Ce résultat est cohérent avec l'étude des cinétiques d'extraction qui confirmait la présence de deux phases distinctes lors de l'extraction des polyphénols du pin maritime, une phase rapide suivit d'une phase lente où les constantes de vitesse étaient deux fois inférieures. Lors de l'extraction combinée, on peut constater qu'un simple prétraitement des sciures de pin maritime par ultrasons (au préalable des deux macérations) conduit à obtenir le même rendement en polyphénols que lorsqu'on réalise trois étapes d'extraction par ultrasons (313,32 et 333,64 mg catéchine eq/100 g ms, respectivement pour l'extraction combinée et l'extraction multi étapes sous US). Les ultrasons semblent être plus efficaces pendant les premières minutes de l'extraction, son effet semble diminuer au cours du temps. Après un certain temps les bulles de cavitation n'absorbe plus l'énergie nécessaire pour grandir et exploser [42]. Un simple prétraitement de la matrice végétale sous ultrasons suffit donc à augmenter le rendement en polyphénols et ainsi intensifier l'extraction solide-liquide. Ce résultat est d'autant plus intéressant d'un point de vue économique pour les industriels puisqu'il ne serait pas nécessaire de changer toute l'installation existante d'extraction conventionnelle.

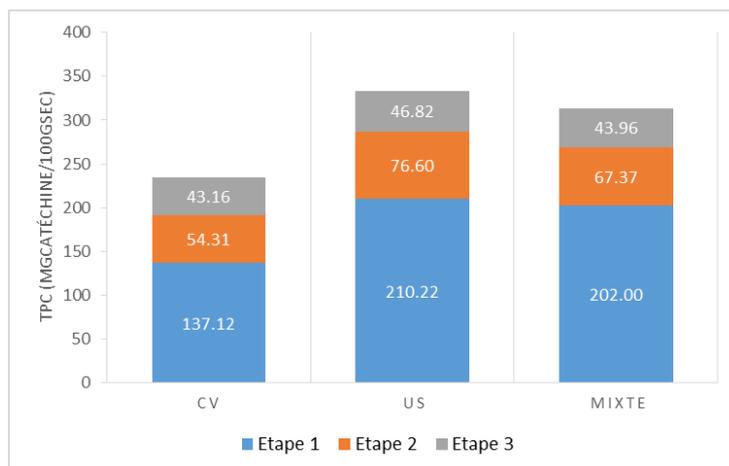


Figure V.21. Rendement TPC de l'extraction multi étapes conventionnelle (CV), sous ultrasons (US) et mixte (US et CV).

V.3.6. Phénomènes impliqués lors de l'extraction solide-liquide assistée par ultrasons

V.3.6.2. Extraction solide-liquide à courant croisés multi-étages

L'extraction solide-liquide consiste à séparer un liquide (solvant, S) d'un composé soluble (soluté, A) contenu dans un matériau insoluble (inerte, B). Une série de processus successifs a lieu pendant le processus d'extraction, traduisant l'interaction entre le solide contenant initialement le soluté et le solvant entraînant la séparation. Le processus d'extraction peut se dissocier par quatre grandes étapes (figure V.22):

- (1) « transfert » du solvant (S) au sein de la matrice solide, ce qui pourrait faire intervenir, en plus de la diffusion, des phénomènes complexes de capillarité, etc. ;
- (2) dissolution du soluté (A) dans le solvant ; il s'agit donc de mettre en solution les divers composés en s'approchant, en terme de concentration, de l'état d'équilibre qui est fonction de la nature du composé, du solvant et de la température ;
- (3) diffusion du soluté (A) dissous dans la solution et sa migration de l'intérieur vers l'extérieur ;
- (4) transfert (par diffusion, mais plus généralement par convection, agitation, etc.) du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restante du solvant.

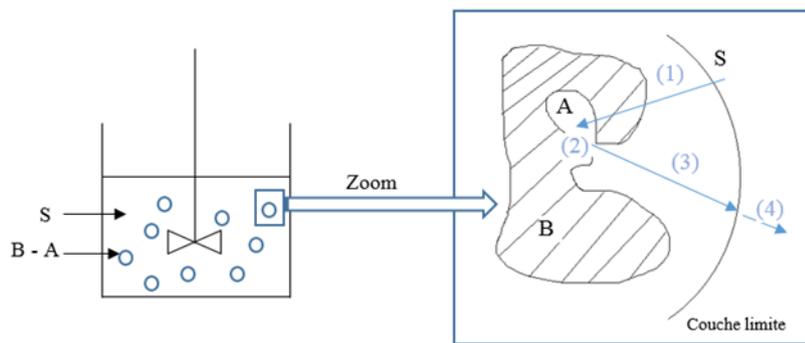


Figure V.22. Schéma décrivant les différentes étapes de l'extraction solide-liquide.

Le transfert des molécules actives recherchées vers le milieu extérieur s'effectue par diffusion du solvant au sein du solide ayant pour moteur le gradient de concentration en soluté entre la solution en contact intime avec la phase solide (plus concentrée) et la phase liquide. Dans le cas de la plupart des végétaux, le transfert du solvant à travers la matrice solide est le plus souvent l'étape limitante dans le processus d'extraction solide-liquide. En effet, la microstructure naturelle des végétaux génère une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. A la fin de l'opération d'extraction, le système tend vers l'équilibre et la diffusion est quasi nulle. Lors de l'extraction par courant croisés multi-étages (figure V.23), la phase liquide constituant l'extract (A+S) est récupérée et le solvant (S) est renouvelé, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide. A la fin du processus, le solide épuisé, appelé inerte (B) contient très peu ou pas de soluté.

