



**HAL**  
open science

# Fractionnement de déchets de panneaux de bois MDF post-consommation par voie chimique pour la réalisation de matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée

Laetitia Couret

## ► To cite this version:

Laetitia Couret. Fractionnement de déchets de panneaux de bois MDF post-consommation par voie chimique pour la réalisation de matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée. Génie des procédés. École centrale de Nantes, 2017. Français. NNT : 2017ECDN0025 . tel-02124151

**HAL Id: tel-02124151**

**<https://theses.hal.science/tel-02124151>**

Submitted on 9 May 2019

**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.

# Thèse de Doctorat

Laetitia COURET

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du grade de Docteur de l'Ecole Centrale de Nantes  
Sous le label de l'UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

École doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur

Discipline : Génie des Procédés

Unité de recherche : Ecole Supérieure du Bois, Nantes

Soutenue le 9 Octobre 2017

## Fractionnement de déchets de panneaux de bois MDF post-consommation par voie chimique pour la réalisation de matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée

### JURY

- Président du jury : **Hascoët Jean-Yves**, Professeur des Universités, Ecole Centrale de Nantes
- Rapporteurs : **Grelier Stéphane**, Directeur de recherche, ENSCBP, Pessac  
**Laborie Marie-Pierre**, Professeur, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Allemagne
- Examineurs : **Costa Guy**, Maître de Conférences, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges  
**Rouau Xavier**, Directeur de Recherche, INRA Montpellier
- Directeur de thèse : **Irle Mark**, Directeur de Recherche, Ecole Supérieure du Bois
- Co-encadrants de thèse : **Belloncle Christophe**, Enseignant-Chercheur, Ecole Supérieure du Bois  
**Cathala Bernard**, Directeur de Recherche, INRA Nantes





## Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'Ecole Supérieure du Bois (ESB) en collaboration avec l'INRA de Nantes. Il a été financé par la Région Pays de la Loire, dans le cadre du projet régional MATIERES.

Mes premiers remerciements s'adressent à Mark Irlé, mon directeur de thèse, qui m'a accueillie au sein du Laboratoire Innovation Matériaux Bois Habitat et Apprentissage (LIMBHA). I would like to thank you for giving me the opportunity to work with you, sharing your knowledge and trusting me since the beginning of this three-year project. You were always there to listen and cheer me up. I will never forget your « so british » expressions and your kindness.

Je tiens également à remercier Christophe Belloncle, qui malgré un emploi du temps bien chargé a su prendre le temps de m'écouter et de me transmettre ses connaissances approfondies du bois en général, tant sur le plan chimique qu'industriel.

Je souhaite tout autant remercier Bernard Cathala, de m'avoir proposé cette thèse à la fin de mon projet de fin d'études à l'INRA. Merci pour le temps que tu m'as consacré, pour tes conseils et de m'avoir transmis tes connaissances. Bien évidemment merci aussi d'avoir partagé ton bureau avec moi et surtout de nous avoir supporté avec Marie durant ces trois années.

Je tenais de même à remercier Estelle, membre de mon comité de suivi devenue au fil du projet un peu comme ma nouvelle encadrante, si je peux me permettre. Merci tout d'abord pour ton écoute et ton soutien moral, cela m'a beaucoup aidé et je suis désolée si je n'ai pu te le dire autrement que dans ces quelques phrases. Je tenais aussi à te remercier pour ton aide durant la dernière année de la thèse, tes conseils pour les dernières manipulations ainsi que ceux pour la rédaction qui m'ont été précieux.

En résumé, merci à vous quatre pour votre aide, votre bienveillance, ainsi que vos connaissances et votre savoir-faire que vous avez pris le temps de partager avec moi.

J'adresse un grand remerciement à Marie-Pierre Laborie et Stéphane Grelier d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Merci de l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour vos remarques constructives et enrichissantes. Je remercie tout autant les membres du jury Guy Costa, Jean-Yves Hascoët et Xavier Rouau, qui ont examiné et apprécié mon travail tout en apportant un regard extérieur très enrichissant.

Durant la thèse, j'ai eu le plaisir de travailler dans deux différents laboratoires, le Laboratoire Innovation Matériaux Bois Habitat et Apprentissage (LIMBHA) de l'ESB ainsi que l'équipe Assemblages Nanostructurés (Nano) de l'INRA.

Je tenais à adresser mes sincères amitiés à l'ensemble des employés de l'ESB. Ces trois années ont défilé à une vitesse folle, j'aurais aimé partager plus de moments en votre compagnie. J'ai passé de très agréables moments en salle des professeurs ou encore lors des pauses déjeuners, instants propices à des discussions et échanges, souvent sortant du cadre scientifique.

Je remercie également les membres de l'unité BIA de l'INRA pour leur accueil, notamment l'équipe Nano dans laquelle depuis mon projet de fin d'études, j'ai pu rencontrer de belles personnalités. Je remercie Nadège et Emilie de m'avoir accompagnée lors de mes débuts dans le labo. Merci aussi à Joëlle, sans qui cette aventure n'aurait pas été la même.

Je remercie l'équipe MC2 avec qui nous partageons le bâtiment, pour leur sympathie, leurs conseils et tous les bons moments passés en votre compagnie à la salle café.

Merci aussi à l'équipe PVPP de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, et plus particulièrement merci à Jacqueline et Marie-Jeanne pour leur gentillesse, leur patience et leur pédagogie afin de me former aux techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse, mais aussi pour vos conseils et les discussions que nous avons pu échanger.

Je tiens également à remercier Brigitte Bouchet, Loic Foucat et Xavier Falourd de l'équipe BIBS pour leur précieuse aide lors de la thèse. Je remercie tout autant Emilie Gineau et Grégory Mouille pour leur accueil lors des manipulations faites au centre INRA de Versailles-Grignon.

Je remercie Bruno Pontoire de l'équipe ISD pour son aide technique pour les manipulations de DRX.

Enfin, je tenais à remercier les « non-permanents » rencontrés à différentes périodes de la thèse. Pensées plus particulières à Dorra, Firas et Gwendal avec qui j'ai eu le plaisir de partager de très bons moments, que ce soit dans les locaux de l'INRA comme à l'extérieur.

Je pense également aux personnes que j'ai pu rencontrer durant ce séjour à Nantes, qui ont beaucoup beaucoup beaucoup... contribué à égayer ces années à Nantes : Chloé, Marie, Pauline, François et Stan. Je ne serais comment vous exprimer l'importance que vous avez représenté. Je suis ravie d'avoir pu partager tous ces moments avec vous. C'est avec timidité que je me permets de ne pas faire d'aparté pour chacun (c'est assez gênant...), vous savez ce que je pense de vous et ce que vous représentez pour moi (cœur cœur cœur) !

Je n'oublie tout de même pas Jean-Ioudze, euh pardon Jean-Eudes, Karine et Julia, pour votre bonne humeur, votre humour et votre sagesse durant ces palpitantes discussions, où l'on a pu traiter de sujets aussi divers que variés, truculents et/ou tordus.

Je tenais aussi à ajouter un mot sur les moitiés de certaines gentes dames, Adrien et Bastien. J'ai eu le plaisir de partager avec vous d'excellents moments en dehors du travail, que ce soit durant les après-midis et soirées électro-endiablées, ou encore lors du partage d'un magnifique van - named the Gold Digger - nous ayant conduit dans d'incroyables sites de la West Coast des Etats-Unis. Ces événements sont inévitablement à refaire !

Je ne pourrais jamais assez remercier mes amis, qu'ils soient à Paris, Pau, Aix-en-Provence, Bruxelles, ici et là selon les saisons. En particulier Camille, Claire, Julie et Marine (c'est dans l'ordre alphabétique, pas de préférence !), mes amours de zouzs, vous avez toujours été présente et vous avez réussi à trouver les bons mots pour me reconforter quand je partais en « cacahuètes » (vous avez compris ?!). Je vous aime.

De même, Marie, depuis le lycée tu me supportes, merci d'être toujours présente et de partager tes moments libres pour partir en vacances avec moi.

Et enfin je tenais à remercier ma famille, ma mère, mon père, ainsi qu'Aurélié et Rodrigo qui m'ont offert deux magnifiques cadeaux d'anniversaire à deux ans d'intervalle, Thiago et Théo (Tata Suzanne rentre à la maison !). Spéciale dédicace à ma Mémé (t'as vu !), je t'aime profondément.



<b>Sommaire</b>	
<i>Articles et communications</i>	<b>9</b>
<i>Abréviations</i>	<b>10</b>
<i>Liste des figures et tableaux</i>	<b>11</b>
<i>Introduction</i>	<b>15</b>
<b>I Etat de l'art</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Le bois, sa structure et ses composants</b>	<b>19</b>
I.1.1 Structure du bois	19
I.1.2 Composition chimique du bois	21
I.1.2.1 Cellulose	21
I.1.2.2 Hémicelluloses	23
I.1.2.3 Lignines	25
I.1.2.4 Extractibles	27
I.1.3 Interactions des différents composants au sein de la paroi cellulaire	29
I.1.3.1 Liaisons hémicelluloses-cellulose	29
I.1.3.2 Complexes lignines-polysaccharides	29
<b>I.2 Fractionnement chimique du bois</b>	<b>30</b>
I.2.1 Procédés papetiers	31
I.2.2 Autres procédés de fractionnement	31
I.2.3 Voies possibles de valorisation	33
I.2.3.1 Cellulose	33
I.2.3.2 Hémicelluloses	34
I.2.3.3 Lignines	37
<b>I.3 Panneaux à base de bois et statut de déchets</b>	<b>38</b>
I.3.1 Panneaux à base de bois, cas du panneau MDF (Barbier et al. 2010; Irle and Barbu 2010)	38
I.3.2 Déchets bois, réglementations et gisement	40
I.3.3 Valorisation des déchets bois	42
I.3.4 Voies actuelles de valorisation du MDF	43

<b>II</b>	<b>Matériels, méthodes et techniques de caractérisation</b>	<b>45</b>
<b>II.1</b>	<b>Isolement de la cellulose, extraction des nanocelluloses et préparation de films de nanofibrilles</b>	<b>45</b>
II.1.1	Origine et description des matières premières	45
II.1.2	Protocole expérimental de fractionnement	46
II.1.2.1	Séparation des extractibles	46
II.1.2.2	Extraction des hémicelluloses	47
II.1.2.3	Délignification	47
II.1.3	Extraction et purification de nanocristaux de cellulose	47
II.1.3.1	Hydrolyse acide	47
II.1.3.2	Purification	47
II.1.4	Extraction et purification des nanofibrilles de cellulose	48
II.1.4.1	Prétraitement TEMPO	48
II.1.4.2	Traitement mécanique	48
II.1.4.3	Préparation des films de nanofibrilles	48
<b>II.2</b>	<b>Isolement, purification des hémicelluloses et préparation des hydrogels</b>	<b>49</b>
II.2.1	Origine et description des matières premières	49
II.2.2	Protocole expérimental de fractionnement	49
II.2.3	Purification de la fraction riche en hémicelluloses	49
II.2.3.1	Séparation des résidus de bois après le traitement alcalin	49
II.2.3.2	Neutralisation du pH et évaporation à pression réduite	50
II.2.3.3	Précipitation des lignines	50
	Cas A : séparation des précipités	50
	Cas B : mélange des précipités	50
II.2.3.4	Précipitation graduelle des hémicelluloses	50
II.2.4	Protocole final de purification et choix de la fraction à valoriser	51
II.2.4.1	Choix du protocole de purification et de la fraction à valoriser	51
II.2.4.2	Protocole expérimental de purification et précipitation des hémicelluloses	51
II.2.5	Elaboration des hydrogels	52
<b>II.3</b>	<b>Méthodes de Caractérisation</b>	<b>53</b>
II.3.1	Composition chimique	53
II.3.1.1	Dosage des polysaccharides	53
	Oses neutres	53
	Oses acides	54
II.3.1.2	Dosage des lignines	54
	Lignines Klason et lignines solubles dans l'acide	54
	Lignines extraites au bromure d'acétyle	55
II.3.1.3	Taux de cendres	55
II.3.1.4	Analyse élémentaire	55
II.3.1.5	Spectrométrie de Fluorescence X	56

II.3.2	Dosage conductimétrique des groupes carboxyles	56
II.3.3	Chromatographie d'exclusion stérique	57
II.3.4	Spectroscopie infrarouge	57
II.3.5	Spectrophotométrie d'absorption UV/visible	57
II.3.6	Microscopie Electronique à Transmission	58
II.3.7	Microscopie Électronique à Balayage Environnemental	58
II.3.8	Diffraction des Rayons X	59
II.3.9	Spectroscopie RMN <sup>13</sup> C du solide	59
II.3.10	Relaxométrie RMN	59
II.3.11	Taux d'absorption des hydrogels	60
<b>III Isolement de la cellulose et extraction des nanocelluloses</b>		<b>61</b>
<b>III.1</b>	<b>Fractionnement chimique des fibres de bois</b>	<b>61</b>
III.1.1	Choix des matières premières et du protocole de fractionnement	61
III.1.1.1	Echantillons étudiés	61
III.1.1.2	Stratégie de fractionnement chimique des fibres de bois	64
III.1.2	Caractérisation des fibres de bois au cours des traitements chimiques	66
III.1.2.1	Suivi qualitatif	66
III.1.2.2	Rendements et composition chimique	68
III.1.2.3	Analyse macroscopique et microscopique de la structure	70
III.1.2.4	Evolution de la cristallinité	73
<b>III.2</b>	<b>Extraction des nanocelluloses à partir de la cellulose isolée</b>	<b>75</b>
III.2.1	Extraction et caractérisation des nanocristaux de cellulose	75
III.2.1.1	Extraction et purification des NCC	75
	Hydrolyse acide	75
	Purification	75
III.2.1.2	Caractérisation des NCC	76
	Rendements	76
	Morphologie et taux de soufre	77
	Cristallinité	79
III.2.2	Extraction, caractérisation des nanofibrilles de cellulose et préparation de films	80
III.2.2.1	Extraction et purification des NFC	80
	Pré-traitement TEMPO	80
	Traitements mécaniques	80
III.2.2.2	Caractérisation des NFC	81
	Titrage conductimétrique des fibres après le prétraitement TEMPO	81
	Observation microscopique des NFC	83
III.2.2.3	Elaboration des films de NFC par casting	84
III.2.2.4	Caractérisation des films par spectroscopie UV/visible	85



<b>IV</b>	<b><i>Extraction des hémicelluloses des déchets MDF et préparation d'hydrogels</i></b>	<b>87</b>
<b>IV.1</b>	<b>Purification de la fraction riche en hémicelluloses</b>	<b>87</b>
IV.1.1	Choix du premier protocole expérimental	87
IV.1.2	Caractérisations des fractions issues du premier protocole expérimental	89
IV.1.3	Précipitation graduelle des hémicelluloses	91
IV.1.3.1	Rendements et composition chimique des fractions	91
IV.1.3.2	Détermination de la masse molaire	94
<b>IV.2</b>	<b>Précipitation des hémicelluloses pour l'élaboration des hydrogels</b>	<b>96</b>
IV.2.1	Rendements et composition chimique des fractions issues du protocole final	97
IV.2.2	Détermination de la masse molaire	99
<b>IV.3</b>	<b>Elaboration des hydrogels</b>	<b>101</b>
IV.3.1	Choix du type de réticulation et du co-monomère des hydrogels	101
IV.3.2	Caractérisation des xylanes commerciaux	102
IV.3.3	Caractérisation des hydrogels	104
IV.3.3.1	Caractérisation qualitative des hydrogels	104
IV.3.3.2	Suivi par RMN <sup>13</sup> C CPMAS	106
IV.3.3.3	Composition osidique des hydrogels	107
IV.3.3.4	Degré de gonflement	108
	Comparaison des hydrogels par type d'hémicelluloses	109
	Comparaison des hydrogels par ratio	110
IV.3.3.5	Microstructure des hydrogels	111
IV.3.3.6	Suivi de la mobilité de l'eau	112
	<b><i>Conclusions et perspectives</i></b>	<b>114</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>119</b>

## Articles et communications

Ce travail a conduit à un article dans une revue internationale ainsi qu'à plusieurs communications (présentations orales et poster) lors de conférences nationales et internationales.

### Publications

COURET, L., IRLE, M.A., BELLONCLE, C., and CATHALA, B. (2017). Extraction of cellulose nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste. *Cellulose*, 24(5):2125-2137 (doi:10.1007/s10570-017-1252-7 ou <http://rdcu.be/qbuE>).

### Conférences

COURET, L., IRLE, M.A., CATHALA, B., and BELLONCLE, C. (2015). Extracting high-value products from waste MDF. *International Panel Products Symposium*, 7-8 Octobre 2015, Llandudno, Pays de Galles.

COURET, L., BELLONCLE, C., IRLE, M.A. and CATHALA, B. (2015). Wood waste: new materials for the production of value-added products. *4<sup>th</sup> European Polysaccharide Network of Excellence International Polysaccharide Conference*, 19-22 Octobre 2015, Varsovie, Pologne.

COURET, L., CATHALA, B., IRLE, M.A. and BELLONCLE, C. (2015). Extraction of value-added products from MDF waste. *3<sup>rd</sup> Biopolymers 2015 Conference*, 14-16 Décembre 2015, Nantes, France.

COURET, L., CATHALA, B., BONNIN, E., BELLONCLE, C. and IRLE, M.A. (2017). Fractionation of post-consumer wood waste for the extraction of bio-based materials. *International Conference of Biobased Materials and Composites*, 29-31 Mars 2017, Nantes, France.

COURET, L., CATHALA, B., BONNIN, E., BELLONCLE, C. and IRLE, M.A. (2017). Wood waste: Resource of biopolymers and high value materials. *253<sup>rd</sup> American Chemical Society Conference*, 2-6 Avril 2017, San Francisco, Etats-Unis.

### Poster

COURET, L., BELLONCLE, C., IRLE, M.A. and CATHALA, B. (2014) Produits à base de bois en fin de vie : une ressource pour l'industrie chimique ? *GDR 3544 Sciences du Bois*, 12-14 Novembre 2014, Nancy, France.

## Abréviations

### Matériels

*FV* : fibres vierges

*FE* : fibres encollées

*pMDF* : panneaux MDF

*dMDF* : déchets MDF

*ATF* : « alkali-treated fibers »/fibres traitées par un alcali

*BF* : « bleached fibers »/fibres blanchies

*NCC* : nanocristaux de cellulose

*NFC* : nanofibrilles de cellulose

*TEMPO* : radical 4-Acétamido-(2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl)oxydanyl

*ndMDF/ nd2MDF* : nouveaux déchets MDF/ nouveaux déchets MDF lot 2

*UF* : urée-formaldéhyde

*MUF* : mélamine-urée-formaldéhyde

### Techniques

*MET* : Microscope Electronique à Transmission

*MEBE* : Microscope Electronique à Balayage Environnemental

*DRX* : Diffraction des Rayons X

*XRF* : X-Ray Fluorescence/spectrométrie de fluorescence X

*RMN* : Résonance Magnétique Nucléaire

*CPMAS* : Cross Polarization Magic Angle Spinning/polarisation croisée et en rotation à l'angle magique

*FTIR* : Fourier Transform InfraRed spectroscopy/spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

*HPSEC* : High Performance Size Exclusion Chromatography/chromatographie d'exclusion stérique à haute performance

### Paramètres

*DO* : degré d'oxydation

*DC* : degré de cristallinité (%)

*IP* : indice de polydispersité

*A<sub>eq</sub>* : taux d'absorption

# Liste des figures et tableaux

## Liste des figures

Figure 1 : Organisation de la paroi végétale (Roland 1980)	20
Figure 2 : Structure de la cellulose (Stevanovic and Perrin 2009)	21
Figure 3 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure d'une fibre de cellulose (Genome management information system/ORNL)	23
Figure 4 : Illustrations des hémicelluloses principales des résineux (Scheller and Ulvskov 2010)	24
Figure 5 : Illustrations des hémicelluloses principales des feuillus (Scheller and Ulvskov 2010)	25
Figure 6 : Structure des monolignols	26
Figure 7 : Liaisons éther et carbone-carbone communément présentes dans les lignines (Froass et al. 1996)	27
Figure 8 : Principaux types de panneaux de bois. A: Panneau de particules; B: Panneau de fibres à moyenne densité; C: Contreplaqué et D: Oriented Strand Board (Kües 2007)	39
Figure 9 : Classification des déchets bois en fonction de leur niveau de contamination par des polluants	41
Figure 10 : Echantillons collectés durant la fabrication d'un panneau de fibres MDF et à la fin de vie du panneau de fibres, FV : fibres vierges ; FE : fibres encollées ; pMDF : panneau MDF sans finitions et dMDF : déchets post-consommateur de panneaux MDF	45
Figure 11 : Représentation d'une formule chimique de la résine MUF	61
Figure 12 : Echantillons de déchets de panneaux MDF (dMDF) collectés dans un centre de recyclage	62
Figure 13 : Fibres de bois des quatre échantillons : (a): FV; (b): FE; (c): pMDF; (d): dMDF	63
Figure 14 : Protocole expérimental de fractionnement, des fibres de bois aux fibres blanchies (BF)	65
Figure 15 : Spectres IR dans les gammes 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ (gauche) et 2000-500 $\text{cm}^{-1}$ (droite) de chaque échantillon de fibres de bois : (a) échantillons de départ ; (b) ATF et (c) BF	67
Figure 16 : Evolution de la structure macroscopique des fibres au cours du fractionnement	71
Figure 17 : Images MEBE des échantillons de départ: (a): FV; (b): FE; (c): pMDF; (d): dMDF; des fibres traitées à la soude (e) FV; (f): FE; (g): pMDF; (h): dMDF; et des fibres blanchies de (i) FV; (j): FE; (k): pMDF; (l): dMDF. Toutes les images sont acquises au même grossissement.	72
Figure 18 : Diffractogrammes et degrés de cristallinité des (a) : échantillon de départ ; (b) : ATF et (c) : BF	74
Figure 19 : (A) Images MET; (B) Distribution en longueur; (C) Distribution en largeur et (D) Taux de soufre des NCC issus de (a) FV; (b) FE; (c) pMDF et (d) dMDF	78
Figure 20 : Diffractogrammes et degrés de cristallinité des NCC extraits	79
Figure 21 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation TEMPO sur la cellulose (da Silva Perez et al. 2003)	80
Figure 22 : Courbe de titration conductimétrique des FO issues de dMDF	82
Figure 23 : Images MET des NFC extraites de FV, FE, pMDF et dMDF. Toutes les images sont acquises au même grossissement	83
Figure 24 : Films de (A) BF et (B) NFC obtenus par casting. L'échelle représentée reste la même pour toutes les images.	84
Figure 25 : Spectres de transmittance des films élaborés à partir de (A) BF et des (B) NFC	85
Figure 26 : Premier protocole expérimental de purification des hémicelluloses	88
Figure 27 : Protocole expérimental de la précipitation graduelle à l'éthanol des hémicelluloses	91

Figure 28 : Chromatogrammes des fractions FrHA', H75, H90 et F90 déterminés par indice de réfraction (gauche) et diffusion de la lumière (droite) par HPSEC. La légende vaut pour les deux chromatogrammes _____	94
Figure 29 : Protocole final d'extraction et de purification des hémicelluloses _____	96
Figure 30 : Chromatogrammes des fractions FIE et FSE déterminés par indice de réfraction (trait épais) et diffusion de la lumière (trait fin) en HPSEC _____	100
Figure 31 : Mécanisme réactionnel supposé de la formation de l'hydrogel à partir de xylanes et d'acide acrylique (Peng et al. 2011b) _____	102
Figure 32 : Chromatogrammes des xylanes commerciaux de bouleau (Bo) et de hêtre (He) déterminés par indice de réfraction (trait épais) et diffusion de la lumière (trait fin) en HPSEC _____	104
Figure 33 : Spectres IR dans la gamme 2000-500 cm <sup>-1</sup> des (a) hémicelluloses seules et (b) des hydrogels préparés (b) _____	105
Figure 34 : Spectres RMN <sup>13</sup> C CPMAS des échantillons étudiés _____	106
Figure 35 : Hydrogels (A) à l'état sec et (B) après immersion pendant 48 h dans l'eau. L'hydrogel sec d'AA, très peu visible sur la photo, est représenté par le point rouge car non visible sur la photo. _____	108
Figure 36: Degrés de gonflement dans l'eau des hydrogels exprimés en gramme d'eau par gramme de matière sèche d'hydrogel _____	109
Figure 37 : Images MEBE des hydrogels préparés à base d'hémicelluloses de bouleau (Bo), de hêtre (He), issues des déchets MDF (FIE) et de l'hydrogel uniquement composé d'acide acrylique. Toutes les images sont acquises au même grossissement. _____	111
Figure 38 : Schéma récapitulatif de la valorisation matière des déchets de panneaux MDF _____	117

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition relative des principaux constituants du bois de la zone tempérée (Stevanovic and Perrin 2009) _____	21
Tableau 2 : Hémicelluloses majoritaires des résineux et des feuillus. Les pourcentages sont exprimés par rapport à la masse sèche du bois _____	25
Tableau 3 : Nomenclature officielle des déchets bois _____	42
Tableau 4 : Paramètres pouvant influencer l'efficacité du fractionnement, selon l'échantillon étudié _____	63
Tableau 5 : Rendements d'extraction obtenus durant le fractionnement et compositions chimiques des fibres de départ, d'ATF et de BF pour les quatre échantillons étudiés. Les rendements et compositions sont exprimés en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. Chaque fractionnement a été répété deux fois. _____	69
Tableau 6 : Rendements en NCC obtenus après hydrolyse acide pour chaque échantillon en fonction de sa composition en bois, exprimée en pourcentage. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. ____	76
Tableau 7 : Teneur en groupes carboxyles et degré d'oxydation des FO pour chaque échantillon, obtenus par dosage conductimétrique. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèses. _____	82

Tableau 8: Rendements d'extraction et compositions chimiques des fractions issues du protocole expérimental de la partie IV.1.1 Les rendements et compositions sont exprimés en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. _____	90
Tableau 9 : Pourcentages de recouvrement obtenus pour chaque fraction issue de la précipitation graduelle à l'éthanol des oses non-cellulosiques. _____	92
Tableau 10 : Composition en oses de FrHA' et des fractions obtenues par précipitation graduelle à 50, 75 et 90 % d'éthanol. Les compositions sont exprimées en pourcentage de la matière sèche. La précipitation graduelle de FrHA' a été réalisée une seule fois. _____	93
Tableau 11 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des fractions hémicellulosiques _____	95
Tableau 12 : Compositions chimiques des fractions issues du protocole final d'extraction et de purification des hémicelluloses. Les compositions sont exprimées en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. Les mesures des taux d'azote, relié au taux de résine, et des taux de cendres ont été réalisées une seule fois. _____	98
Tableau 13 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des fractions FIE et FSE _____	100
Tableau 14 : Compositions chimiques des xylanes commerciaux de bouleau (Bo) et de hêtre (He), exprimées en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. _____	102
Tableau 15 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des xylanes commerciaux _____	103
Tableau 16 : Composition en oses neutres des hydrogels à base de Bo, He et FIE, aux ratios 1/4 et 1/8. Les hydrogels n'ont été préparés qu'une seule fois. _____	107
Tableau 17 : Temps de relaxation $T_2$ majoritaire associé aux hydrogels, déterminé par relaxométrie RMN _____	113



## Introduction

Les ressources renouvelables offrent de nouvelles stratégies et apportent des solutions originales face aux risques écologiques, tout en permettant de diminuer les émissions de gaz à effet de serre et l'empreinte carbone. Face aux préoccupations environnementales et aux évolutions des coûts des énergies fossiles, la recherche s'est orientée principalement vers le développement de biocarburants, bioéthanol ou biodiesel. Conscientes de la richesse que peut représenter la biomasse lignocellulosique, les industries se sont ensuite dirigées vers des processus dits de « bioraffinerie », fondés sur le même principe que celui utilisé par l'industrie pétrolière et dont le concept est basé sur une valorisation diversifiée et complète de la matière végétale qui vise à exploiter toutes ses ressources, c'est-à-dire la cellulose, les hémicellulose et les lignines (Axegård 2007; Carvalheiro et al. 2008; Delmas 2008).

L'industrie papetière en est l'un des meilleurs exemples. La liqueur contenant hémicelluloses et lignines, appelée liqueur noire, issue des procédés de fabrication de la pâte à papier avec la cellulose, est brûlée pour générer de l'énergie. Cependant le faible pouvoir calorifique des hémicelluloses a mené à rechercher d'autres applications afin de valoriser cette fraction intéressante par son caractère biocompatible et biodégradable.

Bien que cette biomasse soit largement disponible dans la nature, le défi actuel serait la réutilisation des composants lignocellulosiques issus de matière première ayant déjà fait l'objet d'une transformation industrielle.

L'institut technologique Forêt Cellulose Bois-construction et Ameublement (FCBA 2015) a estimé en France la collecte de déchets post-consommateurs à base de bois à environ six millions de tonnes en 2012. Les déchets bois exploités dans cet état de l'art sont issus de matériels constitués totalement ou partiellement de bois brut ou transformé, étant entrés sur le marché et parvenus en fin de vie, tels que :

- emballages (palettes, caisse pour charge lourde)
- construction, réhabilitation et démolition (menuiserie, bois de charpente)
- produits reconstitués broyés (isolant fibreux, panneaux de fibres à moyenne densité)

Cela exclut les coproduits des industries utilisant du bois comme matière première, aussi appelés connexes, et les rémanents forestiers.

Le projet Demowood, après évaluation du gisement de déchets bois en France, a établi que la capacité de valorisation des déchets bois était inappropriée en regard de l'important volume de ces déchets (FCBA 2015). De même en 2016 la FEDEREC, Fédération des Entreprises du Recyclage,



fait mention d'une quantité importante de déchets bois et d'une saturation des filières de valorisation ne permettant pas la prise en charge de ces derniers.

De plus, la présence de contaminants chimiques (insecticides, métaux lourds) dans la constitution des matériaux (Irlé et al. 2003), leur structure même (colles, résines, cires) (Belloncle et al. 2009) et les finitions apportées (vernis, peintures) sont de véritables freins à la valorisation et au recyclage optimal de ces produits en fin de vie. Le constat effectué par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) souligne que le manque de solutions adaptées pour la valorisation des déchets issus de bois constitue une part importante des problématiques actuelles (Barbier et al. 2010). Ce constat est d'autant plus prononcé pour le cas des panneaux de fibres à moyenne densité, le MDF (Medium Density Fiberboard). Selon l'European Panel Federation, en 2013, leur capacité de production européenne totale était de 15 millions de tonnes, dont 0,8 en France (EPF 2014). Un modèle sur la production annuelle de volume de déchets MDF estime que plus de 45 millions de m<sup>3</sup> de déchets sont générés par an dans le monde (Couret et al. 2015) ainsi la proportion de MDF en fin de vie ne cesse d'augmenter.

Actuellement, aucune méthode industrielle ne permet le recyclage des déchets MDF, ils sont généralement éliminés par incinération (Beele 2009), leur enfouissement étant interdit suite à la Loi du 13 Juillet 1992 relative à l'élimination des déchets. Cette valorisation énergétique génère cependant une quantité importante de fumées polluantes dont le traitement a un coût très important. De plus, la capacité des incinérateurs en France, comme dans plusieurs autres pays, reste largement insuffisante comparée à la quantité de déchets générée.

Dans ce contexte, l'idée proposée dans ce travail de thèse est la substitution de la biomasse « vierge » par des déchets bois, à un coût nul ou négatif, permettant d'encourager et de développer la création de produits biosourcés. Le choix, parmi les différents types de déchets bois cités précédemment, s'est orienté vers les déchets de type panneaux de MDF qui constituent une ressource importante et relativement simple à collecter. Cette étude a donc pour objectif de soumettre aux procédures de fractionnement connues des ressources inexploitées que représente ce type de déchets. Ces traitements pourraient favoriser leur élimination tout en permettant une valorisation matière par extraction de composants à haute valeur ajoutée que sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines.

Les chapitres I et II aborderont les bases des connaissances concernant les différents thèmes abordés au cours de cette étude ainsi que de la description des divers dispositifs expérimentaux et les équipements analytiques utilisés.

La seconde partie de ce manuscrit, composée des chapitres III et IV, sera consacrée à la description des résultats expérimentaux.

Le chapitre III traitera de la sélection des matières premières et du protocole de fractionnement chimique choisi, suivi de la caractérisation des fractions obtenues, puis sera consacré à la valorisation de la cellulose issue du fractionnement précédemment réalisé, par l'extraction de nanocelluloses et leur caractérisation.

Enfin, le dernier chapitre, présentera les étapes de purification des hémicelluloses issues du même fractionnement, et de leur utilisation dans la préparation d'hydrogels.



# I Etat de l'art

Dans cette étude bibliographique, les connaissances nécessaires à la compréhension de ce travail sur le bois, le fractionnement chimique de la matière végétale ainsi que les différentes façons de valoriser les produits qui en sont issus, seront rappelées. Enfin les panneaux à base de bois, notamment les panneaux de fibres de bois, leurs déchets ainsi que leurs valorisations seront présentés. Dans une première partie, les caractéristiques du bois et de ses principaux composants que sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les extractibles seront présentées. Une deuxième partie sera consacrée aux fractionnements chimiques qui ont déjà été étudiés et utilisés à l'échelle industrielle ou à l'échelle du laboratoire pour séparer les composants majeurs du bois. Les possibles voies de valorisation de ces composants seront exposées. Une dernière partie traitera du bois à l'état de déchets, et plus précisément des déchets d'ameublement qui représentent actuellement une part non négligeable dans la proportion de déchets bois en France.

## I.1 Le bois, sa structure et ses composants

### I.1.1 Structure du bois

On peut distinguer les deux grandes classes d'arbres : les résineux (gymnospermes ou encore conifères) et les feuillus (angiospermes), chacune possédant une organisation des tissus ligneux et des bois de structure différentes.

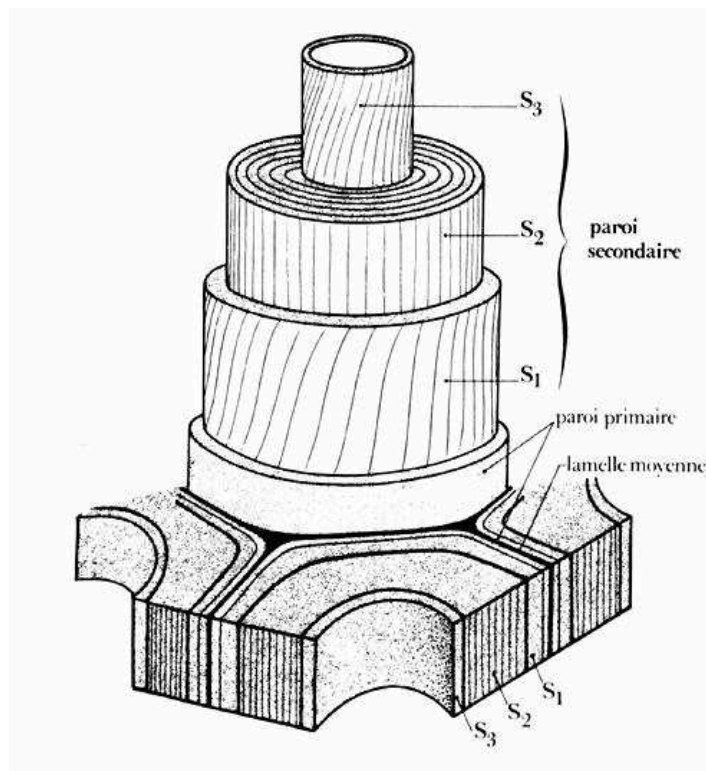
Les résineux sont majoritairement composés de trachéides qui ont un rôle de conduction mais également de soutien de l'arbre. Les parenchymes, en quantité largement plus faible, assurent le transport des nutriments et le stockage de substances telles que les graisses ou autres sucres.

La structure des feuillus est plus complexe et composée de cellules spécialisées. Les fibres, cellules de faible diamètre et aux parois relativement épaisses assurent un soutien mécanique. Les vaisseaux longs, constitués d'un assemblage de cellules courtes de grand diamètre et aux parois relativement fines, permettent quant à eux la conduction de la sève brute tandis que les parenchymes, comme pour les résineux, assurent le stockage.

La paroi cellulaire du bois, et des cellules végétales en général, possède une structure complexe qui varie en fonction de la maturité et des tissus de l'arbre. Sa constitution lui permet d'être organisée en plusieurs niveaux qui vont lui conférer une double spécificité, d'une part, un aspect dynamique qui lui donne une certaine plasticité au cours de la croissance des cellules, et d'autre part, un aspect rigide afin de jouer un rôle de cohésion entre les cellules et de barrière protectrice.

L'organisation de la paroi végétale repose sur trois zones distinctes (Figure 1), de l'extérieur à l'intérieur de la cellule :

- La lamelle moyenne : partie située entre deux cellules voisines, dont l'épaisseur varie entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$ , assure la cohésion cellulaire. Elle est riche en lignines et pectines et contient peu de cellulose
- La paroi primaire : paroi plus mince (0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$ ) capable de croître en longueur et en épaisseur. Elle contient les microfibrilles de cellulose dispersées dans une matrice amorphe composée de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines
- La paroi secondaire : paroi la plus épaisse de la cellule, comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ . Les couches de la paroi secondaire se forment à la fin de croissance de la paroi primaire. Elle est constituée d'un réseau fibrillaire de cellulose hautement cristalline et d'hémicelluloses. L'orientation distincte des fibrilles de cellulose au sein de la paroi secondaire va permettre de définir trois régions (S1, S2 et S3).



*Figure 1 : Organisation de la paroi végétale (Roland 1980)*

En fin de croissance cellulaire, les lignines imprègnent l'ensemble de la paroi, la faisant ainsi évoluer d'une structure plastique et élastique à une structure rigide non déformable. Globalement, la cellulose est le composant majoritaire des parois cellulaires végétales.

### I.1.2 Composition chimique du bois

Le bois peut être divisé en deux grandes catégories de constituants chimiques :

- les composés à haut poids moléculaires constituent environ 90 % de la paroi cellulaire. Ils représentent les trois principaux composants du bois, la cellulose, les hémicelluloses et les lignines
- les composés à faible poids moléculaires sont en quantité beaucoup moins importante et sont constitués des extractibles, des minéraux et des protéines. Ils peuvent être spécifiques en fonction des essences de bois

De plus, la proportion de ces principaux constituants varie en fonction des essences (Tableau 1).

**Tableau 1 : Composition relative des principaux constituants du bois de la zone tempérée (Stevanovic and Perrin 2009)**

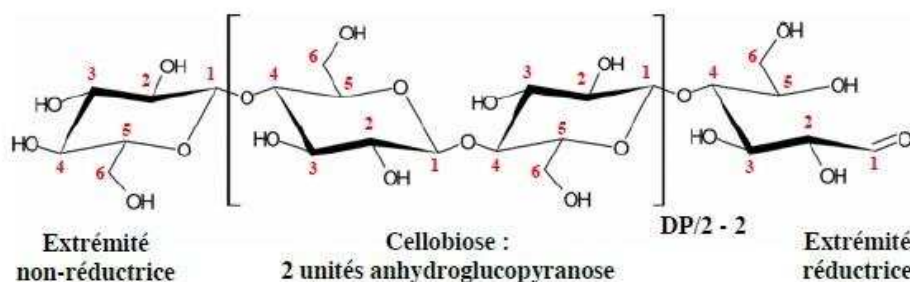
	Résineux (% en poids)	Feuillus (% en poids)
<b>Cellulose</b>	42 ± 2	45 ± 2
<b>Hémicelluloses</b>	27 ± 2	30 ± 5
<b>Lignines</b>	28 ± 3	20 ± 4
<b>Extractibles</b>	3 ± 2	5 ± 2

#### I.1.2.1 Cellulose

La cellulose est le polysaccharide le plus abondant sur Terre, sa production mondiale annuelle est estimée entre  $10^{11}$ - $10^{12}$  tonnes (Varshney and Naithani 2011). Anselme Payen (1838) fut le premier à isoler la cellulose à partir de chêne et de hêtre. Ce n'est qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, que la formule chimique de base de la cellulose,  $C_6H_{10}O_5$ , fut découverte par Willstätter and Zechmeister (1913).

La cellulose est le composant structural primaire des parois des cellules végétales, dont la teneur diffère selon les espèces végétales, de 35-40 % dans le bois à 90-99 % dans le coton.

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons glycosidiques de type  $\beta(1-4)$  (Figure 2).

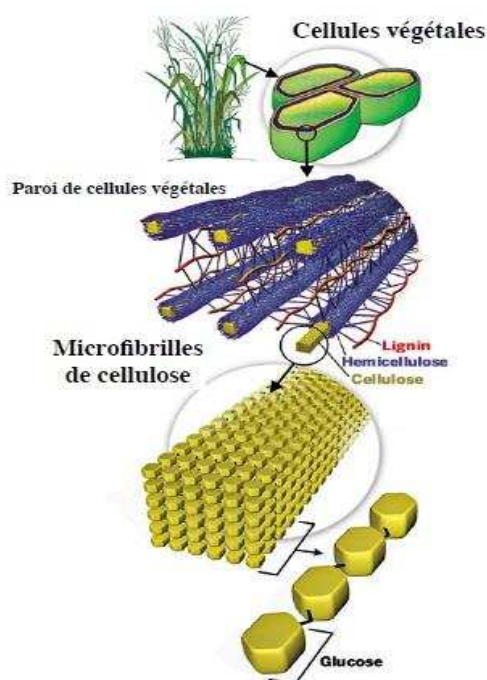


**Figure 2 : Structure de la cellulose (Stevanovic and Perrin 2009)**

Le cellobiose constitue le motif de répétition structural de la cellulose, composé de deux unités d'anhydroglucopyranose, en conformation chaise  ${}^4C_1$ , orientées à  $180^\circ$  l'une par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4. L'extrémité dite « non-réductrice » est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomère C1 est engagé dans une liaison glycosidique et possède une fonction alcool secondaire libre sur le C4. L'autre extrémité, dite « réductrice », est composée d'une unité D-glucopyranose dont le carbone anomère est libre, la fonction cyclique se trouve donc en équilibre avec une forme aldéhydrique minoritaire (Figure 2). Cela confère à la cellulose une polarité chimique. Le degré de polymérisation, représente le nombre d'unités D-glucopyranose par chaîne de cellulose et peut varier en fonction de sa source et de sa situation au sein de la paroi, allant de quelques centaines à plusieurs milliers.

Chaque unité D-glucopyranose possède trois hydroxyles libres : une fonction alcool primaire en C6 et deux fonctions alcool secondaire sur les C2 et C3. La position de ces groupements permet d'établir des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires lui donnant une certaine rigidité. Le réseau de ces liaisons hydrogène, combiné à l'orientation moléculaire de la cellulose, lui confère une structure qu'il est possible de décliner en plusieurs allomorphes. La cellulose existe sous la forme de six allomorphes appelés I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub>. L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire à partir de laquelle les autres formes sont obtenues par conversion, lors de traitements chimiques ou thermiques. Il est identifié sous deux formes, I $\alpha$  et I $\beta$ . Ces sous-allomorphes possèdent une configuration de chaînes cellulosiques parallèles similaires, mais diffèrent par leur structure cristalline, I $\alpha$  ayant une maille triclinique avec une chaîne par maille tandis que I $\beta$  possède une maille monoclinique et deux chaînes par maille. La cellulose du bois est constituée plus particulièrement du sous-allomorphe I $\beta$  (Habibi et al. 2010).

Les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires permettent aux chaînes de cellulose de s'associer parallèlement et donnent naissance à des structures cristallines organisées, appelées microfibrilles, qui elles-mêmes, s'assemblent en fibres (Figure 3). Un réseau de liaisons de van der Waals établies entre les chaînes va venir renforcer la structure de la cellulose. Cette organisation lui confère une importante résistance mécanique et la rend insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques usuels.



*Figure 3 : Représentation schématique de la hiérarchie de structure d'une fibre de cellulose (Genome management information system/ORNL)*

### I.1.2.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses désignent à l'origine les polysaccharides alcalino-solubles de la paroi, en comparaison avec la cellulose. Les terme et définition ont été introduits par Schulze (1891). Cependant, il a été démontré que certains de ces polysaccharides pouvaient être extraits par l'eau. Les hémicelluloses sont par extension définies comme l'ensemble des polysaccharides constituant les parois des cellules végétales qui ne sont ni cellulosiques, ni pectiques, et pouvant être extraits par des solutions aqueuses ou alcalines. Elles représentent, après la cellulose, la plus abondante source de polysaccharides d'origine végétale.