Nous nous proposons de construire le diagramme des phases (figure V.24) afin de mieux comprendre le processus d'extraction classique et sous ultrasons. Chaque extraction par courant croisés (figure V.23) des polyphénols de pin maritime constitue un étage (les deux phases sortent en équilibre thermodynamique entre elles). La surverse ($V = A + S$) est récupérée puis quantifiée en mg catéchine/100 g ms et la sousverse ($L = A + B + S$) composée du solide appauvri en soluté et d'inerte avec un peu de solvant est récupérée pour subir une autre extraction avec un solvant renouvelé (eau acidifiée). On peut représenter l'équilibre de l'extraction par un triangle rectangle (figure V.24), puisque nous sommes en présence de trois constituants. Chaque sommet du triangle représente un corps pur, S (100 % de solvant et 0 % de soluté), A (100 % de soluté) et B (100 % inerte). Chaque côté du triangle représente un mélange binaire et chaque point à l'intérieur du triangle représente un mélange ternaire.

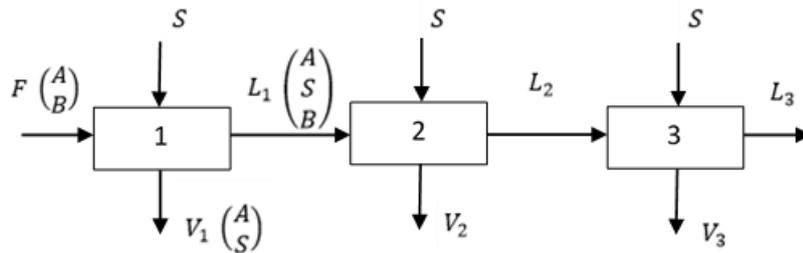


Figure V.23. Extraction par courant croisés à 3 étages.

Le bilan matière du 1^{er} étage (figure V.23) s'écrit : $F + S = L_1 + V_1 = M$. Nous avons fixé la quantité de la charge ($F = A + B$) et du solvant (S), nous pouvons donc positionner le point M à partir du barycentre :

$$\begin{cases} F \cdot \overline{FM} = S \cdot \overline{SM} \\ \overline{FS} = \overline{FM} + \overline{SM} \end{cases} \implies \overline{FM} = F + S \cdot \frac{\overline{SM}}{\overline{FS}} \quad (\text{Equation V.4})$$

Lors de l'extraction solide-liquide conventionnelle, V_{CV} (surverse) est en équilibre avec L_{CV} (souverse) et se situent sur la même droite d'équilibre que M et B (inerte). Lors de l'extraction assistée par ultrasons, la souverse ($S+A$) se trouve plus concentrée, plus riche en soluté ($V_{US} = 210,2$ mg catéchine eq/100 ms) que lors de l'extraction conventionnelle ($V_{CV} = 137,1$ mg catéchine eq/100 g ms). L'équilibre conventionnel ($B, L_{CV}, M_{CV}, V_{CV}$) représenté en rouge sur la figure V.24 est rompu. On peut dire que l'effet des ultrasons sur la matrice végétale accélère l'enrichissement du solvant en soluté et l'appauvrissement du solide en soluté lors des premières minutes d'extraction. Ce phénomène sera observé par microscope électronique à balayage dans le prochain paragraphe.

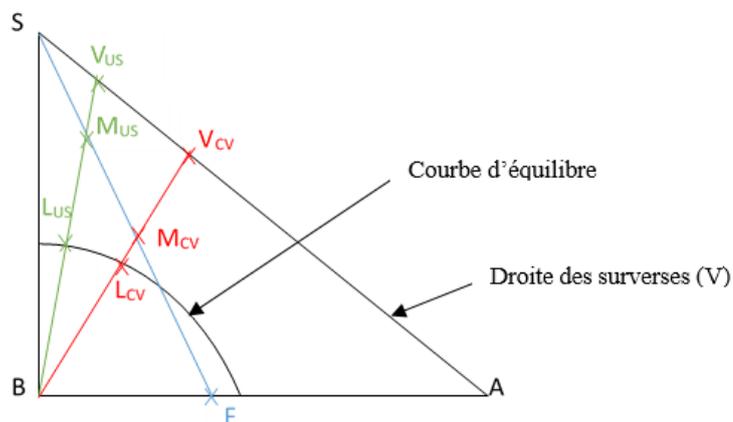


Figure V.24. Diagramme d'équilibre.

V.3.6.1. Impact des ultrasons sur la structure du végétal

Pour mieux comprendre le phénomène de la sonication lors de l'extraction assistée par ultrasons, la microstructure du bois a été observée par microscopie électronique à balayage. Les images ont été prises en mode ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) et sans aucun traitement de la matière végétale. Les observations ont été réalisées sur des fragments de déchets de pin maritime non traités (figure V.25a), après macération (figure V.25b) et après sonication (figure V.25c). Le pin maritime brut possède des petits pores uniformes, de 5 μm de diamètre environ. Lors de l'extraction par macération, on peut observer une légère dilatation des pores (environ 20 μm de diamètre) mais ils restent uniformes. Alors qu'après l'extraction par ultrasons, on observe une déstructuration de ces pores (figure V.25c). Ceci peut s'expliquer par le phénomène de cavitation induit lors de l'extraction assistée par ultrasons. Les bulles de cavitation lorsqu'elle rencontre une surface solide explosent et provoquent ainsi la rupture des cellules [40-41], ce qui favorise la diffusion du solvant à l'intérieur du végétal.

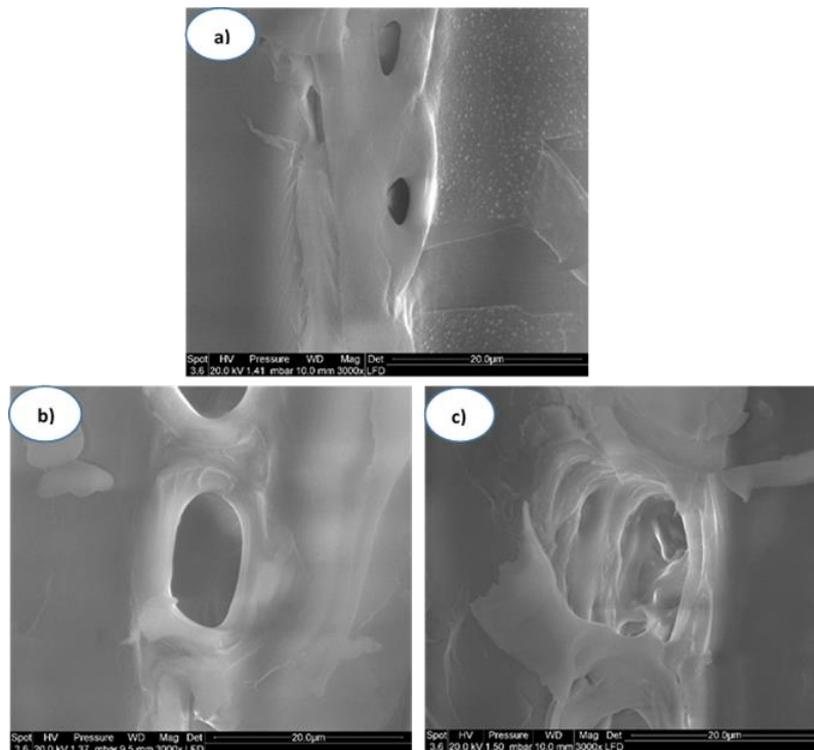


Figure V.25. Photographies de microscopie électronique à balayage (rapport optique X 3000) de déchets pin maritime non traité (a) ; sciures de pin maritime après macération (b); sciures de pin maritime après extraction assistée par ultrasons.

Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons montré qu'il est possible valoriser des déchets de bois de pin maritime en réalisant une extraction des polyphénols. Nous nous sommes orientés vers une méthode innovante et en plein expansion : l'extraction assistée par ultrasons. La spécificité de ce travail est l'aspect environnemental et économique qui sont pris en compte. En effet, en plus de l'accélération et l'intensification du processus d'extraction solide-liquide avec une extraction assistée par ultrasons, le solvant utilisé est simplement de l'eau, solvant « vert » non polluant. Le traitement par ultrasons présente un grand potentiel industriel dans l'amélioration de l'extraction de composés phénoliques issus des sciures de pin maritime.

Une étude multi-variable a permis de définir les paramètres optimums de l'extraction assistée par ultrasons, dans le but de maximiser le rendement en polyphénols totaux des sciures de pin maritime. L'étude comparative entre l'extraction par macération conventionnelle et l'extraction optimisée par ultrasons a montré une augmentation de plus de 20 % de la teneur en composés phénoliques totaux après seulement 40 minutes d'extraction. Cette augmentation a été confirmée par les expériences réalisées à l'échelle pilote (réacteur de 30 L), montrant ainsi le potentiel de l'extraction par ultrasons des polyphénols des sciures de pin maritime en industrie. L'extraction à courant croisés multi-étages a permis de démontrer que ce sont les premières minutes d'extraction assistée par ultrasons qui sont les plus efficaces. Un simple prétraitement de la matière végétale en aval d'une extraction classique serait suffisant. Ce résultat est intéressant pour les futures applications industrielles, car il ne serait pas nécessaire de changer toute l'installation existante pour pouvoir intensifier l'extraction et ainsi augmenter le rendement d'extraction tout en diminuant le temps de traitement.

Références

- [1] Decharneux T., Dubois F., Beauloye C., De Coninck S.W., Wattiaux. (1992). Effect of various flavonoids on lysosomes subjected to an oxidative or an osmotic stress. *Biochemical Pharmacology*, 44, 1243-1248.
- [2] Feskanich D., Ziegler R.G., Michaud D.S., Giovannucci E.L., Speizer F.E., Willett W.C., Colditz G.A. (2000). Prospective Study of Fruit and Vegetable Consumption and Risk of Lung Cancer Among Men and Women. *Journal of the National Cancer Institute*, 92, 1812-1823. 2000.
- [3] De Castro M.D.L., Garcia-Ayuso L.E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Anal. Chem. Acta*, 369, 1-10.
- [4] Achat S., Tomao V., Madani K., Chibane M., Elmaataoui M., Dangles O., Chemat F. (2012). Direct enrichment of olive oil in oleuropein by ultrasound-assisted maceration at laboratory and pilot plant scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 777–786.
- [5] Pingret D., Fabiano-Tixier A.-S., Bourvellec C.L., Renard C.M.G.C., Chemat F. (2012). Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *Journal of Food Engineering*, 111, 73-81.
- [6] Jerez M., Selga A., Sineiro J., Torres J.L., Nunez M.J. (2007). A comparison between bark extracts from *Pinus pinaster* and *Pinus radiata*: Antioxidant activity and procyanidin composition. *Food Chemistry*, 100, 439-444.
- [7] Mun S.P., Ku C.S. (2006). Characterization of low molecular weight polyphenols from pine (*Pinus radiata*) bark. *Food Science Biotechnology*, 15: 424–430.
- [8] Liazid A., Schwarz M., Varela R.M., Palma M., Guillén D.A., Brigui J., Macias F.A., Barroso C.G. (2010). Evaluation of various extraction techniques for obtaining bioactive extracts from pine seeds. *Food and Bioproducts Processing*, 88, 247-252.
- [9] Pietta P., Simonetti P., Mauri P. (1998). Antioxidant activity of selected medicinal plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4487-4890.
- [10] Wood J.E., Senthilmohan S.T., Peskin A.V. (2002). Antioxidant activity of procyanidin containing plant extracts at different pHs. *Food Chemistry*, 77, 155-161.
- [11] Watson R.R. (1999). Reduction of cardiovascular disease risk factors. *Cardiovasc Rev Rep*, 20, 326-329.
- [12] Eggenschwiler J., Patrignani A., Wagner U., Rehrauer H., Schlapbach R., Rist L., Ramos M.H., Viviani A. (2006). Gene expression profiles of different breast cancer cells compared with their responsiveness to fermented mistletoe (*Viscum album* L.) extracts Iscador from oak (*Quercus*), pine (*Pinus*), white fir (*Abies*) and apple tree (*Malus*) in vitro. *Arzneimittel-Forsch*, 56, 83-496.
- [13] Vuorela S., Kreander K., Karonen M., Nieminen R., Hämäläinen M., Galkin A., Laitinen L., Salminen J.P., Moilanen E., Pihlaja K., Vuorela H., Vuorela P., Heinonen M. (2005). Preclinical evaluation of rapeseed, raspberry, and pine bark phenolics for health related effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5922-5931.
- [14] Chemat F., Poux M. (2010). Techniques d'activation par ultrasons et micro-ondes, dans : M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon (Eds.), *Génie des procédés durables*. Dunod, Paris, pp. 150-200.
- [15] Mason T.J. (1990). *Chemistry with ultrasound*, Elsevier Applied Science, New York.
- [16] Leong T., Ashokkumar M., Kentish S. (2011). The fundamentals of power ultrasound: a review. *Acoustics Australia*, 39, 54-63.