Les hémicelluloses sont un groupe hétérogène de polysaccharides au point de vue chimique et physico-chimique. Elles se distinguent de la cellulose en raison de leur complexité compositionnelle, de leurs proportions en quantités variables et de l'agencement des monosaccharides reliés par différents types de liaisons glycosidiques et possédant diverses ramifications. Les substituants de type monosaccharides ainsi que les groupements acétyles présents sur la chaîne principale des hémicelluloses empêchent leur organisation pour former un arrangement cristallin. La large variété structurale des hémicelluloses dépend de l'origine botanique, de l'âge des cellules et de leur localisation dans la paroi végétale (Sun et al. 2004). De plus, elles sont caractérisées par des masses moléculaires plus faibles que celles de la cellulose.

Les polysaccharides constituant les hémicelluloses sont facilement hydrolysables par les acides et libèrent les oses suivants : D-xylose, L-arabinose, D-glucose, D-galactose, D-mannose, acide D-



glucuronique et acide 4-O-méthyl-D-glucuronique. Le L-fucose et différents oses neutres O-méthylés font aussi partie des hémicelluloses mais en quantité moins importante (Timell 1964).

Les différents types d'hémicelluloses possèdent tout de même des similarités dans leur structure avec, pour la majorité d'entre elles, une chaîne principale composée d'un seul monosaccharide, possédant la même configuration équatoriale en C1 et C4, sur lequel viennent se greffer différents oses (Scheller and Ulvskov 2010).

Cette ressource en biopolymères est divisée en quatre groupes : xylanes, mannanes, xyloglucanes et  $\beta$ -D-glucanes mixtes, dans lesquels des sous-groupes ont été établis pour tenir compte de la diversité structurelle présente dans chaque famille.

Le bois de résineux contient deux principales hémicelluloses, les xylanes et les mannanes (Figure 4). Les unités de xylose constituent la chaîne principale des arabinoglucuronoxylanes et sont ramifiées par des unités acides 4-O-méthyl-D-glucuroniques et arabinoses par des liaisons  $\alpha$ -(1,2) et des liaisons  $\alpha$ -(1,3), respectivement.

La chaîne principale des O-acétyl-galactoglucomannanes est constituée d'unités glucose et mannose, liées par des liaisons osidiques  $\beta$ -(1,4), et ramifiée par des résidus galactose à l'aide de liaisons de type  $\alpha$ -(1,6). Seules les unités mannose peuvent être acétylées.

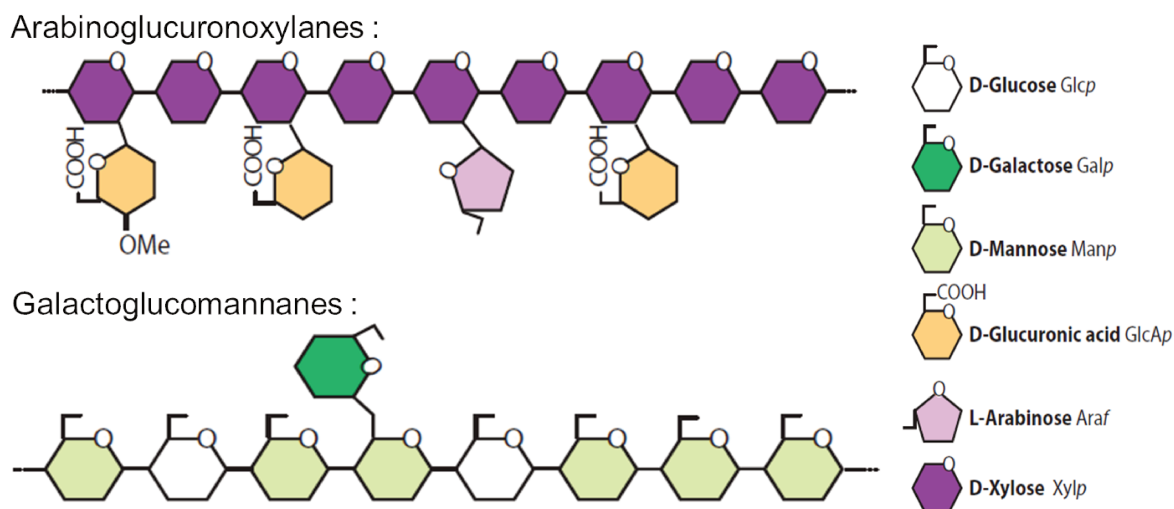


Figure 4 : Illustrations des hémicelluloses principales des résineux (Scheller and Ulvskov 2010)

Les glucuronoxylanes et les glucomannanes sont les principales hémicelluloses présents dans les feuillus (Figure 5), les O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylanes étant majoritaires. Ces dernières sont composées de résidus xylose liés par des liaisons  $\beta$ -(1,4) et ramifiés avec un résidu acide 4-O-méthyl-D-glucuronique par une liaison  $\alpha$ -(1,2) environ toutes les 10 unités xylose. Les glucomannanes sont présents en faible proportion dans les bois de feuillus et sont constitués d'unités mannose et glucose, liées par des liaisons  $\beta$ -(1,4).

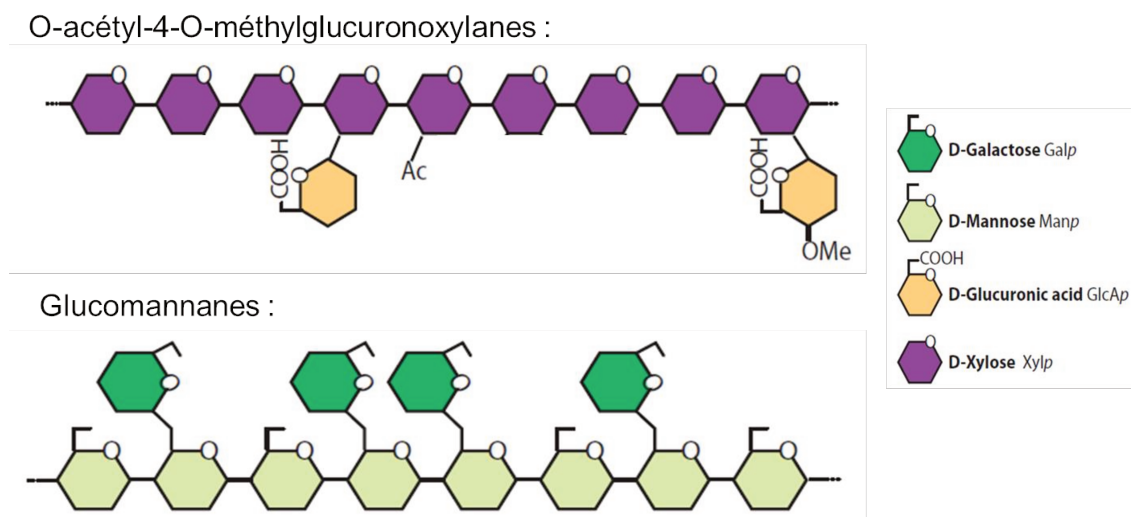


Figure 5 : Illustrations des hémicelluloses principales des feuillus (Scheller and Ulvskov 2010)

Les résineux et les feuillus se distinguent donc par la nature des hémicelluloses (chaîne principale, ramifications et liaisons glycosidiques variées) et par leurs quantités dans le bois (Tableau 2) (Fengel and Wegener 1989; Stevanovic and Perrin 2009; Timell 1964).

Tableau 2 : Hémicelluloses majoritaires des résineux et des feuillus. Les pourcentages sont exprimés par rapport à la masse sèche du bois

Source	Nom	%	Chaîne principale Ramifications	Liaisons glycosidiques
Résineux	Arabinoglucuronoxylane	10-15	Xylose Acide 4-O-méthyl-D-glucuronique Arabinose	$\beta$ -(1,4) $\alpha$ -(1,2) $\alpha$ -(1,3)
	O-acétyl-galactoglucomannane	5-10	Mannose Glucose Galactose Acétyle	$\beta$ -(1,4) $\beta$ -(1,4) $\alpha$ -(1,6) -
Feuillus	O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane	10-35	Xylose Acide 4-O-méthyl-D-glucuronique Acétyle	$\beta$ -(1,4) $\alpha$ -(1,2) -
	Glucomannane	3-5	Mannose Glucose	$\beta$ -(1,4) $\beta$ -(1,4)

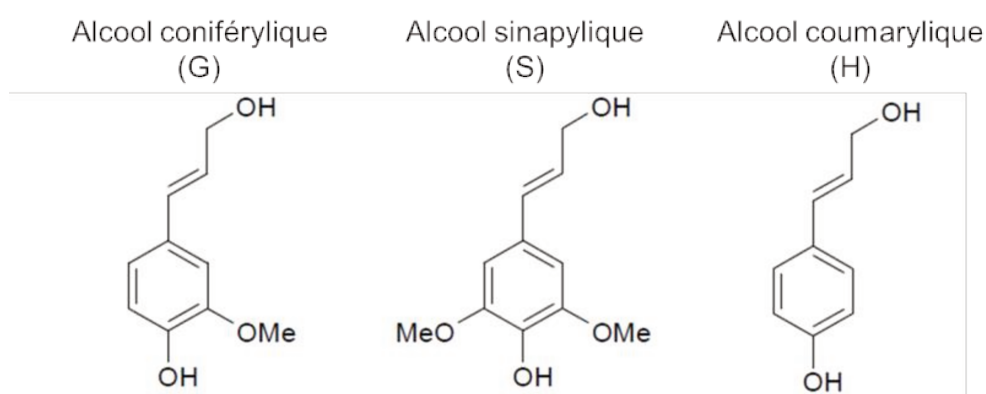
### I.1.2.3 Lignines

En 1838, le chimiste Français Anselme Payen, traitant le bois avec de l'acide nitrique, désigna le précipité « cellulose » et le reste comme la « matière incrustante » (Payen 1838). Le chimiste allemand Franz Schulze, en 1865 employa le terme lignine (signifiant bois en latin) pour qualifier cette dernière. En 1897, le scientifique suédois Peter Klason a montré que l'alcool coniférylique et la lignine étaient reliés chimiquement. En 1908, il proposa une méthode de détermination quantitative de la lignine à l'aide de l'acide sulfurique à 72 %, procédé toujours utilisé actuellement et appelé la lignine Klason.

Les lignines peuvent être caractérisées comme des macromolécules non-linéaires hydrophobes et amorphes, à haut poids moléculaire. Leur structure résulte de la copolymérisation de trois alcools dits phénylpropénoïques ou encore monolignols (Figure 6) (Fengel and Wegener 1989) :

- l'alcool coniférylique (ou unité guaïacyle : G)
- l'alcool sinapylique (ou unité syringyle : S)
- l'alcool *p*-coumarylique (ou unité *p*-hydroxyphényle : H)

La différence entre ces trois unités est le nombre de groupements méthoxyles substitués sur le noyau aromatique. L'unité G est substituée sur la position 3 du noyau aromatique par un groupement méthoxyle, l'unité S l'est sur les positions 3 et 5 tandis que ces groupements sont totalement absents de l'unité H.



**Figure 6 : Structure des monolignols**

Le rapport entre ces unités phénylpropanoïdes varie selon l'espèce de la plante. Chez les résineux, la structure des lignines dérive à plus de 95 % de l'alcool coniférylique (G) tandis que dans le cas des feuillus, le rapport est équilibré entre les unités G et S. Dans les deux cas, l'unité H est peu présente.

Les lignines jouent trois principaux rôles dans la composition du bois : rigidité, imperméabilité et protection (Fengel and Wegener 1989; Stevanovic and Perrin 2009).

Ces macromolécules sont caractéristiques des plantes vasculaires, telles que les feuillus ou encore les résineux. La nature hydrophobe des lignines assure l'imperméabilité des vaisseaux conducteurs de la sève, de l'eau et des minéraux. De plus, liées à la cellulose et aux hémicelluloses, elles renforcent les propriétés mécaniques de l'arbre. Enfin, ces polymères absorbent dans un large domaine UV/Visible par la présence de nombreux groupes chromophores, et contribuent à la longévité des tissus lignifiés en jouant la fonction de barrière physique qui empêche les attaques biologiques, notamment celles provoquées par les microorganismes.

Les lignines sont composées principalement de noyaux aromatiques, mais aussi de groupements fonctionnels tels que des groupements méthoxyles, hydroxyles phénoliques, carboxyles et carbonyles. La teneur de ces groupements varie selon l'essence de bois et selon le procédé d'extraction de la lignine.

De plus, plusieurs types de liaisons ont été identifiés au sein des lignines (Figure 7). Les lignines du bois sont majoritairement composées de liaisons éthers (C-O-C) et plus particulièrement de type  $\beta$ -O-4 (Adler 1977). Les autres types de liaisons éthers et les liaisons carbone-carbone, sont observables en quantités plus faibles. L'origine botanique influe aussi sur la quantité des différentes liaisons covalentes (Fengel and Wegener 1989).

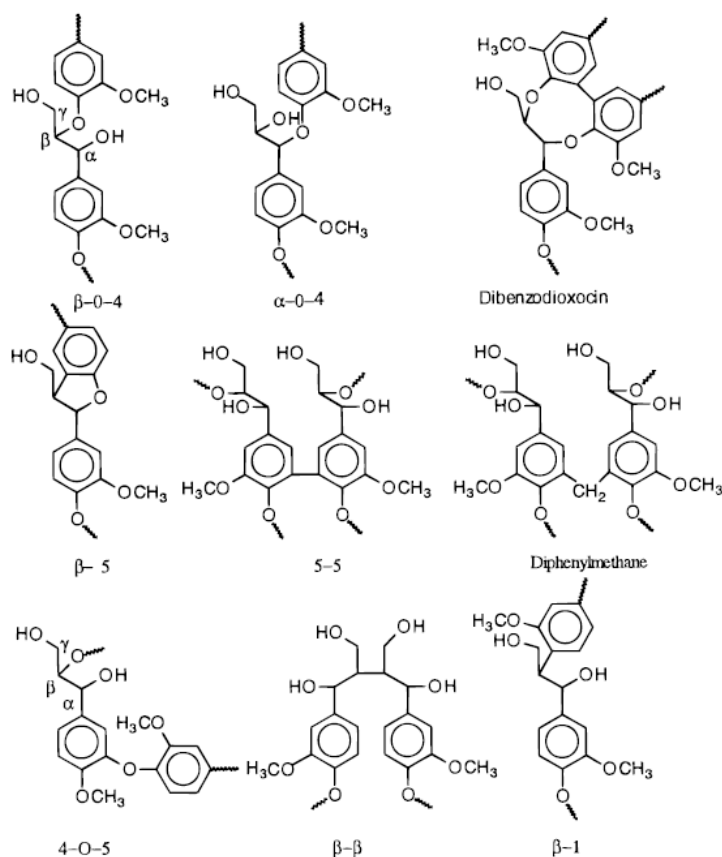


Figure 7 : Liaisons éther et carbone-carbone communément présentes dans les lignines (Froass et al. 1996)

#### I.1.2.4 Extractibles

Le terme "extractibles" recouvre un grand nombre de constituants différents qui peuvent être extraits à l'eau ou avec des solvants organiques, polaires et apolaires, en mélange ou non, tels que l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane par exemple. Ils se distinguent de la cellulose, hémicelluloses et lignines par leur faible poids moléculaire. Les extractibles sont facilement séparables des autres composants du bois puisque sous forme de molécules libres, c'est-à-dire ne possédant pas de liaisons covalentes avec ces derniers (Stevanovic and Perrin 2009).

Ces produits de faible masse moléculaire peuvent aussi être dénommés « métabolites secondaires » car ils ne sont pas indispensables à la croissance de la plante mais présentent plusieurs autres intérêts. Les extractibles sont responsables de certaines caractéristiques du bois telles que la couleur, l'odeur, la durabilité naturelle (résistance aux agents de dégradation biologique), les propriétés acoustiques et influencent certains procédés de transformation (collage, finition, mise en pâte) (Stevanovic and Perrin 2009).

Une extraction à l'eau ou aux solvants n'est pas suffisante à la quantification précise et totale des extractibles. En effet, la diversité de ces composés rend leurs affinités chimiques différentes selon les solvants utilisés. Il serait donc possible de les quantifier par catégorie, en effectuant des extractions successives avec des solvants de plus en plus polaires. Les substances extractibles par l'eau ou les solvants organiques polaires sont essentiellement les composés aromatiques et phénoliques comme les tanins ou les flavonoïdes. Les solvants apolaires permettent principalement l'extraction des graisses, cires et terpènes.

Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes telles que l'extraction à chaud à l'aide d'un Soxhlet ou d'un système accéléré d'extraction Dionex, la macération ou encore la distillation à la vapeur.

Malgré la diversité des composés extractibles, il est possible de les classer en trois grands groupes : les terpènes/terpénoïdes, les cires et graisses et enfin les composés phénoliques (Stevanovic and Perrin 2009).

Les terpènes sont des hydrocarbures, répandus dans le bois, notamment les conifères. Ils sont constitués d'une ou plusieurs unités isoprène. Ils peuvent être linéaires ou cycliques. Les terpénoïdes sont quant à eux des terpènes fonctionnalisés par des groupements de type alcool, cétone ou encore acide carboxylique par exemple.

Le second groupe est composé d'une part de cires définies comme des esters d'alcools différent du glycérol et d'acides gras à longue chaîne aliphatique. D'autre part, les glycérides, esters du glycérol et d'acide gras à longues chaînes saturés ou possédant une ou plusieurs liaisons doubles, font aussi partie de cette division. Dans le bois, il existe des mono, di ou triglycérides, ces derniers étant les plus courants.

La dernière division est constituée d'un grand nombre de molécules variées (près de 8000 actuellement isolées) possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques et portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Il est possible de distinguer entre autres les phénols simples, les acides/aldéhydes phénoliques, les stilbènes, les lignanes, les flavonoïdes, les quinones et les tanins.

Les extractibles se localisent principalement dans le lumen des cellules végétales mais aussi au niveau des canaux résinifères (Stevanovic and Perrin 2009). Les proportions d'extractibles dans le bois

sont faibles (2 à 10 % par masse), cependant il est possible d'observer des variations dans la teneur et la composition des extractibles en fonction de l'essence, de la partie de l'arbre étudiée ou encore de son âge (Fengel and Wegener 1989).

### **I.1.3 Interactions des différents composants au sein de la paroi cellulaire**

Les liaisons entre les polymères composant le bois permettent leurs associations physiques et chimiques, assurant ainsi la cohésion et la stabilité des parois cellulaires. Les composants enchevêtrés peuvent interagir par liaisons covalentes, hydrogènes ou encore ioniques. Elles vont conditionner la facilité avec laquelle la cellulose, les hémicelluloses et les lignines pourront être extraites. En raison de la diversité des liaisons, ces dernières pourront compliquer l'extraction sélective et totale de chacun des composés de la paroi. Le protocole, composé généralement d'une succession de traitements chimiques et/ou physiques, devra être adapté aux types de liaisons et à la nature du polymère à extraire.

#### **I.1.3.1 Liaisons hémicelluloses-cellulose**

La présence de nombreux groupements hydroxyles à la surface de la cellulose et des hémicelluloses leur permettent de s'associer par liaisons hydrogène. Bien que non-covalentes, ces liaisons hémicelluloses-cellulose s'avèrent très résistantes en raison de leur nombre important et ne peuvent être rompues totalement (Sun et al. 2004).

De plus, les différentes variétés d'hémicelluloses joueraient un rôle dans cette interaction avec la cellulose. En effet, une étude menée par Åkerholm and Salmén (2001) montre la différence d'association entre les xyloannes ou les glucomannanes avec la cellulose par spectroscopie infrarouge. Les mannanes, supposés agréger à la surface des microfibrilles, seraient plus fortement liés à la cellulose, les rendant ainsi plus difficiles à extraire comparés aux xyloannes. Ces recherches attribuent aux deux hémicelluloses un rôle différent au sein de la paroi.

#### **I.1.3.2 Complexes lignines-polysaccharides**

Les complexes appelés Lignin-Carbohydrate Complexes (LCC) en anglais, sont formés par des liaisons covalentes entre les lignines et les polysaccharides de la paroi cellulaire. Trois principaux types de liaisons ont été identifiés : glycosidiques, benzyl esters et benzyl éthers (Tenkanen et al. 1999). Lawoko et al. (2005) ont extrait par exemple différents types de LCC à partir d'un bois d'épicéa classés en fonction de leur teneur en oses. Il s'agit des complexes galactoglucomannane-lignine-pectine, glucane-lignine, glucomannane-lignine-xyloanne et xyloanne-lignine-glucomannane. Ils ont ainsi identifié deux types de lignines présentes dans les parois dont les réactivités sont différentes face aux conditions de délignification. L'une est liée aux glucomannanes, l'autre aux xyloannes. Le premier type de lignines est sensible aux réactions de dégradation tandis que le second formerait un complexe de plus haut poids moléculaire à la suite d'une réaction partielle de condensation.

La présence d'oses dans les échantillons de lignines, ou encore la présence de lignines résiduelles dans les extraits de procédés chimiques démontrent l'existence de ces liaisons covalentes. C'est notamment le cas dans les industries papetières où une seconde étape de délignification de la pâte est souvent nécessaire afin de casser ces liaisons entre composants du bois (Santos et al. 2013).

## I.2 Fractionnement chimique du bois

La matière végétale, en fonction de sa structure et de sa composition chimique, peut être fractionnée par une succession d'opérations d'extraction, de séparation et de purification. Afin d'en isoler un ou plusieurs composants, les différentes étapes du fractionnement devront, dans la mesure du possible, ne pas dégrader les autres constituants afin de permettre une éventuelle exploitation ultérieure de ces derniers.

Des phases préparatoires de la matière végétale (tri, nettoyage, pré-broyage) peuvent être nécessaires avant les étapes de fractionnement et être réalisées par des procédés variés tels que :

- le broyage ou le défibrage dans l'intérêt de permettre une meilleure accessibilité des constituants végétaux aux solvants et réactifs
- l'imprégnation de la matière et diffusion des solvants et/ou réactifs dans cette dernière en utilisant une étape de mélange ou malaxage
- une réaction chimique et/ou thermique afin de rompre les liaisons existantes entre le constituant cible et les autres composants. Cette étape pourra aussi modifier la composition chimique du constituant d'intérêt ou des fractions exclues
- l'extraction, qui a pour but la solubilisation des solutés dans le milieu
- une séparation liquide/solide qu'elle soit réalisée par filtration, centrifugation accompagnée ou non de pressage et d'éventuelles opérations de lavage
- la purification et l'éventuel séchage de l'extrait pourront venir compléter ces étapes

Le choix des procédés de fractionnement, *a fortiori* des conditions et des agents de solubilisation, doit prendre en compte les propriétés physico-chimiques et chimiques des composants de la matière végétale. Le choix du mode opératoire se fera en fonction de l'organisation structurale de la matière et des différentes natures des liaisons existantes, telles que les liaisons hydrogène, ioniques, esters, éthers, ou encore de van Der Waals, afin d'isoler préférentiellement les composés recherchés. Le fractionnement vise principalement la récupération des trois principaux éléments de la biomasse lignocellulosique que sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines.

De nombreux traitements de fractionnement sont applicables au matériau bois pour en isoler les différentes fractions. Ils peuvent être physiques (broyage, explosion à la vapeur, ultrasons) et/ou chimiques (alcalis, oxydants, acides).



Les procédés présentés dans cette partie seront donc focalisés sur la solubilisation des hémicelluloses et des lignines afin d'isoler la cellulose.

### **I.2.1 Procédés papetiers**

Trois principaux procédés sont utilisés dans l'industrie papetière afin de délignifier le bois, tout en éliminant les hémicelluloses, permettant de récupérer une fraction cellulosique appauvrie en ces deux autres composés : le procédé Kraft, les procédés aux sulfites et les procédés Organosolves.

Le procédé Kraft utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium. Tout au long de la réaction, la majorité des liaisons de type éther et ester dans les LCC mais aussi au sein même des lignines sont dégradées. En parallèle, le milieu alcalin du procédé va provoquer le phénomène de « peeling » des hémicelluloses, c'est-à-dire une dégradation commençant à l'extrémité réductrice de celles-ci qui conduit au raccourcissement des chaînes polysaccharidiques. D'une part, la cellulose est récupérée et d'autre part, la liqueur dite « noire » est composée majoritairement de lignines et d'hémicelluloses (Fengel and Wegener 1989; Schorr 2014; Stevanovic and Perrin 2009).

Les procédés aux sulfites permettent la production de pâte à papier en extrayant les lignines sous forme de lignosulfonates. Les lignines sont rendues solubles en milieu aqueux par sulfonation. La liqueur extraite, comme pour le procédé Kraft, est appelée « liqueur noire ». Les lignosulfonates possèdent une teneur en soufre supérieure à celle des lignines Kraft.

Enfin, les procédés Organosolves sont des procédés de fabrication de pâte utilisant un mélange de solvants organiques et d'eau à hautes températures et pressions. Les solvants les plus couramment utilisés sont le méthanol et l'éthanol. L'ajout d'un additif tel que l'anthraquinone est parfois utilisé afin d'améliorer le rendement de délignification.

En général, les effluents issus des procédés papetiers sont principalement utilisés comme source d'énergie. Or, les hémicelluloses éliminées avec les lignines lors de ces procédés, possèdent un pouvoir calorifique beaucoup plus faible que celui des lignines. De nouvelles recherches ont donc été effectuées sur le fractionnement des hémicelluloses dans l'industrie papetière, dans le but soit de les extraire avant le procédé papetier, soit de les récupérer dans les effluents (Fitzpatrick et al. 2010; Huang et al. 2008) .

### **I.2.2 Autres procédés de fractionnement**

Outre les procédés papetiers largement connus, de nombreux traitements de séparation des constituants de la biomasse lignocellulosique existent. Dans une vision optimale, les extractions permettraient de récupérer des fractions intactes et entièrement valorisables.

L'explosion à la vapeur est un prétraitement couramment utilisé dans l'industrie. Cette méthode permet l'imprégnation du bois par la vapeur, entre 200 et 250 °C sous pression, suivie d'une rapide détente de la pression qui va induire un effet de cisaillement aux fibres. Ce procédé permet la déstructuration de la matrice pour permettre la libération plus aisée des principaux composants. Ce



phénomène est combiné au relargage de substances organiques acides, provoquant l'hydrolyse et la séparation des trois composés lignocellulosiques. Cette technique présente l'avantage de dégager un haut rendement en utilisant peu, voire pas du tout, de produits chimiques (Jacquet et al. 2010).

D'autres techniques de fractionnement ne permettent pas la récupération de tous les composants lignocellulosiques, du fait de leur dégradation au cours du fractionnement, mais aide à leur séparation.

C'est le cas notamment de l'oxydation par le système chlorite de sodium/acide acétique. Cette méthode, introduite par Wise (1946), est communément utilisée pour la séparation des lignines du reste des composants. Cette technique de délignification est généralement effectuée à 60-70 °C, dure de 4 à 8 heures, avec additions successives de chlorite de sodium et d'acide acétique toutes les 1 ou 2 heures. La délignification de la matière se produit lorsque le chlore et l'acide hypochloreux sont libérés durant la réaction, ces composés étant beaucoup plus réactifs que le chlorite de sodium en lui-même. Cette méthode permet, par rupture de la double liaison C=C, l'oxydation des structures phénoliques et non phénoliques des lignines (Fengel and Wegener 1989). Une autre méthode d'oxydation plus douce a recours à une solution diluée d'acide peracétique à température ambiante (Kumar et al. 2013).

La digestion enzymatique permet l'hydrolyse des polymères de la paroi. Quatre principaux types d'enzymes, appelés lignolytiques, sont utilisés pour la dégradation des lignines: les laccases, les manganèse-peroxydases, les peroxydases dites « versatiles » et les lignine-peroxydases (Pollegioni et al. 2015). Ce procédé, plus respectueux de l'environnement que l'oxydation au chlorite, reste cependant coûteux et fragile en raison de la sensibilité des enzymes aux conditions opératoires.

Les traitements alcalins ou acides sont aussi couramment employés pour le fractionnement de la matière lignocellulosique. Dans le cas des traitements alcalins, l'hydroxyde de sodium et de potassium sont les réactifs les plus utilisés lors des extractions par des solutions alcalines diluées. L'extraction par un agent alcalin permet la déconstruction de la paroi végétale, par rupture des liaisons existantes entre les hémicelluloses et aussi avec les autres constituants de la paroi tels que la cellulose et les lignines. Les ions hydroxyles permettent la rupture des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires ainsi que l'hydrolyse des liaisons esters. L'utilisation d'un traitement alcalin possède aussi l'avantage de faire gonfler la cellulose par solvatation augmentant l'accessibilité aux différents composés (Izydorczyk et al. 1998).

Les hémicelluloses solubilisées en milieu alcalin sont ensuite séparées du reste des composants par des étapes de filtration ou de centrifugation. La neutralisation de l'extrait alcalin par ajout d'acide jusqu'à un pH de 5-6 permet de précipiter et d'isoler les « hémicelluloses A », ensuite, l'ajout d'alcool à ce même extrait permet de récupérer les « hémicelluloses B ». O'Dwyer (1926) explique qu'à partir de

bois de hêtre, les hémicelluloses A seraient majoritairement composées de xylose et d'acide glucuronique, tandis que les hémicelluloses B plutôt d'arabinose, d'acide galacturonique et de galactose.

L'extraction acide peut être réalisée en milieu dilué ou concentré. Un traitement à l'acide dilué aura tendance à hydrolyser seulement les hémicelluloses tandis qu'en milieu concentré, la cellulose le sera aussi. Cependant, l'utilisation de l'acide provoque une nette diminution du degré de polymérisation de la cellulose et des hémicelluloses pouvant impacter leurs propriétés.

De nombreux autres traitements chimiques et/ou physiques sont applicables au fractionnement du bois tels le traitement hydrothermique, l'explosion à froid à l'ammoniaque, les liquides ioniques, les traitements assistés aux ultrasons, etc. (Carvalho et al. 2008; Fitzpatrick et al. 2010; Mosier et al. 2005).

### **I.2.3 Voies possibles de valorisation**

La volonté de remplacer les dérivés pétrochimiques par des composés biosourcés est l'un des principaux moteurs des recherches menées sur la valorisation de la matière lignocellulosique, et plus précisément du bois, ressource renouvelable et abondante. Les études considèrent principalement l'incorporation des fractions extraites dans des matériaux, l'extraction de molécules plateformes ou encore la production d'énergie.

Dans cette partie sera présentée une liste non exhaustive de valorisations matière en lien avec les travaux effectués pendant la thèse.

#### **I.2.3.1 Cellulose**

Le bois représente la principale matière première pour l'extraction de la cellulose, notamment dans l'industrie du papier et du carton. En plus de l'intérêt porté sur les fibres et polymères naturels dans les industries alimentaires ou textiles, les nanoparticules de cellulose ont été largement étudiées, répondant aux attentes actuelles pour la conception de nanomatériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée (Klemm et al. 2005; Moon et al. 2011).

Selon le type de traitement appliqué à la cellulose, il est possible d'en extraire des structures à l'échelle nanométrique, possédant des dimensions, compositions et propriétés différentes, qui sont nommées nanocelluloses (Klemm et al. 2006). Les nanocelluloses peuvent trouver de nombreuses applications en raison de leurs propriétés fonctionnelles comme un rapport de forme élevé ou encore des propriétés mécaniques ou optiques avancées. Il est possible de les utiliser par exemple en tant qu'additifs alimentaires et dans les cosmétiques, dans la conception d'emballages "intelligents" ou bien de nanocomposites biocompatibles (Abitbol et al. 2016; Hubbe et al. 2008; Klemm et al. 2011; Moon et al. 2011).

Deux types de nanocelluloses peuvent être extraits du bois, les nanocristaux de cellulose (NCC) et les nanofibrilles de cellulose (NFC) (Klemm et al. 2006).

Les NCC sont obtenus par dégradation des zones amorphes des microfibrilles de cellulose, la partie cristalline ayant été isolée par hydrolyse acide, donnant ainsi des nanoparticules en forme de bâtonnets (Habibi et al. 2010). L'hydrolyse effectuée sur la cellulose est généralement basée sur le protocole décrit par Rånby (1949). La préparation des NCC se fait de manière contrôlée, plusieurs conditions telles que le temps, la température, la concentration en acide et le rapport acide/cellulose peuvent être optimisées. En effet, les conditions doivent être suffisamment fortes pour éviter une hydrolyse incomplète des zones amorphes, et cela, sans dégrader totalement la cellulose en monomère de glucose. Ces conditions, mais aussi la source de cellulose, vont régir le rendement d'extraction qui varie généralement entre 10 et 45 % en masse de NCC obtenus par rapport à la masse initiale de matériau cellulosique.

L'utilisation de l'acide sulfurique durant l'hydrolyse permet le greffage de groupements esters sulfate à la surface des cristaux (Revol et al. 1992). En complément des groupements hydroxyles présents sur la cellulose native, ces groupements négativement chargés contribuent au caractère hydrophile des NCC et induisent des répulsions électrostatiques entre ces nanoparticules, stabilisant ainsi les suspensions de NCC.

Les NFC sont quant à elles isolées par délamination des microfibrilles (Herrick et al. 1983; Taniguchi and Okamura 1998; Turbak et al. 1983). Dans le but de faciliter cette étape de défibrillation mécanique et de diminuer l'énergie requise, des prétraitements peuvent être mis en place avant l'emploi de traitements mécaniques. Les prétraitements de nature chimique vont induire l'addition de groupements chargés négativement à la surface des microfibrilles et facilitent, grâce aux répulsions électrostatiques, la défibrillation des fibres. Les prétraitements chimiques les plus souvent utilisés sont l'oxydation dite TEMPO, introduisant des groupements carboxyles (Besbes et al. 2011; Saito and Isogai 2004; Saito et al. 2006) et la carboxyméthylation qui consiste en un greffage de groupements carboxyméthyle (Wågberg et al. 2008) à la surface de la cellulose. Un autre type de prétraitement utilise l'hydrolyse enzymatique des fibres de cellulose, technique moins agressive qu'une hydrolyse acide (Henriksson et al. 2007; Pääkkö et al. 2007). Les fibres pré-traitées sont ensuite défibrillées mécaniquement résultant des NFC, longues fibrilles, flexibles et constituées de zones amorphes et cristallines (Klemm et al. 2005).

### **I.2.3.2 Hémicelluloses**

Les hémicelluloses ont longtemps été délaissées par l'industrie au profit de la cellulose. Les recherches se sont essentiellement intéressées à leur conversion en molécules plateformes utiles à l'industrie chimique. Cependant leur abondance et leur diversité structurale leur confèrent un intérêt en tant que biopolymère dans les domaines tant alimentaires que non-alimentaires.

Les hémicelluloses ont par exemple été utilisées dans la fabrication de films, notamment pour le packaging et l'encapsulation (Hansen and Plackett 2008). Egüés et al. (2013) ont travaillé sur l'élaboration de films à partir d'hémicelluloses de différents résidus agricoles extraites par traitement alcalin. Selon la source lignocellulosique dont sont extraites les hémicelluloses, les films formés se sont montrés fragiles et/ou hétérogènes, probablement en raison de chaînes de polysaccharides trop courtes ou d'une faible solubilité des hémicelluloses dans l'eau. Une des solutions au manque de flexibilité des films serait l'ajout de plastifiants (sorbitol, glycérol ou xylitol) (Hansen and Plackett 2008). En effet, en comparant des films composés uniquement de glucuronoxylanes extraits de bois de tremble (fragiles et cassants) à ceux élaborés en présence de xylitol ou de sorbitol, Gröndahl et al. (2004) ont observé une amélioration de la cohésion des films désormais résistants mécaniquement.

Étant donné leur faible solubilité dans l'eau, certaines hémicelluloses, tels que les xylanes, possèdent de moindres propriétés filmogènes. Une modification chimique permet de remédier à ce problème. Gustavsson et al. (2001) ont, par exemple, réalisé une carboxyméthylation de glucuronoxylanes extraits d'épicéa à des fins d'amélioration de leur solubilité dans l'eau pour favoriser ainsi la formation de film par diminution de la cristallinité du composé.

D'autres études traitent de l'utilisation des hémicelluloses en tant qu'additif dans le domaine papetier. Ces dernières, utilisées à l'état natif ou bien après modifications chimiques, peuvent renforcer et/ou fonctionnaliser le papier et ainsi améliorer et modifier ses propriétés.

Dans leur état natif, la présence de nombreux groupements hydroxyles à la surface des hémicelluloses induit la création de liaisons hydrogène avec la cellulose, et permet le renforcement du réseau des fibres (Espy 1995) tout en améliorant leur résistance à l'eau. Comparé à l'ajout d'amidon, additif couramment utilisé dans l'industrie papetière, les xylanes apportent un renfort des propriétés mécaniques du papier tandis que les galactoglucomannanes ont permis d'améliorer sa résistance à l'eau. Ces améliorations sont renforcées avec des hémicelluloses de masses moléculaires plus importantes (Bai et al. 2012).

Les hémicelluloses ont aussi été modifiées chimiquement afin de leur conférer de nouvelles propriétés. La cationisation est une technique utilisée afin de charger positivement les hémicelluloses. Elles pourront ensuite être utilisées en tant qu'additifs lors de l'étape de raffinage au cours du procédé papetier par exemple, améliorant ainsi leurs interactions avec les fibres cellulosiques quant à elles, chargées négativement (Bigand et al. 2013). La cationisation de xylanes en présence d'ammonium quaternaire a été réalisée par Ebringerová et al. (1994) dans le but d'une part de réduire la consommation d'énergie nécessaire à la séparation des fibres et d'autre part, de renforcer les fibres de cellulose. Une étude de l'effet du degré de cationisation sur le taux d'adsorption de glucuronoarabinoxylanes à la surface de fibres de cellulose a montré que l'augmentation du degré de

cationisation induisait une densité de charge plus importante, et donc une meilleure adsorption (Köhnke et al. 2009).

Ces hétéropolysaccharides ont aussi été utilisés dans la préparation d'hydrogels (Dax et al. 2015; Gabrielli et al. 2000; Peng et al. 2011b; Zhang et al. 2015), application d'intérêt dans le cadre de cette thèse.

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels capables d'absorber de grandes quantités d'eau sans se dissoudre. De nombreuses méthodes d'élaboration d'hydrogels existent. En effet, ces derniers peuvent être réticulés chimiquement ou physiquement (Hennink and van Nostrum 2002). Les hydrogels « chimiques » peuvent être préparés par réticulation à l'aide d'enzymes, induite par rayonnement ultraviolet, par polymérisation radicalaire ou encore par réactions chimiques permettant la création de liaisons covalentes. Les hydrogels dits « physiques » sont pour leur part réticulés à l'aide d'interactions ioniques ou hydrophobes, ou encore de liaisons hydrogène. La caractéristique principale des hydrogels est son degré de gonflement, qui traduit son pouvoir absorbant.

Wichterle and Lim (1960) ont été les pionniers quant aux travaux sur les hydrogels, préparés par copolymérisation du 2-hydroxyéthylméthacrylate et d'éthylène diméthacrylate. De ces travaux découlera l'invention des lentilles de contact flexibles et inspireront de nombreuses autres utilisations biomédicales, qui ont été le point de départ d'études portant sur la relation entre les structures et les propriétés des hydrogels.

Par la suite, dans le but de remplacer les polymères synthétiques et de valoriser les propriétés non toxiques, biodégradables et biocompatibles de polysaccharides, les travaux se sont dirigés sur la réalisation d'hydrogels totalement ou partiellement biosourcés, en y incorporant, entre autres, des hémicelluloses à l'état natif ou fonctionnalisées (Coviello et al. 2007). Dans la partie suivante seront présentés quelques exemples d'hydrogels à base d'hémicelluloses.

Gabrielli et al. (2000) ont réalisé des hydrogels à base de xylanes de bois de tremble et de chitosane, utilisant les charges opposées à la surface de chacun des biopolymères afin de créer des interactions ioniques permettant la réticulation physique de l'hydrogel.

Dans le cas de la réticulation chimique, et plus particulièrement par polymérisation radicalaire, deux principaux co-monomères synthétiques sont utilisés, l'acide acrylique (AA) et le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA). Le premier induira la présence de groupements carboxyles au sein de l'hydrogel, le rendant ainsi ionique et donc sensible au pH notamment. Peng et al. (2011b) ont joué sur les ratios des co-monomères et du réticulant entrant dans la composition de l'hydrogel, et ont observé que l'augmentation des ratios réticulant/hémicelluloses ou AA/hémicelluloses induisait une plus importante densité de réticulation, diminuant ainsi le degré de gonflement. De plus, souhaitant évaluer l'effet de différents milieux d'immersion, de plus faibles degrés de gonflement ont été

observés pour des hydrogels qui ont été immergés dans un milieu à pH basique, dans les solvants organiques ou encore en présence de sels.

Le second co-monomère, HEMA, est principalement utilisé afin de renforcer les propriétés mécaniques de l'hydrogel. Söderqvist Lindblad et al. (2005) ont d'abord modifié des O-acetylgalactoglucomananes avec du HEMA-imidazole, pour ensuite les incorporer dans la préparation d'hydrogels à base de HEMA ou d'éthylène glycol diméthacrylate. En augmentant le degré de substitution des hémicelluloses par le composé méthacrylate du HEMA, les propriétés mécaniques de l'hydrogel ont été améliorées. A l'aide d'un procédé similaire, des hémicelluloses modifiées par le composé HEMA-imidazole ont été adsorbées à la surface de nanocristaux de cellulose pour ensuite être polymérisées avec du HEMA (Karaaslan et al. 2011). Les hydrogels ont été préparés avec trois concentrations différentes en nanocristaux modifiés (0,1, 0,5 et 1 %). La plus faible distance entre les points de réticulation a été obtenue pour une concentration de 0,5 % de nanoparticules, impliquant un degré de gonflement plus faible mais de meilleures propriétés mécaniques.

De plus, il est aussi possible de jouer autrement sur les propriétés de l'hydrogel par l'ajout par exemple d'un co-monomère thermosensible tel que le N-isopropylacrylamide (NiPAAm), durant la préparation d'hydrogels, apporterait de nouvelles propriétés intéressantes dans le domaine biomédical. En effet, le NiPAAm possède une température critique inférieure de solubilité (LCST, lower critical solution temperature) proche de 32 °C. En dessous de la LCST, l'hydrogel composé de NiPAAm gonfle, pouvant ainsi absorber par exemple, des substances actives. Au-delà de cette température, l'hydrogel se désorbe et permet le relargage de ces substances dans le corps humain (Yang et al. 2011). Enfin, cette LCST peut être modulée par combinaison avec d'autres monomères.

### **1.2.3.3 Lignines**

La principale valorisation des lignines se rapporte à la production d'énergie, seulement 2 % des quantités de lignines industrielles générées étant commercialisées (Schorr 2014). La source majeure des lignines est celle issue de l'industrie papetière. Selon la méthode d'extraction des lignines, elles vont posséder des structures et propriétés différentes, permettant de les retrouver dans divers domaines d'application (Pinto et al. 2012), les plus courantes étant :

- les fibres de carbone : les lignines Kraft issues de bois de résineux ont été les premières à être utilisées dans ce domaine, par la technique de décarbonisation (Kadla et al. 2002). Elles sont généralement combinées avec des plastiques pour obtenir des matériaux composites intéressants pour l'industrie de l'automobile par exemple
- le charbon actif : le charbon actif étant un absorbant produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone, les lignines présentent une structure moléculaire similaire au charbon bitumeux (Carrott and Carrott 2007)

- les résines thermodurcissables : la structure phénolique des lignines en font d'excellentes matières premières pour la production d'adhésifs et de résine phénol-formaldéhyde (Bertaud et al. 2012; Zhao et al. 1994)
- les molécules plateformes : la fragmentation des lignines permet d'en extraire des composés monomériques tels que la vanilline, le benzène ou encore le syringaldéhyde (Pinto et al. 2012; Zakzeski et al. 2010)
- les agents stabilisants, émulsifiants ou dispersants, notamment dans les ciments (Pye 2008)

### I.3 Panneaux à base de bois et statut de déchets

#### I.3.1 Panneaux à base de bois, cas du panneau MDF (Barbier et al. 2010; Irle and Barbu 2010)

Les panneaux à base de bois désignent l'ensemble des produits issus de bois découpés, fragmentés, défibrés ou broyés, qui sont ensuite mélangés avec de la résine puis formés par une opération réalisées à hautes température et pression (Kües 2007). Il existe quatre types de panneaux à base de bois : le contreplaqué, l'Oriented Strand Board, le panneau de particules et le panneau de fibres (Figure 8). Chacun de ces panneaux possèdent ses particularités qui le dirigeront vers certaines applications.