- [17] Mason T.J., Lorimer J.P. (2002). *Applied Sonochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [18] Chemat F. (2009). *Essential oils: green extraction and applications*. HKB, New Delhi.
- [19] Harvey E.N., Loomis A.L. (1929). The destructuration of luminous bacteria by high frequency sound waves. *Journal of Bacteriology*, 17, 373-376.
- [20] Mason T.J. Paniwnik L., Chemat F. (2003). Chapter 16 : Ultrasound as a preservation technique, dans : *Food preservation techniques*. P. Zeuthen, L. Bogh-Sorensen (Eds.), CRS Press, Cambridge.
- [21] Veillet S. (2010). *Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation*. Thèse de doctorat à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse.
- [22] Chemat S. Lagha A., AitAmar H., Bartels, P.V., Chemat F. (2004). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from carway seeds. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 188.
- [23] Kanakis C.D., Daferera D.J., Tarantilis P.A., Polissiou M.G. (2004). Qualitative determination of volatile compounds and quantitative evaluation of safranal and 4-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexane-1-carboxaldehyde (HTCC) in Greek Saffron. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52 (14), 4515-4521.
- [24] Shotipruk A., Kaufman P.B., Wang H.Y. (2001). Feasibility study of repeated harvesting of menthol from biologically viable *Mentha x piperata* using ultrasonic extraction. *Biotechnology progress*, 17 (5), 924-928.
- [25] Li H.B., Wong C.C., Cheng K.W., Chen F. (2008). Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 385-390.
- [26] Ruiz-Jimenez J., Luque de Castro M.D. (2003). Flow injection manifolds for liquid-liquid extraction without phase separation assisted by ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, 489, 1.
- [27] Khan M.K., Abert-Vian M., Fabiano-Tixier A.S., Dangles O., Chemat F. (2010). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry* 119, 851-858.
- [28] Albu S., Joyce E., Paniwnyk L., Lorimer J.P., Mason T.J. (2004). Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 3-4, 261-265.
- [29] Aspé E., Fernández K. (2011). The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark. *Industrial Crops and Products*, 34, 833-844.
- [30] Toma M., Fukutomi S., Asakura Y., Koda S. (2011). A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500 kHz for organic solvents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (1), 197-208.
- [31] Tiwari B.K., Muthukumarappan K., O'Donnell C.P., Cullen P.J. (2008). Effects of sonication on the kinetics of orange juice quality parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (7), 2423-2428.
- [33] Singleton V.L., Rossi J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology Viticulture*, 16 (3), 144-158.
- [34] Virot M., Tomao V., Le Bourvellec C., Renard C.M., Chemat F. (2010). Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (6), 1066-1074.

- [35] Herodez S.S., Hadolin M., Skerget M., Knez Z. (2003). Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, 80 (2), 275-282.
- [36] Spiro M., Selwood R.M. (1984). The Kinetics and Mechanism of Caffeine Infusion from Coffee: The Effect of particle Size. *J. Sci. Food. Agric.*, 35, 915-924.
- [37] Kyi, T.M., Daud W.R.W., Mohammad A.B., Wahid Samsudin M. (2005). The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 323-331.
- [38] Lorimer J.P., Mason T.J. (1987). Sonochemistry. Part 1-The physical aspects. *Chemical Society Reviews*, 16, 239.
- [39] Chemat F., Zill-e-Huma, Khan M.K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835.
- [40] Veillet S., Tomao V., Chemat F. (2010). Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatisation of olive oil with basil. *Food Chemistry*, 123 (3), 905-911.
- [41] Vinatoru M., 2001. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (3), 303-313.
- [42] Khan M.K., Abert-Vian M., Fabiano-Tixier A.S., Dangles O., Chemat F. (2010). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*, 119, 851-858.

Conclusion générale

Nous proposons dans ce travail une valorisation en deux étapes des déchets de pin maritime provenant de scierie. La première étape de la valorisation consiste en une isolation des composés volatils et non volatils présents dans les sciures pin maritime. La seconde partie de la valorisation consiste à transformer le résidu solide (après extraction) en charbon actif. La spécificité de ce travail étant que la première étape du processus de valorisation peut agir comme un prétraitement pour la production du charbon actif.

Dans un premier temps, les travaux ont permis d'identifier par GC/SPME, les composés volatils présents dans l'huile essentielle de sciures de pin maritime. Au total, 27 composés ont pu être identifiés avec une prédominance des composés terpéniques. Les déchets, coproduits de pin maritime ont ensuite été extraits par des méthodes conventionnelles d'hydrodistillation et d'entraînement à la vapeur d'eau aux conditions normales de pression et température et sous vide à 60 et 200 mbar. Les différentes méthodes permettent d'obtenir des résultats similaires, d'un point de vue quantitatif (rendement en huile essentielle) et qualitatif (composition chimique), avec une légère augmentation des composés majoritaires présents dans l'huile (L-fenchone et caryophyllène) lors de l'extraction sous vide. Une étude des principaux composés du bois, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et les lignines a été menée sur le résidu après extraction, et aucune dégradation n'a été observée, ce qui nous amène à conclure qu'il n'y aura pas d'influence négative pour la production de charbon actif. Dans un contexte actuel de respect de l'environnement, les sciures de pin maritime ont été extraites par différents procédés intensifiés : turbohydrodistillation, micro-ondes (SFME et MHG) et hydrodistillation assistée par ultrasons, en comparaison avec une hydrodistillation classique. Les procédés utilisés peuvent être classés en deux groupes selon leur cinétique d'extraction et leur capacité antioxydante. Le premier groupe concerne les méthodes d'extractions assistées par chauffage micro-ondes (SFME et MHG), dont le rendement maximum est obtenu en seulement 60 minutes et une activité antioxydante plus importante (EC_{50} d'environ 15 $\mu\text{g/ml}$). Le second groupe concerne les procédés basé sur l'hydrodistillation, c'est-à-dire avec un chauffage conventionnel (HD, THD, HD-UAE), dont les rendements maximum sont obtenus entre 150 et 480 minutes. Les résultats de cette étude montre que l'extraction sous un chauffage par micro-ondes permet de réduire considérablement la durée d'extraction (environ 8 fois), ce qui permet de réduire la consommation d'énergie ainsi que les rejets ; tout en ayant une qualité d'huile de meilleure, d'un point de vue olfactif (fraction de composés oxygénés

plus importantes) et une meilleure activité antioxydante (EC_{50} faible). Cette étude montre clairement le potentiel des déchets de bois de pin maritime comme source de composés phénoliques et source d'antioxydants naturels et renouvelables.

La seconde partie de l'étude est une optimisation du procédé d'extraction par micro-ondes (SFME) et du procédé d'extraction par Détente Instantanée Contrôlée (DIC). Les deux procédés ont été étudiés selon la méthodologie des plans d'expériences dans le but d'évaluer l'impact des variables de commandes sur l'extraction et de définir les paramètres optimaux d'extraction. Les conditions optimisées en SFME permettent l'extraction de l'huile essentielle de sciures de pin maritime en seulement 40 minutes, alors que l'extraction conventionnelle par hydrodistillation requiert 480 minutes. D'autres parts, nous avons constaté pour cette méthode une composition chimique plus riche en composés oxygénés. Une compréhension des phénomènes mise en jeu lors de l'extraction par SFME des déchets de pin maritime a été abordée et il a été observé que l'effet du chauffage par micro-ondes permet de libérer plus facilement l'huile essentielle contenue dans la matrice végétale. Nous avons également constaté que la diffusion intra particule (D_{eff}) est deux fois plus rapide par SFME qu'en HD. La limitation des eaux usées, la rapidité de l'extraction et la réduction énergétique font de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes une technique performante pour extraire l'huile essentielle de déchets de pin maritime. Concernant l'extraction DIC, dans les conditions optimisées, le rendement maximal en huile essentielle est obtenu en moins de 20 minutes. L'extraction par DIC est 20 fois plus rapide qu'une extraction par entraînement à la vapeur d'eau pour une qualité d'huile identique. Une telle différence a été confirmée par le calcul des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion. Le phénomène du traitement thermomécanique DIC a été observé par microscope électronique à balayage. Le traitement DIC provoque l'expansion des cellules du bois ce qui favorise la pénétration de la vapeur d'eau au sein de la matrice végétale. La surface spécifique de la matrice végétale après le traitement DIC est largement améliorée.

La troisième partie de l'étude consiste à transformer le résidu solide après extraction des composés volatils en un charbon actif. Les caractéristiques physiques des charbons actifs issus des bois ayant subi au préalable une extraction des composés volatils présentent des caractéristiques légèrement inférieures à un charbon de bois industriel activé dans les mêmes conditions opératoires pour les procédés HD, THD et HD-UAE. Mais, nous avons relevé une nette augmentation de ces caractéristiques pour le bois traités par micro-ondes et par détente

instantanée contrôlée. Les résultats pour ce dernier sont très prometteurs car la qualité du charbon actif obtenu est supérieure à celle du charbon commercial Norit, en termes de qualité, de surface spécifique et de volume total des pores.

Dans un dernier temps, nous avons montré qu'il est possible d'effectuer une autre valorisation des déchets de pin maritime en tant que source de polyphénols. Nous avons étudié une méthode innovante et en pleine expansion, l'extraction assistée par ultrasons. Nous avons opté pour l'utilisation d'un solvant vert, non polluant : l'eau et une étude multi-variables pour optimiser les paramètres de l'extraction par ultrasons. Comparée à une extraction solide-liquide traditionnelle telle que la macération, l'extraction assistée par ultrasons optimisée présente une augmentation de 20 % de la teneur en composés phénoliques après seulement 40 minutes d'extraction. Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote sur un réacteur de 30 L a confirmé le potentiel industriel de l'extraction par ultrasons des polyphénols des sciures de pin maritime. Afin de mieux appréhender l'impact des ultrasons sur l'extraction solide-liquide, nous avons étudié une nouvelle approche de l'extraction des polyphénols par courant croisés multi-étages. Il a été démontré qu'un simple prétraitement de quelques minutes de la matière végétale en aval d'une extraction conventionnelle suffit à intensifier et maximiser la teneur en composés phénoliques et diminuer le temps d'extraction. Ce résultat est d'autant plus intéressant pour les futures applications industrielles, car il ne serait pas nécessaire de modifier l'installation existante.

Concernant la partie extraction des composés volatils et fabrication de charbon actif, il serait important d'exploiter les résultats obtenus à l'échelle laboratoire pour les transférer à l'échelle pilote et industrielle. Il serait intéressant de compléter ce travail par une étude technico-économique de l'installation du procédé micro-ondes et DIC, avec une étude complémentaire sur la rentabilité, l'impact écologique, la qualité et les propriétés bactériologiques des huiles essentielles de déchets de pin maritime. Tels que les charbons actifs sont efficaces pour la dépollution d'effluents aqueux, il serait intéressant de réaliser de nouveaux essais concernant le traitement des effluents gazeux. En effet, actuellement la demande en matière de traitement des effluents gazeux ne cesse de croître. Enfin, la dernière étude de ce manuscrit concernant l'extraction des polyphénols des déchets de sciures de pin maritime, devrait être complétée par une étude chimique plus poussée, notamment pour l'identification précise des polyphénols par HPLC et la détermination de l'activité antioxydante.