Le contreplaqué est composé d'un empilement de plusieurs feuilles de placage déroulées et collées les unes sur les autres à fil croisé. Les feuilles de placage sont disposées symétriquement autour d'un pli central appelé âme.

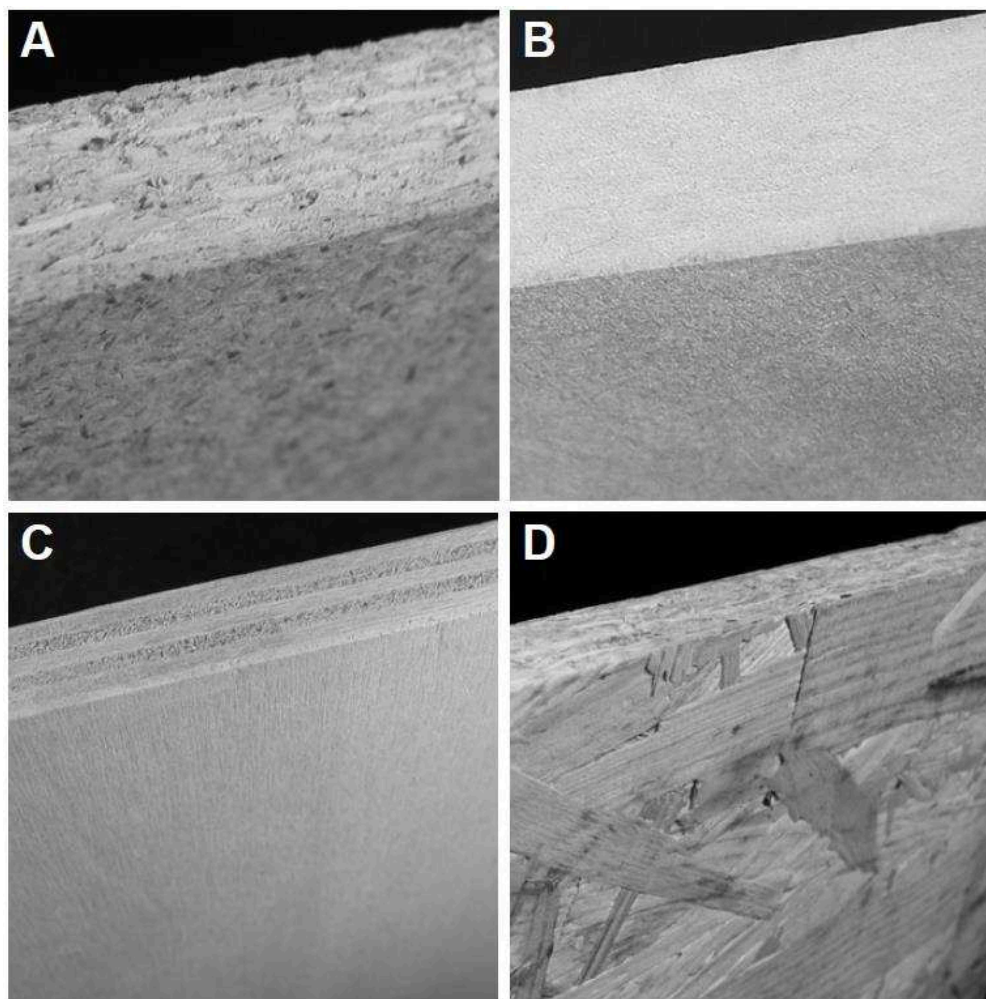
Les panneaux de lamelles minces, longues et orientées (ou en anglais Oriented Strand Board, OSB) sont composés de lamelles de bois longues d'environ 50 à 250 mm, larges d'environ 10 à 30 mm et épaisses d'environ 0,5 à 1 mm. Les lamelles sont encollées dans la même direction par couches et les panneaux sont constitués d'un matelas de trois couches croisées. Ce type de panneau est principalement utilisé en construction pour ses excellentes caractéristiques mécaniques.

Les panneaux de particules sont obtenus par fragmentation du bois. Selon le type de panneaux de particules (monocouche, multicouches, 3 couches avec une couche interne et 2 couches externes), ils peuvent avoir des densités et granulométries différentes.

Les panneaux de fibres (ou en anglais medium-density fiberboard, MDF) sont obtenus par défibrage du bois par voie sèche. Ils possèdent l'avantage de pouvoir être recouverts de finitions comme les vernis et les laques, habituellement utilisées sur du bois massif.

Cette partie se limitera à une description plus approfondie des panneaux de fibres MDF puisqu'ils constituent l'objet de cette étude.





*Figure 8 : Principaux types de panneaux de bois. A: Panneau de particules; B: Panneau de fibres à moyenne densité; C: Contreplaqué et D: Oriented Strand Board (Kües 2007)*

Le panneau de fibres MDF est principalement utilisé dans l'ameublement et pour les parquets stratifiés. Il a été estimé que ce type de panneau de bois représentait 15 % du mobilier de cuisine, 20 % du mobilier de salle de bain et est présent dans les meubles dit « en kit » à hauteur de 10 %, le principal composant de ce type de meuble étant le panneau de particules.

Les panneaux de MDF sont principalement constitués de bois à hauteur de 85-90 % (Anonymous 2013). Les fibres proviennent principalement de résineux, cependant, selon la période de fabrication du panneau, un mélange de résineux et de feuillus peut être utilisé. Le second composant entrant dans la composition d'un panneau est la résine. La résine la plus couramment utilisée dans l'industrie du panneau est la résine urée-formaldéhyde (UF). Elle présente les avantages d'être peu chère, de polymériser sans colorer ni décolorer les fibres, et d'apporter une bonne résistance à l'état sec. Cependant, cette résine présente l'inconvénient de posséder une faible résistance à l'eau. Afin de remédier à ce problème, il est possible d'utiliser une résine de type mélamine-urée-formaldéhyde (MUF). En effet, l'ajout de mélamine permet d'améliorer cette sensibilité à l'eau, impliquant néanmoins une augmentation du coût de production du panneau, cette résine étant plus chère.



Toutefois ces deux types de résine donnent lieu à un relargage de formaldéhyde. Ce dernier fait partie des « composés organiques volatils » (COV), susceptibles de passer à l'état gazeux à température ambiante. Néanmoins, de plus en plus de recherches sont menées sur la diminution des COV en intégrant dans les résines des produits biosourcés tels que les tannins, les lignines, le furfural ou encore des huiles végétales (Labat and Loureiro Morais 2014).

Les finitions peuvent venir compléter la composition des panneaux de fibres MDF. En 2010, le rapport de l'ADEME sur le projet VALMOPAL (VALorisation de MOusses et bois-Panneaux de l'Ameublement et de Literie usagés) indique que les principaux décors des faces et chants d'un panneau MDF pourraient être :

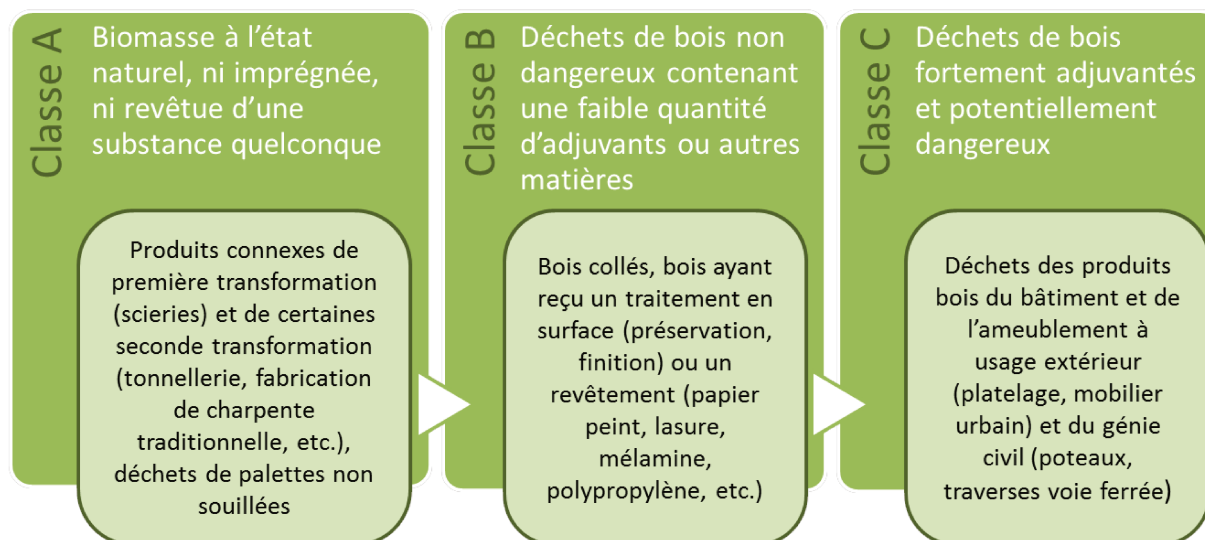
- les surfaces mélaminées : feuilles de papier imprégnées de résines thermodurcissables à base de mélamine
- les papiers décors
- les plaqués tels que le placage bois de feuillus, verni avec ou sans teinte ou encore le stratifié (exemple : Formica) et le PVC, en métal (moins courant)

Il a été estimé que ces panneaux pourraient contenir 1 % de poussières, 2 à 3 % de pierre et verre, 2 à 3 % de ferreux et non-ferreux, et 1 % de papiers, aluminium ou encore plastique (Loth 2006).

### **1.3.2 Déchets bois, réglementations et gisement**

Selon l'Article L541-1-1 du Code de l'environnement, la définition de « déchet » se traduit par : « toute substance ou tout objet, ou plus généralement tout bien meuble, dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ».

En France, les déchets bois rentrent dans un classement qui diffère en fonction de leur niveau de contamination par des polluants (Figure 9) et qui définit leur dangerosité en fonction de la nature de ces polluants. Les classes A et B sont considérés comme déchets bois non dangereux contrairement à la classe C.



*Figure 9 : Classification des déchets bois en fonction de leur niveau de contamination par des polluants*

L'annexe II de l'Article R541-8 du Code de l'environnement présente une liste unique et non-exhaustive des déchets. Le Tableau 3 résume la liste des différents usages du matériau bois et les associe à leurs codes de nomenclature et leurs classes dominantes de déchets. Les déchets bois sont majoritairement de classe B, comme cela est le cas de ceux du secteur de l'ameublement. En effet, les teneurs en colles et résines à base de formaldéhyde (UF, MUF, Phénol-Formaldéhyde (PF)) contenues dans les produits bois sont toujours inférieures à 15 %. La problématique vis à vis du classement de ce type de déchets est la présence de formaldéhyde à l'état libre. Cependant, dans les panneaux de particules où la concentration en colle est la plus forte, sa teneur est toujours inférieure à 0,1 %. Suivant la réglementation et les concentrations seuils permettant de déterminer le caractère dangereux d'un déchet, les produits bois contenant des colles ne peuvent donc pas être classés dangereux en fin de vie.

En ce qui concerne les produits de finitions, les constituants pouvant s'avérer dangereux sont principalement les pigments à base de métaux (zinc, cadmium, chrome, cuivre, etc.) et les pigments siccatifs du type manganèse. Ces éléments sont présents dans les produits bois à une concentration inférieure à 0,1 %, ils ne sont donc pas classés dangereux en fin de vie (FCBA 2012).

En 2015, un rapport de l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois Ameublement (FCBA) pour l'ADEME estime le gisement annuel disponible de déchets de bois (hors produits de connexes et déchets dangereux de classe C) à près de 7,2 millions de tonnes, dont 1 million de tonnes est autoconsommé par les sites les produisant. Ce gisement provient principalement du secteur du bâtiment (construction, rénovation et démolition) (37 %), des ménages et collectivités (35 %) ainsi que des industries du bois (23 %). Les déchets d'emballages (classe A) représentent 0,9 million de tonnes soit 13 % de l'ensemble (FCBA 2015).

Tableau 3 : Nomenclature officielle des déchets bois

Type d'usage	Code de nomenclature	Classe(s) dominante(s)
<b>Fabrication Bois</b>		
Transformation du bois et fabrication de panneaux et de meubles	03 01	Classe A et B
<b>Emballages</b>		
Palettes, emballage léger, alimentaire et industriels	15 01 03	Classe A
<b>Construction</b>		
Produits de construction : extérieur et intérieur	17 02 01	Classe B
Bois de support	17 02 01	Classe A et B
<b>Rénovation et Démolition</b>		
Eléments de construction : extérieur et intérieur	17 02 01	Classe B
<b>Ménages, collectivités et activités tertiaires</b>		
Mobiliers des ménages	20 01 38	Classe B
Meubles en bois massif	20 01 38	Classe B
Meubles en panneau	20 01 38	Classe B
Mobilier professionnel et collectif	20 01 38	Classe B
Mobilier urbain	20 01 38	Classe B
<b>Autres activités</b>		
Poteaux, traverses de chemins de fer imprégnés	20 01 37	Classe C
Déchets de génie civil imprégnés	20 01 37	Classe C

Le secteur de l'ameublement est le secteur le plus consommateur de panneaux à base de bois (FCBA 2003). Cependant, ces panneaux contiennent des taux de colles et de finitions conséquents qui en font des produits difficilement valorisables.

### I.3.3 Valorisation des déchets bois

L'article L541-1 du Code de l'environnement encourage dans un premier temps un travail en amont du cycle de vie du matériau bois, notamment au niveau de la production en agissant sur la prévention et la réduction de la nocivité des déchets. Cela devrait favoriser le réemploi, diminuer l'utilisation des ressources et améliorer l'efficacité de leur utilisation. Dans un second temps, le même article établit une hiérarchie en matière de traitement des déchets, dans l'ordre de priorité suivant :

1. le recyclage : transformation de matière (valorisation matière) ou de compost (valorisation organique)
2. la valorisation, notamment énergétique
3. l'élimination : les déchets sont enfouis en décharge ou incinérés sans valorisation énergétique

Un rapport réalisé par le FCBA montre que les déchets bois post-consommation et hors bois de classe C sont valorisés à 57% en valorisation matière et organique, à 22% en valorisation énergétique. L'élimination (21%) se fait principalement par enfouissement en décharge, représentant

94% de l'élimination, et dans une moindre mesure par incinération sans valorisation énergétique (FCBA 2015). Ces volumes non valorisés s'expliquent principalement par la présence de bois en mélange avec d'autres produits liés, et dont l'intérêt technico-économique du tri reste insuffisant à ce jour.

### **I.3.4 Voies actuelles de valorisation du MDF**

Selon le FCBA, « la possibilité d'absorption des déchets d'éléments d'ameublement bois par les fabricants de panneaux de particules à la fois par le volume et la qualité reste en question. Dans la qualité, les panneaux de fibres type MDF sont exclus, actuellement seule une valorisation énergétique des déchets de production de MDF est techniquement possible » (FCBA 2015).

En effet, le broyage des panneaux MDF génère une quantité importante de poussières. Cela tient à la composition de ces derniers, formés de particules fines et légères. De plus, ce type de panneau capte facilement l'humidité qui au cours du temps va modifier la structure des fibres donc du panneau.

Dans le rapport réalisé par l'ADEME sur la valorisation des déchets d'ameublement, et plus particulièrement des déchets « bois-panneaux », est dressée une liste non-exhaustive des possibles voies de valorisation matière des déchets de MDF (Barbier et al. 2010). La majorité des études et/ou brevets listés dirige leurs recherches vers la production de nouveaux panneaux à partir des déchets recyclés, notamment par dissolution de la résine afin de réutiliser la fraction bois.

Le procédé Fibresolve repose sur le traitement à la vapeur des fibres à recycler, entraînant un enchaînement de cycles sous pression et sous vide (Kearley and Goroyias 2004). Il permet la récupération de fibres peu contaminées en résine et possède l'avantage de ne produire que très peu d'effluents.

Le Wilhem-Klauditz-Institut, en Allemagne, a développé un procédé chimico-thermomécanique multi-étapes consistant en l'imprégnation et le gonflement de panneaux MDF dans un mélange eau-soude-urée permettant d'hydrolyser la résine urée-formaldéhyde (Michanickl and Boehme 1998). Les panneaux obtenus possèderaient des propriétés mécaniques équivalentes à celles de panneaux classiques. Cependant, ce procédé ne semble pas être efficace sur les autres types de résines telles que les résines mélamines ou encore phénoliques. La même contrainte a été observée dans le cas de la préparation de pâtes chimico-thermomécanique et thermomécanique en milieu alcalin, à partir de panneaux MDF urée-formaldéhyde (Roffael et al. 2009). Ces pâtes peuvent être par la suite utilisées dans la production de nouveaux panneaux MDF.

Un autre procédé combinant extrusion et hydrolyse alcaline ou acide en milieu dilué, permet la séparation des fibres de la résine, sans dégradation de ces deux constituants autorisant ainsi leur réincorporation dans de nouveaux panneaux à hauteur de 15 % (Athanasidou et al. 2005). Les

résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques des panneaux qui répondent aux standards de qualité européens.

Le procédé MicroRelease utilise un traitement par micro-ondes afin de récupérer des fibres de bois pouvant être incorporées dans la fabrication de nouveaux panneaux mais aussi de composites (Beele 2009). Par ce procédé, les fibres récupérées sont totalement décontaminées et peuvent ainsi être incorporées à plus de 60 % dans la conception de composites bois-polymères.

L'utilisation de fibres recyclées a aussi été expérimentée dans des composites carbone-polymères. Les panneaux subissent une étape de carbonisation suivie d'une imprégnation avec les résines polymères (Xie et al. 2009). Les composites, malgré de faibles propriétés mécaniques, possèdent une stabilité dimensionnelle à haute température.

Enfin, une autre technique basée sur la pyrolyse a été étudiée dans le but d'extraire à partir des panneaux MDF des bio-huiles et bio-gaz (Park et al. 2013) ou encore du charbon actif capable de dépolluer les eaux souterraines par absorption du phénol par exemple (Girods 2008).

La majorité des recherches s'est axée sur le réemploi des fibres issues de déchets. Cependant, une quantité importante de panneaux MDF se trouve actuellement en fin de vie et n'est pas exploitée, par manque de solution de recyclage et de valorisation industrielle. Les travaux présentés dans cette thèse se concentrent sur une solution alternative aux différents procédés de réemploi présentés ci-dessus, en passant par une approche de type « bioraffinerie » par fractionnement chimique. Le but général est d'évaluer la capacité de ces déchets à être recyclés dans des structures industrielles de fractionnement déjà existantes, ouvrant une voie de conversion de ces derniers en une nouvelle ressource de produits à haute valeur ajoutée.

## II Matériels, méthodes et techniques de caractérisation

Ce chapitre est composé de trois parties. La première porte sur le protocole d'extraction de nanocelluloses à l'aide d'un fractionnement chimique sur quatre différents échantillons prélevés durant le cycle de vie d'un panneau MDF. La seconde partie traite de l'extraction d'une fraction riche en hémicelluloses et de sa purification à partir de déchets de panneaux MDF, dans le but de l'intégrer dans la préparation d'hydrogels. Enfin la dernière partie présente les techniques utilisées pour caractériser les systèmes utilisés.

### II.1 Isolement de la cellulose, extraction des nanocelluloses et préparation de films de nanofibrilles

#### II.1.1 Origine et description des matières premières

Quatre types différents de fibres de bois ont été prélevés le long du cycle de vie d'un panneau MDF, des fibres de bois vierges jusqu'aux fibres provenant de déchets (Figure 10). Les trois premiers échantillons ont été collectés sur une ligne de production de panneaux MDF au sein de l'entreprise UNILIN (Bazeilles, France) tandis que le dernier a été collecté sur une pile de stockage de déchets d'ameublement dans un centre de recyclage de l'entreprise Séché Environnement (Laval, France).

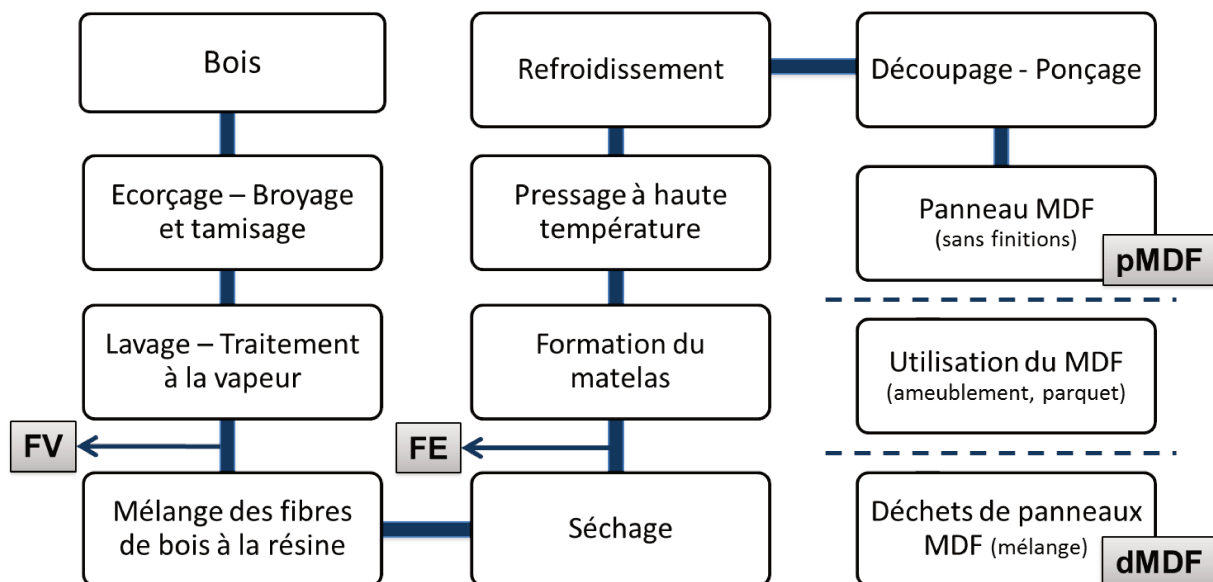


Figure 10 : Echantillons collectés durant la fabrication d'un panneau de fibres MDF et à la fin de vie du panneau de fibres, FV : fibres vierges ; FE : fibres encollées ; pMDF : panneau MDF sans finitions et dMDF : déchets post-consommateur de panneaux MDF

Le premier échantillon a été nommé Fibres Vierges (FV), s'agissant seulement de fibres de bois extraites de rondins de bois, après écorçage, broyage, tamisage et enfin traitement à la vapeur qui servira à séparer les fibres de bois. Le bois utilisé dans la fabrication de panneaux MDF est un mélange d'essences de bois, mais le bois de résineux est tout de même utilisé en majorité. La proportion des essences va dépendre des entreprises, de leur localisation mais aussi des stocks de bois disponible au cours de l'année.

Le second échantillon est constitué de fibres encollées (FE). Les FV passent par une « blowline » dans laquelle est l'injection de la résine et des additifs se fait à l'aide d'une buse, tandis que les fibres se déplacent à très haute vitesse et dans une grande turbulence. Ici, la résine injectée est de type mélamine-urée-formaldéhyde (MUF), spécifique aux panneaux de fibres. Les fibres sortant de la « blowline » sont finalement séchées et il en résulte les FE.

Le troisième échantillon est constitué des fibres de bois d'un panneau MDF (pMDF) ayant subi toutes les étapes de fabrication. Il est obtenu à partir des FE séchées, disposées en forme de matelas qui sera pressé à haute température et pression afin de compacter le matelas à la densité et épaisseur voulues, de polymériser la résine pour lier les fibres et de stabiliser le panneau. Ce dernier est transféré sur une roue de refroidissement, puis coupé aux dimensions désirées et enfin poncé. Il s'agit du produit final de la chaîne de production, sans ajout de finitions. Avant le début des manipulations, l'échantillon pMDF a été broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux afin d'obtenir des particules de granulométrie inférieure à 500  $\mu\text{m}$ .

Enfin, le dernier échantillon correspond aux déchets de panneaux MDF récupérés après utilisation par le consommateur et déposés en centre de recyclage. Les déchets sont composés d'un mélange d'essence de bois (résineux et feuillus), de résines (urée-formaldéhyde (UF) et/ou MUF, l'origine du panneau étant inconnue) et de finitions (PVC, aluminium, papiers imprimés, peintures, polystyrène, etc.). Sur le site de recyclage, les déchets ont été pré-broyés et criblés, les prélèvements ont été effectués sur le tas possédant une granulométrie comprise entre 1 et 5 cm. Avant manipulation, tous les déchets de panneaux MDF ont été mélangés et broyés de la même manière que pMDF.

Les échantillons ont été séchés avant chaque traitement chimique, et les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées sur les quatre types de fibres présentés.

### II.1.2 Protocole expérimental de fractionnement

#### II.1.2.1 Séparation des extractibles

Les extractibles du bois ont été éliminés par extraction solide-liquide dans un appareil Soxhlet d'un volume de 125 mL (TAPPI T 204 os-76). Une cartouche de cellulose est remplie avec environ 12 g d'échantillon, fermée à l'aide de coton pour éviter la perte d'échantillon, puis placée dans un appareil Soxhlet. L'extraction est réalisée pendant 6 h avec un mélange toluène:éthanol (ratio 2:1)

placé dans le ballon chauffé à 150 °C. Un cycle de vidange est réalisé toutes les 15 min. A la fin de l'extraction, la cartouche contenant les fibres est retirée de l'appareil Soxhlet, puis placée à l'étuve à 102 °C durant la nuit. Le lendemain, les fibres sèches sont retirées de la cartouche, pesées et nommées fibres « extractive-free ».

### **II.1.2.2 Extraction des hémicelluloses**

Les fibres « extractive-free » sont traitées avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 N (30 mL/g de fibres) à 100 °C sous reflux et agitation magnétique. Après 4 heures de réaction, les fibres traitées à la soude sont filtrées, lavées à l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne celui de l'eau. Les fibres sont séchées à l'étuve à 60 °C durant la nuit, et nommées ATF pour « Alkali-Treated Fibers ».

### **II.1.2.3 Délicnification**

Les ATF sont repulpées dans l'eau déionisée (40 mL/g de fibres), puis délicnifiées par la méthode au chlorite de sodium pur (2 g/g de fibres) avec l'acide acétique pur (1,2 mL/g de fibres) à 70°C, protocole basé sur celui établi par Wise (1946). Cette étape est répétée 6 x 1 h puis les fibres sont laissées dans le milieu durant 24 h supplémentaires à 70°C. Les fibres blanchies sont filtrées, lavées à l'eau déionisée jusqu'à ce que le filtrat soit à pH neutre, et enfin séchées à l'étuve à 60 °C pendant la nuit. Ces fibres sont nommées BF pour Bleached Fibers.

## **II.1.3 Extraction et purification de nanocristaux de cellulose**

### **II.1.3.1 Hydrolyse acide**

Les fibres BF issues du fractionnement chimique sont repulpées dans l'eau (40 mL/g de fibres) dans un ballon réfrigéré par un bain de glace. L'acide sulfurique (96 %) y est ajouté goutte à goutte sous agitation magnétique afin d'obtenir une concentration finale en acide sulfurique de 58 %. Lorsque l'ajout est terminé, le ballon est transféré dans un bain d'éthylène glycol à 68 °C. La réaction est arrêtée après 25 min par ajout de 10 volumes d'eau déionisée à la suspension.

### **II.1.3.2 Purification**

La suspension précédemment diluée est centrifugée pendant 20 min à 15 000 g. Le culot est ensuite dispersé dans l'eau distillée puis centrifugé à nouveau dans les mêmes conditions. Cette étape est répétée deux fois. Lors de la dernière centrifugation, la majeure partie des nanocristaux se retrouvent en suspension dans le surnageant.

La suspension récupérée est dialysée dans une membrane possédant un seuil de coupure de 12-14 000 KDa (Spectrum Laboratories), préalablement lavée à l'eau déionisée. La dialyse est effectuée contre de l'eau déionisée jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de dialyse soit stable et égale à celle de l'eau. Cette opération dure environ 5 jours en remplaçant le bain d'eau trois fois par jour. Les



électrolytes résiduels sont ensuite éliminés de la suspension en y ajoutant de la résine échangeuse d'ions durant un jour sous agitation magnétique en chambre froide.

La suspension est sonicuée (Q700 sonicator, QSonica) à 35 % d'amplitude pendant 10 min. Afin d'éliminer les plus petits agrégats résistants à la sonication, la suspension est finalement filtrée sous pression sur des membranes en nitrate de cellulose, de diamètre de pores de 5 puis 1,2  $\mu\text{m}$ . Avant stockage en chambre froide à 4 °C, quelques milligrammes d'azide de sodium (0,02 %) sont ajoutés à la suspension afin d'éviter tout développement bactérien. Les NCC sont nommés NCC<sub>FV</sub>, NCC<sub>FE</sub>, NCC<sub>pMDF</sub> ou NCC<sub>dMDF</sub> selon l'échantillon d'origine.

## II.1.4 Extraction et purification des nanofibrilles de cellulose

### II.1.4.1 Prétraitement TEMPO

Les quatre différentes fibres de cellulose (BF) sont séparément dispersées dans l'eau déionisée à une concentration de 2,5 g/L pendant 24 h à température ambiante. Lorsque la dispersion est homogène, les réactifs 4-Acétamido-(2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl)oxydanyl aussi nommé 4-acétamido-TEMPO (0,01 mmol/g de cellulose) et bromure de sodium (1,2 mmol/g de cellulose) y sont introduits sous agitation. La solution d'hypochlorite de sodium (3,8 mmol/g de cellulose) est ajoutée goutte à goutte puis le pH est maintenu entre 10 et 10,5 par ajout d'hydroxyde de sodium 0,5 N à l'aide d'un régulateur de pH (800 Dosino, Metrohm, Suisse). Après 4 h de réaction, le pH est stabilisé, l'oxydation TEMPO est donc arrêtée en ajoutant de l'éthanol. Le pH est ajusté à 7 avec de l'acide chlorhydrique 0,5 N. La suspension de cellulose TEMPO est finalement dialysée dans les mêmes conditions que celles données dans la partie II.1.3.2. Les suspensions de fibres oxydées récupérées sont nommées FO.

### II.1.4.2 Traitement mécanique

Les fibres FO issues des quatre différentes sources de fibres BF sont traitées mécaniquement tout d'abord par homogénéisation avec un rotor stator UltraTurrax (Heidolph Instruments), diamètre du stator de 12 mm et diamètre du rotor de 9 mm, à 12 000 rpm pendant 30 min, sous agitation magnétique, suivi d'un traitement aux ultrasons (Q700 sonicator, QSonica) à une amplitude de 20 % pendant 4 min. Enfin, une nouvelle étape d'homogénéisation est réalisée avec l'UltraTurrax à 12 000 rpm pendant 10 min, sous agitation magnétique.

Les suspensions mécaniquement traitées sont centrifugées pendant 20 min à 15 000 g. Le surnageant contenant la suspension de nanofibrilles est récupéré et disposé en chambre froide à 4 °C. Les NFC sont nommées NFC<sub>FV</sub>, NFC<sub>FE</sub>, NFC<sub>pMDF</sub> ou NFC<sub>dMDF</sub> selon l'échantillon d'origine.

### II.1.4.3 Préparation des films de nanofibrilles

La méthode par casting a été utilisée afin de préparer les films de NFC (Fujisawa et al. 2011). Les suspensions NFC issues des différentes sources sont ajustées à une concentration de 2,5 g/L par

évaporation à pression réduite puis sont versées dans des boîtes à Pétri en polystyrène d'un diamètre de 3,5 cm afin d'obtenir un grammage final de 20 g/cm<sup>2</sup>. Les suspensions sont ensuite dégazées à 200 mbar pendant 30 min puis à 40 mbar pendant 2 h. Les préparations sont finalement placées à l'étuve à 40 °C pendant 60 h.

Des films ont aussi été préparés avec les fibres BF par dispersion dans l'eau suivie d'une sonication afin d'accélérer la dispersion. Ces derniers seront utilisés comme référence.

## II.2 Isolement, purification des hémicelluloses et préparation des hydrogels

### II.2.1 Origine et description des matières premières

Pour les travaux réalisés sur la fraction hémicellulosique issue du traitement alcalin, un nouveau lot de déchets de panneaux MDF a été collecté sur la plateforme de recyclage PAPREC Ouest (Saint-Herblain), sur une pile de déchets d'ameublement, sans pré-broyage sur site.

Les échantillons de déchets ont été prédécoupés à la scie à ruban, mélangés puis broyés au broyeur à couteaux. Le lot des nouveaux échantillons de déchets est appelé ndMDF pour « nouveaux dMDF ». Tous les échantillons sont séchés avant manipulation.

### II.2.2 Protocole expérimental de fractionnement

Compte tenu des résultats détaillés dans le chapitre III, obtenus après le fractionnement chimique des quatre fibres de bois d'origine différentes pour l'extraction des nanocelluloses, il a été décidé de réaliser la suite des manipulations seulement sur le nouveau lot de déchets de bois ndMDF collectés, et non sur les fibres FV, FE et pMDF.

Les déchets ndMDF ont subi une extraction Soxhlet dans un mélange toluène:éthanol suivie d'un traitement alcalin avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N. Ces étapes de séparation ont été réalisées comme décrites dans les parties II.1.2.1 et II.1.2.2.

Dans cette partie, l'étude s'est concentrée sur la fraction liquide récupérée après le traitement alcalin, nommée FrH, pour Fraction Hémicellulosique. La fraction solide composée des fibres de bois traitées à la soude, nommées ATF pour fibres « alkali-treated fibers » sont mises de côté afin d'être caractérisées.

### II.2.3 Purification de la fraction riche en hémicelluloses

#### II.2.3.1 Séparation des résidus de bois après le traitement alcalin

La fraction liquide riche en hémicelluloses FrH a été centrifugée pendant 20 min à 15 000 g afin de séparer les résidus de fibres de bois passés à travers le filtre lors de la séparation des fibres ATF et de la fraction liquide. Le culot est dispersé dans l'eau, centrifugé dans les mêmes conditions puis le culot est de nouveau dispersé dans l'eau et finalement dialysé dans une membrane de seuil de coupure de 6-8 000 KDa (Spectrum Laboratories), préalablement lavée à l'eau déionisée comme

décrit dans la partie II.1.3.2. Cette méthode sera utilisée pour toutes les étapes de dialyse qui seront énoncées dans la suite de ce chapitre. Le culot dialysé est, pour finir, lyophilisé et nommé Res1.

Le surnageant issu de la première centrifugation d'une couleur marron foncé, contenant la fraction hémicellulosique d'intérêt, est quant à lui conservé en chambre froide avant neutralisation.

### II.2.3.2 Neutralisation du pH et évaporation à pression réduite

Le pH du surnageant est abaissé à 7 avec de l'acide sulfurique à 20 %. La majeure partie de l'eau est ensuite évaporée à pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi). La fraction neutralisée et concentrée obtenue est appelée FrH1. Avant d'être placée en chambre froide, quelques milligrammes d'azide de sodium (0,02 %) sont ajoutés à FrH1 pour éviter tout risque de contamination bactérienne.

### II.2.3.3 Précipitation des lignines

Un précipité dans le surnageant est apparu au lendemain de la mise en chambre froide de FrH1. Afin d'optimiser le rendement en hémicelluloses dans la fraction d'intérêt, deux voies de séparation des précipités ont été testées, il s'agit des cas A et B.

#### Cas A : séparation des précipités

La fraction FrH1 de couleur marron foncé ayant formé spontanément un précipité durant la nuit, est centrifugé à 15 000 g pendant 20 min. Le culot (PrA) est récupéré, lavé à l'eau, dialysé et lyophilisé. Le surnageant (FrHA) est acidifié jusqu'à pH 2, afin de précipiter les lignines qui ont été solubilisées durant le traitement alcalin, en ajoutant, petit à petit, de l'acide sulfurique à 20 % sous agitation magnétique. Au fur et à mesure de l'ajout, un précipité se forme et rend la solution opaque qui est ensuite centrifugée à 15 000 g pendant 20 min. Le culot (PrA') est lavé à l'eau, centrifugé à nouveau, puis dialysé et lyophilisé. Le surnageant acide est récupéré, le pH est ajusté à 7, puis la solution (FrHA') est dialysée et lyophilisée.

#### Cas B : mélange des précipités

La fraction FrH1 de couleur marron foncé ayant spontanément précipité à froid est directement acidifié jusqu'à pH 2 avec de l'acide sulfurique à 20 %. Au cours de l'ajout d'acide, les lignines précipitées apparaissent et donnent un aspect opaque à la solution. Après centrifugation à 15 000 g pendant 20 min, le culot (PrB) est lavé à l'eau, centrifugé à nouveau dans les mêmes conditions, puis dialysé et lyophilisé. Le surnageant acide est récupéré, le pH est ajusté à 7, puis la solution (FrHB) est dialysée et lyophilisée.

### II.2.3.4 Précipitation graduelle des hémicelluloses

La prochaine étape de l'étude consiste à évaluer la diversité des hémicelluloses qui se trouvaient dans la solution riche en hémicelluloses FrH. Dans ce but, les hémicelluloses ont été précipitées

graduellement à l'éthanol (Dervilly et al. 2000) en utilisant différents pourcentages d'éthanol 25, 50, 75 et 90 % sur les solutions FrHA' et FrHB obtenues par les deux protocoles précédemment détaillés.

Le volume d'éthanol commercial à 95 % nécessaire pour avoir une concentration finale en éthanol de 25 % est mis sous agitation à 4 °C. Le surnageant FrHA' (ou FrHB) est lentement versé dans la solution d'éthanol à 95 % et le mélange est agité pendant 15 min puis laissé au repos en chambre froide. Après environ 6 h, le surnageant et le précipité formé sont centrifugés à 15 000 g pendant 15 min. Le culot est lavé, à savoir dispersé dans l'eau, concentré à l'évaporateur rotatif puis suspendu de nouveau dans l'eau et concentré une nouvelle fois afin d'obtenir une concentration maximale avant lyophilisation. La fraction lyophilisée est appelée H25. Le surnageant, nommé F25, est utilisé pour continuer la précipitation graduelle en ajoutant le volume d'éthanol 95 % nécessaire pour amener le pourcentage d'éthanol à 50 %.

En suivant exactement le même protocole, les fractions issues de la précipitation graduelle avec 50, 75 et 90 % d'éthanol ont été obtenues et nommées respectivement F50, F75, F90 pour les fractions solubles à l'éthanol et H50, H75 et H90 pour celles insolubles à l'éthanol.

### **II.2.4 Protocole final de purification et choix de la fraction à valoriser**

#### **II.2.4.1 Choix du protocole de purification et de la fraction à valoriser**

Avant de commencer le travail sur l'élaboration des hydrogels, le protocole de purification de FrH, fraction liquide récupérée après le traitement alcalin, le plus pertinent parmi les cas A et B décrits dans la partie II.2.3.3 a été choisi en fonction de la composition chimique des fractions récupérées (Chapitre IV). De plus, la précipitation graduelle à l'éthanol présentait un moyen d'estimer les caractéristiques des hémicelluloses solubilisées durant le traitement alcalin. Les conditions opératoires définitives, permettant de récupérer le plus d'hémicelluloses « d'intérêt » pour les inclure dans la préparation d'hydrogels, ont été déterminées à la suite de la caractérisation des fractions récupérées de la partie II.2.3.4. Le fractionnement et la purification avec le protocole approprié ont été répétés sur le même type d'échantillon de fibres de déchets « ndMDF », mais cette fois-ci avec un nouveau lot appelé nd2MDF. Le protocole a été réalisé jusqu'à la fraction insoluble au pourcentage d'éthanol choisi pour avoir une vision de l'ensemble du protocole de fractionnement et de purification, mais aussi afin d'obtenir des quantités suffisantes d'hémicelluloses pour travailler sur l'élaboration d'hydrogels.

#### **II.2.4.2 Protocole expérimental de purification et précipitation des hémicelluloses**

Les étapes de séparation des extractibles, du traitement alcalin ainsi que de l'élimination des résidus de bois ont été réalisées comme décrites dans les parties II.1.2.1, II.1.2.2 et II.2.3.1. Par suite de ces étapes, la solution FrH', de couleur marron foncé, a été récupérée.

Le pH basique de FrH' est ajusté à 7 avec de l'acide sulfurique à 20 % sous agitation magnétique. Par rapport au protocole décrit dans le paragraphe II.2.3.2, une étape de centrifugation supplémentaire (15 000 g, 20 min) a été ajoutée entre l'étape de neutralisation et de concentration. Le culot (HA) est lavé à l'eau, centrifugé à nouveau, puis dialysé et lyophilisé. Le surnageant est ensuite concentré à pression réduite puis centrifugé. Le culot (Prec1) est lavé à l'eau, centrifugé à nouveau, puis dialysé et lyophilisé.

Toutes les étapes précédemment décrites ont été réalisées sur quatre lots en parallèle, correspondant à quatre différents prélèvements dans nd2MDF collectés au centre de recyclage Paprec. Les lots ont été groupés après l'étape d'évaporation à pression réduite et de centrifugation.

Le surnageant est acidifié jusqu'à pH 2 en ajoutant petit à petit de l'acide sulfurique à 20 % sous agitation magnétique. Les lignines résiduelles sont séparées par centrifugation à 15 000 g pendant 20 min. Le culot (Lign) est lavé à l'eau, centrifugé à nouveau, puis dialysé et lyophilisé. Le surnageant acide est récupéré, son pH est ajusté à 7 par addition d'hydroxyde de sodium 2 % puis concentrer par évaporation. Cette dernière fraction, nommée HB, est dialysée, une partie est lyophilisée pour caractérisation tandis que le reste est concentré par évaporation à pression réduite.

HB est finalement versé lentement dans un volume d'éthanol à 95 % calculé pour atteindre le pourcentage d'éthanol souhaité et le mélange est agité pendant 15 min puis laissé en chambre froide. Après environ 6 h, le surnageant et le précipité formé sont centrifugés à 15 000 g pendant 15 min. Le surnageant nommé fraction soluble à l'éthanol (FSE), est récupéré, dialysé et lyophilisé afin d'être caractérisé, tandis que le culot est lavé deux fois à l'eau puis lyophilisé. Le culot lyophilisée est appelée fraction insoluble à l'éthanol (FIE).

### II.2.5 Elaboration des hydrogels

Ce travail s'est porté sur l'étude d'hydrogels, réticulés chimiquement, où différents types d'hémicelluloses mais aussi leurs proportions dans l'hydrogel ont été testés.

Les hémicelluloses (0,5 ou 1 g) sont solubilisées dans 30 mL d'eau déionisée à 85 °C sous agitation. Après une heure, la solution est refroidie à température ambiante puis dégazée pendant 10 min à l'azote. Les initiateurs persulfate d'ammonium (0,05 g) et N,N,N',N'-tétraméthylethylènediamine (0,05 mL) sont ajoutés à la solution d'hémicelluloses et le tout est agité pendant 10 min supplémentaires, sous azote. Avant utilisation, l'acide acrylique est passé sur une colonne d'alumine à température ambiante afin d'éliminer l'hydroquinone, inhibiteur de la réaction de polymérisation de l'acide acrylique, initialement présent dans le composé commercial. Ensuite, l'acide acrylique (4 g) et le réticulant N,N-méthylène-bisacrylamide (0,1 g) y sont ajoutés et mélangés pendant 2 h sous azote. Le système est finalement laissé sous atmosphère inerte pendant 24 h, sans agitation. En parallèle de ces manipulations, un hydrogel seulement composé d'acide acrylique, en présence des initiateurs et du réticulant, a été préparé comme référence. Les hydrogels formés sont ensuite lavés en les plongeant

dans l'eau déionisée pendant 5 jours, l'eau étant changé trois fois par jour. Finalement, les hydrogels sont coupés en petits fragments avant d'être séchés à 40°C dans une étuve jusqu'à masse constante. Après avoir relevé le poids sec des fragments d'hydrogels, certains ont été remis dans un excès d'eau jusqu'à atteindre leur état d'équilibre, pour ensuite être lyophilisés.