Liste des figures

Chapitre 1.

- Figure I.1. *Structure macroscopique d'un arbre - détails des différentes parties du tronc.*
- Figure I.2. *Représentation schématique de la molécule de cellulose.*
- Figure I.3. *Les principaux sucres constitutifs des hémicelluloses.*
- Figure I.4. *Monomères constitutifs de la lignine.*
- Figure I.5. *Structure chimique de l'isoprène.*
- Figure I.6. *Transformation de l'acide abiétique.*
- Figure I.7. *Classement des grandes familles de polyphénols.*
- Figure I.8. *Exemple de molécules des grandes familles de polyphénols.*
- Figure I.9. *Diagramme répartition des déchets de bois en France.*
- Figure I.10. *Diagramme de répartition des sous-produits de bois résineux.*
- Figure I.11. *Photographie de pin maritime – arbre, épines et fruits, écorce et bois de cœur.*
- Figure I.12. *Evolution des températures de distillation de l'eau et de l'huile essentielle, ainsi que du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu*
- Figure I.13. *Entraînement à la vapeur d'eau.*
- Figure I.14. *Hydrodistillation.*
- Figure I.15. *Spectre électromagnétique.*
- Figure I.16. *Influence d'un champ électrique sur les molécules dipolaires.*
- Figure I.17. *Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD).*
- Figure I.18. *Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME).*
- Figure I.19. *Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG).*
- Figure I.20. *Représentation schématique du phénomène de cavitation.*
- Figure I.21. *Variation de la pression en fonction du temps pendant un cycle de traitement DIC.*
- Figure I.22. *Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif.*
- Figure I.23. *Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux. [115]*

Chapitre 2.

Figure II.1. Photographie des sciures de pin maritime brutes (a) ; après tamisage à 800 μm (b).

Figure II.2. Montage expérimental d'hydrodistillation (HD).

Figure II.3. Montage expérimental d'entraînement à la vapeur d'eau.

Figure II.4. Montage chauffage à reflux pour l'isolation de la cellulose.

Figure II.5. Photographie des résidus secs de cellulose (a) et de lignine de Klason (b).

Figure II.6. Chromatogramme SPME des composés volatils provenant des sciures de pin maritime.

Figure II.7. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (EV) et par hydrodistillation (HD) à P_{atm} .

Figure II.8. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de pin maritime obtenue par entraînement à la vapeur d'eau (a) et par hydrodistillation (b) en fonction à P_{atm} et sous vide.

Figure II.9. Cinétique d'extraction par HD et EV à P_{atm} et $P = 60$ mbars des composés α -pinène (a), L-fenchone (b) et Caryophyllène (c).

Figure II.10. Teneur (%) des principaux constituants des sciures de pin maritime.

Figure II.11. Structure des sciures de pin maritime non-traité (400x).

Figure II.12. Structure des sciures de pin maritime après 10 heures d'extraction en EV (a) et HD (b) à P_{atm} (400x).

Figure II.13. Protocole expérimental.

Figure II.14. Photographie du montage d'hydrodistillation.

Figure II.15. Photographie du montage de turbohydrodistillation.

Figure II.16. Photographie du montage SFME (a) et MHG (b).

Figure II.17. Photographie du montage de prétraitement par ultrasons.

Figure II.18. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime par HD, THD et UAE.

Figure II.19. Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime par HD, MHG et SFME.

Figure II.20. Comparatif de la composition de l'huile essentielle de pin maritime en termes de composés hydrocarbonés et de composés oxygénés en fonction de la technique d'extraction utilisée.

Figure II.21. TPC en fonction du temps pour les huiles essentielles de pin maritime extraites par HD, THD et HD-UAE (a) et par MHG et SFME (b).

Figure II.22. *Inhibition en fonction du temps d'extraction des extraits obtenus par HD, THD, UAE (a) et des extraits obtenus par MHG et SFME (b).*

Figure II.23. *Activité antiradicalaire des extraits.*

Figure II.24. *Pouvoir de réduction des extraits de bois de pin maritime isolés par différentes techniques. FeCl₂ a été utilisé comme antioxydant de référence.*

Figure II.25. *Transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes et sous chauffage classique.*

Chapitre 3.

Figure III.1. *Photographie des sciures de pin maritime.*

Figure III.2. *Plan central composite.*

Figure III.3. *Diagramme de Pareto.*

Figure III.4. *Diagramme des effets séparés.*

Figure III.5. *Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la puissance micro-ondes et de la teneur en eau sur le rendement en huile essentielle.*

Figure III.6. *Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime obtenues par SFME (a) et HD (b).*

Figure III.7. *Modélisation de la cinétique d'extraction par SFME.*

Figure III.8. *Modélisation de la cinétique d'extraction par HD.*

Figure III.9. *Structure des sciures de pin maritime observée au microscope électronique à balayage avant extraction (a), après extraction par SFME (b) et après extraction par HD (c).*

Figure III.10. *Variation de la pression en fonction du temps pendant un cycle de traitement D.I.C.*

Figure III.11. *Photographie du réacteur DIC.*

Figure III.12. *Protocole expérimental.*

Figure III.13. *Diagramme de Pareto standardisée.*

Figure III.14. *Diagramme des effets désirés.*

Figure III.15. *Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la puissance micro-ondes et de la teneur en eau sur le rendement en huile essentielle.*

Figure III.16. *Cinétique d'extraction des huiles essentielles de sciures de pin maritime obtenues par DIC (a) et EV (b).*

Figure III.17. *Modélisation de la cinétique d'extraction par DIC.*

Figure III.18. *Modélisation de la cinétique d'extraction par EV.*

Figure III.19. *Structure des sciures de pin maritime observée au microscope électronique à balayage avant extraction (a), après extraction par DIC à 0,35 MPa (b) et après extraction par DIC à 0,6 MPa (c).*

Chapitre 4.