## II.3 Méthodes de Caractérisation

### II.3.1 Composition chimique

#### II.3.1.1 Dosage des polysaccharides

##### Oses neutres

Les échantillons initiaux ainsi que les fibres récupérées au long du fractionnement, préalablement réduits en poudre par cryo-broyage, ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer leur composition en oses neutres comme décrit par Blakeney et al. (1983). Afin de rendre les composés volatils, la méthode de dérivation des monosaccharides en acétates d'alditol a été suivie. Cette méthode est très souvent employée du fait de la bonne résolution chromatographique obtenue et de la stabilité des composés formés.

La quantification des oses se fait par rapport à l'inositol, utilisé en tant que standard interne. Les facteurs de réponse des oses neutres individuels par rapport à l'inositol sont calculés à partir d'une solution standard d'oses neutres, composée de rhamnose, fucose, arabinose, xylose, mannose, galactose et glucose.

Dans un premier temps, une pré-hydrolyse à l'acide sulfurique à 72 % est réalisée sur les échantillons broyés afin de solubiliser les différents constituants pariétaux. Après 30 minutes de réaction à 25 °C, les fibres hydrolysées sont diluées avec de l'eau distillée, puis l'inositol est ajouté. Tous les échantillons sont ensuite laissés à 100 °C pendant 2 h, puis centrifugés à 12 000 rpm pendant 10 min. En parallèle de cette pré-hydrolyse, une hydrolyse à l'acide sulfurique 4 N est réalisée sur les fibres, afin de pouvoir distinguer la composition en hémicelluloses de celle de la cellulose. En effet, une hydrolyse moins forte aura pour conséquence de solubiliser en priorité les hémicelluloses car la cellulose possède un réseau ordonné, résistant à une hydrolyse acide faible.

Les hydrolysats contenant désormais les monomères sont récupérés. Une partie de l'hydrolysat est mise de côté et utilisée par la suite afin d'analyser les acides uroniques, méthode expliquée dans la partie suivante. Le reste est ensuite dérivé en alditols en présence de borohydrure de sodium puis acétylés avec de l'anhydride acétique en présence de N-méthylimidazole (catalyseur) afin d'obtenir des composés volatils.

Les acétates d'alditols formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (Perkin Elmer, Clarus 580 Gaz Chromatograph, Norwak, Connecticut) sur une colonne OV 225 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm, AIT), le gaz vecteur étant l'hydrogène. L'injecteur et le détecteur à

ionisation de flamme sont réglés à 200 °C et le four à 198 °C. L'intégration des résultats a été réalisée avec le logiciel Chroméléon 7. Chaque échantillon a été analysé deux fois.

### Oses acides

Les acides uroniques ont été mesurés par la méthode colorimétrique au méta-hydroxydiphényl ou MHDP (Blumenkrantz and Asboe-Hansen 1973). La concentration en acides uroniques des fibres et fractions résultant des traitements chimiques a été mesurée à l'aide d'un auto-analyseur à flux continu (San System, Breda, Pays-Bas). Dans cette méthode, les acides uroniques sont monomérisés sous l'action de l'acide sulfurique, puis subissent une déshydratation qui aboutit à la formation de dérivés d'acide 5-formylfuroïque. Ces derniers réagissent finalement avec le MHDP formant un produit qui développe une coloration rose détectable à 520 nm. La gamme d'étalonnage est effectuée avec une solution d'acide glucuronique, de 0 à 100 µg/mL.

Selon la nature et la coloration de l'échantillon, après pré-hydrolyse ou hydrolyse, ce dernier sera analysé plus ou moins dilué afin, d'une part, de rentrer dans la gamme de détection et d'autre part, d'éliminer les interférences pouvant être causées par la coloration initiale de l'hydrolysate. Chaque échantillon a été analysé quatre fois.

### **II.3.1.2 Dosage des lignines**

#### Lignines Klason et lignines solubles dans l'acide

La composition en lignines des fibres a été déterminée par la méthode dite « lignines Klason » (TAPPI 222 om-02) associée à la méthode par spectroscopie UV appelée « Acid Soluble Lignin » ou ASL (TAPPI UM250 um-83).

300 mg de produit ont été mélangés à 3 mL d'acide sulfurique à 72 % puis chauffés dans un bain thermostaté à 30 °C pendant 1 heure. Ensuite, 34 mL d'eau distillée sont ajoutés afin d'obtenir une concentration en acide de 3 % et l'échantillon est placé à l'autoclave pendant 1 heure à 121 °C. Après refroidissement des échantillons, ceux-ci sont filtrés sur Büchner, filtres préalablement placés à l'étuve pendant 3 h à 103 °C, refroidis et tarés. Le résidu est ensuite lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH soit égal à celui de l'eau distillée. Les filtres sont ensuite placés à l'étuve à 103 °C pendant une nuit, puis refroidis et enfin pesés.

La mesure quantitative de la lignine soluble à l'acide a été effectuée par spectroscopie UV sur le filtrat récupéré lors de la détermination de la lignine Klason. Une dilution au 1/200 sur le filtrat avec de l'acide sulfurique à 3 % est nécessaire. Enfin, l'absorbance de chacun des échantillons est lue sur un spectrophotomètre UV-visible (6705 UV/Vis Spectrophotometer, Jenway), à 240 nm. Le calcul de l'ASL est effectué avec un coefficient d'extinction molaire de 110 g/L.cm. La proportion de lignines des échantillons étudiés est déterminée par addition des valeurs obtenues pour la lignine Klason et pour l'ASL.



Cependant, cette méthode de quantification des lignines est très consommatrice d'échantillons, environ 300 mg. Les taux de lignines dans les échantillons de la seconde partie de ce travail (Chapitre IV) ont été déterminés par la méthode au bromure d'acétyle décrite ci-dessous, dû à la faible quantité d'échantillons disponibles. Chaque mesure a été répétée trois fois.

### Lignines extraites au bromure d'acétyle

En ce qui concerne les fractions récupérées lors du fractionnement de la partie « hémicelluloses » (Chapitre IV), la méthode de quantification des lignines au bromure d'acétyle par spectrométrie a été utilisée, méthode basée sur celle développée par Fukushima and Hatfield (2001). Environ 10 mg de chaque échantillon lyophilisé issu du fractionnement décrit en II.2.4 sont mélangés à 1 mL de bromure d'acétyle au Thermomixer à 550 rpm à 55 °C pendant 2h30. Après refroidissement, 1,2 mL d'acide acétique dans une solution d'hydroxyde de sodium 2 N, 50 µL de l'échantillon solubilisé dans le bromure d'acétyle, 0,3 mL d'hydroxylamine chlorohydrate et 1,4 mL d'acide acétique sont versés dans un tube en verre puis agités. L'absorbance des dilutions est finalement mesurée à 280 nm. Dans le cas où l'absorbance mesurée ne serait pas comprise entre 0,2 et 0,8, une étape de dilution de l'échantillon est nécessaire. Chaque mesure a été répétée trois fois.

### **II.3.1.3 Taux de cendres**

Cette technique réside en une minéralisation par combustion de la matière organique présente dans l'échantillon, entraînant un dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>. Les échantillons secs, environ 300 mg, sont introduits dans un four à moufles (Heraeus instruments) à 550 °C pendant 6 heures. Les échantillons sont ensuite pesés après combustion.

Cependant, cette technique nécessite une grande quantité d'échantillon, environ 500 mg. Dans le cas où les quantités d'échantillons disponibles étaient faibles, une analyse thermogravimétrique a été réalisée avec l'appareil TGA 2050 (TA Instruments, Waters, Guyancourt, France). Dans ce cas, une masse d'échantillon comprise entre 5 et 10 mg est introduite dans l'appareil pour mesurer la variation de la perte de masse en fonction de la température. L'azote est utilisé comme gaz inerte pour la chambre de l'appareil et l'air en tant que gaz oxydant. La température, à 25 °C initialement, est augmentée jusqu'à 550 °C à une vitesse de 10 °C/min, suivi d'un isotherme de 120 min à 550 °C. Durant la montée en température, un isotherme de 30 min à 90 °C est programmé afin d'évaluer le taux d'humidité des échantillons. Les résultats sont traités avec le logiciel Universal Analysis 2000 4.2E (TA Instruments). Chaque mesure a été répétée deux fois.

### **II.3.1.4 Analyse élémentaire**

Les échantillons de départ, les fractions solides récupérées après les traitements chimiques ainsi que les NCC issus de l'hydrolyse acide de la cellulose sont analysés avec un appareil VARIO Micro Cube CNS (Elementar) afin d'analyser les taux d'azote et de soufre. Le principe de cette technique



repose sur la combustion totale de l'échantillon, préalablement réduit en poudre par cryo-broyage, à 1 000 °C sous flux d'hélium et d'oxygène. Les gaz de combustion sont réduits en N<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> puis séparés des autres gaz dans une colonne de chromatographie, et enfin quantifiés par un détecteur à conductivité thermique, le catharomètre (Laurent 1990). La prise d'essai introduite est comprise entre 2 et 4 mg. Chaque mesure a été répétée deux fois.

### II.3.1.5 Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (ou XRF pour X-Ray Fluorescence) est une méthode d'analyse non-destructive qui permet de connaître la teneur en éléments chimiques d'un échantillon.

Un échantillon est exposé à un faisceau de rayons X qui excitent les différents atomes qui réémettent à leur tour des rayons X : cette réémission s'appelle la fluorescence. Lorsque ces rayons X fluorescents sont captés par l'appareil, ils forment un spectre. Chaque pic correspond à une énergie, et donc à un élément.

Chaque échantillon est placé dans un récipient en plastique, fermé à l'aide d'un film plastique dédié aux analyses XRF (Oxford Instruments Poly-S 3,5 µm) qui permettra de pouvoir mettre à proximité les échantillons et l'appareil, sans modifier les résultats. Par cette technique, la présence des métaux lourds dans les déchets de panneaux MDF est relevée. Pour chaque échantillon, trois mesures à trois emplacements différents ont été réalisées.

### II.3.2 Dosage conductimétrique des groupes carboxyles

Après l'oxydation TEMPO sur les fibres de cellulose issue du fractionnement (partie II.1.4.1), des groupements acides carboxyliques sont générés à la surface de ces fibres. Le nombre moyen d'hydroxyles primaires oxydés par unité anhydroglucose de l'échantillon est appelé degré d'oxydation (DO) et peut être déterminé par un dosage conductimétrique (Saito and Isogai 2004). Environ 100 mg de fibres de cellulose, initialement sous forme ionisée (COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>), sont neutralisés par ajout de 15 mL de solution d'acide chlorhydrique 0,01 N et dosés par une solution de soude 0,01 N tout en suivant la variation de la conductivité à l'aide d'un conductimètre (856 Conductivity Module, Metrohm). Le degré d'oxydation DO et la teneur en groupes carboxyles sont déterminés respectivement à partir des formules suivantes :

$$DO = \frac{162 \cdot (V_1 - V_0) \cdot [\text{NaOH}]}{m - (36 \cdot (V_1 - V_0) \cdot [\text{NaOH}])} \quad \text{et} \quad \text{Teneur carboxyle} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot [\text{NaOH}]}{m}$$

Avec :

- m : masse en grammes de l'échantillon dosé
- 162 : masse molaire (g/mol) d'une unité d'anhydroglucose dans une chaîne cellulosique
- 36 : masse molaire (g/mol) d'une unité d'anhydroglucose oxydée sous forme de sel de sodium (198 g/mol) moins la masse d'une unité d'anhydroglucose dans une chaîne cellulosique
- [NaOH] : concentration de la solution de soude

- (V1-V0) : volume de soude nécessaire pour neutraliser les acides carboxyliques

Pour chaque échantillon, les dosages ont été répétés trois fois.

### II.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique à haute performance (ou HPSEC pour High Performance Size Exclusion Chromatography) permet de séparer des macromolécules présentes dans une solution en fonction de leur volume hydrodynamique, et donc de leur masse molaire. Les fractions récupérées après la précipitation graduelle (partie II.2.3.4) sont analysées par cette méthode. Le système est constitué d'une colonne de garde OHPak SB-G (6 mm × 50 mm, Shodex) et d'une colonne OHPak SB-804HQ (8 mm × 300 mm, Shodex) montées en série, connectées à une pompe et un injecteur. Le montage est aussi équipé d'un réfractomètre (VE3580 Detector, Viscotek), d'un détecteur UV (SpectroMonitor3000, LDC), d'un détecteur de diffusion de la lumière aux deux angles (7 ° et 90 °) ainsi que d'un viscosimètre (270 Dual Detector, Viscotek).

Les échantillons à une concentration de 8 ou 12 g/L sont solubilisés dans l'eau déionisée puis filtrés sur une membrane de seuil de coupure 0,45 µm (Millex-HV, PVDF) avant l'injection. La phase mobile est de l'eau ultrapure contenant 50 mM de nitrate de sodium, circulant à un débit de 0,7 mL/min et à une température de 40 °C. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel OmniseC 4.5 (Malvern Instruments) et la calibration externe est faite en utilisant du pullulane de masse moléculaire 150 KDa (Viscotek, Malvern Instruments). Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées une fois.

### II.3.4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge, basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule, donne des informations qualitatives sur les liaisons chimiques présentes dans les échantillons de départ et après chaque étape du fractionnement. Il s'agit d'une méthode d'analyse physique rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Les mesures sont réalisées sur des pastilles composées de 2 mg de matière sèche d'échantillon et de 100 mg de KBr. Les spectres IR sont acquis par un spectromètre FTIR Thermo Scientific Nicolet iS50, en transmission, avec une moyenne de 200 scans à une résolution de 16 cm<sup>-1</sup> entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>, puis enregistrés sur le logiciel OMNIC 9.2. Tous les spectres obtenus sont finalement lissés, leur ligne de base est corrigée et les spectres sont normalisés à l'aide du logiciel OPUS 7.5. Pour chaque échantillon, les analyses ont été réalisées deux fois.

### II.3.5 Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

La spectroscopie UV/visible consiste à soumettre une solution à un rayonnement de photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (de 190 à 400 nm) et dans celui du visible (de 400 à 700 nm). Sous l'effet de ce rayonnement, les composés en solution sont susceptibles

de subir l'excitation de certains de leurs électrons de valence. Il en résulte une absorption à une longueur d'onde donnée. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou diffractant (réseau). Le faisceau est ensuite dédoublé. Un des faisceaux traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Pour la caractérisation des films de NFC (partie II.1.4.3), les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre SPECORD S600 UV-vis à incidence normale dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm. Les suspensions ont été analysées à l'aide d'une cuve possédant une longueur de 1 cm. Chaque analyse a été répétée deux fois.

### II.3.6 Microscopie Electronique à Transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'observer des échantillons à l'échelle nanométrique, tels les nanocelluloses. Un faisceau d'électrons fortement accélérés traverse un échantillon de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. L'interaction des électrons avec la matière conduit à différents phénomènes d'absorption, de diffusion ou de diffraction qui sont à l'origine de contrastes dans les images. Dans le cas des nanocelluloses, aucun de ces contrastes n'est suffisant pour obtenir des images satisfaisantes. Cependant, l'utilisation de la méthode dite de « coloration négative » permet d'ajouter des éléments lourds autour des nanocristaux ou nanofibrilles pour créer un contraste de diffusion plus important et dessiner leurs contours.

Les grilles utilisées pour le dépôt des nanocelluloses sont en cuivre et recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe (200 mesh, Delta Microscopies) qui est chargée par ionisation de l'air environnant dans une enceinte sous basse pression. 20  $\mu\text{L}$  de suspension de nanocelluloses sont déposées sur la grille. Après une minute environ, l'excès d'eau est retiré à l'aide d'un papier absorbant. Ce protocole permet de forcer le dépôt des nanocristaux ou nanofibrilles sur la surface de carbone en évitant leur agrégation. Finalement, 20  $\mu\text{L}$  de solution à 1 % de d'acide phosphotungstique à pH 2 est déposée sur la grille et l'excès d'eau est retiré avec un papier filtre 2 minutes après le dépôt. Les nanocristaux et nanofibrilles de cellulose ont été observés par MET avec un appareil Jeol JEM 1230 opérant à une tension de 80 kV.

### II.3.7 Microscopie Électronique à Balayage Environnemental

La Microscopie Électronique à Balayage Environnemental (MEBE) présente la particularité de pouvoir fonctionner sous pression contrôlée, mode qualifié aussi d'environnemental. Comme dans un microscope conventionnel, le canon à électrons et la colonne optique sont maintenus sous un vide poussé. Cependant, la pression de la chambre d'observation peut être relativement élevée, entre 100 et 2 500 Pa. Le détecteur d'électrons secondaires standard est alors remplacé par un détecteur gazeux, le gaz ambiant servant à amplifier le signal. Le mode environnemental rend possible l'étude d'échantillons isolants, fragiles, hydratés ou huileux, et cela sans préparation. En effet, les fibres sont

simplement déposées sur un support possédant une surface collante et sont ensuite introduites dans le MEBE.

La morphologie et la surface des fibres de départ et traitées ont été analysées à l'aide d'un instrument Quanta 250 (FEI). Toutes les images ont été prises avec un voltage de 5 kV et une distance de travail de 10 mm.

### II.3.8 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) est une technique de choix pour déterminer la structure cristalline de composés organiques. Cette technique d'analyse est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X permettant l'identification structurale des phases formées.

Les analyses DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Discover possédant une tension 40 kV et une intensité de 40 mA (radiation  $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5418 \text{ \AA}$ ), l'enregistrement des diffractogrammes se faisant toutes les 10 minutes. À partir d'un diffractogramme, il est possible d'estimer le degré de cristallinité du matériau analysé par déconvolution du spectre, les pics fins à haute intensité représentant la phase cristalline et les pics larges à faible intensité symbolisant la partie amorphe du matériau. Ces déconvolutions ont été réalisées avec le logiciel Fityk 0.8.0. Chaque échantillon a été analysé deux fois.

### II.3.9 Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ du solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse spectroscopique non destructive et quantitative.

Les hydrogels ont été lyophilisés, réduits en poudre, puis conditionnés dans des rotors de 4 mm de diamètre. L'acquisition des spectres  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (Cross Polarization - Magic Angle Spinning) est réalisée avec un spectromètre Bruker Avance III 400MHz WB, travaillant à 100,6 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ , équipé d'une sonde double résonance H/X MAS 4 mm. La fréquence de rotation utilisée est de 9 kHz, à température ambiante.

Les paramètres de la séquence de polarisation croisée utilisés sont les suivants : impulsion à  $90^\circ$  proton = 3  $\mu\text{s}$  ; temps de contact = 2,5 ms ; temps de recyclage = 8s. 6144 scans ont été accumulés pour une durée d'environ 14 heures.

Le signal du carbonyle de la glycine (176,03 ppm) a été utilisé comme référence externe pour calibrer les déplacements chimiques du spectre  $^{13}\text{C}$ . La décomposition spectrale a été réalisée avec le logiciel Peakfit.

### II.3.10 Relaxométrie RMN

La relaxométrie RMN est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure d'un échantillon au travers de la mesure des temps de relaxations (ici  $T_2$ ) de l'eau.

Les hydrogels ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce adapté, permettant de préparer des carottes d'environ 10 mm de diamètre et 1 cm de hauteur, qui ont été introduites dans les tubes RMN. Les mesures RMN sont réalisées avec un minispec mq20 (Bruker) de 0,47 T (fréquence de résonance du proton de 20 MHz) équipé d'une sonde proton thermostatée à +/- 0.1°C. Le temps de relaxation transversal ( $T_2$ ) est déterminé à l'aide de la séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). 32 000 échos pairs sont collectés. Le temps entre deux impulsions à 180° utilisé est de 0,2 ms. 128 scans ont été accumulés pour une durée d'environ 30 minutes.

Le traitement des spectres est réalisé avec une ILT (Inverse Laplace Transform). Les distributions sont modélisées à l'aide de lois normales asymétriques. Le logiciel utilisé a été développé au sein du laboratoire de l'INRA.

### II.3.11 Taux d'absorption des hydrogels

La mesure des taux d'absorption des hydrogels a été faite par gravimétrie à température ambiante. L'hydrogel sec est d'abord pesé puis immergé dans une grande quantité d'eau déionisée jusqu'à atteindre son état d'équilibre à partir duquel l'eau n'est plus absorbée, qui correspond à environ une durée de 48 h. L'hydrogel gonflé dans l'eau est alors essuyé rapidement sur du papier filtre puis immédiatement pesé.

Le taux d'absorption à l'équilibre ( $A_{eq}$ ), exprimé en gramme d'eau par gramme d'échantillon, est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$A_{eq} = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0}$$

Avec  $m_0$  et  $m_{eq}$  : masse de l'hydrogel sec et gonflé respectivement

Il est possible d'associer le taux d'absorption de l'hydrogel à son degré de gonflement si on considère d'une part que l'eau possède une densité égale à 1 et d'autre part que les volumes des composants de l'hydrogel ne sont pas modifiés lors de la mesure, ce qui sera le cas dans cette étude. Chaque hydrogel a été caractérisé quatre fois.

## III Isolement de la cellulose et extraction des nanocelluloses

Ce chapitre est composé de deux grandes parties. La première porte sur l'élaboration et la réalisation d'un protocole d'isolement de la cellulose du bois, et plus particulièrement de déchets de bois, à l'aide d'un fractionnement chimique classique. Ce même fractionnement est effectué de manière parallèle sur quatre échantillons différents prélevés à différents stades de la vie d'un panneau MDF afin de pointer l'influence potentielle du procédé de fabrication et de l'utilisation de déchets sur les résultats. La seconde partie traite de l'extraction de nanocelluloses à partir des fibres de cellulose obtenues par suite du fractionnement. Deux traitements distincts ont été appliqués sur la cellulose permettant de produire des nanocristaux de cellulose (NCC) et des nanofibrilles de cellulose (NFC).

### III.1 Fractionnement chimique des fibres de bois

#### III.1.1 Choix des matières premières et du protocole de fractionnement

##### III.1.1.1 Echantillons étudiés

Pour cette étude, quatre différents types de fibres de bois ont été prélevés à différents stades de la vie d'un panneau MDF, des fibres de bois vierges jusqu'à celles provenant des déchets post-consommateur (Figure 10). Les trois premiers échantillons, les fibres vierges (FV), les fibres encollées (FE) et les fibres issues d'un panneau MDF sans finitions (pMDF), ont été collectés sur une ligne de production de panneaux MDF. Le premier échantillon FV est seulement composé de fibres de bois préalablement broyées et traitées à la vapeur, tandis que le second, FE, est un mélange de FV avec la résine mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) et dont la formule chimique de base est présentée Figure 11.

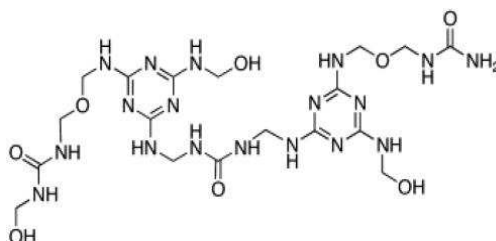


Figure 11 : Représentation d'une formule chimique de la résine MUF

Le troisième échantillon est constitué de fibres de pMDF, panneau ayant subi toutes les étapes de fabrication, décrites dans la partie II.1.1, sans aucun ajout de finition. Enfin, le dernier échantillon correspond aux déchets de panneaux MDF (dMDF) récupérés dans un centre de tri, après utilisation

par le consommateur. Il s'agit de l'échantillon le plus complexe parmi les quatre étudiés, du fait de l'origine de fabrication et d'utilisation inconnues. Cet échantillon hétérogène (Figure 12), est composé d'un mélange d'essences de bois, de résines (urée-formaldéhyde (UF) et/ou MUF) et de finitions (PVC, aluminium, papiers imprimés, peintures, polystyrène, etc.).



*Figure 12 : Échantillons de déchets de panneaux MDF (dMDF) collectés dans un centre de recyclage*

Considérant d'une part, le peu de bibliographie existant au sujet de la valorisation des déchets de panneaux MDF post-consommateur (partie I.3.4) et d'autre part, la possible influence négative des contaminants sur le fractionnement, une liste de différents facteurs pouvant influencer l'efficacité du fractionnement chimique a été établie (Tableau 4). Les paramètres pouvant rendre difficile la valorisation des fractions récupérées qui ont été pris en compte sont : la présence de contaminants (résines et finitions confondues), l'impact du procédé de fabrication des panneaux sur les fibres et le vieillissement du panneau dans le temps.

En effet, l'un des freins majeurs à la valorisation des déchets bois reste le dépôt de composés tels que résines, finitions et stabilisants sur les panneaux de bois. Le taux de récupération des fibres après le fractionnement par traitements chimiques pourrait en être modifié.

Les manipulations ont donc dans un premier temps débuté avec les FV. Dans un second temps, le même procédé de fractionnement a été appliqué sur les FE, qui sont des FV auxquelles a été ajoutée une résine industrielle MUF.

La différence majeure entre les échantillons FE et pMDF est liée à l'étape de pressage à chaud nécessaire à la fabrication d'un panneau. C'est elle qui, par polymérisation de la résine ajoutée, permet de stabiliser le panneau lorsque le matelas de fibres a atteint la densité et l'épaisseur voulue. La polymérisation de la résine pourrait être un obstacle supplémentaire d'une part en réduisant l'accès des réactifs chimiques permettant l'extraction des polymères pariétaux et d'autre part en contaminant les fractions d'intérêt.



Enfin, les échantillons dMDF sont d'origine inconnue puisque collectés aléatoirement sur une pile de déchets d'ameublement d'un site de collecte à ciel ouvert, cela impliquant de plus une exposition à des conditions climatiques changeantes. En effet, le temps de résidence des déchets en extérieur est de trois semaines minimum, les opérations de broyage et criblage des déchets ayant lieu dans cet intervalle de temps. Le stockage en milieu extérieur pourrait favoriser le vieillissement des fibres de bois. De même, les informations sur le milieu (pièces humides/pièces sèches) et le temps d'utilisation ne sont pas connues. Ainsi, des variations du taux d'humidité et les conditions d'utilisation peuvent avoir altéré la structure des fibres de dMDF.

**Tableau 4 : Paramètres pouvant influencer l'efficacité du fractionnement, selon l'échantillon étudié**

Echantillons	Facteurs pris en compte	Freins potentiels à la valorisation
Fibres de bois vierges (FV)	/	/
Fibres de bois encollées (FE)	- Résines industrielles type Mélamine-Urée-Formaldéhyde (MUF)	- Contaminants
Fibres de bois issues d'un panneau MDF (pMDF)	- Résines industrielles type MUF - Procédé de fabrication sur les fibres de bois	- Contaminants - Polymérisation de la colle sur les fibres lors de l'étape de séchage - Hautes pression et température appliquées sur les fibres
Fibres de bois issues d'un mélange de déchets de panneaux MDF (dMDF)	- Présence de résines industrielles types MUF ou Urée-formaldéhyde (UF) - Procédé de fabrication sur les fibres de bois - Présence de finitions - Vieillessement du panneau	- Contaminants (résine et finitions) - Polymérisation de la colle sur les fibres lors de l'étape de séchage - Hautes pression et température appliquées sur les fibres - Etat de la structure des fibres

Concernant la préparation des échantillons avant manipulation, les échantillons FV et FE ont été étudiés tels que collectés, tandis que le panneau MDF dit « propre » (pMDF) ainsi que les déchets de panneaux MDF (dMDF) ont été broyés afin de travailler avec des fibres d'une granulométrie de départ fine et homogène, inférieure à 500 µm (Figure 13).



**Figure 13 : Fibres de bois des quatre échantillons : (a): FV; (b): FE; (c): pMDF; (d): dMDF**



Dans le cas des fibres vierges (Figure 4a), on remarque que certaines fibres de bois ont une taille supérieure au reste de l'échantillon, plutôt composé de poussières de fibres. Cela est dû au fait que les FV ont été prélevées avant leur passage dans la « blowline » qui aide à la séparation des fibres (partie II.1.1) et diminue ainsi leur granulométrie.

La Figure 4c montre de petits agrégats de fibres issues du panneau MDF broyé. Ceci pourrait s'expliquer par la résine qui a été polymérisée lors du pressage à chaud, rendant collante la résine présente autour des fibres. Ces agrégats restent cependant facilement dispersables et ne sont pas un inconvénient pour les manipulations.

Enfin, l'échantillon dMDF (Figure 4d) possède une couleur légèrement plus foncée que les autres, probablement due au vieillissement des fibres. L'échantillon est constitué d'un mélange de fibres et de finitions (particules visibles de peintures, laminés ou de plastique). La proportion de fibres dans cet échantillon est visuellement très supérieure à celle des finitions.

### III.1.1.2 Stratégie de fractionnement chimique des fibres de bois

Pour le protocole, il a été choisi de se focaliser sur l'isolement de la cellulose en premier lieu. En effet, il s'agit de la fraction la plus facile à isoler du fait de sa faible solubilité et sa proportion élevée dans les échantillons. La difficulté dans l'élaboration du protocole a été dans un premier temps de choisir des conditions de réaction douces pour ne pas altérer la structure des autres composants principaux du bois, dans le but de pouvoir valoriser un maximum de fractions. Dans un second temps, le fractionnement chimique devait être assez efficace pour séparer la cellulose de tout autre composant à savoir, aussi bien les autres polysaccharides du bois que les contaminants présents dans dMDF.

Le protocole expérimental (Figure 14) est basé sur un procédé de fractionnement classique à l'échelle du laboratoire, en trois principales étapes déjà largement étudié dans la littérature (Dinand et al. 1996; Feng et al. 2015; Garcia de Rodriguez et al. 2006; Kargarzadeh et al. 2012; Morelli et al. 2012; Wise 1946; Zain et al. 2013). Ce fractionnement a été choisi pour séparer les composants du bois dans l'ordre suivant : les extractibles, les hémicelluloses, les lignines et enfin la fraction composée majoritairement de cellulose, les fibres dites blanchies BF (pour Bleached Fibers).

La première étape consiste en la séparation des composés appelés « extractibles » du bois. Par un procédé de reflux en continu, les solvants en ébullition dans un ballon vont se condenser dans l'appareil de Soxhlet qui contient une cartouche de cellulose chargée en fibres de bois, puis solubiliser les extractibles contenus dans les fibres. Lorsque la cartouche est totalement immergée, la solution d'extractibles se déverse par siphonage dans le ballon. Le solvant est mis à ébullition afin de se condenser à nouveau dans l'appareil. Les solvants sont ainsi continuellement purifiés et les extractibles sont finalement concentrés.

Cette étape est communément appliquée en premier afin d'éliminer les molécules hydrophobes pouvant former une barrière pour les réactifs lors du fractionnement qui suit et ainsi compliquer l'attaque des liaisons dans la structure lignocellulosique. En effet, ce mélange de solvants organiques qui dans le cas présent est composé d'un mélange toluène (apolaire) - éthanol (polaire), va permettre l'élimination de cires, matières grasses et autres extractibles, tels que les terpènes ou encore flavonoïdes (ASTM 2013).

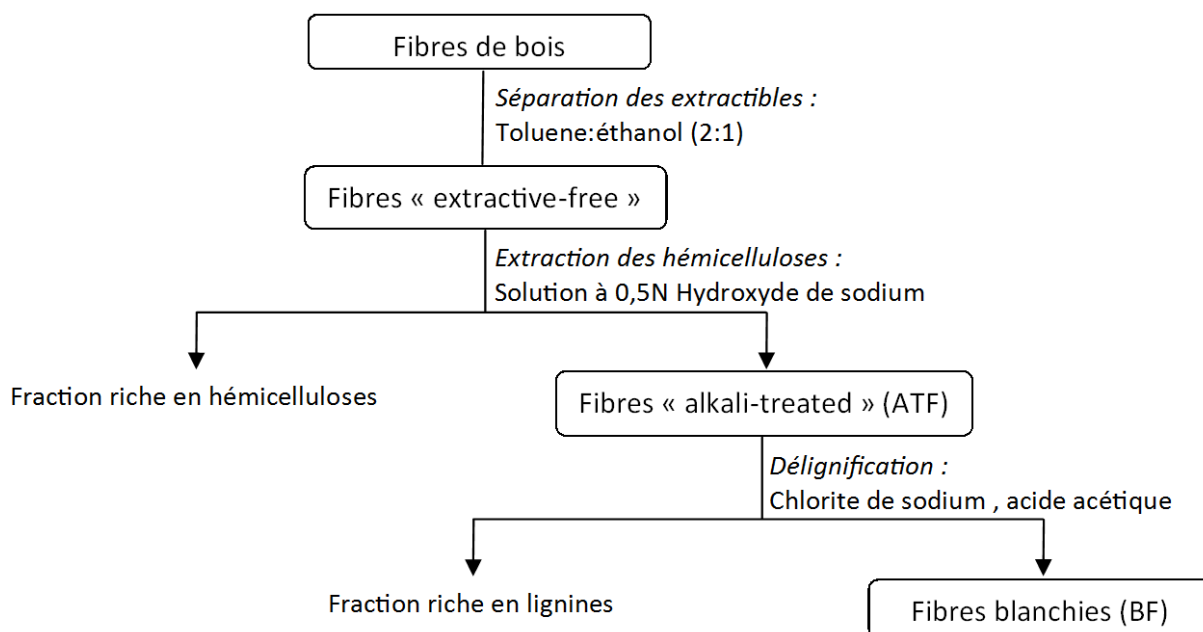


Figure 14 : Protocole expérimental de fractionnement, des fibres de bois aux fibres blanchies (BF)

À la suite de l'étape d'élimination des extractibles, un choix sur l'ordre de fractionnement devait s'établir, à savoir, soit extraire la lignine en premier de l'holocellulose (matrice cellulose-hémicelluloses) par une étape de délignification suivie du clivage de cette matrice par traitement alcalin, soit d'éliminer la fraction hémicellulosique dans une première étape, pour ensuite séparer les lignines de la cellulose.

Cette seconde option a été préférée, les manipulations commençant par le traitement des fibres de bois avec une solution d'hydroxyde de sodium à faible concentration (0,5 N), complété par une délignification au chlorite de sodium en milieu acide, dû au fait que :

- la faible concentration en soude reste suffisamment importante pour solubiliser la majeure partie des hémicelluloses, mais permet de limiter la dégradation de ces dernières
- cet ordre permet également la récupération d'une fraction « propre » en hémicelluloses en évitant de solubiliser la majorité des lignines du fait de la faible concentration en soude

- dans le cas où l'étape de délignification est effectuée en premier, cela pourrait altérer la structure des hémicelluloses par les conditions oxydantes de la réaction, pouvant rendre difficile leur future valorisation
- l'extraction préalable des hémicelluloses rendrait les lignines plus accessibles et ainsi favoriserait, lors de l'étape de délignification ultérieure, la pénétration des agents de blanchiment dans les fibres. La délignification serait rendue plus efficace et permettrait l'obtention d'une fraction cellulosique mieux isolée.

### III.1.2 Caractérisation des fibres de bois au cours des traitements chimiques

#### III.1.2.1 Suivi qualitatif

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique bien adaptée à un suivi qualitatif des différentes étapes de l'extraction afin d'en évaluer son efficacité à fractionner les composants des fibres de bois, i.e. la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les contaminants. Il s'agit d'une méthode rapide à réaliser permettant de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des polymères pariétaux en fonction des traitements chimiques. Les spectres des produits de départ ainsi que chaque fraction récupérée après le traitement alcalin et la délignification sont présentés à la Figure 15.

Tous les spectres IR révèlent la présence d'une large bande vers  $3330\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H (Figure 15). La bande qui apparaît entre  $2975\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.

La gamme spectrale présentée à droite sur la Figure 15 est comprise entre  $2000$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  car il s'agit de la région où les changements de spectre sont les plus significatifs.

La bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$  visible sur les spectres des échantillons de départ (Figure 15a) est caractéristique de la vibration de valence du groupement C=O des acétyles et/ou des esters présents dans les hémicelluloses (Alemdar and Sain 2008; Fengel and Wegener 1989). On remarque que l'intensité de ce pic est plus faible sur le spectre de dMDF comparée à celle des autres échantillons. Cela peut s'expliquer par le vieillissement naturel du bois contenu dans le panneau MDF au cours de son utilisation, induisant une altération dans la composition des fibres de bois (Ganne-Chédeville et al. 2012). Cette bande caractéristique des hémicelluloses est absente des spectres des échantillons ATF (Figure 15b), à la suite de la solubilisation de la majorité des hémicelluloses durant le traitement alcalin. Il en est de même pour le pic se situant à  $1250\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des hémicelluloses acétylées et/ou de la présence de lignines (Figure 15a), qui diminue fortement après le traitement à l'hydroxyde de sodium (Figure 15b) indiquant la solubilisation de ces composés lors du fractionnement.

Le pic présent à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est principalement associé à l'eau adsorbée sur les échantillons.

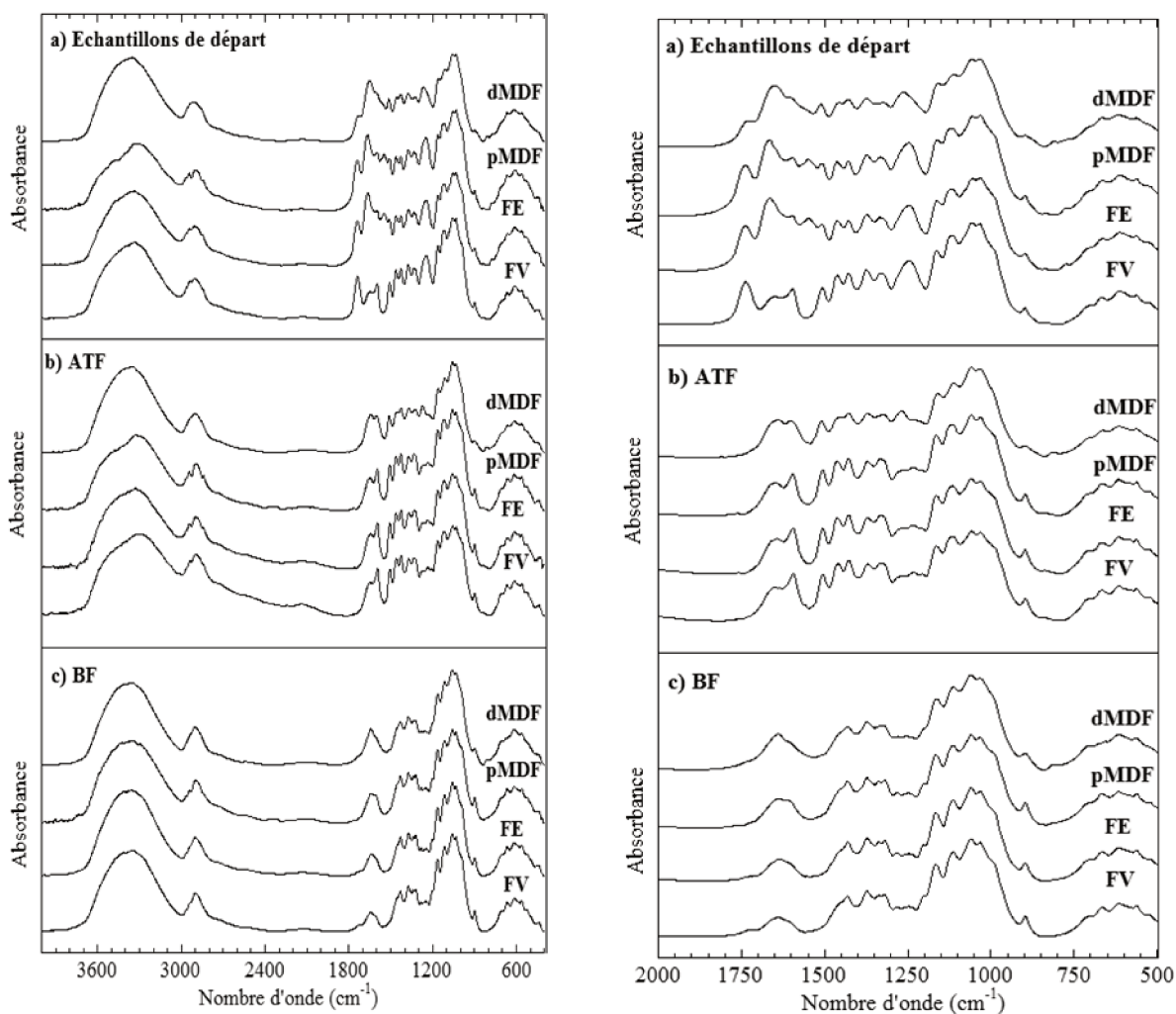


Figure 15 : Spectres IR dans les gammes 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (gauche) et 2000-500  $\text{cm}^{-1}$  (droite) de chaque échantillon de fibres de bois : (a) échantillons de départ ; (b) ATF et (c) BF

La présence de la résine UF ou MUF utilisée dans l'industrie du panneau de bois peut être discernée sur les spectres des échantillons FE, pMDF et dMDF (Figure 15a) par une augmentation significative de l'absorbance dans la région 1660-1550  $\text{cm}^{-1}$  comparée au spectre de FV. Le pic à 1660  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation du carbonyle de l'amide primaire, confirmant ainsi la présence d'urée. Le pic à 1550  $\text{cm}^{-1}$  correspond quant à lui à l'amide secondaire (Kandelbauer et al. 2007). Après le traitement alcalin, on remarque que l'intensité de ces pics a fortement diminué et que la similarité entre les spectres des quatre différents échantillons dans la zone 1660-1550  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 15b) tend à démontrer l'élimination de la résine après hydrolyse par l'hydroxyde de sodium. La présence de finitions dans dMDF n'a pas pu être détectée par spectroscopie IR. En effet, aucun changement majeur n'est visible entre les spectres de FV, FE, pMDF et dMDF (Figure 15a), autre que ceux présentés ici.

Les bandes caractéristiques présentes à  $1510\text{ cm}^{-1}$  (vibration du squelette aromatique),  $1460\text{ cm}^{-1}$  (déformation C-H) and  $1600\text{ cm}^{-1}$  (vibration du squelette aromatique) sont attribuées aux lignines (Emandi et al. 2011; Pandey 1999).

La disparition des pics caractéristiques des hémicelluloses ( $1735$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ ), des lignines ( $1600$ ,  $1510$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$ ) et de la résine ( $1660$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres des échantillons analysés après l'étape de délignification (Figure 15c) ainsi que la ressemblance entre le spectre FV et ceux des autres échantillons indiquent dans un premier temps que les contaminants et les composés non-cellulosiques du bois ont été éliminés grâce aux traitements chimiques. Cela montre dans un second temps, que la structure de la cellulose est restée la même pour les différents échantillons.

Les échantillons de fibres délignifiées semblent finalement principalement composés de cellulose (Figure 15c). Les vibrations de déformation dans le plan des fonctions OH des alcools sont à  $1460$ ,  $1425$ ,  $1335$  et  $1315\text{ cm}^{-1}$  tandis que celles hors du plan se trouvent entre  $705$  et  $665\text{ cm}^{-1}$ . La liaison C-O des carbones 2, 3 et 6 possède des vibrations à  $1115$ ,  $1060$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration se trouvant vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations élongationnelles des liaisons C-H. La liaison glycosidique C-O-C possède une vibration d'élongation antisymétrique à  $1160\text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.2.2 Rendements et composition chimique

Les rendements et compositions chimiques des fibres sont de bons indicateurs de la pertinence du protocole et de la séparation des composants au cours du fractionnement. De plus, en comparant les résultats obtenus après les traitements chimiques sur l'échantillon seulement composé de bois (FV) avec ceux que l'on peut qualifier de « contaminés » (FE, pMDF et dMDF), il sera possible de vérifier si les paramètres cités dans la partie III.1.1.1 ont une influence majeure sur l'extraction des principaux composants du bois. Les rendements et compositions chimiques de chaque échantillon de départ et des fractions solides qui sont issues des extractions successives sont résumés dans le Tableau 5.

La première observation porte sur la quantité de cellulose contenue dans les fibres de départ : cette dernière se trouve en proportion élevée, représentant environ 40 % du produit, quelle que soit la nature de l'échantillon. Quant aux proportions d'hémicelluloses et de lignines, elles varient toutes les deux entre 20 et 24 %. Les hémicelluloses résultent de la somme des oses neutres et acides mesurés respectivement par CPG et autoanalyseur (II.3.1.1) tandis que les lignines représentant la somme des lignines de Klason et des ASL (II.3.1.2).

Les quantités de composés bois sont celles communément trouvées dans la littérature (Fengel and Wegener 1989; Stevanovic and Perrin 2009).

**Tableau 5 : Rendements d'extraction obtenus durant le fractionnement et compositions chimiques des fibres de départ, d'ATF et de BF pour les quatre échantillons étudiés. Les rendements et compositions sont exprimés en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. Chaque fractionnement a été répété deux fois.**

		FV		FE		pMDF			dMDF				
		Fibres de départ	ATF	BF	Fibres de départ	ATF	BF	Fibres de départ	ATF	BF			
<b>Rendement d'extraction</b>		74,6(2,4)	71,5(1,7)		66,8(0,3)	72,9(0,7)		67,7(0,1)	71,6(1,6)		70,8(0,7)	65,7(0,1)	
<b>Cellulose</b>		42,5(0,4)	63,0(1,5)	81,9(0,3)	36,0(0,1)	62,5(0,9)	78,1(0,1)	39,7(0,1)	58,2(0,1)	79,5(1,5)	41,0(1,0)	55,1(3,2)	79,6(2,4)
<b>Hémicelluloses</b>		24,5(0,1)	12,1(0,4)	16,1(0,1)	22,5(1,1)	13,6(0,1)	19,7(0,8)	21,0(0,1)	15,2(0,6)	17,3(0,6)	21,2(0,1)	12,7(1,2)	17,0(0,1)
<b>Lignine</b>		21,7(1,2)	24,0(0,6)	0,9(0,3)	21,5(0,1)	23,0(1,5)	1,2(0,2)	20,3(0,4)	23,7(1,7)	1,4(0,1)	20,4(0,8)	27,6(0,3)	0,9(0,1)
<b>Extractibles</b>		10,3(0,4)	-	-	7,9(0,1)	-	-	6,8(1,1)	-	-	7,0(0,6)	-	-
<b>Cendres</b>		1,0(0,1)	0,9(0,1)	1,1(0,1)	0,8(0,1)	0,9(0,1)	1,0(0,1)	0,7(0,1)	1,5(0,4)	1,4(0,1)	1,3(0,1)	1,0(0,4)	1,5(0,1)
<b>Composés hors bois</b>	résine				11,3(0,2)	0,7(0,1)	0,0(0,1)	11,4(0,2)	1,5(0,1)	0,4(0,1)	6,5(0,4)	2,0(0,1)	0,9(0,1)
	finitions <sup>a</sup>										2,6	1,6	0,6

<sup>a</sup> Pourcentage de finitions dans dMDF déduit en soustrayant la masse des composés bois et de résine à la masse totale de l'échantillon

- : non déterminé

La résine étant composée d'environ 30 % d'azote, sa teneur dans les échantillons est basée sur la mesure du taux d'azote par analyse élémentaire. Quant au pourcentage de finitions présentes dans dMDF, il a été calculé sur la base des quantités des composées bois (cellulose, hémicelluloses, lignines et extractibles) et de résine, en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Les échantillons FE et pMDF sont tous deux composés d'approximativement 11 % de résine MUF. L'échantillon dMDF contient quant à lui 10 % de contaminants, résines (MUF et/ou UF) et finitions confondues. A la fin des étapes d'extraction, les fibres BF issues de l'échantillon FE ont été totalement séparées de la résine, tandis que les fibres récupérées à partir de pMDF et dMDF sont seulement composées, respectivement, de 0,4 % et 1,5 % de contaminants.

La différence dans l'efficacité de l'extraction des contaminants entre les fibres FE, pMDF et dMDF provient probablement dans un premier temps de la polymérisation de la résine lors du procédé de fabrication du panneau MDF, rendant son extraction plus difficile, et dans un second temps, des traces de finitions laissées dans les fibres de dMDF qui n'ont pas pu être séparées des fibres lors des étapes de filtration.

La caractérisation des finitions a été faite qualitativement par spectroscopie de fluorescence X (XRF) sur les fibres dMDF et les fractions ATF et BF qui en sont issues, afin de déterminer la présence d'éléments atomiques, hors C, O, N et H, dont les métaux lourds. Des traces de titane, chlore, fer, étain, zinc et plomb ont été détectées, ce qui peut s'expliquer par différentes raisons. Tout d'abord, une large variété de métaux lourds est déjà naturellement présente dans le bois en raison de l'absorption d'ions durant le développement de l'arbre (Rowell et al. 2005). Ensuite, la présence de titane, chlore, fer, étain, zinc ou plomb est principalement due aux finitions qui sont mélangées aux fibres de bois, comme le PVC ou la peinture. Dans le cas du plomb, sa présence provient de peintures plus anciennes, son interdiction datant du début des années 90.

Leur présence peut être aussi due aux traces laissées par d'autres matériaux présents dans les éléments d'ameublements, tels que les pièces métalliques comme par exemple les vis et poignées de porte qui contiennent du fer et/ou du zinc (Briesemeister 2013).

L'analyse XRF des fractions ATF et BF issues de dMDF a aussi montré la présence d'éléments tels que le zinc et le titane après le traitement alcalin, et seulement de titane après délignification, indiquant l'élimination des autres éléments dans les fractions liquides lors du fractionnement. Ces observations confirment l'efficacité du fractionnement sur la séparation entre les contaminants et les fibres menant à une fraction cellulosique purifiée des contaminants des déchets.

### III.1.2.3 Analyse macroscopique et microscopique de la structure

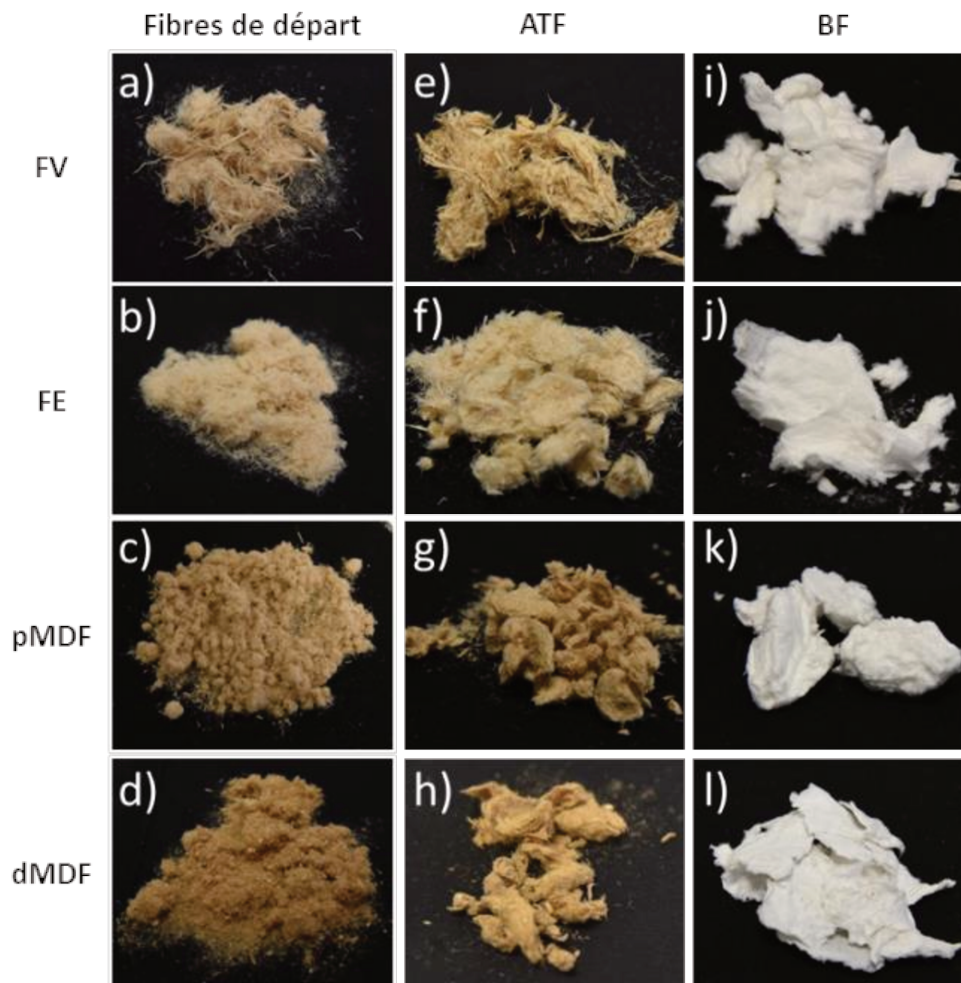
Les changements macroscopiques des fibres au cours des traitements chimiques sont présentés sur la Figure 16. Les échantillons de départ (Figure 16 a, b, c et d) sont composés de fibres de bois, de



plus, dans le cas de dMDF (Figure 16d), la présence de particules de contaminants (peintures, laminé, etc.) est visible. À la suite du traitement alcalin, les fibres s'éclaircissent légèrement (Figure 16 e, f, g et h) pour atteindre après la délignification, une couleur blanche (Figure 16 i, j, k et l).

Ces variations de couleur au cours des extractions chimiques sont dues à l'élimination des impuretés et des composés non-cellulosiques tels que les lignines ou les extractibles.

La nette différence de couleur apparaissant après l'étape de délignification indique la récupération d'une fraction presque intégralement composée de cellulose, la majorité des hémicelluloses et de la lignine ayant été éliminée. Cela corrobore les compositions chimiques indiquées dans la partie III.1.2 précédente.



*Figure 16 : Evolution de la structure macroscopique des fibres au cours du fractionnement*

En plus de modifier leur état macroscopique, les extractions chimiques vont affecter leur structure microscopique. Les fibres de bois de départ et celles récupérées au cours du fractionnement ont été observées par Microscope Électronique à Balayage Environnemental (MEBE) (Figure 17) afin d'étudier leur évolution structurale. Pour chaque échantillon, une vingtaine de fibres de bois ont été analysées afin d'obtenir des images représentatives.



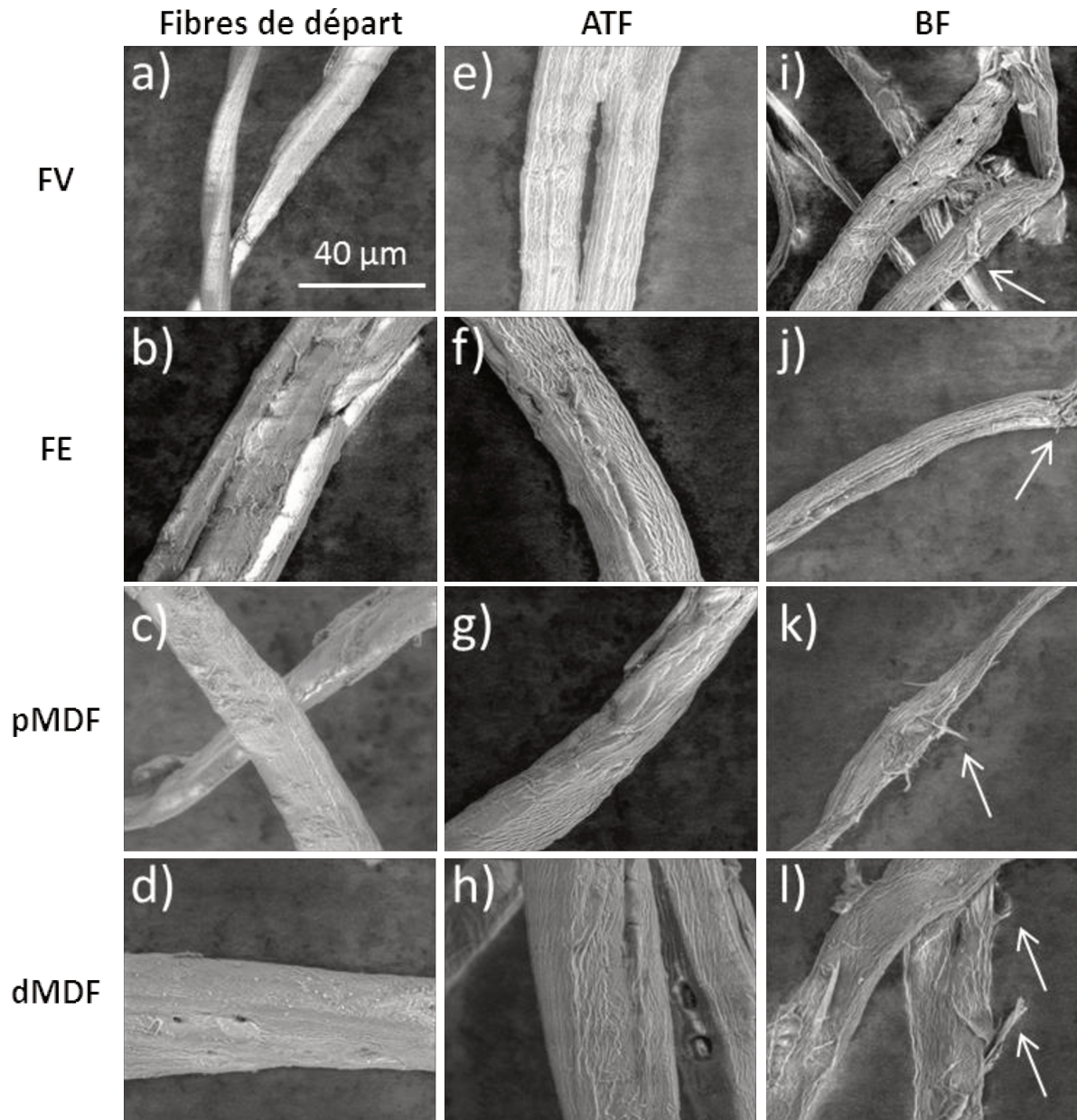


Figure 17 : Images MEBE des échantillons de départ : (a) : FV; (b) : FE; (c) : pMDF; (d) : dMDF; des fibres traitées à la soude (e) FV; (f) : FE; (g) : pMDF; (h) : dMDF; et des fibres blanchies de (i) FV; (j) : FE; (k) : pMDF; (l) : dMDF. Toutes les images sont acquises au même grossissement.

La surface des fibres des échantillons de départ (Figure 17 a, b, c et d) est plate et lisse. Cet aspect est principalement dû à la présence de cires et de graisses autour des fibres, qui sont présentes avant l'élimination des extractibles par le mélange de solvants toluène-éthanol.

Dans les cas des échantillons de départ de pMDF et dMDF (Figure 17c et d respectivement), il était attendu d'observer des surfaces fortement modifiées comparées à celle de FV et FE. En effet le procédé de fabrication des panneaux de fibres (application de hautes température et pression sur les fibres), l'étape de broyage effectuée avant le fractionnement ou encore le vieillissement du panneau

(dans le cas de dMDF) auraient pu endommager la structure des fibres. Pourtant, cette structure lisse a été observée sur toutes les fibres initiales.

Les fibres observées après le traitement alcalin (Figure 17 e, f, g et h) montrent une surface rugueuse, il est désormais possible de discerner le début d'une défibrillation. L'extraction des cires suivie de l'élimination de la majorité des hémicelluloses explique ce phénomène. Cela est d'autant plus visible après la délignification, comme il est possible de voir à l'aide des flèches blanches sur la Figure 17 i, j, k et l, où les hémicelluloses et les lignines ont presque totalement été éliminées. Leur rôle de « ciment » dans la matrice végétale n'étant plus effectif, on constate que les microfibrilles commencent à se dissocier les unes des autres.

Ces phénomènes structuraux ont été précédemment observés sur différents types de fibres lignocellulosiques, telles que des copeaux de bois (Morigana et al. 2016), des écorces d'épicéa commun (Le Normand et al. 2014), de fibres de feuilles d'ananas (Cherian et al. 2010) ou encore d'enveloppe de riz (Johar et al. 2012).

### III.1.2.4 Evolution de la cristallinité

L'évaluation de la cristallinité des fibres aux cours des traitements chimiques permet d'indiquer si les traitements sont efficaces dans l'élimination des fractions non-cristallines (hémicelluloses, lignines et contaminants).

Pour effectuer cette mesure, les fibres des échantillons ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) par la méthode de déconvolution exprimant le ratio entre l'aire des pics cristallins et celle de tous les pics confondus, cristallins et amorphes (Park et al. 2010). Les diffractogrammes obtenus ainsi que les degrés de cristallinité (DC) calculés sont présentés sur la Figure 18. Les DC donnés représentent l'échantillon entier et non uniquement la cellulose, seul composé cristallin présent dans les fibres de bois.

Tous les diffractogrammes présentent les pics caractéristiques de la cellulose I :  $15^\circ$  (1-10),  $17^\circ$  (110),  $21^\circ$  (102/012),  $22^\circ$  (200) et  $34^\circ$  (004) (French 2014). Avant les étapes de fractionnement, les DC des échantillons de départ sont similaires (Figure 18a). Des résultats semblables à partir de bois de balsa et de résineux ont été précédemment obtenus (Morelli et al. 2012; Morigana et al. 2015).

Au fur et à mesure du fractionnement, d'une part le pic (200) devient de plus en plus fin et augmente en intensité, d'autre part, les diffractogrammes montrent l'apparition d'un doublet (1-10) et (110) traduisant une cristallinité plus importante dans l'échantillon (Figure 18c).

Les DC des fibres augmentent au cours des expériences, par suite de l'élimination des régions amorphes des hémicelluloses par le traitement alcalin (Figure 18b) et des lignines après la délignification (Figure 18c). Après cette dernière étape de fractionnement, le DC des échantillons varient entre 54 et 58 % selon la source et sont dans la même gamme de degré de cristallinité obtenu

à partir de pulpe kraft, 55 % (Qing et al. 2013), ou d'autres sources cellulosiques tels que l'enveloppe de riz avec un DC de 56,5 % (Johar et al. 2012) ou de rafles de régime de fruit du palmier dont le DC a été évalué à 61 % (Jonoobi et al. 2011).

Enfin, aucune modification en ce qui concerne la position des pics au cours des traitements chimiques n'a été observée, indiquant que la structure cristalline de la cellulose dans chaque échantillon est restée la même.

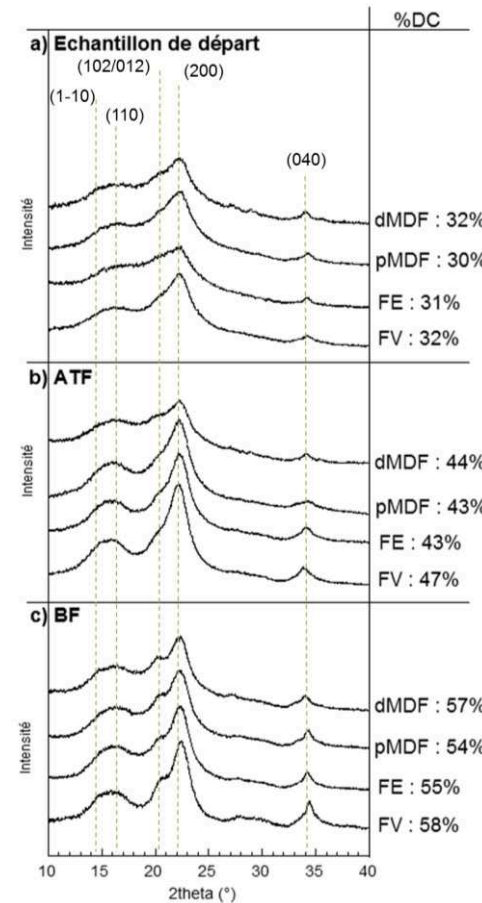


Figure 18 : Diffractogrammes et degrés de cristallinité des (a) : échantillon de départ ; (b) : ATF et (c) : BF

L'interprétation générale des caractérisations présentées dans cette partie III.1 mène à penser que les traitements chimiques choisis pour le fractionnement ont joué leur rôle quant à la séparation des trois principaux composants, notamment de la cellulose, avec les contaminants. La fraction BF, isolée à partir des déchets MDF, est composée d'environ 80 % de cellulose. Les techniques de caractérisation ont montré qu'il n'y avait pas de différence entre les BF issues des différents échantillons d'origine. Ceci indique que les paramètres étudiés (présence de contaminants, procédé de fabrication et vieillissement) n'influent pas la séparation de la cellulose à partir des fibres de déchets MDF. Ces derniers peuvent donc être une source de cellulose qui peut être isolée par une succession de procédés standards.

## III.2 Extraction des nanocelluloses à partir de la cellulose isolée

### III.2.1 Extraction et caractérisation des nanocristaux de cellulose

#### III.2.1.1 Extraction et purification des NCC

##### Hydrolyse acide

Les nanocristaux de cellulose (NCC) ont été extraits des fibres cellulosiques BF, fractions obtenues après traitement alcalin et délignification à partir de quatre échantillons de fibres de bois et panneaux MDF différents. La méthode utilisée pour cette extraction a été celle de l'hydrolyse à l'acide sulfurique. Les microfibrilles de cellulose possédant des régions cristallines et amorphes, l'hydrolyse acide va dégrader préférentiellement les parties amorphes, les parties cristallines possédant une meilleure résistance à l'hydrolyse. A l'issue de cette dégradation, il en résulte des particules cristallines en forme de bâtonnets allongés (Rånby 1951). L'utilisation de l'acide sulfurique lors de l'hydrolyse va permettre la modification de surface des NCC par des groupements esters de sulfate ( $\text{OSO}_3^-$ ) (Revol et al. 1992), induisant des répulsions électrostatiques entre ces groupements chargés et permettant aux NCC de former des suspensions colloïdales stables dans l'eau.

La suspension passe d'une couleur ivoire à orange brune après environ 25 min, la réaction d'hydrolyse est alors arrêtée (Beck-Candanedo et al. 2005). Un excès d'eau est ajouté à la suspension afin de ne pas prolonger l'hydrolyse risquant de dégrader les NCC à l'état de monomères de glucose.

##### Purification

L'acide est ensuite éliminé du milieu par centrifugation. L'importante force ionique présente dans le milieu permet d'écranter les charges à la surface des NCC qui se retrouvent ainsi dans le culot. Le surnageant acide est éliminé et les NCC sont redispersés dans l'eau. Ces opérations successives de centrifugation et de dispersion sont répétées jusqu'à obtention d'une suspension de nanocristaux dans le surnageant, cette dernière étant ensuite mise en dialyse. La purification des suspensions de NCC est complétée par ajout de résine échangeuse d'ions qui va permettre d'éliminer les électrolytes résiduels. Enfin, les NCC en solution sont soumis à des ultrasons induisant une augmentation de la transparence de la suspension par destruction des agrégats. Cette étape permet l'individualisation des NCC chargés, donnant une suspension colloïdale stable. Une observation à l'œil nu des suspensions de NCC obtenues à partir des différents échantillons ne montre aucune sédimentation après plusieurs semaines.

### III.2.1.2 Caractérisation des NCC

#### Rendements

Les nanoparticules ont été obtenues à partir des différents échantillons étudiés avec des rendements d'hydrolyse proches (Tableau 6A). La différence entre les valeurs de rendement, qui varient entre 18,4 et 23,5 %, peut être due aux conditions de l'hydrolyse (température, temps, pourcentage d'acide, rapport acide/cellulose) qui, même en changeant très peu, peuvent influencer le rendement et les caractéristiques des NCC. De plus, dans l'échantillon dMDF, la présence de papier laminé en tant que finition pourrait être une source supplémentaire de cellulose, augmentant légèrement les rendements pour cet échantillon.

Les valeurs obtenues pour pMDF et dMDF sont celles qui varient le plus, avec des écarts-types standards supérieurs à 6 %. Cela pourrait traduire une hétérogénéité dans l'échantillon de départ, notamment un possible impact de l'étape de broyage effectuée sur ces deux échantillons avant le fractionnement.

**Tableau 6 : Rendements en NCC obtenus après hydrolyse acide pour chaque échantillon en fonction de sa composition en bois, exprimée en pourcentage. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse.**

	FV	FE	pMDF	dMDF
A) Rendement de l'hydrolyse par rapport aux fibres BF	18,4 (2,8)	18,6 (0,1)	23,1 (6,4)	23,5 (6,6)
B) Rendement en NCC par rapport à l'échantillon de départ total (bois + contaminants pour FE, pMDF et dMDF)	8,8 (1,4)	8,1 (0,1)	10,3 (2,6)	10,5 (3,0)
C) Rendement en NCC par rapport au bois dans l'échantillon de départ	8,8 (1,4)	9,1 (0,1)	11,6 (2,5)	11,6 (2,2)

Les rendements obtenus (Tableau 6A) sont proches de ceux trouvés dans des études faites à partir de fibres lignocellulosiques utilisant des conditions de fractionnement et d'extraction des NCC similaires. Ainsi, Brito et al. (2012) ont extrait 18 % de NCC à partir de fibres délignifiées de bambou et Flauzino Neto et al. (2013) en ont obtenu 20 % à partir de coques de graines de soja délignifiées.

De plus, les rendements en NCC extraits ont été rapportés dans un premier temps à la quantité d'échantillon de départ, obtenant entre 8 et 10 % de nanocristaux selon l'échantillon d'origine (Tableau 6B) et dans un second temps à la proportion de bois (cellulose, hémicelluloses, lignines et extractibles) présent dans l'échantillon de départ, résultant entre 9 et 12 % de NCC (Tableau 6C). Lorsque l'on s'intéresse à la source bois, on remarque qu'il est possible d'atteindre des rendements par rapport au produit de départ plus importants. Moriana et al. (2016) ont par exemple réussi à extraire 20 % de NCC à partir de copeaux de bois (pin et épicéa). Ces différences avec les résultats présentés Tableau 6c peuvent s'expliquer par les conditions d'hydrolyse choisies. En effet, le protocole suivi ici a été mis en place afin de préparer des nanocristaux à partir de papier filtre,



protocole basé sur les travaux de Revol et al. (1994) et Elazzouzi (2006). Le but de ces travaux de thèse était de montrer qu'il était possible d'extraire des NCC à partir de déchets de bois, il a donc été choisi de ne pas optimiser les conditions d'hydrolyse permettant d'obtenir un meilleur rendement. Une étude de l'optimisation de l'hydrolyse à l'acide sulfurique a été menée par Bondeson et al. (2006) portant à 30 % le rendement en NCC extraits à partir de cellulose microcristalline avec 63,5 % d'acide sulfurique pendant 2 heures.

Au final, les rendements obtenus dans cette étude restent proches et indiquent que les paramètres étudiés (contaminants, procédé de fabrication et vieillissement), en ce qui concerne notamment l'échantillon dMDF, ne semblent pas avoir d'effet négatif comparé aux résultats obtenus pour FV.

### Morphologie et taux de soufre

Les nanocristaux de cellulose extraits des fibres de bois ont été observés par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 19A). Les images MET montrent des particules de taille nanométrique en forme de bâtonnets allongés qui semblent être similaires par leur forme et leur taille, quelle que soit l'origine de la cellulose. Sur les images de la Figure 19A, il est aussi possible de distinguer des nanofibrilles de cellulose, possédant une longueur plus importante que les NCC, atteignant quelques microns. Comme expliqué précédemment, le protocole d'hydrolyse de la cellulose issue du fractionnement des fibres de bois utilisé dans ce travail, n'est pas optimisé. La présence de ces NFC est probablement due aux conditions plutôt douces de l'hydrolyse acide en comparaison des conditions généralement utilisées sur la cellulose de bois (Araki et al. 1998; Beck-Candanedo et al. 2005; Moriana et al. 2016).

La longueur et l'épaisseur des NCC dépendent principalement de l'origine biologique de la cellulose et des conditions d'hydrolyse (Moon et al. 2011). Dans le cas de NCC extraits de bois de résineux, une longueur de 100-150 nm et une épaisseur de 4-5 nm ont été reportées, tandis que dans le cas des feuillus, les NCC possèdent une longueur d'environ 150 nm pour une épaisseur similaire à celle des NCC de résineux (Habibi et al. 2010). Les NCC présents sur les images obtenues par MET (Figure 19A) sont comparables à ceux obtenus par Chen et al. (2015) qui ont travaillé sur de la pulpe kraft d'eucalyptus avec des conditions d'hydrolyse similaires à celles décrites dans la partie II.1.3.1. Les caractéristiques des NCC issues des expériences de cette thèse sont aussi comparables à ceux extraits à partir de bambou (Brito et al. 2012), de pulpe d'eucalyptus (de Mesquita et al. 2010) ou encore de bois de balsa (Morelli et al. 2012).

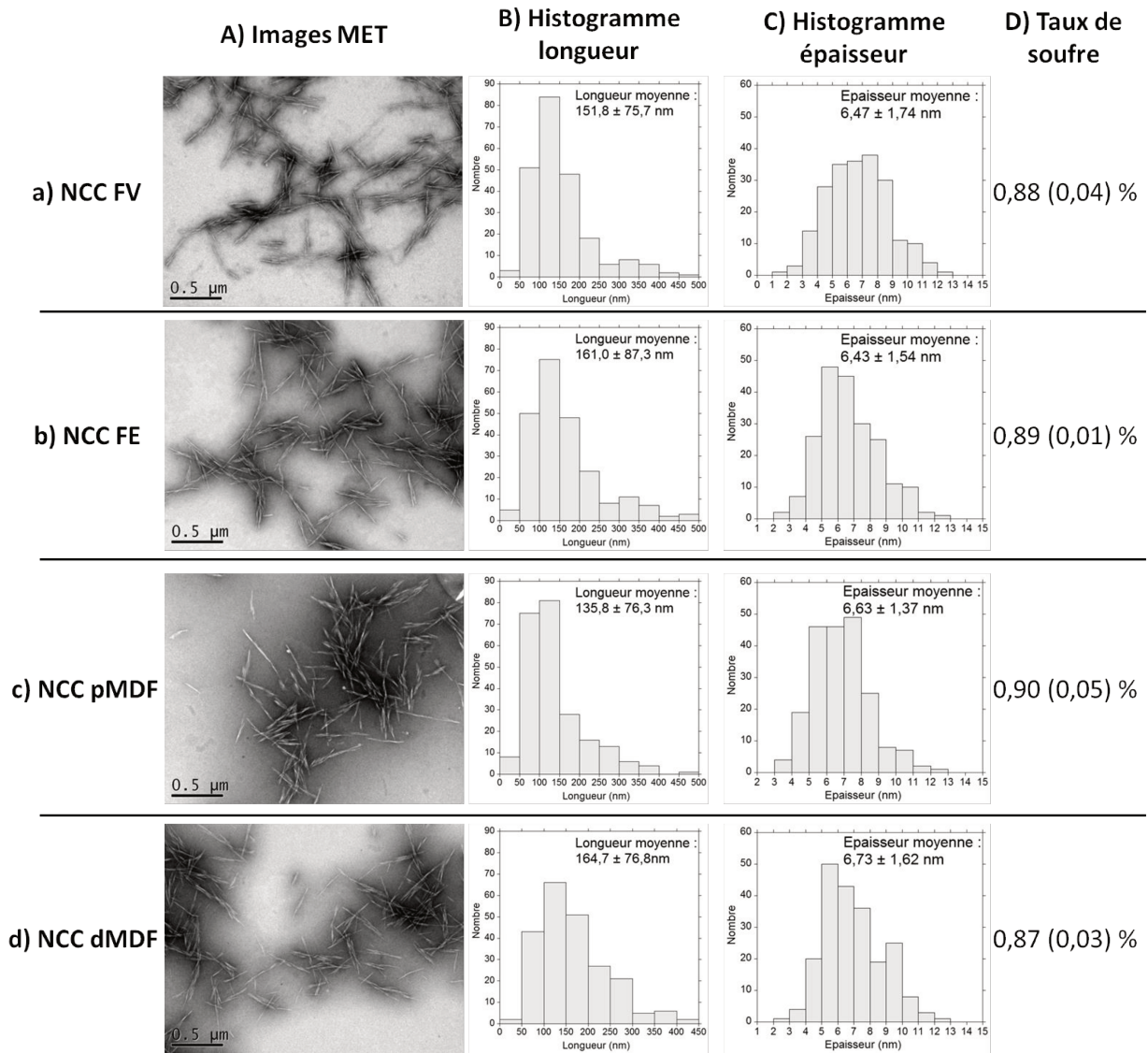


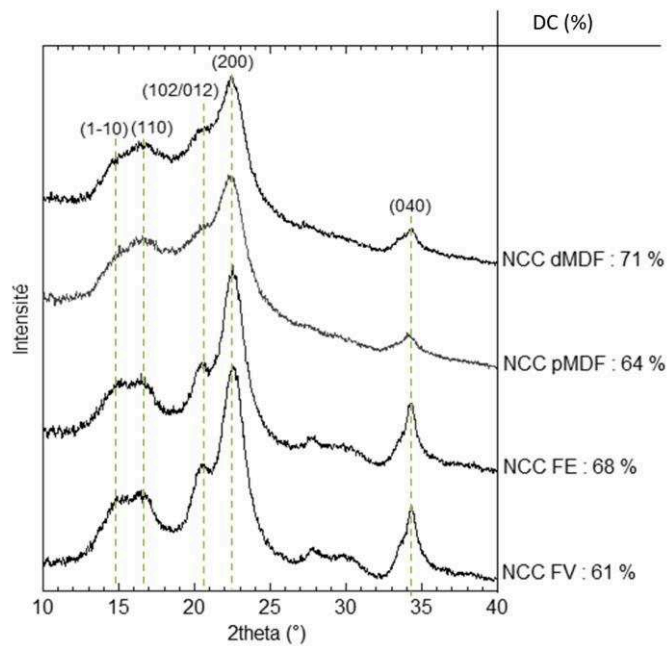
Figure 19 : (A) Images MET; (B) Distribution en longueur; (C) Distribution en largeur et (D) Taux de soufre des NCC issus de (a) FV; (b) FE; (c) pMDF et (d) dMDF

La teneur en soufre, reliée à la teneur en esters de sulfate qui ont été greffés lors de l'hydrolyse, a été mesurée par analyse élémentaire. Environ 0,9 % de soufre ont été détecté pour les quatre échantillons (Figure 19D). Pour comparaison, la teneur en soufre de NCC extraits d'eucalyptus et d'épicéa après 25 min d'hydrolyse acide avec un rapport acide/cellulose de 8,75 mL/g a été mesuré respectivement à 0,80 et 0,89 % (Beck et al. 2015).

Enfin, les résultats combinés de l'analyse élémentaire et de la XRF, informant respectivement sur la présence d'azote et de métaux lourds, ont montré des taux inférieurs ou égal à 0,01 %, signifiant qu'aucun résidu de contaminants n'est présent dans les suspensions de NCC extraits de FE, pMDF et dMDF.

Cristallinité

Le degré de cristallinité (DC) des NCC a été calculé à partir des mesures DRX. Les diffractogrammes présentés en Figure 20 montrent les pics caractéristiques de la cellulose I, déjà présentés dans la partie III.1.2.4. Cependant ils possèdent une intensité plus importante et sont mieux définis que ceux des fibres BF (Figure 18), indiquant une augmentation de la cristallinité dans l'échantillon après l'hydrolyse. Ceci était attendu car les zones amorphes de la cellulose présentes dans les BF ont été éliminées lors du traitement acide.



**Figure 20 : Diffractogrammes et degrés de cristallinité des NCC extraits**

Les mesures de DC sont comparables à ceux obtenus dans plusieurs études travaillant sur l'isolement de NCC à partir de fibres de bois (Morelli et al. 2012; Sacui et al. 2014; Tonoli et al. 2012). Les DC des NCC sont plus importants que celui des fibres BF correspondantes, qui sont présentés en Figure 18.

L'étude de l'extraction des NCC à partir des fibres de bois a démontré qu'il était possible d'isoler des nanocristaux de cellulose à partir de déchets de bois possédant les mêmes caractéristiques que ceux extraits de bois « propre », cela en utilisant une méthode simple et largement maîtrisée, l'hydrolyse acide.

Pour la suite de cette partie, les travaux se sont dirigés vers l'isolement de nanofibrilles de cellulose à partir de FV, FE, pMDF et dMDF.



### III.2.2 Extraction, caractérisation des nanofibrilles de cellulose et préparation de films

Pour l'extraction de nanofibrilles de cellulose (NFC) à partir des fibres BF isolées par fractionnement chimique, un protocole basé sur les travaux de Saito et al. (2006) a été réalisé. Il se compose d'une première étape de prétraitement de la cellulose par la réaction d'oxydation dite « TEMPO » suivie d'une succession de traitements mécaniques qui va compléter l'effet du prétraitement pour la séparation des fibres en fibrilles de dimension nanométrique.

#### III.2.2.1 Extraction et purification des NFC

##### Pré-traitement TEMPO

L'oxydation TEMPO convertit les groupements hydroxyles primaires accessibles en C6 de la cellulose en groupements carboxylates selon le mécanisme donné Figure 21.

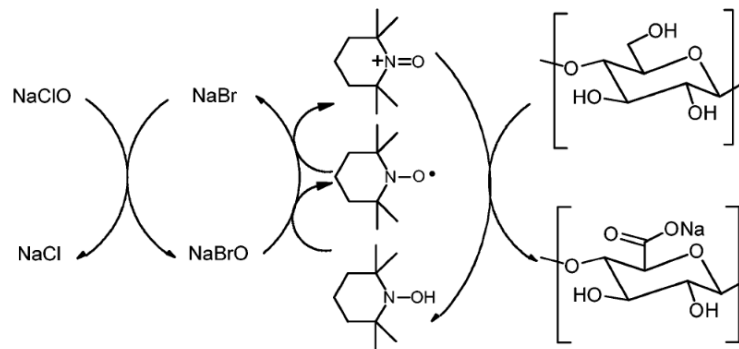


Figure 21 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation TEMPO sur la cellulose (da Silva Perez et al. 2003)

La présence de ces groupements confère à la surface de la cellulose une charge négative induisant des répulsions électrostatiques favorisant la séparation et la dispersion des fibres de cellulose lorsque ces dernières sont traitées mécaniquement, même de façon faible.

##### Traitements mécaniques

Le procédé mécanique appliqué aux fibres traitées TEMPO se compose d'un traitement au rotor/stator UltraTurrax, suivi d'une étape de sonication et complété par un dernier traitement au rotor/stator. Ces deux techniques sont complémentaires et vont améliorer la défibrillation.

Le système de rotor/stator de l'UltraTurrax est utilisé pour l'homogénéisation et la dispersion des suspensions. Le rotor crée un mouvement axial qui aspire la suspension dans l'espace réduit compris entre le rotor et le stator. La suspension sera ensuite comprimée dans le sens radial par les fentes situées sur le stator. Dans ce cas, des forces de cisaillement et de poussée vont intervenir afin de défibriller les suspensions de fibres oxydées TEMPO, nommées FO, et assurer la dispersion et l'homogénéisation des particules en suspension.

En ce qui concerne les ultrasons, il s'agira de forces de cavitation. Les ondes induites par la sonde à ultrasons vont se propager dans la suspension, créant des bulles de petites tailles. L'implosion de ces bulles va permettre de rompre les agglomérats de NFC en suspension.

Le prétraitement a permis de récupérer des FO avec un bon rendement, tous supérieurs à 80 %. Ces rendements sont proches de ceux trouvés dans la littérature, qui se retrouvent généralement aux alentours de 90 % ou plus (Kuramae et al. 2014; Saito et al. 2006; Saito et al. 2005). Les rendements obtenus après la succession du prétraitement TEMPO et des traitements mécaniques sont respectivement de 18 %, 19,8 %, 16,4 % et 16,5 % pour  $NFC_{FV}$ ,  $NFC_{FE}$ ,  $NFC_{pMDF}$  et  $NFC_{dMDF}$ . Néanmoins, ces rendements sont moins importants comparés à ce qui a pu être étudié dans la littérature, qui sont généralement aux alentours de 90 % (Isogai et al. 2011). Lors des traitements mécaniques et plus précisément ceux effectués avec le rotor/stator, les pertes de fibres et d'agrégats de fibres entre les parois du rotor et du stator ont été conséquentes. De plus, lors de la séparation par centrifugation entre les NFC et les agrégats de fibres encore présents après les traitements, il était visuellement observable que de nombreux agrégats étaient dans le culot, et que peu de NFC sont restées en suspension dans le surnageant. Une optimisation du traitement pourrait être faite, notamment sur l'étape d'homogénéisation au rotor/stator, cependant elle n'a pas été réalisée, afin de pouvoir se focaliser sur la suite des manipulations, notamment sur les hémicelluloses.

### III.2.2.2 Caractérisation des NFC

#### Titration conductimétrique des fibres après le prétraitement TEMPO

Le titrage conductimétrique des FO par l'hydroxyde de sodium permet le calcul du degré d'oxydation des fibres ainsi que de la teneur en groupes carboxyles. La courbe de titration des FO issues de dMDF obtenue (Figure 22) présente trois parties et deux points d'équivalence qui correspondent aux volumes  $V_0$  et  $V_1$  utilisés pour la détermination de ces paramètres, dont les équations sont données dans la partie II.3.2.

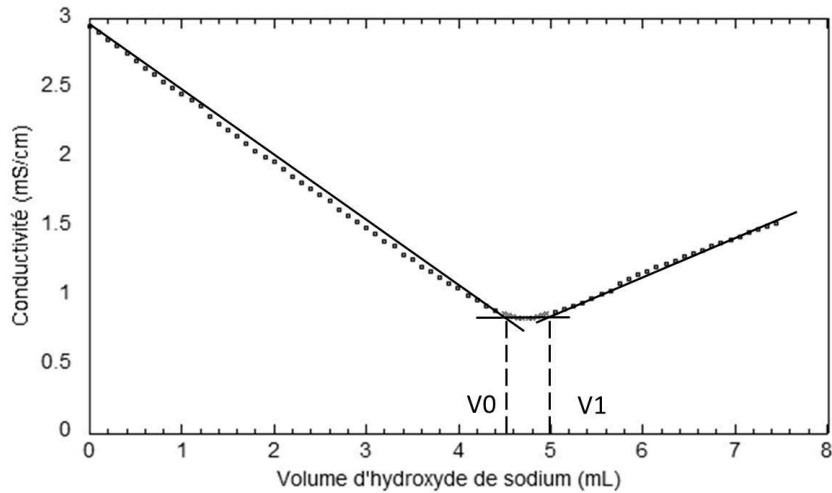


Figure 22 : Courbe de titration conductimétrique des FO issues de dMDF

Au départ, la suspension est dispersée dans un excès d'acide chlorhydrique. La première partie de la courbe représente la neutralisation des ions  $H^+$  et leur remplacement par un ion  $Na^+$ , moins conducteur, ce qui implique une diminution de la conductivité. La neutralisation des groupements acides carboxyliques se trouvant à la surface des NFC provoque la formation d'un plateau. En effet, la neutralisation de ces derniers ne cause aucune variation de la conductivité car ils sont fixés sur les NFC. La troisième partie représente l'excès d'ions  $Na^+$  et  $HO^-$  qui entraîne une augmentation de la conductivité. Le volume  $(V1-V0)$  correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser les acides carboxyliques et sera utilisé lors du calcul du degré d'oxydation avec l'équation indiquée dans la partie II.3.2.

Les courbes obtenues à partir des FO issues des fibres FV, FE, pMDF et dMDF sont similaires à celle présentée en Figure 22. La teneur en groupes carboxyles et le degré d'oxydation des NFC pour chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 7.

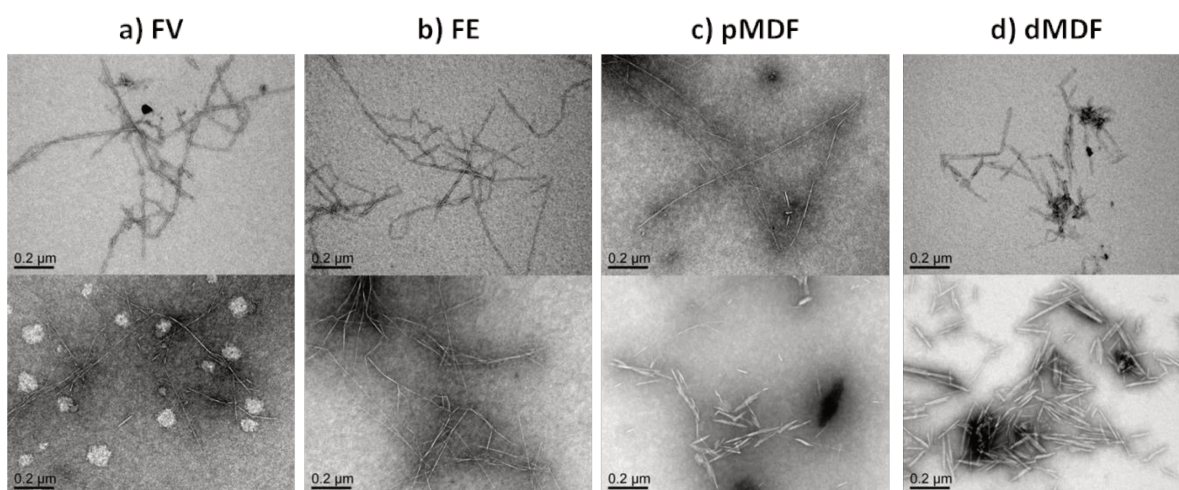
Tableau 7 : Teneur en groupes carboxyles et degré d'oxydation des FO pour chaque échantillon, obtenus par dosage conductimétrique. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèses.

	FV	FE	pMDF	dMDF
<b>Teneur en groupes carboxyles (mmol/g)</b>	0,76 (0,01)	0,81 (0,16)	0,87 (0,01)	0,87 (0,01)
<b>Degré d'oxydation</b>	0,125 (0,002)	0,135 (0,045)	0,146 (0,001)	0,146 (0,001)

Les teneurs en groupes carboxyles, liées au degré d'oxydation, trouvées pour les suspensions de FO sont proches. Les FO sont peu chargées, comparées à celles obtenues par des traitements similaires dans la littérature. Saito et al. (2006) ont récupéré des NFC ayant une teneur en groupes carboxyles de 1,3 mmol/g et un DO de 0,21. Les FO faiblement chargées après l'oxydation TEMPO, limitant la défibrillation ainsi que la séparation des agrégats, pourrait expliquer les faibles rendements obtenus après les traitements mécaniques.

Observation microscopique des NFC

Afin d'évaluer la morphologie des NFC après les traitements TEMPO et mécaniques appliqués aux fibres BF, les nanofibrilles ont été observées par MET (Figure 23). Les échantillons NFC<sub>FV</sub> et NFC<sub>FE</sub> sont composés de nanofibrilles bien individualisées grâce aux répulsions électrostatiques induites par les groupements carboxyles. Leur morphologie est semblable à celle rapportée dans la littérature (Du et al. 2016; Isogai et al. 2011; Saito et al. 2006). Leur longueur, allant de quelques centaines de nanomètres au micron, les distinguent des nanocristaux. Cependant, les échantillons NFC<sub>pMDF</sub> et NFC<sub>dMDF</sub> sont composés d'un mélange de nanofibrilles et de nanocristaux de cellulose (Figure 23c et d). D'après les observations faites durant la caractérisation au MET des NFC, il a été constaté que l'échantillon pMDF est composé d'une majorité de NFC mélangées à des NCC, inversement à NFC<sub>dMDF</sub> qui possède une majorité de nanocristaux.



**Figure 23 : Images MET des NFC extraites de FV, FE, pMDF et dMDF. Toutes les images sont acquises au même grossissement**

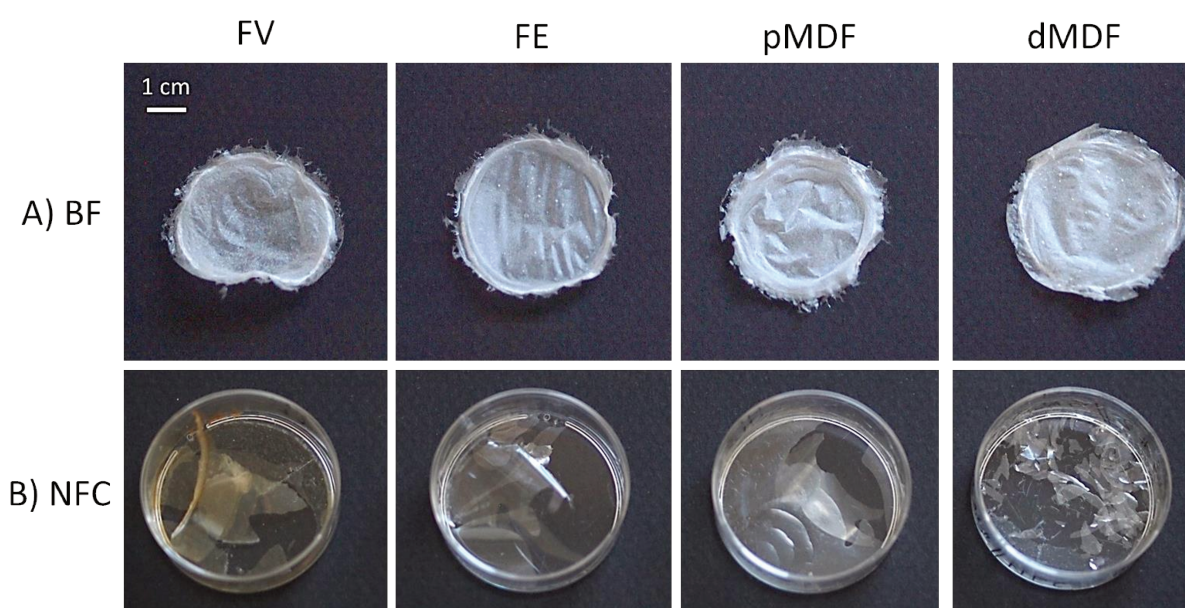
Plusieurs études ont démontré qu'il était possible d'obtenir des NCC par simple réaction d'oxydation TEMPO suivie d'un traitement à l'homogénéiseur (Cao et al. 2012; Kekäläinen et al. 2015) ou par réaction TEMPO durant laquelle des ultrasons étaient appliqués (Qian et al. 2012; Qin et al. 2011; Rohaizu and Wanrosli 2017). En effet, les étapes de purification suivant l'oxydation provoqueraient la détérioration des parties amorphes de la cellulose, due à l'augmentation de leur solubilité dans l'eau induite par le greffage des groupements acides carboxyliques (Saito and Isogai 2004).

En se référant à ces résultats et en tenant compte des paramètres retenus au cours de l'étude à savoir, la présence de résine, le procédé de fabrication et le vieillissement du panneau, il semblerait envisageable qu'une dégradation des zones amorphes de la cellulose pourrait être favorisée par l'étape

de presse à chaud des fibres de bois mélangées à la résine, influençant la production de ces nanocristaux. Ce constat serait amplifié par le vieillissement des fibres de bois dans les panneaux au cours du temps et des conditions d'utilisation au regard des images obtenues pour NFC<sub>dMDF</sub>.

### III.2.2.3 Elaboration des films de NFC par casting

Les films de NFC ont été préparés par la méthode de casting (aussi appelée méthode coulée-évaporé). Pour former des films minces, le « casting » est une technique courante qui consiste à verser une suspension à concentration connue dans un moule et à évaporer le solvant. Au fur et à mesure de l'évaporation, la suspension se concentre jusqu'à former un film. La Figure 24 présente les films obtenus à partir des suspensions de BF et de NFC pour chaque type d'échantillon.



*Figure 24 : Films de (A) BF et (B) NFC obtenus par casting. L'échelle représentée reste la même pour toutes les images.*

Les films de cellulose BF (Figure 24A) sont opaques, homogènes et résistants lors de leur manipulation. Sur les photos, on distingue sur le pourtour du film formé, des fibres de cellulose. Les films de NFC obtenus (Figure 24B), laissés dans leur boîte à Pétri sur les photos, sont translucides, cassants et fragiles mais suffisamment résistants pour permettre leur caractérisation par spectroscopie UV. De plus, le film élaboré avec les NFC<sub>dMDF</sub> semble moins résistant que les autres, ce qui peut être expliqué par la quantité importante de nanocristaux dans la suspension de dMDF observé par MET, rendant le film plus fragile.

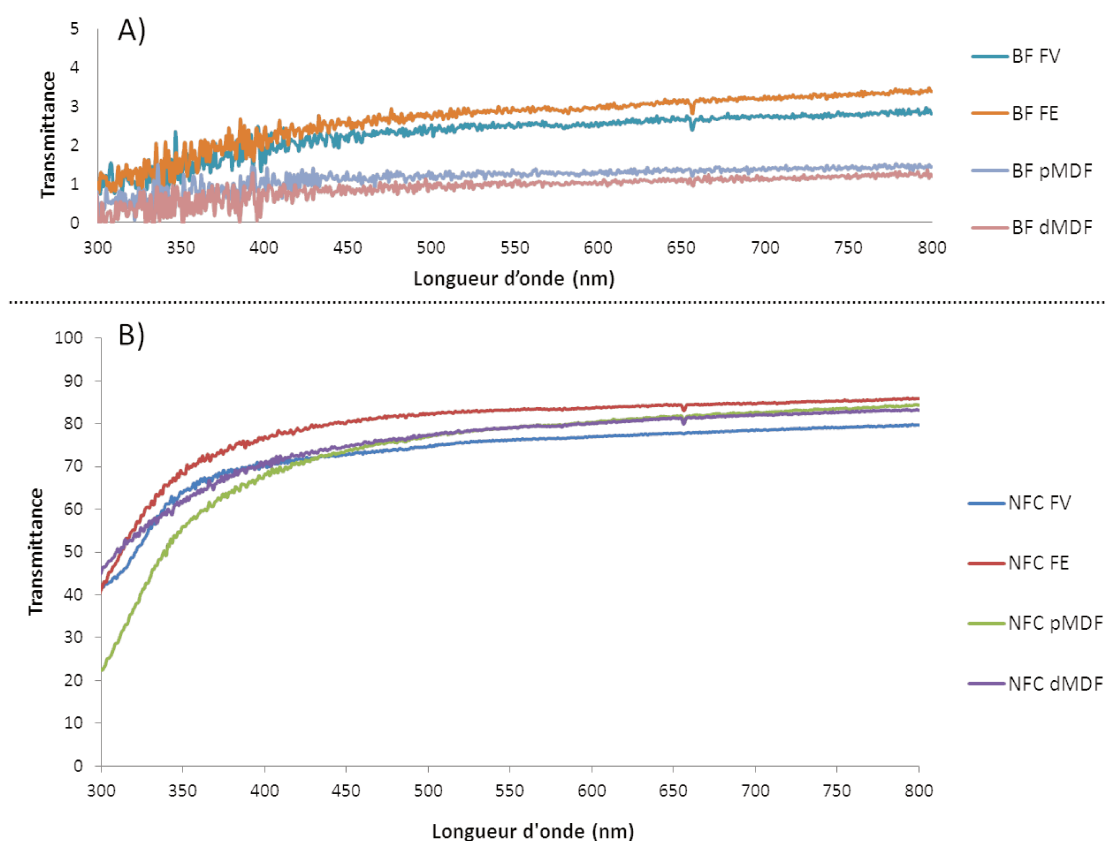
La modification de l'opacité des films entre ceux réalisés à partir de BF ou de NFC au même grammage, montre de manière nette que les fibres de cellulose ont été défibrillées à l'aide de la combinaison d'un prétraitement chimique et de procédés mécaniques.



### III.2.2.4 Caractérisation des films par spectroscopie UV/visible

La mesure de la transmittance des films par spectroscopie UV/visible est une méthode rapide et indirecte pour connaître l'état de défibrillation des NFC. En effet, il a été montré dans des études antérieures que la transmittance élevée des films à base de NFC serait due à leur taille nanométrique, et permet ainsi de démontrer l'état de défibrillation des fibres en NFC (Chinga-Carrasco 2013; Saito et al. 2006).

Les transmittances obtenues dans le cas des films élaborés à partir des fibres BF sont très basses et comprises entre 1 et 3 % (Figure 25A). Dans le cas des films préparés avec les nanofibrilles (Figure 25B), les transmittances varient de 80 à 86 %, à une longueur d'onde de 800 nm, démontrant une défibrillation réussie suite aux traitements TEMPO et mécaniques.



**Figure 25 : Spectres de transmittance des films élaborés à partir de (A) BF et des (B) NFC**

Les résultats obtenus dans le cas des films de NFC (Figure 25B) sont en accord avec la littérature, la transmittance de ces films peut atteindre des valeurs supérieures à 90 % comme par exemple dans les cas de NFC préparés à partir de cellulose de résineux (Fukuzumi et al. 2008; Iwamoto et al. 2008) ou de pulpe kraft (Chinga-Carrasco 2013). Cependant, d'autres travaux ont pointé le fait que la présence d'hémicelluloses, et plus particulièrement de xylanes, mélangées à la

cellulose pouvait influencer l'étape de prétraitement (Fukuzumi et al. 2008; Kuramae et al. 2014). En effet, les xylanes, dont le squelette est constitué de pentoses, diminueraient la capacité des fibres à être oxydées, interférant sur la dispersion des FO dans l'eau. Ainsi, la transmittance des films préparés à partir de NFC extraits de cellulose comprenant des xylanes serait plus faible (environ 80 %) que celle de films obtenus à partir de cellulose mieux isolée des hémicelluloses. Ces résultats sont corrélés avec la composition des fibres de cellulose BF, constituées d'environ 20 % d'hémicelluloses, utilisées pour préparer les NFC.

Les fibres de bois traitées en milieu alcalin puis délignifiées ont été utilisées pour l'élaboration de deux types de nanocelluloses, d'une part, les nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide, d'autre part, les nanofibrilles de cellulose par succession d'un prétraitement TEMPO et de traitements mécaniques.

Tandis que les NCC, extraits à partir de déchets MDF avec un bon rendement, ont montré des caractéristiques similaires à ceux provenant de fibres de bois vierges, la suspension de NFC extraites des déchets était composée à la fois de nanofibrilles et de nanocristaux de cellulose, contrairement aux NFC issues de fibres vierges. Une étude permettant de vérifier et confirmer ces résultats préliminaires pourrait être réalisée et suivie d'une optimisation.

## IV Extraction des hémicelluloses des déchets MDF et préparation d'hydrogels

Dans ce chapitre sont décrits les résultats acquis suite à l'extraction des hémicelluloses par traitement alcalin à partir des déchets de panneaux MDF. Plusieurs étapes de purification ont été employées dans le but d'obtenir une fraction riche en hémicelluloses, potentiellement valorisable dans l'élaboration d'un matériau biosourcé. Les travaux se sont portés sur la préparation d'hydrogels à base d'hémicelluloses.

En raison des résultats interprétés dans le précédent chapitre, les études présentées dans ce chapitre ont été effectuées uniquement sur les fibres de déchets de panneaux MDF, et non sur les fibres FV, FE et pMDF du chapitre précédent.

### IV.1 Purification de la fraction riche en hémicelluloses

Afin d'évaluer la pertinence de la fraction hémicellulosique purifiée à inclure dans la composition d'hydrogels, la composition chimique de la fraction liquide récupérée après le traitement à la soude à 0,5 N a été évaluée. En effet, le traitement alcalin ne va pas seulement rompre les liaisons spécifiques, covalentes ou hydrogène, entre les hémicelluloses des autres composants, il va également solubiliser en partie les lignines et la résine présentes dans les fibres de déchets, comme cela a pu être décrit dans la partie I.2.2 mais aussi constaté avec les résultats du Chapitre III.

#### IV.1.1 Choix du premier protocole expérimental

Les manipulations suivantes ont été effectuées sur un nouveau lot de déchets, nommé ndMDF, récupéré sur le site de recyclage Paprec (Nantes), différent du site Séché Environnement (Laval) où les échantillons dMDF avaient été collectés pour les manipulations du Chapitre III.

Le protocole expérimental utilisé dans ce début de chapitre est illustré Figure 26. Après le traitement alcalin, une fraction liquide de couleur marron foncé est récupérée par filtration sur Büchner. La taille des pores du filtre choisi est relativement grande, comprise entre 41 et 100 microns afin de ne pas le colmater. En conséquence, une faible quantité de petites fibres de déchets est passée dans le filtrat. Afin de ne pas fausser les compositions chimiques, ces particules de bois ont été éliminées par centrifugation et nommées Res1. Le surnageant a ensuite été neutralisé à pH 6 afin d'arrêter l'hydrolyse alcaline puis concentré par évaporation à pression réduite et appelé FrH1. Le précipité formé durant le stockage de FrH1 au froid pendant une nuit (comme décrit dans la partie II.2.3.3) est éliminé par centrifugation. Cette précipitation spontanée pourrait être due soit à la neutralisation du filtrat, soit à la concentration élevée en hémicelluloses, conjuguée à leur faible solubilité. Le précipité est probablement composé d'hémicelluloses dites « hémicelluloses A », comme



cela a déjà été mentionné dans la partie I.2.2 (O'Dwyer 1926; Whistler and Feather 1965). Par la suite, le protocole de purification de la fraction riche en hémicelluloses a donc été divisé en deux voies distinctes.

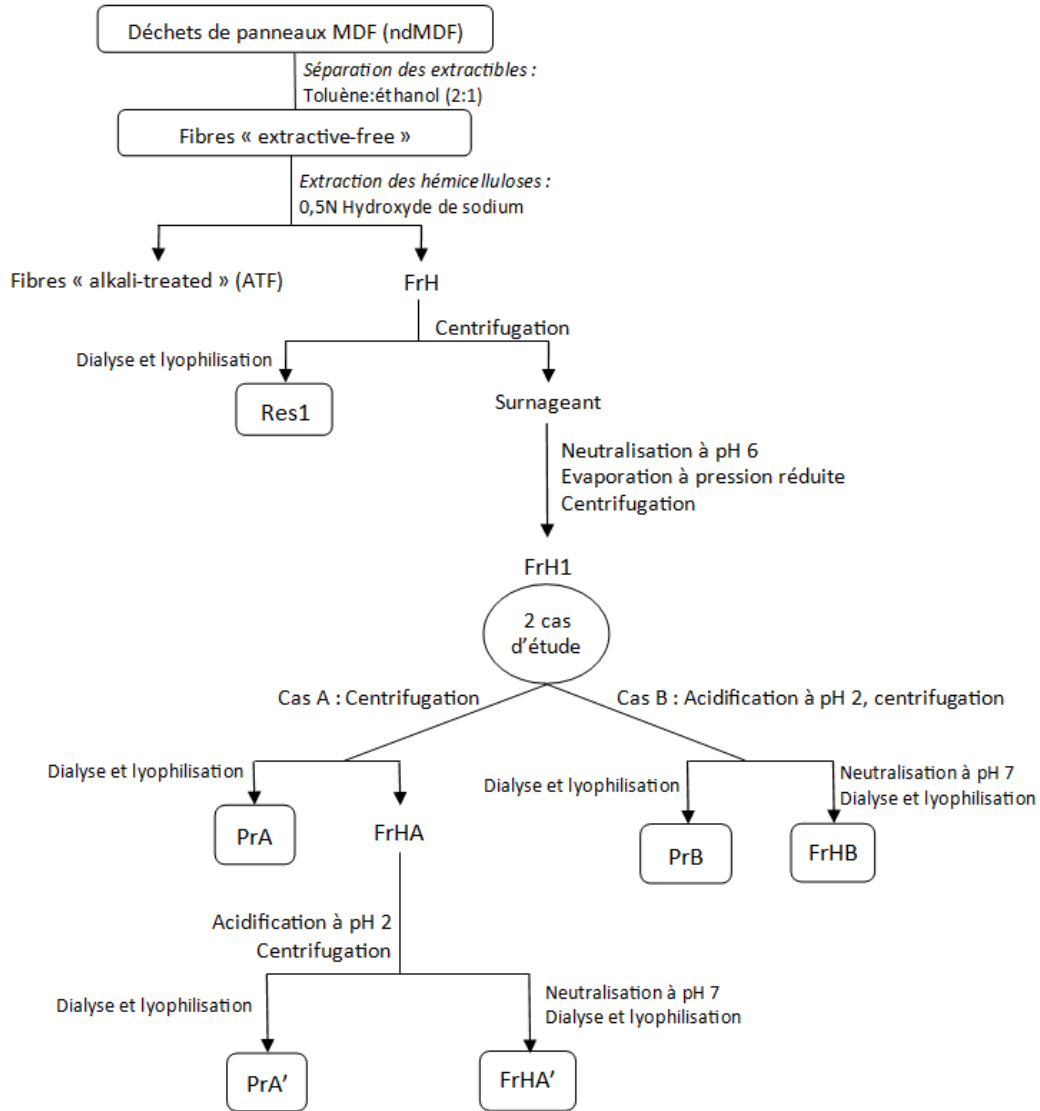


Figure 26 : Premier protocole expérimental de purification des hémicelluloses

La voie A inclut la suppression du précipité (PrA) par centrifugation avant la précipitation des lignines, contrairement à la voie B. Cette distinction a été réalisée pour connaître la composition chimique de PrA mais aussi afin d'estimer l'influence éventuelle de son retrait sur les résultats des étapes ultérieures.

Dans les deux cas, la dernière étape consiste à l'élimination des lignines par précipitation à pH acide. En effet, l'extraction principale étant réalisée à pH alcalin, les phénols des lignines récupérées dans la fraction hémicellulosique sont sous forme phénolate et vont être protonés lors de l'acidification, ce qui va diminuer leur solubilité. Les répulsions électrostatiques entre les

macromolécules vont être réduites durant la modification du pH, induisant une agrégation des lignines et donc leur précipitation (dos Santos et al. 2014; Schneider and Schneider 2016). Les surnageants FrHA' et FrHB seront ensuite utilisés afin de travailler sur le fractionnement des hémicelluloses purifiées par précipitation à différents pourcentages d'éthanol.

### IV.1.2 Caractérisations des fractions issues du premier protocole expérimental

Les hémicelluloses sont principalement extraites en milieu alcalin. Les ions hydroxydes apportés par les réactifs basiques permettent le gonflement de la cellulose, la rupture des liaisons hydrogène entre les hémicelluloses et la cellulose ainsi que l'hydrolyse des liaisons esters les liant à la matrice lignocellulosique (Izydorczyk et al. 1998). Cependant, cela n'est pas sans difficulté et l'obstacle lors de l'extraction des hémicelluloses de la paroi végétale viendrait des fortes interactions existantes entre ces dernières et les lignines (Ebringerova and Heinze 2000).

Dans cette partie, les taux de lignines, de résine et de finitions n'ont pas été évalués car l'étude s'est concentrée principalement sur la composition en polysaccharides. Ils sont supposés être du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la partie III.1.2.2.

Le Tableau 8 résume les rendements ainsi que les compositions chimiques du protocole présenté en Figure 26. Les rendements d'extraction indiqués dans le Tableau 8 expriment la quantité de chaque fraction récupérée en pourcentage de la quantité du produit de départ ndMDF. Les compositions en polysaccharides y sont aussi résumées. La ligne « Oses non-cellulosiques » représente la somme des oses neutres et acides du tableau.

L'échantillon ndMDF possède une composition proche de celle obtenue pour le premier lot de déchets MDF (dMDF) du Chapitre III.

La fraction Res1 est principalement composée de cellulose (38,6 %) et d'oses non-cellulosiques (10,2 %). Ces résultats confirment le fait que Res1 est constitué des résidus d'ATF passés à travers le filtre car sa composition est proche de celle obtenue pour ndMDF ATF, fibres de bois traitées en milieu alcalin.

Concernant les fractions issues des voies A et B, les rendements sont faibles, probablement en raison du traitement alcalin assez doux (solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 N). En effet, une concentration en soude plus importante entraîne une augmentation du rendement d'extraction par la rupture de liaisons plus résistantes à l'hydrolyse alcaline (Peng et al. 2009a). De plus, des composés hémicellulosiques de type oligosaccharides ou monosaccharides ont pu être formés par réaction de « peeling » et ont été éliminés au cours de la dialyse (I.2.1).

Dans l'échantillon ndMDF, l'ose majoritaire parmi les oses non cellulosiques est le xylose, suivi du mannose, des acides uroniques, du glucose et du galactose. Le rhamnose et l'arabinose sont les deux oses minoritaires.

Au regard de la source des fibres de bois de ndMDF, majoritairement composé de résineux, et de la composition en oses non-cellulosiques, il est possible de traduire cela par la présence de deux hémicelluloses majoritaires qui seraient les arabinoglucuronoxylanes (AGX) et des galactoglucomannanes (GGM) (I.1.2.2). La présence de rhamnose et d'acides uroniques correspondrait aux pectines présentes dans le bois, et plus particulièrement aux rhamnogalacturonanes (Laine 2005).

*Tableau 8: Rendements d'extraction et compositions chimiques des fractions issues du protocole expérimental de la partie IV.1.1 Les rendements et compositions sont exprimés en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse.*

	ndMDF	ndMDF ATF	Res1	PrA	PrA'	FrHA'	PrB	FrHB
<b>Rendement d'extraction</b>		70,2	1,2	4,4	3,2	3,3	5,2	2,3
<b>Cellulose</b>	30,4(1,8)	43,7(1,3)	38,6(1,2)	-	-	-	-	-
<b>Rhamnose</b>	0,2(0,1)	-	-	-	-	1,2(0,1)	-	1,5(0,1)
<b>Arabinose</b>	0,7(0,1)	0,7(0,1)	0,8(0,1)	0,2(0,1)	0,2(0,1)	4,2(0,2)	0,4(0,1)	5,0(0,2)
<b>Xylose</b>	6,7(0,3)	6,4(0,4)	4,9(0,4)	18,3(0,6)	2,6(0,4)	27,0(0,6)	22,4(1,3)	28,2(0,6)
<b>Mannose</b>	3,0(0,1)	0,9(0,2)	0,6(0,1)	-	-	0,8(0,1)	-	0,9(0,1)
<b>Galactose</b>	1,3(0,3)	0,6(0,2)	0,7(0,2)	-	-	5,6(0,1)	-	6,8(0,1)
<b>Glucose</b>	2,5(0,5)	1,8(0,1)	1,5(0,3)	0,7(0,3)	-	4,3(0,2)	1,0(0,3)	6,0(0,3)
<b>Acides uroniques</b>	2,7(0,1)	2,3(0,1)	1,7(0,1)	2,5(0,1)	0,9(0,1)	8,9 (0,6)	5,8 (0,1)	10,5(0,3)
<b>Oses non-cellulosiques</b>	17,0(2,1)	12,7(1,4)	10,2(1,2)	24,1(1,6)	4,7(0,2)	52,0(0,1)	29,6(2,6)	58,9(1,6)

- : non détecté

Les compositions en oses non-cellulosiques des précipités (PrA, PrA' et PrB) comparées à celles des fractions liquides récupérées après purification des « hémicelluloses A » et des lignines (FrHA' et FrHB) sont différentes. Les précipités PrA et PrB sont majoritairement composés de xylose et d'acides uroniques indiquant une composition principale en glucuronoxylanes. Le précipité PrA' possède une faible teneur en oses totaux, le xylose et les acides uroniques étant les oses prépondérants. Les fractions liquides ont quant à elles, une composition similaire à ndMDF, composés d'AGX, GGM et de pectines.

### IV.1.3 Précipitation graduelle des hémicelluloses

Afin de poursuivre la purification des fractions FrHA' et FrHB, ces dernières ont été précipitées à différents pourcentages d'éthanol : 25, 50, 75 et 90 % (Figure 27).

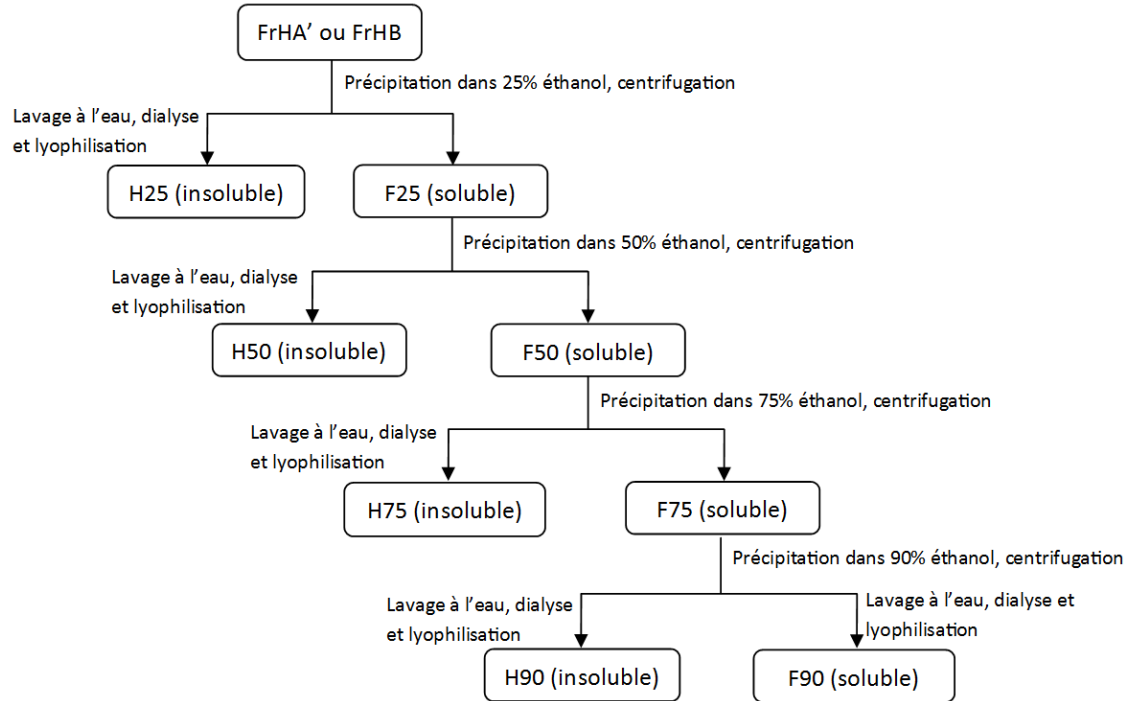


Figure 27 : Protocole expérimental de la précipitation graduelle à l'éthanol des hémicelluloses

#### IV.1.3.1 Rendements et composition chimique des fractions

La caractérisation des fractions obtenues lors de la précipitation graduelle à l'éthanol des hémicelluloses a été réalisée par l'étude des rendements, de la distribution en masse molaire puis des compositions chimiques des hémicelluloses récupérées dans chaque fraction.

Les rendements (Tableau 9) indiquent en général de faibles rendements de recouvrement à partir des fractions FrHA' et FrHB avec des concentrations de précipitation en éthanol de 25, 50, 75 et 90 %.

Les rendements obtenus à partir de FrHA' sont variés. Dans un premier temps, aucun précipité ne s'est formé dans le cas de la fraction à 25 % d'éthanol. Une faible proportion a précipité lors du passage à 50 % d'éthanol suivi d'un bon recouvrement en précipité à partir de H75.

Dans le cas de la fraction FrHB, les précipitations ont donné en général de faibles quantités insolubles à l'éthanol mais une importante fraction soluble à l'éthanol à 90 %.

Un total de 93,5 % d'oses non-cellulosiques ont été récupérés dans la fraction FrHA'. Environ 47 % ont été précipités à l'éthanol, correspondant à 7,4 % des oses initiaux. L'autre partie est restée soluble dans l'éthanol à une concentration de 90 %. Ces rendements sont plus importants que ceux

obtenus à partir de FrHB pour lequel seulement 3 % d'hémicelluloses de la fraction purifiée FrHB ont été précipitées, représentant 0,3 % des hémicelluloses initialement présentes dans ndMDF.

**Tableau 9 : Pourcentages de recouvrement obtenus pour chaque fraction issue de la précipitation graduelle à l'éthanol des oses non-cellulosiques.**

		Rendement relatif à la fraction initiale (%)	Rendement relatif à la masse des oses non-cellulosiques dans ndMDF (%)
FrHA'	H25	Pas de précipité	Pas de précipité
	H50	0,8	0,1
	H75	41,2	6,5
	H90	5,4	0,8
	F90	46,2	7,3
	<b>Total</b>	<b>93,5</b>	<b>14,7</b>
FrHB	H25	0,8	0,1
	H50	0,8	0,1
	H75	1,0	0,1
	H90	0,3	0,0
	F90	76,4	8,1
	<b>Total</b>	<b>79,3</b>	<b>8,4</b>

Les faibles rendements peuvent s'expliquer par différentes hypothèses. L'extraction en milieu alcalin peu concentré pourrait influencer le taux d'extraction des hémicelluloses. D'autre part, l'ordre du fractionnement choisi, avec l'étape de délignification intervenant après le traitement alcalin, expliquerait le fait que les lignines qui entourent la matrice cellulose-hémicelluloses pourraient limiter l'accessibilité des réactifs chimiques aux composés d'intérêt à extraire.

Les études menées sur l'extraction puis la précipitation graduelle des hémicelluloses à partir de biomasses lignocellulosiques montrent des rendements d'extraction généralement supérieurs à 60 % des hémicelluloses initiales (Peng et al. 2009a; Peng et al. 2009b). Cependant, il est à préciser que la source botanique joue un rôle majeur dans le type d'hémicelluloses présentes dans les différentes biomasses lignocellulosiques (Ebringerová et al. 2005), rendant la comparaison avec les résultats obtenus difficile. De plus, les conditions d'extraction appliquées aux biomasses préalablement à la précipitation des hémicelluloses sont, de même, différentes comparées à celles utilisés dans cette étude, pouvant aussi jouer un rôle sur le type d'hémicelluloses précipitées.

Peng et al. (2009a) ont étudié le fractionnement successif de bagasse de canne à sucre à l'aide d'un traitement à l'eau suivi de deux traitements alcalins (1 et 3 % d'hydroxyde de sodium) pour ensuite effectuer une précipitation graduelle sur les filtrats, à des concentrations en éthanol de 15, 30 et 60 %.

Ils ont récupéré environ 64 % des hémicelluloses de départ. Ils ont ensuite poursuivi ces travaux en ajoutant deux traitements alcalins supplémentaires (5 et 8 % d'hydroxyde de sodium), atteignant un rendement de 85 % (Peng et al. 2012b).

D'autres études sur des biomasses délignifiées, puis traitées à l'hydroxyde de soude ou de potassium ont été réalisées. Les filtrats ont finalement été fractionnés à différents pourcentages d'éthanol, précipitant au total entre 14 et 22 % d'hémicelluloses en fonction de la source lignocellulosique. Ainsi, Peng et al. (2011a) ont travaillé avec des chaumes de bambou, à partir desquels 16 % des hémicelluloses initiales ont été extraites. De même, d'autres travaux ont extrait 21,8 % des hémicelluloses initiales à partir de bois d'olivier (Peng et al. 2013), 29,6 % à partir de *Caragana korshinskii* (Bian et al. 2010), 15,6 % à partir d'holocellulose de pin du Yunnan (Xue et al. 2012) ou encore 14 % des hémicelluloses provenant de saule (Peng et al. 2012a).

Les faibles quantités obtenues pour les fractions insolubles issues de FrHB, de l'ordre de quelques milligrammes, n'ont pas permis d'évaluer la composition en oses ni les masses molaires de ces échantillons. Seules les compositions en oses des fractions précipitées à partir de FrHA ont pu être déterminées (Tableau 10).

**Tableau 10 : Composition en oses de FrHA' et des fractions obtenues par précipitation graduelle à 50, 75 et 90 % d'éthanol. Les compositions sont exprimées en pourcentage de la matière sèche. La précipitation graduelle de FrHA' a été réalisée une seule fois.**

	FrHA'	H50	H75	H90	F90
<b>Rhamnose</b>	1,2	-	1,2	0,7	0,4
<b>Arabinose</b>	4,2	5,3	2,7	5,0	5,0
<b>Xylose</b>	27,0	31,6	41,7	35,0	14,0
<b>Mannose</b>	0,8	5,8	0,8	2,7	-
<b>Galactose</b>	5,6	16,1	7,1	6,8	3,8
<b>Glucose</b>	4,3	8,6	4,6	6,2	3,9
<b>Acides uroniques</b>	8,9	14,9	18,7	19,3	9,4
<b>Oses totaux</b>	<b>52,0</b>	<b>82,3</b>	<b>76,9</b>	<b>75,7</b>	<b>36,4</b>

Les compositions en oses (Tableau 10) varient en fonction du pourcentage d'éthanol utilisé pour la précipitation. Les fractions précipitées H50, H75 et H90 sont composées principalement d'oses, contrairement à la dernière fraction soluble F90, et sont caractérisées par la présence prédominante de xylose.

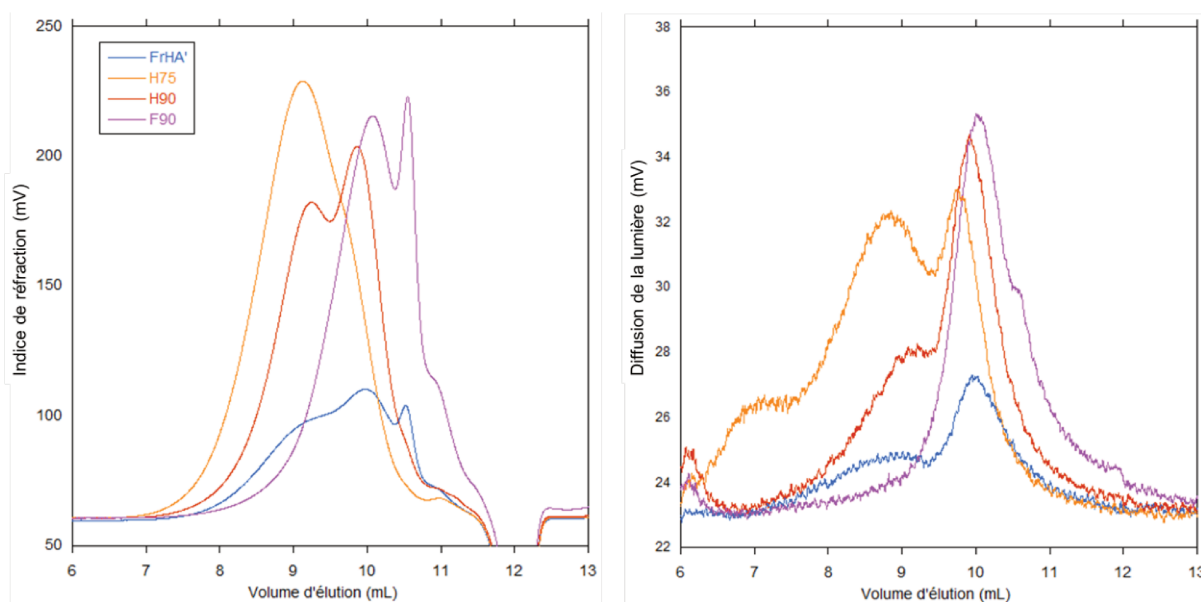
La composition de la fraction H50 suggère une combinaison de AGX et de GGM, tandis que la fraction précipitée à 75 % d'éthanol contiendrait des AGX, des pectines, et en moindres quantités, des GGM.

La dernière fraction H90 est caractérisée par la présence d'AGX mais aussi de GGM. Enfin, le xylose et les acides uroniques sont prédominants dans la composition en oses de F90.

#### IV.1.3.2 Détermination de la masse molaire

Les chromatogrammes de la fraction hémicellulosique FrHA' et des fractions récupérées après les étapes de précipitation à 75 et 90 % (Figure 28) ont été obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, l'appareil étant équipé d'un détecteur de diffusion de la lumière aux deux angles, comme indiqué dans la partie II.3.3. La fraction H50 n'a pas pu être analysée par manque d'échantillon disponible.

Sur la Figure 28, les chromatogrammes révèlent une distribution des masses moléculaires assez large, présentant plusieurs constituants de tailles variées, avec une proportion plus importante de molécules à petites et moyennes masses moléculaires.



**Figure 28 : Chromatogrammes des fractions FrHA', H75, H90 et F90 déterminés par indice de réfraction (gauche) et diffusion de la lumière (droite) par HPSEC. La légende vaut pour les deux chromatogrammes**

Les chromatogrammes des fractions FrHA', H75, H90 et F90 par indice de réfraction indiquent la présence de deux populations. Afin de corrélérer les masses molaires avec les compositions chimiques de chaque fraction, à savoir quel type d'hémicelluloses est présent dans chaque population, il aurait été intéressant de travailler avec des enzymes telles que des xylanases ou bien des mannanases. Ces enzymes permettraient de dégrader préférentiellement les hémicelluloses correspondantes qui n'apparaîtraient donc plus sur le chromatogramme, rendant possible la correspondance entre type d'hémicelluloses et masses molaires.

Le signal de diffusion de la lumière (Figure 28, droite) montre la présence de peu d'agrégats, justifiant les bons taux de recouvrement obtenus, quel que soit l'échantillon (Tableau 11).

La calibration effectuée avec des pullulanes a permis de déterminer une masse molaire moyenne ( $M_w$ ) pour chaque fraction hémicellulosique qui se positionne dans la gamme de masse molaire généralement attribuée aux hémicelluloses du bois, comprise entre 3 000 et 40 000 g/mol (Stevanovic and Perrin 2009) (Tableau 11).

**Tableau 11 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des fractions hémicellulosiques**

	FrHA'	H75	H90	F90
<b><math>M_w</math> (g/mol)</b>	17 910	18 540	16 050	13 880
<b><math>M_n</math> (g/mol)</b>	9 610	11 380	16 840	9 160
<b>IP</b>	1,86	1,63	0,95*	1,52
<b>Taux de récupération (%)</b>	89,4	86,4	91,7	83,3

\* : IP inférieur à 1, dans la gamme d'erreur des déterminations de  $M_w$  et/ou  $M_n$

L'augmentation de la concentration en éthanol à 90 % mène à une légère diminution de la masse molaire à 16 050 g/mol du précipité H90, comparé à la masse molaire de 18 540 g/mol obtenue pour H75. Le phénomène de précipitation graduelle à l'éthanol est encore peu connu mais s'expliquerait par la différence de structure des hémicelluloses, notamment par l'influence du taux de ramification (Izydorczyk and Biliaderis 1995).

Concernant l'évolution des masses molaires en fonction du pourcentage d'éthanol, Peng et al. (2013) ont remarqué une augmentation des masses molaires lorsque le pourcentage d'éthanol a été augmenté pour passer de 20 à 30 puis 40 %, tandis que le phénomène inverse s'est produit lors de l'élévation progressive du taux d'éthanol de 50 à 90 % au cours de laquelle ils ont pu observer une diminution de la masse molaire d'hémicelluloses extraites de bois d'olivier.

Les différentes études travaillant sur la précipitation fractionnée d'hémicelluloses de matériau lignocellulosique appuient ce constat, en observant une augmentation des masses molaires pour des concentrations allant de 40 à 60 % d'éthanol, suivie d'une diminution de ces valeurs pour les concentrations en éthanol supérieures (Bian et al. 2010; Peng et al. 2009a; Peng et al. 2009b; Peng et al. 2011a).

De plus, les indices de polydispersité (IP), définis par le ratio  $M_w/M_n$ , indiquant la distribution en poids moléculaires de l'échantillon, confirment que FrHA' est la fraction qui possède la distribution la plus variable en masse molaire (IP = 1,86), cet indice diminuant après les précipitations successives. La précipitation fractionnée à l'éthanol a donc bien permis d'isoler des fractions plus homogènes, notamment H90 qui paraît très homogène en taille.

Enfin, les taux de récupération des xylanes commerciaux en fin d'analyse, c'est à dire la quantité de xylanes calculée à partir du détecteur RI comparé à celle qui a été injectée, sont élevés et montrent une faible présence d'agrégats.



L'ensemble de ces résultats, combinant composition chimique et masse molaire des fractions précipitées à 75 et 90 % d'éthanol, montre donc des caractéristiques très proches pour ces fractions et mène à adopter une précipitation des hémicelluloses avec un unique pourcentage en alcool de 90 % pour la suite des manipulations.

La partie suivante portera donc sur la caractérisation des hémicelluloses extraites de déchets MDF par traitement alcalin, purifiées par élimination des « hémicelluloses A » et des lignines, puis enfin précipitées à 90 % d'éthanol.

## IV.2 Précipitation des hémicelluloses pour l'élaboration des hydrogels

Dans cette partie, les expériences ont été réalisées à partir d'un nouveau lot issu de déchets MDF collecté sur le même site Paprec que ndMDF, nommé nd2MDF (Figure 29).

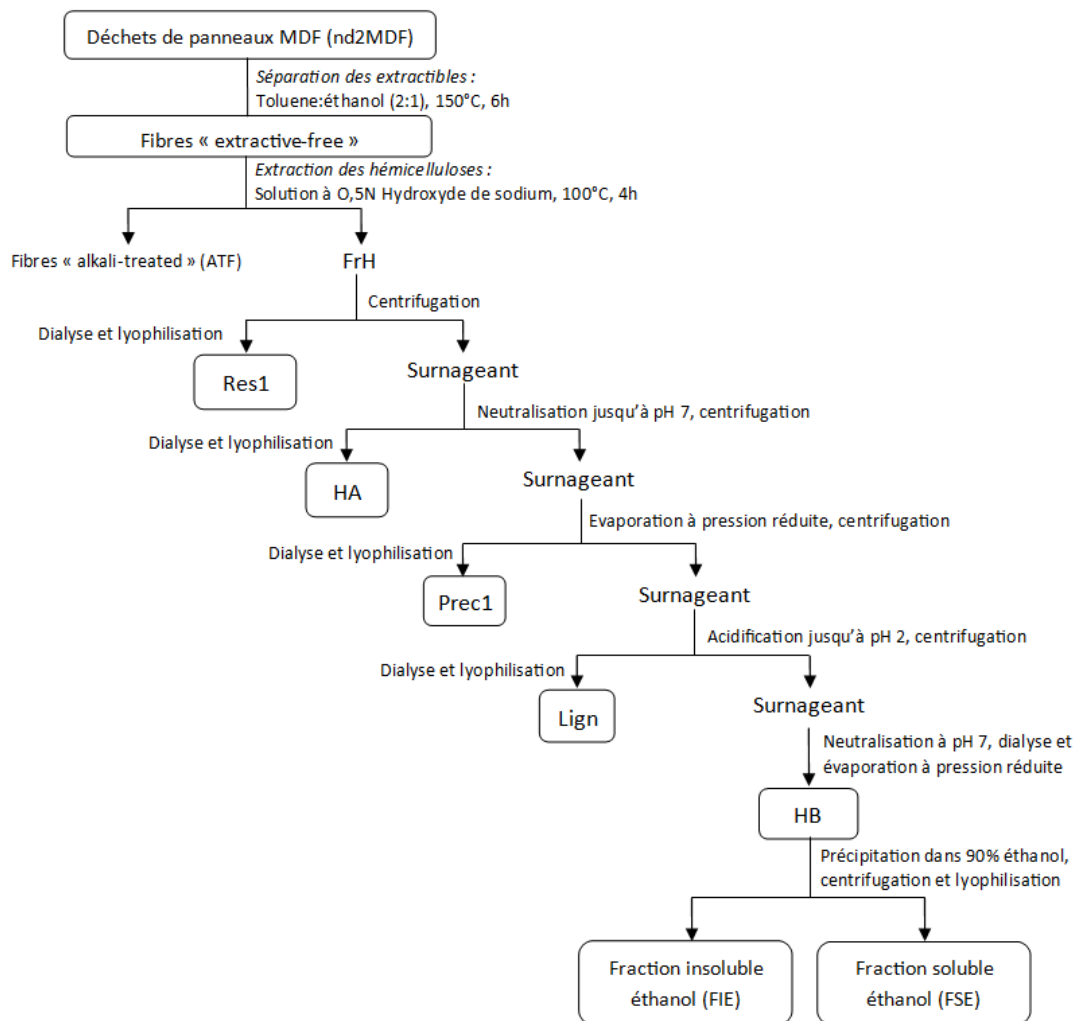


Figure 29 : Protocole final d'extraction et de purification des hémicelluloses

Après le traitement alcalin, la fraction riche en hémicelluloses FrH a été séparée des fines particules de résidus bois (Res1). Le surnageant est neutralisé à l'acide sulfurique.

Le précipité, déjà observé lors des manipulations précédentes, communément nommé « hémicelluloses A » (I.2.2), appelé HA dans cette étude, est séparé par centrifugation. Il est observé à nouveau ici, un précipité formé après concentration sous pression réduite du filtrat. Celui-ci est éliminé par centrifugation et nommé Prec1. L'étape suivante sert à précipiter les lignines par acidification du milieu. Le précipité est séparé par centrifugation et nommé Lign. Enfin, la fraction HB issu du surnageant, préalablement neutralisé à pH 7, dialysé et concentré, est purifié par précipitation des hémicelluloses à 90 % d'éthanol. Deux fractions résultent de cette purification, FIE constitué de la fraction insoluble à l'éthanol et FSE, la fraction soluble.

### IV.2.1 Rendements et composition chimique des fractions issues du protocole final

Chaque fraction issue de la solubilisation des hémicelluloses par traitement alcalin a été caractérisée par sa composition chimique (Tableau 12). La mesure des masses molaires des fractions FIE et FSE complète cette caractérisation.

Afin d'évaluer l'homogénéité entre les lots de déchets collectés dans deux sites de recyclage distincts, à des périodes différentes, les compositions chimiques de dMDF (déchets de panneaux MDF utilisés pour l'extraction de nanocelluloses (Tableau 5) et du nouveau lot nd2MDF ont été comparées (Tableau 12).

Les déchets nd2MDF possèdent des quantités d'extractibles (6,3 %), de cellulose (32,8 %) et d'oses non-cellulosiques (19,2 %) inférieures à celles mesurées pour dMDF, qui étaient respectivement de 7, 41 et 21,2 %. Au regard de la composition des oses non-cellulosique de dMDF et nd2MDF, les pourcentages de chaque ose sont proches, la différence majeure portant sur la teneur en acides uroniques (4 % dans nd2MDF contre 2,7 % dans dMDF).

Cependant les lignines (27 %) et les cendres (4,8 %) sont présentes en plus grande quantité, comparée aux 20,4 et 1,3 % respectivement présentes dans dMDF. Ces résultats restent dans la gamme de valeur des composants principaux du bois (Stevanovic and Perrin 2009). Les contaminants représentent environ 10 % des déchets nd2MDF, dont 6 % de résine et 4 % de finitions. Le pourcentage de ces dernières dans nd2MDF a été calculé sur la base des quantités des composées bois (cellulose, hémicelluloses, lignines et extractibles) et de résine, en fonction de la masse totale de l'échantillon. Ces résultats corroborent ceux observés dans dMDF (Tableau 5) composé de 6,5 % de résine et 2,6 % de finitions. Les mêmes observations dans les compositions chimiques sont établies lors de la comparaison entre les fibres ATF de nd2MDF et dMDF.

Tableau 12 : Compositions chimiques des fractions issues du protocole final d'extraction et de purification des hémicelluloses. Les compositions sont exprimées en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse. Les mesures des taux d'azote, relié au taux de résine, et des taux de cendres ont été réalisées une seule fois.

	nd2MDF	ATF	Res1	HA	Prec1	Lign	HB	FIE	FSE
<b>Rendement d'extraction</b>		68,9	1,2	1,0	1,6	1,7	2,5	1,9	0,6
<b>Rhamnose</b>	0,1 (0,1)	-	-	-	-	-	1,3 (0,1)	1,9 (0,2)	0,8 (0,1)
<b>Arabinose</b>	0,7 (0,2)	0,5 (0,1)	0,8 (0,2)	0,3 (0,1)	0,7 (0,1)	1,0 (0,4)	3,7 (0,6)	4,8 (0,4)	6,6 (1,2)
<b>Xylose</b>	7,1 (0,2)	4,8 (1,1)	3,0 (0,2)	36,3 (1,5)	16,7 (1,0)	14,9 (0,5)	28,8 (1,3)	43,1 (2,1)	23,2 (2,1)
<b>Mannose</b>	3,5 (0,1)	1,0 (0,1)	0,6 (0,3)	-	-	-	1,0 (0,2)	0,8 (0,1)	0,3 (0,1)
<b>Galactose</b>	1,6 (0,3)	0,9 (0,3)	0,8 (0,1)	-	0,7 (0,2)	0,9 (0,1)	5,2 (0,1)	8,2 (1,1)	4,8 (0,4)
<b>Glucose</b>	2,4 (0,1)	1,8 (0,2)	1,3 (0,1)	3,9 (0,7)	1,7 (0,1)	1,3 (0,1)	6,5 (0,3)	6,9 (0,5)	4,8 (0,4)
<b>Acides uroniques</b>	4,0 (0,1)	3,1 (0,1)	1,8 (0,3)	6,0 (0,5)	4,4 (1,2)	2,9 (0,1)	13,2 (1,3)	14,6 (1,6)	7,6 (0,8)
<b>Total oses non-cellulosiques</b>	19,2 (0,1)	12,0 (1,4)	8,3 (0,9)	46,5 (1,6)	24,2 (1,1)	20,9 (0,6)	58,7 (2,4)	80,3 (3,9)	48,1 (3,4)
<b>Cellulose</b>	32,8 (1,7)	48,9 (3,7)	29,3 (1,2)	-	-	-	-	-	-
<b>Lignine</b>	26,9 (0,8)	30,5 (0,7)	25,3 (0,3)	46,3 (0,4)	65,7 (1,6)	65,8 (2,8)	-	-	-
<b>Extractibles</b>	6,3 (0,4)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Résine</b>	6,1	0,9	8,4	2,3	3,4	7,4	2,1	1,1	4,9
<b>Cendres</b>	4,8	3,1	25,0		3,0	1,0	23,2	8,3	10,6
<b>Total</b>	<b>96,2</b>	<b>94,4</b>	<b>96,8</b>	<b>95,1</b>	<b>96,3</b>	<b>95,0</b>	<b>84,1</b>	<b>89,7</b>	<b>63,6</b>

- : non détecté

nd : non déterminé

De même, des similitudes entre les compositions chimiques des fractions obtenues après purification de FrH (Figure 29) ont été observées (Tableau 8 et Tableau 12). Ainsi, PrA (Tableau 8), majoritairement composée d'AGX correspond au mélange des fractions HA et Prec1 (Tableau 12), ces deux fractions étant aussi constituées principalement d'hémicelluloses de type AGX. Cependant, la fraction Lign contient une proportion plus importante de xylose (14,9 %) et d'acides uroniques (2,9 %) que la fraction similaire obtenue lors des précédentes extractions nommée PrA', constituée respectivement de 2,6 et 0,9 % de xylose et acides uroniques.

Les oses non-cellulosiques ont été récupérés à hauteur de 31,4 % dans les fractions Res, HA, Prec1, Lign, FIE et FSE comparés à ceux solubilisés après le traitement alcalin. Ce faible rendement, observé dans toutes les extractions menées, pourraient être lié à un traitement alcalin à faible concentration en soude, diminuant l'efficacité de l'extraction des hémicelluloses, ou encore à la formation de composés hémicellulosiques sous forme d'oligosaccharides ou de monosaccharides, éliminés au cours des dialyses.

L'analyse des lignines extraites au bromure d'acétyle montre une proportion importante de ces macromolécules au sein des fractions HA, Prec1 et Lign, qui sont respectivement de 46,3, 65,7 et 65,8 %. En additionnant les quantités de lignines des fractions Res, HA, Prec1 et Lign, près de 60 % des lignines solubilisées lors des étapes de purification ont été récupérées, la partie restante ayant probablement été éliminée lors des dialyses. La fraction contenant le plus d'oses non-cellulosiques est FIE, à hauteur de 80 %, représentant environ 8 % de ceux de départ.

Les fractions FIE et FSE, obtenues à partir de la précipitation à 90 % d'éthanol de HB, se composent quant à elles d'une majorité d'AGX. Il s'agit des seules fractions dans lesquelles il est possible de trouver des pectines, par la présence de rhamnose ainsi que l'augmentation de la proportion en acides uroniques. Tout comme il a été observé lors des extractions et fractionnements précédents (Tableau 8), la proportion en mannose dans HB reste minoritaire (1 %).

### IV.2.2 Détermination de la masse molaire

Les fractions FIE et FSE ont été analysées par HPSEC. Sur la Figure 30, les chromatogrammes indiquent la présence de deux populations dans chaque fraction. FIE contient davantage de molécules de tailles hétérogènes que FSE par comparaison de la largeur de leurs pics de détection.

L'aspect des chromatogrammes témoigne d'une proportion de composés de masses moléculaires plus élevées (pour un volume d'élution plus petit) plus importante dans FIE. Cette dernière comporte aussi, mais en moindre quantité, des polysaccharides à faible poids moléculaires. Pour FSE, l'inverse est observable, la proportion de molécules à faibles masses molaires étant plus élevée.

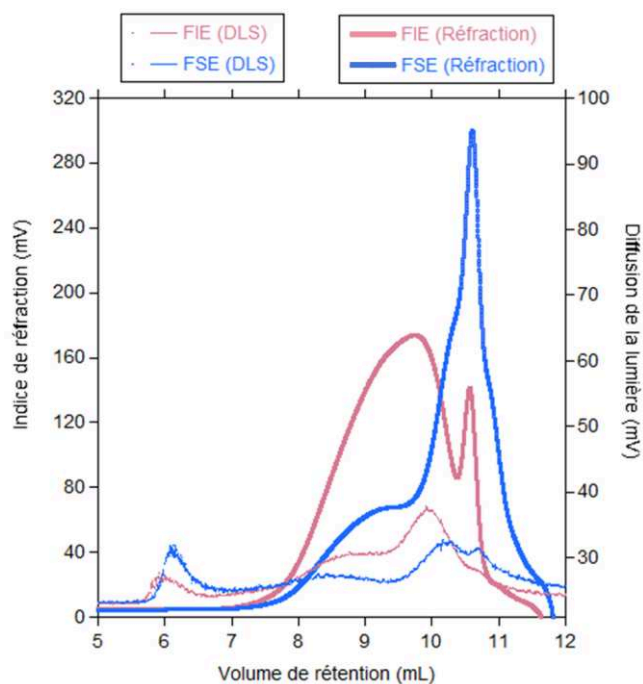


Figure 30 : Chromatogrammes des fractions FIE et FSE déterminés par indice de réfraction (trait épais) et diffusion de la lumière (trait fin) en HPSEC

Cette hétérogénéité est aussi donnée par la différence d'IP entre les deux fractions qui sont respectivement de 1,1 et 0,8 pour FIE et FSE (Tableau 13).

La masse molaire moyenne de la fraction FIE récupérée après précipitation à 90 % d'éthanol (17 720 g/mol) est plus importante que celle de la fraction H90 obtenue lors de la précipitation graduelle en éthanol de 16 050 g/mol (partie IV.1.3.2). En effet, du fait de l'absence de précipitations par des concentrations moindres en éthanol dans ce dernier protocole, FIE regroupe l'ensemble des fractions précipitées jusqu'à 90 %. Ainsi, comme indiqué dans le Tableau 11 de la partie IV.1.3.2, les composés de masses molaires plus élevées que H90 tels que H75 ( $M_w = 18\,540$  g/mol), augmentent la masse molaire moyenne de la fraction FIE. La fraction FSE, de masse molaire très faible (4 200 g/mol), est probablement composée d'oligomères solubles dans l'éthanol.

Enfin, les bons taux de récupération de FIE et FSE montrent la présence de peu d'agrégats.

Tableau 13 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des fractions FIE et FSE

	FIE	FSE
$M_w$ (g/mol)	17 720	4 200
$M_n$ (g/mol)	16 800	5 380
IP	1,1	0,8*
Taux de récupération (%)	93	82

\* : IP inférieur à 1, dans la gamme d'erreur des déterminations de  $M_w$  et/ou  $M_n$

### IV.3 Elaboration des hydrogels

Suite à l'extraction par traitement alcalin, la fraction FIE issue des fibres de déchets MDF et constituée à 80 % d'oses non-cellulosiques, a été utilisée dans la préparation d'hydrogels, et plus précisément d'hydrogels réticulés chimiquement. Afin de pouvoir comparer les caractéristiques des hydrogels, deux autres hémicelluloses ont été utilisées pour l'élaboration d'hydrogels témoins. Elles sont de type xylanes et d'origine commerciale. La capacité de gonflement en milieu aqueux des hydrogels constitue leur caractéristique principale et a donc été déterminée pour les hydrogels préparés. Leur composition en oses non-cellulosiques, leur spectre IR et RMN ainsi que leur structure ont aussi été déterminées.

#### IV.3.1 Choix du type de réticulation et du co-monomère des hydrogels

Dans cette étude, les hydrogels ont été préparés par réticulation chimique, et plus particulièrement par polymérisation radicalaire, en utilisant comme monomère l'acide acrylique (AA). L'un des intérêts majeurs attribué à l'utilisation de cet acide en tant que monomère, ou co-monomère, est l'introduction de groupements carboxyles rendant l'hydrogel ionique et ainsi, sensible au pH (Elliott et al. 2004). Le N,N-méthylène-bisacrylamide (MBA) est le réticulant (réactif permettant la création du lien entre les macromolécules) le plus souvent employé dans l'élaboration d'hydrogels à base d'AA tandis que les initiateurs redox, qui vont permettre l'amorçage de la polymérisation radicalaire, peuvent varier. Il est ainsi possible d'utiliser le persulfate d'ammonium (APS) en couple avec le N,N,N',N'-Tetraméthyléthylènediamine (TMEDA) (Peng et al. 2011b; Peng et al. 2012c), ou bien le sulfite de sodium anhydre (Sun et al. 2015), ou encore le couple persulfate de potassium/sulfite de sodium anhydre (Sun et al. 2013).

Les hémicelluloses précipitées à 90 % d'éthanol, de masse moléculaire égale à 17 720 g/mol, étant majoritairement composées de xylanes, les travaux se sont basés sur plusieurs études similaires menées par Peng et al. (2011b), Peng et al. (2012c), Sun et al. (2013) ou encore Sun et al. (2015). Le mécanisme réactionnel potentiel a été proposé par Peng et al. (2011b) (Figure 31). La polymérisation radicalaire est amorcée par le couple d'initiateurs redox, APS/TMEDA, à partir duquel un radical va capter l'hydrogène du groupement hydroxyle de la chaîne principale des hémicelluloses. La polymérisation entre l'AA et les hémicelluloses est initiée tandis que le MBA va permettre de réticuler le réseau entre ces copolymères, formant ainsi l'hydrogel.

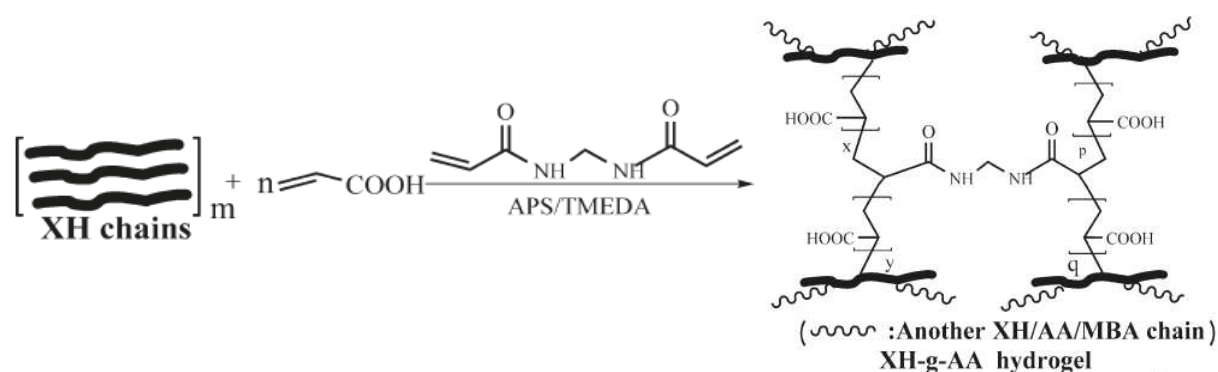


Figure 31 : Mécanisme réactionnel supposé de la formation de l'hydrogel à partir de xylanes et d'acide acrylique (Peng et al. 2011b)

Par cette application concrète des hémicelluloses issues de déchets de MDF, les objectifs étaient :

- évaluer de la capacité d'intégration d'hémicelluloses extraites de déchets MDF dans les hydrogels
- étudier leur influence sur les caractéristiques des hydrogels
- préparer des hydrogels avec un potentiel de biodégradabilité intéressant

La fraction FIE ayant déjà été caractérisée dans la partie IV.2.1, ici seront présentées la caractérisation des xylanes commerciaux, suivie de celle des hydrogels préparés.

#### IV.3.2 Caractérisation des xylanes commerciaux

Dans le but de comparer les caractéristiques des hydrogels, des xylanes commerciaux de bouleau (Bo) et de hêtre (He) ont également été incorporés dans des hydrogels.

Les compositions en oses non-cellulosiques des deux xylanes commerciaux sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Compositions chimiques des xylanes commerciaux de bouleau (Bo) et de hêtre (He), exprimées en pourcentage de la matière sèche. Les écarts-types standards sont donnés entre parenthèse.

Oses	Bo	He
Rhamnose	0,2 (0,1)	0,8 (0,3)
Fucose	-	0,4 (0,5)
Arabinose	0,2 (0,1)	0,8 (0,3)
Xylose	79,3 (0,2)	78,5 (2,5)
Mannose	-	0,7 (0,5)
Galactose	0,4 (0,1)	1,2 (0,5)
Glucose	1,5 (0,2)	2,2 (0,9)
Acides uroniques	12,1 (0,1)	14,8 (0,2)
<b>Oses totaux</b>	<b>93,7</b>	<b>99,3</b>

Les xylanes Bo sont composés à environ 80 % de xylose et 12 % d'acides uroniques, valeurs proches de celles trouvées pour He, qui sont respectivement de 79 % et 15 %. Dans les deux cas, les rhamnose, arabinose, galactose et glucose sont en quantités mineures. Les xylanes Bo ne contiennent pas de fucose et de mannose. Ces résultats indiquent que les échantillons Bo et He sont composés majoritairement de glucuronoxylanes (GX), hémicelluloses principales dans les bois de feuillus (Fengel and Wegener 1989).

Les masses molaires des GX commerciaux ont été caractérisées par HPSEC (Tableau 15). Comparée à la masse molaire trouvée pour FIE (17 720 g/mol), les masses molaires respectives de Bo et He, de 277 180 et 63 100 g/mol, sont largement supérieures.

**Tableau 15 : Masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), en nombre ( $M_n$ ), indice de polydispersité (IP) et taux de récupération des xylanes commerciaux**

	<b>Bo</b>	<b>He</b>
<b><math>M_w</math> (g/mol)</b>	277 180	63 100
<b><math>M_n</math> (g/mol)</b>	37 600	37 144
<b>IP</b>	7,4	1,3
<b>Taux de récupération (%)</b>	34,9	56,1

De plus, les valeurs plus importantes que celles généralement attribuées aux hémicelluloses de bois (3 000-40 000 g/mol (Stevanovic and Perrin 2009)) seraient dues à la présence d'agrégats dans les solutions de xylanes préparées avant la caractérisation. En effet, les courbes obtenues avec le détecteur de diffusion de la lumière (RALS pour Right Angle Light Scattering) indiquent la présence d'agrégats, notamment pour l'échantillon Bo (Figure 32). La double détection, indice de réfraction (trait plein épais) et diffusion de la lumière (pointillés fins), prouve la présence de ces agrégats. Bo possède de nombreux agrégats de grande taille, comparé à He qui en possède aussi en plus petite quantité car non visible par détection RI mais leur taille importante permet de les détecter par diffusion de lumière.

Le faible taux de récupération des xylanes commerciaux en fin d'analyse montre de même l'importante présence d'agrégats qui ont été perdus lors de la filtration avant injection et qui sont également visibles sur le signal de diffusion de la lumière aux faibles volumes d'élution.



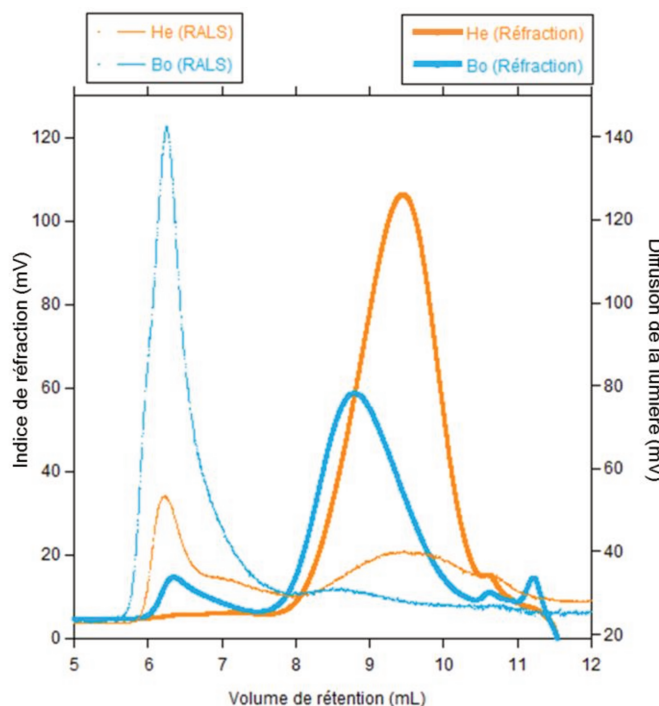


Figure 32 : Chromatogrammes des xylanes commerciaux de bouleau (Bo) et de hêtre (He) déterminés par indice de réfraction (trait épais) et diffusion de la lumière (trait fin) en HPSEC

Les compositions en oses et les masses molaires des trois différents échantillons hémicellulosiques (FIE, Bo et He) sont désormais connues. Ils sont tous trois composés majoritairement de xylose et d'acides glucuroniques. Cependant, leurs masses molaires moyennes diffèrent, la fraction FIE ayant la plus faible.

### IV.3.3 Caractérisation des hydrogels

Sept différents hydrogels ont été préparés avec des quantités d'initiateurs redox et de réticulant constantes. Le premier hydrogel a été élaboré avec le monomère AA seul. Les six autres hydrogels varient par le type d'hémicelluloses utilisé (bouleau (Bo), hêtre (He) ou FIE) et par les ratios massiques hémicelluloses/AA utilisés (1/4 et 1/8).

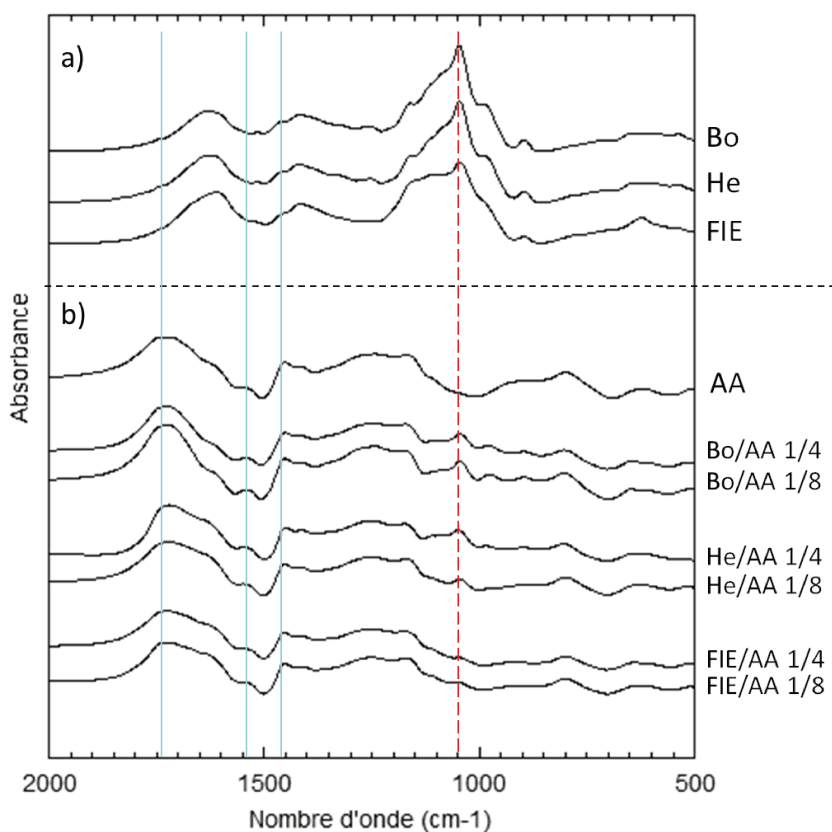
La caractérisation des hydrogels a porté sur la quantification des oses dans les hydrogels, la détermination qualitative de la réticulation par infrarouge, leur degré de gonflement dans l'eau et l'observation de leur structure interne.

#### IV.3.3.1 Caractérisation qualitative des hydrogels

L'utilisation de la spectroscopie IR va permettre de déterminer si les réactifs chimiques utilisés lors de la préparation des hydrogels ont bien été réticulés.

La Figure 33a présente les spectres des xylanes Bo et He ainsi que la fraction FIE extraites des déchets MDF. Les spectres Bo et He possèdent les bandes caractéristiques des xylanes, les principaux se trouvant à 1048 et 1244  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C-O), 1160  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C-O-C des cycles pyranose

et C-O des groupes aliphatiques),  $1375\text{ cm}^{-1}$  (déformation C-H) et  $1460\text{ cm}^{-1}$  (déformation  $\text{CH}_2$ ) (Pandey 1999).



**Figure 33 :** Spectres IR dans la gamme  $2000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  des (a) hémicelluloses seules et (b) des hydrogels préparés (b)

Les pics présents sur tous les spectres à  $1622$  et  $1418\text{ cm}^{-1}$  seraient dus à la présence de groupements  $\text{COOH}$  provenant des substitutions par les acides uroniques (Buslov et al. 2009). De plus, les pics présents à faible intensité à  $986$  et  $1166\text{ cm}^{-1}$  indiqueraient la présence d'unités arabinose (Peng et al. 2011b). Il a été noté que le pic à  $1166\text{ cm}^{-1}$  augmentait en intensité pour FIE comparé aux spectres de Bo et He, probablement dû à une proportion en arabinose plus importante dans cette fraction. De même, la similitude entre les spectres entre Bo, He et FIE confirme une composition majoritaire de la fraction FIE en xylose, comme cela a été montré précédemment (Tableau 12).

En ce qui concerne le spectre IR de l'hydrogel AA, les pics majeurs sont situés à  $1730$ ,  $1549$  et  $1454\text{ cm}^{-1}$ , indiqués par les traits bleus sur la Figure 33b, et sont représentatifs respectivement de la vibration d'élongation de  $\text{C=O}$ , de la vibration d'élongation antisymétrique puis symétrique du groupement carboxyle (Peng et al. 2011b). En effet, ces pics apparaissent sur les spectres des hydrogels à base d'hémicelluloses. De même, le pic de plus grande intensité à  $1048\text{ cm}^{-1}$ , indiqué par

le trait en pointillé rouge sur de la Figure 33, et caractéristique des hémicelluloses, est présent sur les spectres des hydrogels.

Ces résultats indiquent que les monomères d'AA ont bien été greffés sur le squelette des hémicelluloses comme indiqué sur le schéma supposé de la réticulation chimique entre l'AA et Bo, He et la fraction FIE.

#### IV.3.3.2 Suivi par RMN $^{13}\text{C}$ CPMAS

Les hydrogels préalablement cryo-broyés ont été analysés par RMN solide du carbone  $^{13}\text{C}$  avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS). Ces spectres montrent à la fois l'aspect qualitatif et quantitatif des hydrogels.

Le spectre A de la Figure 34 présente les trois pics majeurs caractéristiques de l'acide acrylique. Les premiers à environ 35 et 41 ppm correspondent aux  $\text{CH}_2$  des chaînes aliphatiques tandis que le dernier à environ 180 ppm est caractéristique du groupement carboxyle (Wilhelm et al. 1999).

Après réticulation des hydrogels entre l'AA avec Bo, He ou FIE, de nouveaux pics sont apparus sur les spectres (Figure 34 B, C et D) et sont caractéristiques des C1 (103 ppm), des C2, C3 et C4 (bande à 70-76 ppm) et C5 (63 ppm) des xylanes présents dans l'hydrogel (Gabrielli et al. 2000).

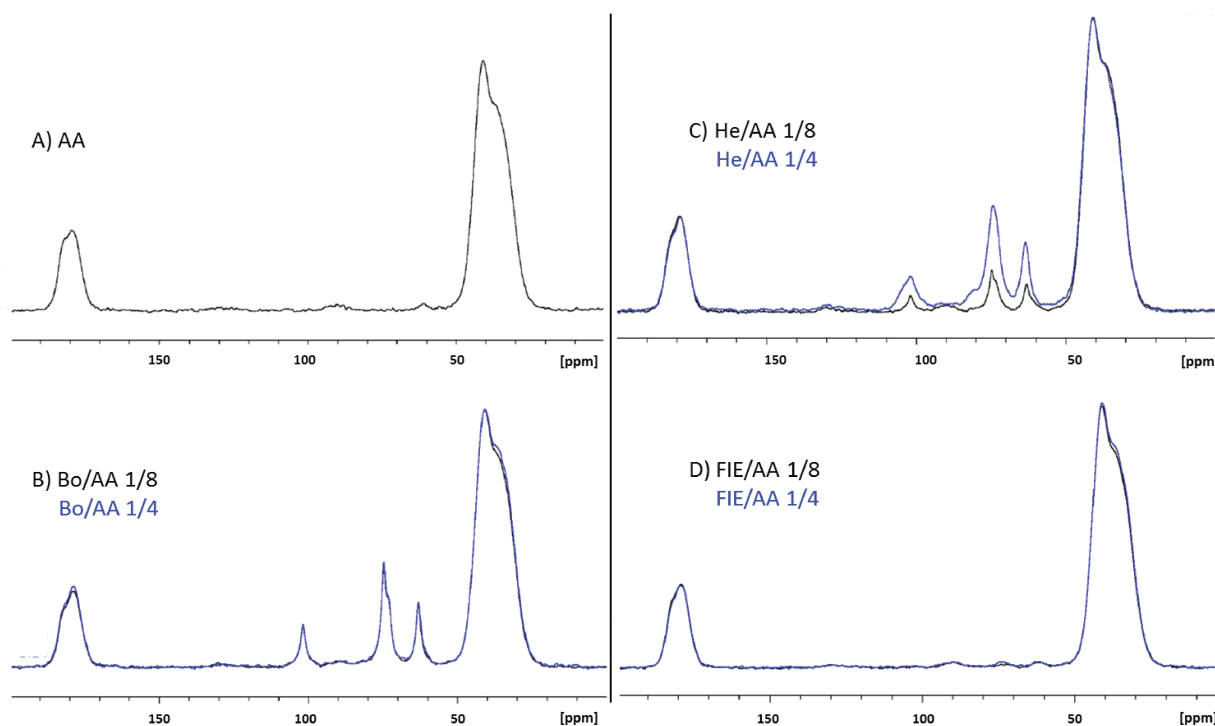


Figure 34 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS des échantillons étudiés

De plus, ces spectres RMN informent quantitativement que :

- les hydrogels Bo/AA (Figure 34B), aux deux ratios, présentent des proportions similaires de xyloxyanes, les spectres étant similaires et superposables
- l'hydrogel He/AA 1/4 (Figure 34C) contient une quantité de xyloxyanes plus importante que l'hydrogel 1/8
- les hydrogels FIE (Figure 34D), aux deux ratios, comportent une quantité moindre en xyloxyanes comparés aux deux autres types d'hydrogels à base d'hémicelluloses

#### IV.3.3.3 Composition osidique des hydrogels

Dans le but de vérifier le respect entre les ratios 1/4 et 1/8 entre hémicelluloses et AA dans les hydrogels préparés, une analyse de composition chimique des oses neutres a été effectuée sur les hydrogels préalablement cryo-broyés (Tableau 16).

Le xylose servira de référence car il s'agit de l'ose représentatif des fractions hémicellulosiques. Selon l'échantillon, les résultats varient.

*Tableau 16 : Composition en oses neutres des hydrogels à base de Bo, He et FIE, aux ratios 1/4 et 1/8. Les hydrogels n'ont été préparés qu'une seule fois.*

	Bo/AA 1/4	Bo/AA 1/8	He/AA 1/4	He/AA 1/8	FIE/AA 1/4	FIE/AA 1/8
<b>Rhamnose</b>	-	-	0,1	-	-	-
<b>Arabinose</b>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
<b>Xylose</b>	11,3	7,1	10,4	5,6	1,1	0,6
<b>Mannose</b>	-	-	0,2	-	-	-
<b>Galactose</b>	-	-	0,1	-	0,2	0,1
<b>Glucose</b>	0,2	0,2	0,4	-	0,3	0,3
<b>Oses totaux dans l'hydrogel</b>	11,6	7,4	11,4	5,7	1,8	1,1

- : non détecté

Dans le cas des hydrogels pour lesquels le même type d'hémicelluloses a été utilisé, il est attendu que la proportion en xylose suive le rapport 2 pour 1 imposé par les ratios hémicelluloses/AA, à savoir une quantité double d'hémicelluloses dans les hydrogels « 1/4 » par rapport aux hydrogels « 1/8 ».

En ce qui concerne les hydrogels à base de Bo, Bo représente 11,6 % de l'hydrogel 1/4 et 7,4 % de 1/8, soit un rapport est de 1,6 entre les teneurs en xylose dans les deux hydrogels. Cela indique que le taux d'hémicelluloses réticulées dans l'hydrogel 1/4 est moins important que dans l'hydrogel 1/8. Il en est de même pour les hydrogels élaborés avec FIE où le rapport des teneurs en xylose est de 1,6 entre les hydrogels 1/4 et 1/8. Cependant, il est à noter que les faibles quantités de FIE dans

l'hydrogel traduiraient une perte importante éventuelle en hémicelluloses durant l'étape de lavage, en raison du manque de réticulation d'une majeure partie de celles-ci.

Enfin, les teneurs en xylose dans les hydrogels contenant He ont un rapport de 2, signifiant que He a été autant réticulé avec l'AA, quel que soit la proportion de ce dernier dans le gel.

Ces résultats correspondent à ceux acquis précédemment en RMN <sup>13</sup>C (Figure 34), excepté dans le cas des hydrogels à base de Bo, où les quantités de xylanes dans les hydrogels, quel que soit le ratio utilisé, sont les mêmes.

#### IV.3.3.4 Degré de gonflement

La Figure 35, présentant les sept hydrogels différents, illustre leur capacité d'absorption. Les hydrogels secs (Figure 35A) se présentent sous forme de matériaux durs, difficilement cassables. Il est à noter que les hydrogels secs présents sur la Figure 35A ne possèdent pas la même masse de départ. Durant l'immersion, l'eau s'infiltré dans les pores de l'hydrogel, augmentant nettement son volume, le rendant mou et plus malléable (Figure 35B).

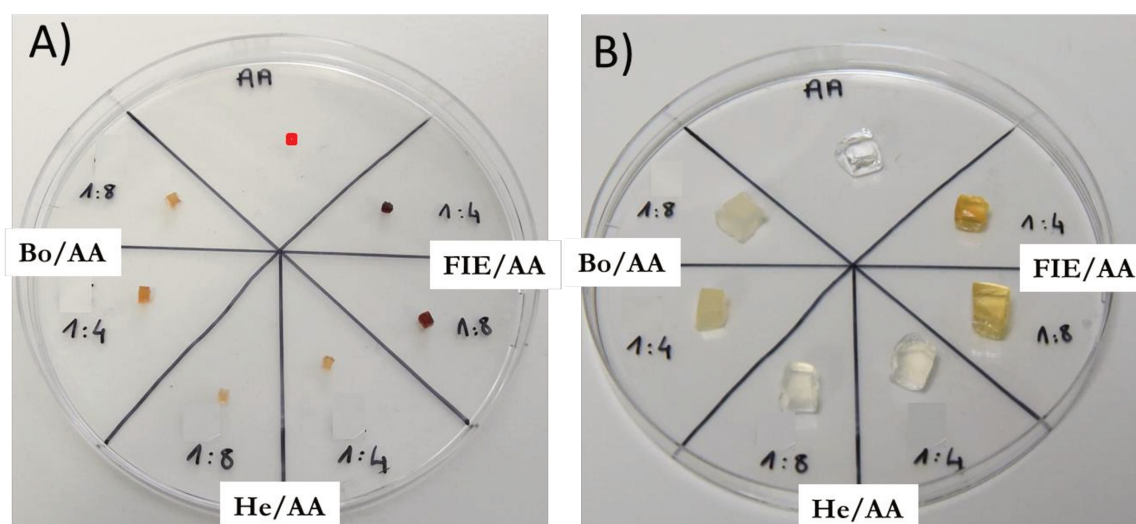
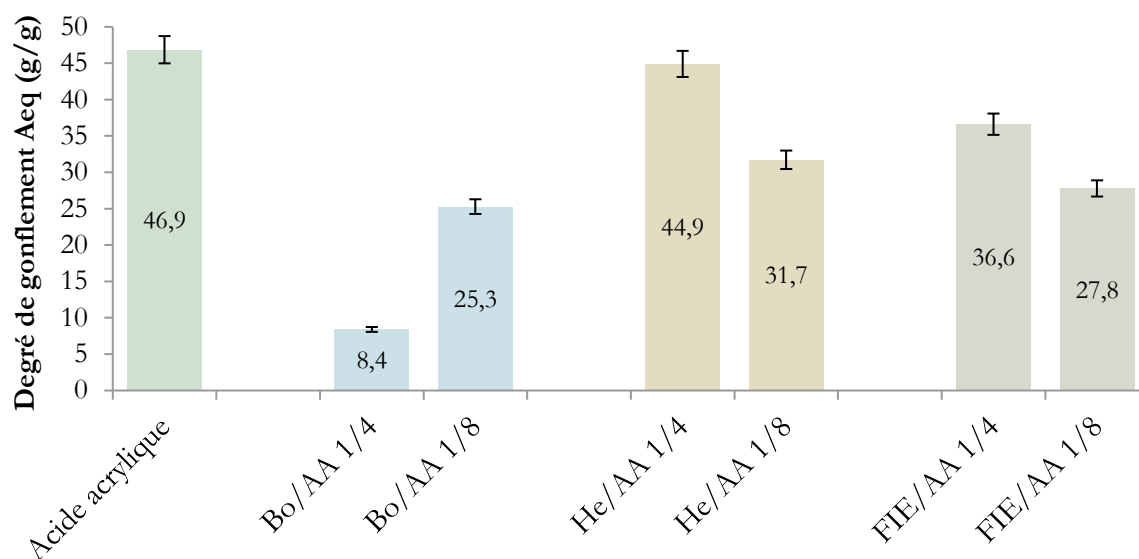


Figure 35 : Hydrogels (A) à l'état sec et (B) après immersion pendant 48 h dans l'eau. L'hydrogel sec d'AA, très peu visible sur la photo, est représenté par le point rouge car non visible sur la photo.

Visuellement, il est remarquable que les hydrogels à base de Bo gonflés dans l'eau sont plus denses et résistants que les cinq autres.

Les degrés de gonflement à l'équilibre ( $A_{eq}$ ) ont été déterminés par gravimétrie et calculés par différence entre la masse d'hydrogel sec et celle de l'hydrogel obtenu après 48 h d'immersion dans l'eau (Figure 36).



**Figure 36: Degrés de gonflement dans l'eau des hydrogels exprimés en gramme d'eau par gramme de matière sèche d'hydrogel**

L'hydrogel préparé avec uniquement le monomère acide acrylique possède le Aeq le plus important, ayant capté environ 47 fois son poids en eau. Ce résultat est proche de celui obtenu avec l'hydrogel He/AA 1/4. L'utilisation de FIE dans un hydrogel 1/4 donne également un Aeq élevé, de 36,6 g d'eau/g d'hydrogel. Toutefois, une large différence est observée avec l'hydrogel Bo/AA 1/4, dont le Aeq est le plus faible (8,4 g d'eau/g d'hydrogel). Les hydrogels préparés avec une proportion plus élevée d'AA, élaborés avec un ratio 1/8, présentent des Aeq intermédiaires.

A titre de comparaison, un hydrogel d'AA et d'hémicelluloses de bambou présente un Aeq d'environ 40 g d'eau/g d'hydrogel préparé avec un ratio hémicelluloses/AA de 1/8, le reste des conditions opératoires étant similaires à celles des travaux présentés ici (Peng et al. 2011b).

#### Comparaison des hydrogels par type d'hémicelluloses

La comparaison des hydrogels en fonction du type d'hémicelluloses impliqué dans leur préparation fait apparaître globalement que  $Aeq(He) > Aeq(FIE) > Aeq(Bo)$ .

Trois hypothèses pourraient expliquer l'écart des résultats obtenus entre He et FIE, la différence de masses molaires entre les échantillons, la présence de résine résiduelle dans la fraction FIE (Tableau 12) et la faible teneur en hémicelluloses dans les hydrogels FIE (Tableau 16).

La masse molaire de He, de 63 100 g/mol, induirait un espacement plus important des points de réticulation, conférant aux pores un volume supérieur à ceux obtenus avec la fraction FIE, compte tenu de la masse molaire plus faible de cette dernière (17 720 g/mol). Il en résulte une capacité d'absorption supérieure des hydrogels préparés avec He.

De plus, la présence de résine résiduelle dans l'échantillon FIE, présentant des propriétés hydrophobes, pourrait influencer négativement l'absorption de l'eau par l'hydrogel.

En revanche dans le cas de Bo, les faibles Aeq comparés aux autres pourraient s'expliquer par la présence d'agrégats et d'une masse molaire importante constatées par l'analyse HPSEC. En effet, ces deux facteurs combinés pourraient induire la formation d'un nombre plus important de points de réticulation, aléatoirement répartis, renforçant l'hydrogel et réduisant ainsi sa capacité de gonflement et donc d'absorption.

Cependant, un manque de cohérence entre la composition en oses des hydrogels et leur taux respectif de gonflement a été observé. En effet, les hydrogels préparés à partir de la fraction FIE, qui possèdent très peu d'oses non-cellulosiques, donc principalement composé d'AA, auraient tendance à avoir un taux d'absorption proche de celui de l'hydrogel composé seulement d'AA. Or ce n'est pas le cas car il a été observé  $Aeq(AA) > Aeq(He) > Aeq(FIE)$ , avec les hydrogels composés de He possédant une quantité d'oses plus importante.

### Comparaison des hydrogels par ratio

La comparaison des hydrogels en fonction du ratio hémicelluloses/AA montre que, dans les cas de l'emploi de He et FIE,  $Aeq(1/4) > Aeq(1/8)$ , tandis que l'emploi de Bo dans la préparation d'hydrogels favorise  $Aeq(1/8)$  par rapport à  $Aeq(1/4)$ .

Une similitude dans l'évolution des degrés de gonflement est observée entre les hydrogels préparés à base de He et FIE, à savoir un degré de gonflement inférieur pour les ratios 1/8. En effet, une augmentation de la quantité d'hémicelluloses dans l'hydrogel permet l'obtention d'un gonflement plus important. Cela pourrait être lié à une densité de l'hydrogel plus importante qui, corrélée à la quantité d'hémicelluloses, permettrait d'augmenter la taille des pores et dont découlerait une capacité d'absorption améliorée. Ce raisonnement est corroboré par l'étude, précédemment citée, menée par Peng et al. (2011b) qui ont uniquement fait varier le ratio entre des hémicelluloses de bambou et AA, et ont obtenu pour des quantités d'hémicelluloses plus importantes, une augmentation du degré de gonflement.

Inversement, une autre étude travaillant avec des ratios hémicelluloses/AA de 1 pour 6, 8, 10 et 12, a montré que plus la proportion en AA augmentait, plus le gonflement de l'hydrogel était important. Ce phénomène est attribué au nombre plus important de groupements carboxyles, proportionnel à la quantité d'AA, qui favoriserait le gonflement de l'hydrogel. Une deuxième hypothèse a été apportée sur les liaisons hydrogène dans les hémicelluloses qui contraindraient l'hydrogel si celles-ci étaient trop nombreuses (Sun et al. 2013). Cela pourrait être le cas des hydrogels à base de Bo, dont le degré de gonflement à l'équilibre diminue pour une proportion en hémicelluloses plus importante. Il pourrait aussi s'agir de l'influence d'un nombre d'agrégats plus conséquent qui limiterait l'expansion de l'hydrogel et ainsi l'absorption de l'eau.



#### IV.3.3.5 Microstructure des hydrogels

Les sept hydrogels ont été lyophilisés puis observés par MEBE (Figure 37) afin d'étudier leur structure interne et pouvoir approfondir les résultats de composition chimique. Douze points d'observation pour chaque hydrogel avec chaque type d'hémicelluloses et ratio hémicelluloses/AA, ont été analysés afin d'obtenir des images représentatives.

Tous les hydrogels possèdent une structure en nid d'abeille, structure généralement rapportée dans la littérature pour les hydrogels lyophilisés (Cao et al. 2014; Sun et al. 2013; Yang et al. 2011). En effet, dans un premier temps les hydrogels sont gonflés dans l'eau puis placés au congélateur à  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lors de la congélation de l'eau, des cristaux de glace se forment et donnent ainsi aux hydrogels cette structure en nid d'abeille après lyophilisation.

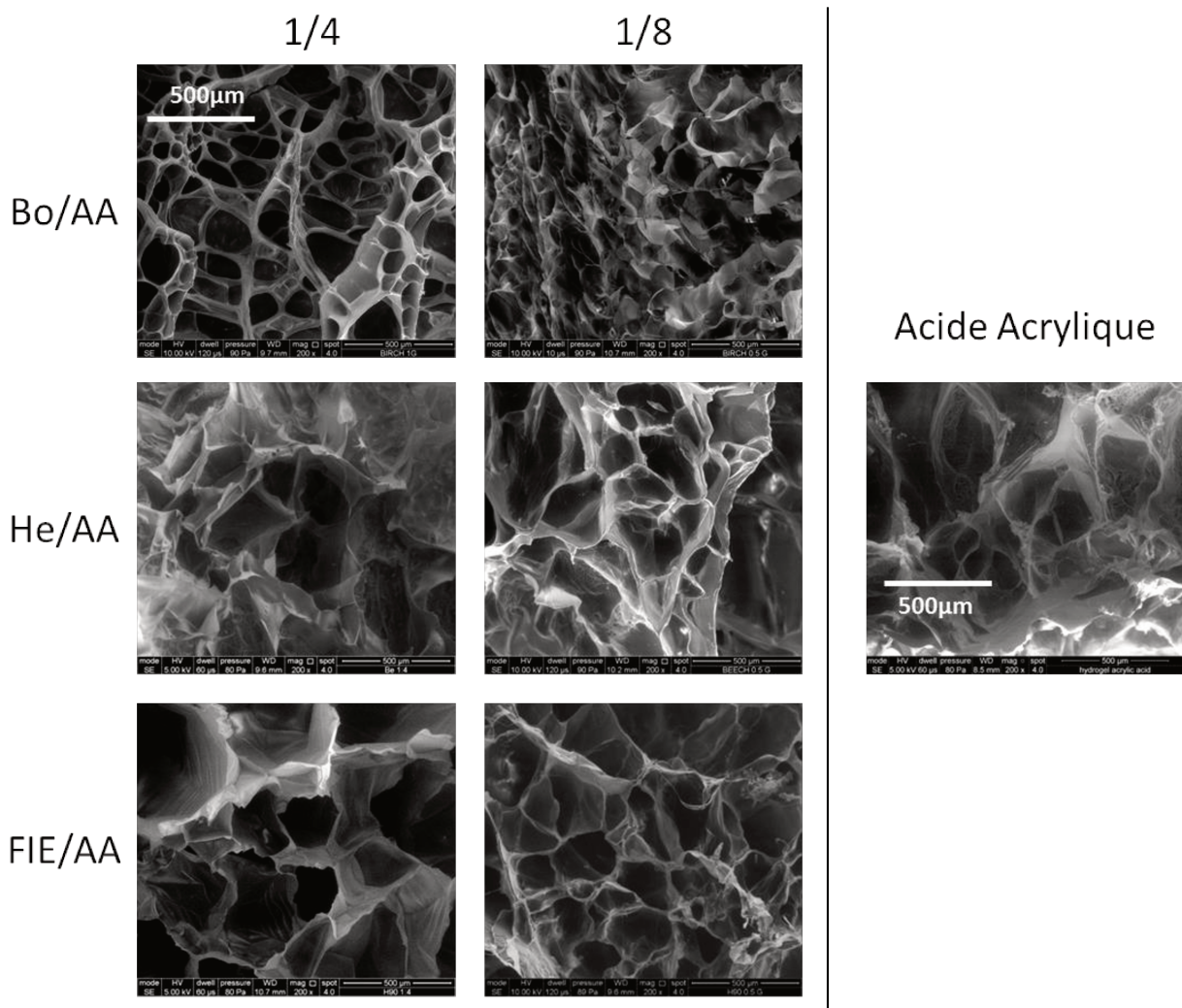


Figure 37 : Images MEBE des hydrogels préparés à base d'hémicelluloses de bouleau (*Bo*), de hêtre (*He*), issues des déchets MDF (*FIE*) et de l'hydrogel uniquement composé d'acide acrylique. Toutes les images sont acquises au même grossissement.

L'hydrogel à base de Bo au ratio 1/4 possède une structure beaucoup mieux définie, semble rigide et plus tendue que les autres. Cet aspect pourrait expliquer le faible  $A_{eq}$  observé par la difficulté de l'hydrogel de s'étendre et donc d'absorber plus d'eau.

La structure de l'hydrogel Bo/AA 1/8 se rapproche de celle des hydrogels préparés à partir de He et FIE, la majorité des pores étant tout de même de plus petite taille.

Les hydrogels préparés avec He possèdent une structure semblable, le contour des pores étant fin et semblant flexible. Ces hydrogels se différencient tout de même par la taille des pores. Sur toutes les photos MEBE acquises sur les gels HE/AA, on remarque une taille de pores plus importante pour l'hydrogel 1/4. Cela corrobore les degrés de gonflement des hydrogels He.

Cependant, il est à noter que ces analyses ne sont pas assez précises pour affirmer ces résultats et permettre l'évaluation précise de la taille des pores. En effet, l'inconvénient principal de la lyophilisation est lié aux modifications dimensionnelles de l'eau lors de la congélation, notamment lorsque la congélation est lente. L'expansion de l'eau lors de cette étape provoque des contraintes au sein même de l'hydrogel, ce qui induit une variation de la structure poreuse. Une étude de la taille des pores par séchage des hydrogels au CO<sub>2</sub> supercritique permettrait de conserver des structures poreuses plus proches de leur état initial (Jimenez Saelices 2016).

### IV.3.3.6 Suivi de la mobilité de l'eau

La relaxation RMN du proton est une technique appliquée à l'étude des fluides dans des milieux poreux et plus précisément pour l'étude de la dynamique des molécules influencées par les interactions avec la surface. Le paramètre  $T_2$  est le temps de relaxation transversal, aussi appelé spin-spin, et peut s'étendre de quelques millisecondes à plusieurs dizaines de secondes. Il est associé au retour de la magnétisation à l'état d'équilibre et donc par extension, à la mobilité de l'eau. Plus le  $T_2$  est long, plus l'eau qu'il caractérise est mobile. En effet, une valeur de  $T_2$  élevée traduit un taux d'échange de molécule d'eau moins fréquent dû à des interactions entre l'eau et le proton du polymère plus fortes (Brax et al. 2017).

Les hydrogels ont été caractérisés par relaxométrie RMN, pour chaque échantillon une valeur majoritaire de  $T_2$  a été obtenue (Tableau 17). L'hydrogel composé seulement d'AA présente le temps de relaxation le plus long ( $T_2 = 1\,174$  ms). Pour tous les hydrogels à base de xylanes, plus la proportion de polysaccharides est faible, plus le  $T_2$  est long avec  $T_2(1/8) > T_2(1/4)$ .

Tableau 17 : Temps de relaxation  $T_2$  majoritaire associé aux hydrogels, déterminé par relaxométrie RMN

Hydrogel	Ratio	$T_2$ (ms)
AA		1 174
Bo/AA	1/4	106
	1/8	252
He/AA	1/4	208
	1/8	392
FIE/AA	1/4	478
	1/8	834

Les valeurs de  $T_2$  semblent aussi influencées par la masse moléculaire et/ou les quantités de polysaccharides avec  $T_2$  (FIE) >  $T_2$  (He) >  $T_2$  (Bo). En effet, l'hydrogel à base de FIE possède le  $T_2$  majoritaire le plus proche de l'hydrogel uniquement composé d'AA, dû probablement à sa faible proportion en oses dans l'hydrogel. Ensuite, Bo possède une masse molaire moyenne supérieure à celle de He. Comme cela a été remarqué dans la partie IV.3.3.4, une masse molaire plus élevée induirait des points de réticulation plus fréquents, renforçant le réseau.

L'incorporation de la fraction FIE extraite de déchets MDF dans des hydrogels a pu être réalisée. La fraction FIE extraits de déchets ne semble pas avoir d'incidence sur les caractéristiques des hydrogels qui présentent un bon degré de gonflement et une structure similaire aux hydrogels à base de xylanes commerciaux.

La suite de l'étude de la valorisation des fractions issues du fractionnement, portant ici sur la fraction hémicellulosique, a montré que le traitement alcalin suivi d'étapes de purification a permis de séparer les oses non-cellulosiques des fibres de bois. Ces oses ont ensuite été incorporés dans des hydrogels afin d'évaluer l'apport d'un produit biosourcé issu de déchets dans les caractéristiques de ce matériau. Un approfondissement de l'étude serait intéressant à mener, dans un premier temps par l'optimisation du procédé de purification et dans un second temps, par l'observation de la dégradabilité, notamment enzymatique, de ces hydrogels à base de produits biosourcés.

## Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse ont pour origine la volonté d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée à partir de déchets bois. Les produits à base de bois en fin de vie peuvent provenir de différentes sources : emballages, construction/réhabilitation, démolition ou encore à partir de produits reconstitués broyés. Parmi cette dernière catégorie, le choix s'est orienté vers des déchets de type panneaux de MDF (Medium-Density Fiberboard), ressource à faible coût, simple à collecter et abondante car non exploitée. En effet, les panneaux MDF n'ont actuellement pas de méthodes de recyclage adaptées à leur valorisation. L'hétérogénéité de la composition de cette ressource, liée à la présence de divers contaminants tels que la résine et/ou les finitions, en est la principale raison. De plus, les quantités de déchets de panneaux MDF ne cessent de croître.

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient d'appliquer un procédé de fractionnement classique et maîtrisé à une ressource nouvelle constituée de déchets de bois, afin d'encourager l'utilisation et le développement de matériaux biosourcés. La présence des contaminants dans les déchets ainsi qu'une structure possiblement différente par rapport à une source de bois « vierge » constituaient les principales inconnues de cette approche. Cette nature variable des déchets MDF pourrait rendre l'extraction de produits à haute valeur ajoutée difficile.

La recherche de solutions de valorisation favoriserait ainsi l'élimination de tels déchets, tout en permettant l'exploitation de composants à haute valeur ajoutée que représenteraient la cellulose, les hémicelluloses et les lignines.

Le procédé de fractionnement du bois a été étudié à l'échelle laboratoire. Dans un premier temps, les extractibles ont été éliminés par séparation liquide-solide à l'aide d'un mélange toluène:éthanol, puis les hémicelluloses par traitement à l'hydroxyde de soude, pour terminer avec une oxydation au chlorite de sodium en milieu acide afin d'extraire les lignines. Ce fractionnement a été la base des manipulations utilisées tout au long de la thèse. Chaque étape de traitement a été suivie de la caractérisation des produits d'extraction afin de comprendre l'incidence de celle-ci.

Parallèlement, l'étude et le suivi d'autres sources de bois comme les fibres vierges, fibres encollées et panneau de MDF sans finitions, toutes les trois collectées le long d'une chaîne de fabrication de panneaux ont permis l'évaluation de paramètres, possibles freins à la valorisation des déchets de panneaux. En effet, la présence de contaminants, les différentes étapes de fabrication des panneaux ou encore le vieillissement du panneau au cours de son utilisation ont été définis comme les facteurs limitants de cette étude.

La comparaison de ces échantillons a permis de valider le protocole tout en démontrant des similitudes certaines entre les fractions extraites de fibres vierges ou de déchets. Les résultats ont montré une bonne séparation de la cellulose à partir de déchets de bois MDF, la succession d'une

extraction alcaline et d'une étape de délignification permettant la récupération d'une fraction composée à 80 % de cellulose et moins de 1 % de contaminants, résines et finitions confondues.

La valorisation de la cellulose étant bien connue et maîtrisée, le choix de l'application s'est porté sur les nanocelluloses, particules à forte valeur ajoutée, du fait de l'intérêt constant pour ces matériaux aux propriétés remarquables.

Par exemple, le prix actuel de vente des nanocristaux de cellulose (NCC) est d'environ 1 000\$/kg pour une suspension à une concentration de 8 %<sup>1</sup> et peut monter jusqu'à 5 000 \$/kg pour des nanocristaux lyophilisés<sup>2</sup> mais en général, l'échelle de production reste relativement petite. Néanmoins, une étude récente, menée par Bilek (2017), montre que pour une production de NCC à 50 t/jour à partir de pulpe, le prix pourrait descendre à 6 \$/kg, ce qui représenterait tout de même un gain certain comparé aux déchets de MDF.

Deux types de nanocelluloses peuvent être extraits du bois, les nanofibrilles (NFC) et les nanocristaux (NCC). Tandis que les premières sont obtenues par délamination des microfibrilles de la cellulose, les seconds sont issus de la dégradation des zones amorphes par hydrolyse acide.

Les NCC obtenus à partir des déchets MDF ont montré des caractéristiques semblables à ceux obtenus avec les fibres vierges et pourraient ainsi être utilisés dans l'élaboration de nanocomposites (renfort), de films multicouches fins (propriétés optiques) ou encore dans la formulation d'émulsions (stabilisateurs).

La cellulose issue des déchets MDF a en parallèle subi un prétraitement TEMPO suivi de traitements mécaniques permettant l'isolement de fibrilles de taille nanométrique. Cependant, leur observation au microscope électronique à balayage a montré une quantité non négligeable de NCC, en mélange avec des nanofibrilles. Les suspensions ont ensuite été utilisées pour la préparation de films minces, par casting, en comparaison avec des films conçus à partir de fibres de cellulose. L'objet de ces tests était d'évaluer la possibilité d'utiliser ces nanoparticules pour l'élaboration de films et leur influence éventuelle sur ses caractéristiques. Les films élaborés à partir de NFC se sont révélés être transparents, mais fragiles et cassants contrairement à ceux obtenus avec les fibres de cellulose, opaques et résistants, justifiant la défibrillation de la cellulose à l'échelle nano. Les résultats de la caractérisation par spectroscopie UV/visible des films de NFC ont montré des valeurs de transmittances élevées et constantes quel que soit l'origine de la cellulose.

---

<sup>1</sup> Disponible sur le site internet de Blue Goose Biorefineries Inc., <http://bluegoosebiorefineries.com/purchase/> (Consulté le 11/07/2017)

<sup>2</sup> Disponible sur le site internet de Cellulose Lab, <https://www.celluloselab.com/our-products/cnc-ncc-cellulose-nanocrystals/> (Consulté le 11/07/2017)

Cette étude portant sur l'isolement de la cellulose suivi de l'extraction des nanocelluloses obtenues par des procédés standards, a montré que les déchets MDF pouvaient constituer une source de cellulose, capables d'être valorisés en produits à très haute valeur ajoutée tels que les NCC et NFC.

La seconde étape de la valorisation matière des fibres de bois de déchets MDF a été d'observer la fraction hémicellulosique récupérée après le traitement alcalin. Au regard des résultats obtenus dans la première partie de thèse, les déchets de MDF ont été la seule source de fibres de bois utilisées dans cette nouvelle phase de travail.

Le choix du procédé a été motivé par ses capacités à limiter la dégradation des hémicelluloses et à permettre la récupération d'une fraction riche en hémicelluloses tout en préservant une majorité de lignines d'être solubilisée du fait de la faible concentration en soude. Cependant, ce procédé ne permettant pas une séparation exclusive des hémicelluloses, une purification a été réalisée par étapes successives. Cette purification est justifiée en raison des liaisons covalentes et hydrogène établies entre les hémicelluloses elles-mêmes mais également entre les hémicelluloses et les autres composants, la cellulose et les lignines.

Ces étapes de purification comprennent, dans l'ordre, l'élimination :

- des « hémicelluloses A » par neutralisation du filtrat,
- d'un précipité induit par la concentration de la fraction par évaporation du solvant,
- des lignines précipitées en milieu acide.

La fraction ainsi récupérée est composée à 50 % d'oses non-cellulosiques, principalement constituées d'arabinoglucuronoxylanes, de galactoglucomannanes et de pectines. Celle-ci a ensuite été soumise à une étape de purification supplémentaire par précipitation graduelle à l'éthanol. Un pourcentage final de 90 % d'éthanol a été choisi, compte tenu des résultats obtenus avec les taux inférieurs.

À la suite de cette précipitation, la fraction récupérée, nommée FIE, se trouve constituée de 80 % d'oses non-cellulosiques, désormais enrichie en arabinoglucuronoxylanes et d'une masse moléculaire de 17 720 g/mol. FIE a finalement été utilisée comme co-monomère dans la préparation d'hydrogels.

L'hydrogel est caractérisé par son importante capacité d'absorption de l'eau, sans se dissoudre. En fonction du domaine d'application désiré, les hydrogels pourront être élaborés de multiples façons, les divisant en deux grandes catégories, les hydrogels réticulés chimiquement ou physiquement.

Les travaux de thèse ont ensuite porté sur la préparation d'hydrogels réticulés par voie chimique, avec le co-monomère acide acrylique. A titre de comparaison, des xylanes commerciaux ont aussi été utilisés pour élaborer les hydrogels.

Les résultats ont montré que l'utilisation de FIE, extraite de déchets MDF, dans des hydrogels ne semble pas avoir d'incidence sur les caractéristiques des hydrogels qui présentent un bon degré de gonflement et une structure similaire aux hydrogels à base de xylanes commerciaux.



De manière globale, à la suite des expériences menées et aux résultats obtenus lors de ces études, ce type de fractionnement serait une première approche intéressante afin de répondre à la problématique de la valorisation des déchets de type panneaux MDF, notamment par une future utilisation des fractions récupérées (Figure 38). En effet, en établissant un bilan massique de ce qui pourrait être valorisé lors du fractionnement, un total de 25 % des déchets MDF pourrait être recyclés. Ce qui est non-négligeable comparé à la fin de vie actuelle de ce type de déchets.

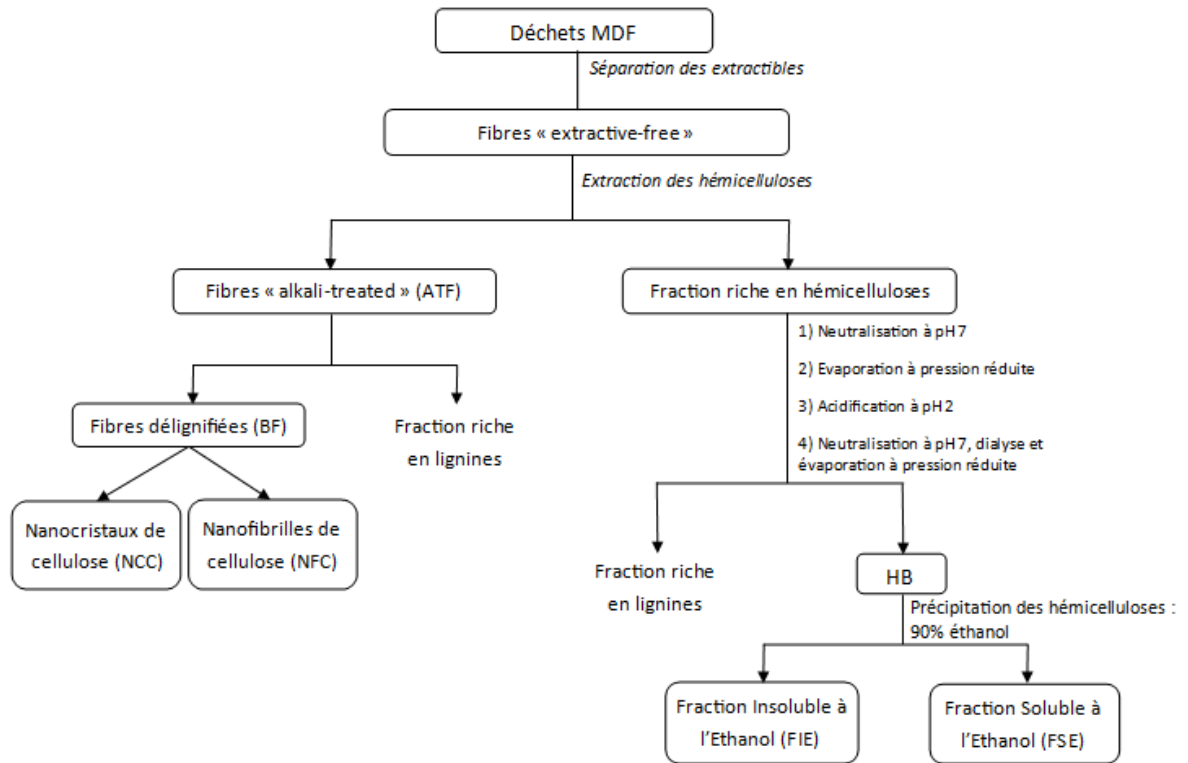


Figure 38 : Schéma récapitulatif de la valorisation matière des déchets de panneaux MDF

A partir de ces observations et constats, sont apparues diverses perspectives de recherches futures.

Une modification des conditions opératoires de l'extraction des nanofibrilles à partir de la fraction cellulosique, séparée lors du fractionnement des déchets MDF, pourrait permettre l'optimisation du rendement de ce produit à forte valeur ajoutée.

Dans le cas des hydrogels, de nombreuses interrogations sont restées sans réponses. Il serait intéressant d'aborder l'étude de la structure moléculaire des hydrogels afin d'avoir une meilleure compréhension de leur manière de se réticuler ainsi que de leur fonctionnement lors des étapes de gonflement à l'eau. Il serait possible de pouvoir les observer par microscopie en utilisant la méthode de séchage CO<sub>2</sub> supercritique, afin d'éliminer les artefacts induits lors de la cristallisation de l'eau lors de la lyophilisation. Ainsi, la structure propre des hydrogels, plus conforme à la réalité, serait obtenue. Le choix de la préparation d'hydrogels lors de la thèse a été motivé par une approche biodégradable de ce matériau, notamment par l'intégration de molécules biosourcées, les hémicelluloses, lors de leur

conception. L'utilisation d'enzymes, tels que des xylanases dans ce cas, pourrait montrer des résultats prometteurs quant à la dégradation de ces hydrogels à base d'hémicelluloses.

Différents types de réticulation, comme présentés dans l'état de l'art, pourraient de même être envisagés afin d'obtenir éventuellement de meilleures caractéristiques compte tenu des propriétés de la fraction hémicellulosique purifiée.

Concernant l'utilisation des produits extraits au fur et à mesure des étapes de fractionnement et de purification, diverses approches pourraient être entreprises. Lors de l'extraction du composé riche en hémicelluloses FIE, par exemple, les étapes de purification ont mené à la création de trois co-produits de composition adaptée à certaines applications. Il en est ainsi des précipités provenant de la purification de FIE, riches en lignines, pouvant être par exemple valoriser et intégrer dans la fabrication de colles biosourcées de type phénolique.

Les lignines, le dernier composé majeur de la biomasse lignocellulosique non étudiée dans ce travail de thèse, constitueraient le prochain élément de travail. S'inscrivant dans une démarche de « bioraffinerie », l'objectif sera de récupérer une fraction ligneuse peu dégradée et valorisable. Cependant, l'utilisation de la délignification au chlorite de sodium, bien qu'efficace dans l'élimination des lignines, ne permet pas une valorisation de ces macromolécules. Dès lors une autre technique de fractionnement permettant la séparation de la cellulose et des lignines, sans dégradation de ces dernières, devra être envisagée. Les procédés papetiers par exemple, bien que les lignines isolées soient majoritairement employées pour une valorisation énergétique, le potentiel des lignines dans une valorisation matière n'est pas à négliger.

En ce qui concerne le procédé, une analyse de cycle de vie de chacune des étapes d'extraction et de purification pourrait être réalisée afin d'évaluer l'impact environnemental de celles-ci. D'autre part, des études complémentaires visant à recycler les effluents produits pourraient être menées pour minimiser l'impact du procédé sur l'environnement. Enfin, de nouvelles voies potentielles d'application de ces produits à haute valeur ajoutée constitueraient la valorisation des étapes de ce travail.



## Références bibliographiques

- Abitbol T et al. (2016) Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications Current opinion in biotechnology 39:76-88 doi:
- Adler E (1977) Lignin chemistry—past, present and future Wood Science and Technology 11:169-218 doi:10.1007/BF00365615
- Åkerholm M, Salmén L (2001) Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy Polymer 42:963-969
- Alemdar A, Sain M (2008) Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls Bioresource Technology 99:1664-1671 doi:10.1016/j.biortech.2007.04.029
- Anonymous (2013) Environmental Product Declaration: Medium Density Fiberboard.
- Araki J, Wada M, Kuga S, Okano T (1998) Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 142:75-82 doi:
- ASTM (2013) Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA
- Athanassiadou E, Roffael E, Mantanis G (2005) Medium density fibreboards (MDF) from recycled fibres Proceedings of the Management of recovered wood:248-261
- Axegård P The kraft pulp mill as a biorefinery. In: Third ICEP International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 2007. pp 4-7
- Bai L, Hu H, Xu J (2012) Influences of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects Carbohydrate Polymers 88:1258-1263
- Barbier J-M, Bossanne E, Gaillard J-M, Mourot N (2010) VALorisation de MOusses et bois - Panneaux de l'Ameublement et de Literie usagés. FCBA,
- Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG (2005) Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions Biomacromolecules 6:1048-1054 doi:10.1021/bm049300p
- Beck S, Méthot M, Bouchard J (2015) General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration Cellulose 22:101-116 doi:10.1007/s10570-014-0513-y
- Beele PM (2009) Demonstration of end uses for recovered MDF fibre. WRAP,
- Belloncle C, Irle M, B. G Reduction of formaldehyde emission from particleboard panels: evidence of a threshold effect due to residual UF resin? In: International Conference on Wood Adhesives, Nevada, 2009.
- Bertaud F, Tapin-Lingua S, Pizzi A, Navarrete P, Petit-Conil M (2012) Development of green adhesives for fibreboard manufacturing using tannins and lignin from pulp mill residues Cellulose Chem Technol 46:449-455
- Besbes I, Alila S, Boufi S (2011) Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content Carbohydrate Polymers 84:975-983 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- Bian J, Peng F, Peng P, Xu F, Sun R-C (2010) Isolation and fractionation of hemicelluloses by graded ethanol precipitation from Caragana korshinskii Carbohydrate Research 345:802-809 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2010.01.014>
- Bigand V, Pinel C, Perez DDS, Rataboul F, Petit-Conil M, Huber P (2013) Influence of liquid or solid phase preparation of cationic hemicelluloses on physical properties of paper BioResources 8:2118-2134
- Bilek E (2017) Manufacturing cellulose nanocrystals: A techno-economic analysis. Paper presented at the IUFRO, Vancouver, Canada, 15 June

- Blakeney AB, Harris PJ, Henry RJ, Stone BA (1983) A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis *Carbohydrate Research* 113:291-299 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(83\)88244-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(83)88244-5)
- Blumenkrantz N, Asboe-Hansen G (1973) New method for quantitative determination of uronic acids *Analytical Biochemistry* 54:484-489 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(73\)90377-1](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(73)90377-1)
- Bondeson D, Mathew A, Oksman K (2006) Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis *Cellulose* 13:171-180
- Brax M, Buchmann C, Schaumann GE (2017) Biohydrogel induced soil–water interactions: how to untangle the gel effect? A review *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*
- Briesemeister R (2013) Analyzing the suitability of X-ray fluorescence (XRF) devices for detecting foreign material in recovered wood. Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal
- Brito BL, Pereira F, Putaux J-L, Jean B (2012) Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers *Cellulose* 19:1527-1536 doi:10.1007/s10570-012-9738-9
- Buslov DK et al. (2009) Infrared spectroscopic analysis of the structure of xylans *Journal of Applied Spectroscopy* 76:801-805 doi:10.1007/s10812-010-9282-z
- Cao X, Ding B, Yu J, Al-Deyab SS (2012) Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers *Carbohydrate polymers* 90:1075-1080
- Cao X, Peng X, Zhong L, Sun R (2014) Multiresponsive Hydrogels Based on Xylan-Type Hemicelluloses and Photoisomerized Azobenzene Copolymer as Drug Delivery Carrier *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62:10000-10007 doi:10.1021/jf504040s
- Carrott P, Carrott MR (2007) Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review *Bioresource technology* 98:2301-2312
- Carvalho F, Duarte LC, Girio FM (2008) Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments *Journal of Scientific & Industrial Research* 67:849-864
- Chen L, Wang Q, Hirth K, Baez C, Agarwal U, Zhu JY (2015) Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis *Cellulose* 22:1753-1762 doi:10.1007/s10570-015-0615-1
- Cherian BM, Leão AL, de Souza SF, Thomas S, Pothan LA, Kottaisamy M (2010) Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion *Carbohydrate Polymers* 81:720-725
- Chinga-Carrasco G (2013) Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials *Micron* 48:42-48
- Couret L, Irle MA, Cathala B, Belloncle C Extracting high-value products from waste MDF. In: *International Panel Products Symposium, Llandudno, 2015.*
- Coviello T, Matricardi P, Marianecchi C, Alhaique F (2007) Polysaccharide hydrogels for modified release formulations *Journal of controlled release* 119:5-24
- da Silva Perez D, Montanari S, Vignon MR (2003) TEMPO-mediated oxidation of cellulose III *Biomacromolecules* 4:1417-1425
- Dax D et al. (2015) Tailor-made hemicellulose-based hydrogels reinforced with nanofibrillated cellulose *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 30
- de Mesquita JP, Donnici CL, Pereira FV (2010) Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan *Biomacromolecules* 11:473-480 doi:10.1021/bm9011985
- Delmas M (2008) Vegetal refining and agrochemistry *Chemical engineering & technology* 31:792-797
- Dervilly G, Saulnier L, Roger P, Thibault J-F (2000) Isolation of homogeneous fractions from wheat water-soluble arabinoxylans. Influence of the structure on their macromolecular characteristics *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48:270-278
- Dinand E, Chanzy H, Vignon MR (1996) Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties *Cellulose* 3:183-188 doi:10.1007/bf02228800
- dos Santos PS, Erdocia X, Gatto DA, Labidi J (2014) Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation *Industrial crops and products* 55:149-154

- Du C, Li H, Li B, Liu M, Zhan H (2016) Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk *BioResources* 11:5276-5284
- Ebringerova A, Heinze T (2000) Xylan and xylan derivatives– biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylns structures, isolation procedures and properties *Macromolecular rapid communications* 21:542-556
- Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T (2005) Hemicellulose. In: Heinze T (ed) *Polysaccharides I*, vol 186. *Advances in Polymer Science*. Springer Berlin Heidelberg, pp 1-67. doi:10.1007/b136816
- Ebringerová A, Hromadkova Z, Kačuráková M, Antal M (1994) Quaternized xylns: synthesis and structural characterization *Carbohydrate Polymers* 24:301-308
- Egüés I, Eceiza A, Labidi J (2013) Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties *Industrial Crops and Products* 47:331-338
- Elazzouzi S (2006) Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques apolaires. Université Joseph-Fourier-Grenoble I
- Elliott JE, Macdonald M, Nie J, Bowman CN (2004) Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure *Polymer* 45:1503-1510 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.040>
- Emandi A, Ileana Vasiliu C, Budrugeac P, Stamatin I (2011) Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods *Cellulose Chemistry and Technology* 45:579
- EPF (2014) Annual report 2013 - 2014. Brussels
- Espy HH (1995) The mechanism of wet-strength development in paper: a review *Tappi Journal* 78:90-100
- FCBA (2003) Guide de gestion des déchets de bois et assimilés en France : la problématique, le gisement, les valorisations.
- FCBA (2012) Prise en compte de la fin de vie des produits bois. Etat de l'art sur les scenarios de fin de vie des produits bois.
- FCBA (2015) Évaluation du gisement de déchet bois et son positionnement dans la filière bois/bois énergie.
- Feng X, Meng X, Zhao J, Miao M, Shi L, Zhang S, Fang J (2015) Extraction and preparation of cellulose nanocrystals from dealginate kelp residue: structures and morphological characterization *Cellulose* 22:1763-1772
- Fengel D, Wegener G (1989) *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*.
- Fitzpatrick M, Champagne P, Cunningham MF, Whitney RA (2010) A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products *Bioresource Technology* 101:8915-8922 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.125>
- Flauzino Neto WP, Silvério HA, Dantas NO, Pasquini D (2013) Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls *Industrial Crops and Products* 42:480-488 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
- French A (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs *Cellulose* 21
- Froass PM, Ragauskas AJ, Jiang J-e (1996) Chemical structure of residual lignin from kraft pulp
- Fujisawa S, Okita Y, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A (2011) Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups *Carbohydrate Polymers* 84:579-583
- Fukushima RS, Hatfield RD (2001) Extraction and isolation of lignin for utilization as a standard to determine lignin concentration using the acetyl bromide spectrophotometric method *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:3133-3139
- Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A (2008) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation *Biomacromolecules* 10:162-165
- Gabrielli I, Gatenholm P, Glasser WG, Jain RK, Kenne L (2000) Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood *Carbohydrate Polymers* 43:367-374 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00181-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00181-8)

- Ganne-Chédeville C, Jääskeläinen A-S, Froidevaux J, Hughes M, Navi P (2012) Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy vol 66. doi:10.1515/HF.2011.148
- Garcia de Rodriguez LN, Thielemans W, Dufresne A (2006) Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites Cellulose 13:261-270 doi:10.1007/s10570-005-9039-7
- Girods P (2008) Procédé multi-étage de valorisation de déchets bois type panneaux de particules. Nancy 1
- Gröndahl M, Eriksson L, Gatenholm P (2004) Material properties of plasticized hardwood xylans for potential application as oxygen barrier films Biomacromolecules 5:1528-1535
- Gustavsson M, Bengtsson M, Gatenholm P, Glasser W, Telemann A, Dahlman O (2001) Isolation, Characterisation and Material Properties of 4-O-Methylglucuronoxylan from Aspen. In: Chiellini E, Gil H, Braunegg G, Buchert J, Gatenholm P, van der Zee M (eds) Biorelated Polymers: Sustainable Polymer Science and Technology. Springer US, Boston, MA, pp 41-52. doi:10.1007/978-1-4757-3374-7\_4
- Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ (2010) Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications Chemical Reviews 110:3479-3500 doi:10.1021/cr900339w
- Hansen NM, Plackett D (2008) Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review Biomacromolecules 9:1493-1505
- Hennink WE, van Nostrum CF (2002) Novel crosslinking methods to design hydrogels Advanced Drug Delivery Reviews 54:13-36 doi:10.1016/s0169-409x(01)00240-x
- Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA, Lindström T (2007) An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers European Polymer Journal 43:3434-3441 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, Sandberg KR (1983) Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility vol 37.
- Huang H-J, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV (2008) A review of separation technologies in current and future biorefineries Separation and Purification Technology 62:1-21 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.011>
- Hubbe MA, Rojas OJ, Lucia LA, Sain M (2008) Cellulosic nanocomposites: a review BioResources 3:929-980
- Irle M, Barbu M (2010) Wood-based panel technology Wood-based panels-An introduction for specialist
- Irle M, Fru C, Maher K, Ormondroyd G The Measurement of Contaminants in Recycled Wood and Products Made From Recycled Wood. In: Seventh European Panel Products Symposium, Llandudno, October 2003 2003.
- Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers Nanoscale 3:71-85
- Iwamoto S, Abe K, Yano H (2008) The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics Biomacromolecules 9:1022-1026
- Izydorczyk MS, Biliaderis CG (1995) Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties Carbohydrate Polymers 28:33-48
- Izydorczyk MS, Macri LJ, MacGregor AW (1998) Structure and physicochemical properties of barley non-starch polysaccharides—II. Alkaliextractable  $\beta$ -glucans and arabinoxylans Carbohydrate Polymers 35:259-269 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00136-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00136-7)
- Jacquet N, Vanderghem C, Blecker C, Paquot M (2010) La steam explosion: application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique/Application of steam explosion for the pretreatment of the lignocellulosic raw materials Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement 14:561
- Jimenez Saelices C (2016) Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nanofibres de cellulose. Lorient
- Johar N, Ahmad I, Dufresne A (2012) Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk Industrial Crops and Products 37:93-99 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>

- Jonoobi M, Khazaeian A, Tahir PM, Azry SS, Oksman K (2011) Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process *Cellulose* 18:1085-1095
- Kadla J, Kubo S, Venditti R, Gilbert R, Compere A, Griffith W (2002) Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications *Carbon* 40:2913-2920
- Kandelbauer A, Despres A, Pizzi A, Taudes I (2007) Testing by Fourier transform infrared species variation during melamine-urea-formaldehyde resin preparation *Journal of Applied Polymer Science* 106:2192-2197 doi:10.1002/app.26757
- Karaaslan MA, Tshabalala MA, Yelle DJ, Buschle-Diller G (2011) Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers *Carbohydrate Polymers* 86:192-201 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.030>
- Kargarzadeh H, Ahmad I, Abdullah I, Dufresne A, Zainudin S, Sheltami R (2012) Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers *Cellulose* 19:855-866 doi:10.1007/s10570-012-9684-6
- Kearley V, Goroyias G Wood panel recycling at a semi-industrial scale. In: Proceedings of the 8th European Panel Products Symposium., 2004. pp 1-18
- Kekäläinen K, Liimatainen H, Biale F, Niinimäki J (2015) Nanofibrillation of TEMPO-oxidized bleached hardwood kraft cellulose at high solids content *Holzforschung* 69:1077-1088
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material *Angewandte Chemie International Edition* 44:3358-3393
- Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A (2011) Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials *Angewandte Chemie International Edition* 50:5438-5466 doi:10.1002/anie.201001273
- Klemm D, Schumann D, Kramer F, Heßler N, Hornung M, Schmauder H-P, Marsch S (2006) Nanocelluloses as Innovative Polymers in Research and Application. In: Klemm D (ed) *Polysaccharides II*, vol 205. *Advances in Polymer Science*. Springer Berlin Heidelberg, pp 49-96. doi:10.1007/12\_097
- Köhnke T, Brelid H, Westman G (2009) Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics *Cellulose* 16:1109-1121 doi:10.1007/s10570-009-9341-x
- Kües U (2007) Wood production, wood technology, and biotechnological impacts. Universitätsverlag Göttingen,
- Kumar R, Hu F, Hubbell CA, Ragauskas AJ, Wyman CE (2013) Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physiochemical characteristics of cellulosic biomass *Bioresource technology* 130:372-381
- Kuramae R, Saito T, Isogai A (2014) TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils prepared from various plant holocelluloses *Reactive and Functional Polymers* 85:126-133
- Labat G, Loureiro Morais L (2014) Etat de l'art sur les colles vertes et liants biosourcés. FCBA,
- Laine C (2005) Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Helsinki University of Technology,
- Laurent J-Y (1990) Analyse élémentaire d'échantillons de sols et solutions: application de la microanalyse au dosage simultané de l'azote du carbone et du soufre *Journées laboratoires*:46
- Lawoko M, Henriksson G, Gellerstedt G (2005) Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps *Biomacromolecules* 6:3467-3473
- Le Normand M, Moriana R, Ek M (2014) Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from spruce bark in a biorefinery perspective *Carbohydrate Polymers* 111:979-987 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.092>
- Loth R (2006) Recycling wood assortments as raw material for particleboard and fibreboard production. Paper presented at the 5th European Wood-Based Panel Symposium, Hanover, October 2006



- Michanickl A, Boehme C (1998) Process for recovering chips and fibers from residues of timber-derived materials, old pieces of furniture, production residues, waste and other timber containing materials. Google Patents,
- Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J (2011) Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites *Chemical Society Reviews* 40:3941-3994 doi:10.1039/C0CS00108B
- Morelli CL, Marconcini JM, Pereira FV, Bretas RES, Branciforti MC (2012) Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood *Macromolecular Symposia* 319:191-195 doi:<http://dx.doi.org/10.1002/masy.201100158>
- Moriana R, Vilaplana F, Ek M (2015) Forest residues as renewable resources for bio-based polymeric materials and bioenergy: chemical composition, structure and thermal properties *Cellulose* 22:3409-3423 doi:10.1007/s10570-015-0738-4
- Moriana R, Vilaplana F, Ek M (2016) Cellulose Nanocrystals from Forest Residues as Reinforcing Agents for Composites: A Study from Macro- to Nano-Dimensions *Carbohydrate Polymers* 139:139-149 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.020>
- Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M (2005) Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass *Bioresource