Figure IV.1. *Protocol expérimental de l'étude.*

Figure IV.2. *Dispositif expérimental de carbonisation-activation.*

Figure IV.3. *Photographie de l'analyseur Micromeritics ASAP 2010.*

Figure IV.4. *Photographie du charbon actif dilué dans les solutions aqueuses de bleu de méthylène ; C [30-200 mg/ml], de gauche à droite.*

Figure IV.5. *Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($t_p = 60$ min ; $Q_{CO_2} = 50$ NL/h).*

Figure IV.6. *Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($t_p = 60$ min ; $Q_{H_2O} = 50$ NL/h).*

Figure IV.7. *Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($T = 900^\circ\text{C}$; $Q_{CO_2} = 50$ NL/h).*

Figure IV.8. *Variation de la surface BET et du rendement massique en fonction de la température d'activation ($T = 900^\circ\text{C}$; $Q_{H_2O} = 50$ NL/h).*

Figure IV.9. *Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\varepsilon = 0.1731$ l/mg/mm).*

Figure IV.10. *Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs à partir de bois non-traité, activés physiquement au CO_2 et à la vapeur d'eau.*

Figure IV.11. *Surfaces spécifiques pour les charbons activés physiquement au CO_2 et à la vapeur d'eau à partir de sciures de pin maritime brutes et démunie des composés volatils.*

Figure IV.12. *Isothermes d'adsorption d'azote sur charbon activée physiquement à la vapeur d'eau.*

Figure IV.13. *Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur des charbons actifs fabriqués à partir de résidu de bois après extraction, activés physiquement à la vapeur d'eau ($T = 900^\circ\text{C}$, $t_p = 60$ min).*

Chapitre 5.

Figure V.1. *Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la fréquence.*

Figure V.2. *Domaine des ultrasons et applications.*

Figure V.3. *Propagation de l'onde sonore dans un milieu.*

Figure V.4. *Cycles de compression et de raréfaction induits par une onde sonore.*

Figure V.5. *Représentation schématique du phénomène de cavitation.*

- Figure V.6. *Destruction de l'interface solide-liquide par cavitation ultrasonore.*
- Figure V.7. *Schéma de dispositifs à ultrasons, (a) bac ; (b) sonde à ultrasons.*
- Figure V.8. *Réacteurs à ultrasons de la société REUS ; (a) réacteur laboratoire de 3 L ; (b) réacteur pilote de 30 L ; (c) réacteur industriel de 500 L.*
- Figure V.9. *Mécanisme de dommage cellulaire par ultrasons.*
- Figure V.10. *Protocole général de l'extraction des composés phénoliques issus du pin maritime.*
- Figure V.11. *Dispositif expérimental de l'extraction assistée par ultrasons.*
- Figure V.12. *Extraction à courant croisés de 3 étages ; (a) Extraction multi-étages par macération ; (b) Extraction multi-étages assistée par ultrasons ; (c) Combinaison de (a) et (b).*
- Figure V.13. *Optimisation de la taille des particules des sciures de pin maritime pour l'extraction des polyphénols totaux (TPC).*
- Figure V.14. *Optimisation du ratio solide/liquide pour l'extraction des polyphénols des sciures de pin maritime.*
- Figure VI.15. *Diagramme de Pareto standardisé.*
- Figure V.16. *Diagramme des effets désirés.*
- Figure V.17. *Surfaces de réponses présentant simultanément l'effet du temps d'extraction, de la puissance micro-ondes et de la teneur en eau sur la réponse TPC.*
- Figure V.18. *Cinétiques d'extraction des polyphénols du pin maritime assistée par ultrasons et par macération.*
- Figure V.19. *Constantes et cinétiques d'extractions par méthode conventionnelle et extraction assistée par ultrasons.*
- Figure V.20. *Appareil à ultrasons à l'échelle pilote (a) ; (b) vue intérieure du réacteur pilote; (c) UAE des sciures de pin maritime.*
- Figure V.21. *Rendement TPC de l'extraction multi étapes conventionnelle (CV), sous ultrasons (US) et mixte (US et CV).*
- Figure V.22. *Schéma décrivant les différentes étapes du processus d'extraction.*
- Figure V.23. *Extraction par courant croisés à 3 étages.*
- Figure V.24. *Diagramme d'équilibre.*
- Figure V.25. *Photographies de microscopie électronique à balayage (rapport optique X 3000).*

Liste des tableaux

Chapitre 1.

Tableau I.1. Compositions chimique de différentes variétés de bois.

Tableau I.2. Structures des mono-, sesqui-, di- et triperpènes.

Tableau I.3. Les extractibles aliphatiques.

Tableau I.4. Les graisses et les cires.

Tableau I.5. Taxonomie du pin maritime (*Pinus pinaster*) conformément au système d'information taxonomique intégré (SITI).

Tableau I.6. Littérature sur les huiles essentielles de plusieurs populations de pin maritime.

Tableau I.7. Littérature sur l'extraction des composés phénoliques de différentes populations de *Pinus*.

Chapitre 2.

Tableau II.1. Taux de cellulose contenu dans les sciures de pin maritime non-traitées.

Tableau II.2. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de Pin maritime en GC/SPME.

Tableau II.3. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de pin maritimes extraites par EV et HD à Patm, P = 60 et 200 mbar.

Tableau II.4. Rendement, temps d'extraction et constante de cinétique (k) de l'huile essentielle de sciures de Pin maritime.

Tableau II.5. Composition chimique de l'huile essentielle de pin maritime extraite par HD, THD, SFME, MHG, and UAE-HD.

Tableau II.6. Résumés des analyses TPC et de l'activité antioxydante des huiles.

Tableau II.7. Corrélations entre les données des tests antioxydants et des TPC.

Tableau II.8. Effets des procédés (HD, THD, UAE-HD, MHG et SFME) sur la surface spécifique du résidu solide de pin maritime.

Tableau II.9. Comparaison énergétiques des différentes méthodes d'extraction.

Chapitre 3.

Tableau III.1. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Tableau III.2. Données expérimentales et réponses du plan d'expériences avec les différentes combinaisons de temps d'irradiation (X1), de puissance du four micro-ondes (X2) et de la teneur en eau initiale de la matrice végétale (X3).

Tableau III.3. Analyse de la variance du modèle statistique présentant l'effet des trois variables.

Tableau III.4. Effets estimés des coefficients de régression de l'équation polynomiale du second degré.

Tableau III.5. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de pin maritime (*Pinus pinaster*) extraite par HD et SFME.

Tableau III.6. Résultats de la modélisation de la cinétique d'extraction.

Tableau III.7. Structure, caractéristiques et teneur en % des molécules Terpinene-4-ol et β -caryophyllene présentes dans l'huile essentielle de pin maritime.

Tableau III.8. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Tableau III.9. Données expérimentales et réponses du plan d'expériences avec les différentes combinaisons de pression (P), de temps de traitement (t) et de la teneur en eau initiale de la matrice végétale (W).

Tableau III.10. Analyse de la variance du modèle statistique présentant l'effet des trois variables.

Tableau III.11. Composition chimique de l'huile essentielle de sciures de pin maritime (*Pinus pinaster*) extraite en EV et en DIC.

Tableau III.12. Résultats de la modélisation de la cinétique d'extraction.

Tableau III.13. Propriétés texturales des sciures de pin maritime pour différents traitements.

Chapitre 4.

Tableau IV.1. Rendement massique et surface spécifique des charbons activés à partir du pin maritime non traité.

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Tableau IV.3. Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour les différentes températures d'activation et temps de palier.

Tableau IV.4. Surfaces spécifiques pour les charbons activés physiquement au CO₂ et à la vapeur d'eau à partir de sciures de pin maritime brutes et démunie des composés volatils.

Tableau IV.5. Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour les charbons actifs produits à partir des résidus solides après extraction.

Chapitre 5.

Tableau V.1. Applications des ultrasons dans les technologies de transformations de en industrie agroalimentaire.

Tableau V.2. Extraction assistée par ultrasons des composés aromatiques et des arômes.

Tableau V.3. Extraction assistée par ultrasons des antioxydants de diverses matrices.

Tableau V.4. Domaine de variations des variables indépendantes dans le plan d'expérience.

Tableau V.5. Variables impliquées codées et non-codées dans le plan central composite (CCD) et la réponse obtenue pour les TPC.

Tableau V.6. Analyse de la variance (ANOVA) du modèle statistique obtenu présentant l'effet des trois variables.

Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis Production de charbon actif. Cas du pin maritime.

Résumé :

Les avancées scientifiques dans les plantes, les technologies de transformation, les biotechnologies permettent d'envisager à terme que des produits de la chimie verte du carbone renouvelable, substituables et compétitifs, remplaceront ceux issus des matières fossiles. En effet, l'un des grands thèmes de recherche actuelle en chimie est la chimie dite "propre". Dans ce cadre, le projet proposé vise une double valorisation de déchets issus de la filière "bois". La première valorisation concerne l'isolation de molécules extractibles, qui sont présents en très faible quantité dans les matériaux lignocellulosiques, donc des produits à forte valeur ajoutée. La seconde valorisation concerne la transformation du résidu, après isolation des extractibles, en charbon actif, autre matériau à forte valeur ajoutée. Le procédé proposé concerne donc le secteur de la « chimie verte » avec une approche intégrée de « valorisation des déchets ». Nous avons utilisé comme matière première des déchets de pin maritime des Landes sous forme de sciure, à partir desquels nous avons extraits les composés volatils à partir de différents procédés intensifiés tels que les microondes et les ultrasons. L'huile obtenue a été caractérisée en déterminant sa quantité (rendement), sa composition, sa capacité antioxydante, la quantité en polyphénols qu'elle renferme, sa microstructure, etc. Afin que la valorisation de ces déchets soit totale, les résidus solides ont subi une pyro-activation physique avec du CO₂ et de la vapeur d'eau comme agents activant pour produire du charbon actif. Une optimisation a été effectuée à partir des réponses suivantes : la surface BET, la taille des pores par adsorption d'azote à 77 K et les propriétés d'adsorption du charbon actif en phase aqueuse (paramètres de Langmuir et Freundlich).

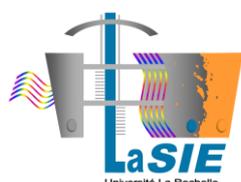
Mots clés : pin maritime, microondes, ultrasons, DIC, charbon actif

Valorisation of wood wastes in two steps: Isolation of extractibles molecules and Production of activated carbon. Case of maritime pine wood.

Summary :

The scientific advances in plants, processing technologies, biotechnology allow considering that the products of renewable carbon green chemistry, substitutable and competitive will replace the products issued from fossil material. In this framework, this project concerned a double valorization of waste from wood sector. The first valorization concerned the isolation of extractable compounds which are present in low quantities and could be considered as a high added value product. The second valorization deals with the transformation of the residue in another high added value product: the activated carbons. Thus, the proposed process concerns the sector of "green chemistry" with an integrated approach of "waste valorization". In the framework of this study, we used as raw material sawdust of maritime pine (*pinus pinaster*) from Landes area from an isolation of volatiles extracted by some intensified processes such as microwave and ultrasounds. The obtained oil was characterized by determining the quantity (yield), the composition, the antioxidant capacity, the polyphenols content and by studying the microstructure. To achieve a total valorization the residues were submitted to a pyro-activation with CO₂ and water vapor as activating agents to produce an activated carbon. An optimization was carried out according to different responses as the BET surface, the pores size by nitrogen adsorption at 77 K and the adsorption properties of activated carbon in aqueous phase (Langmuir et Freundlich parameters).

Keywords : maritime pine, microwave extraction, ultrasound, DIC, activated carbon



LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur
pour l'Environnement)
Pôle Sciences et Technologie
Avenue Michel Crépeau
17042 LA ROCHELLE CEDEX

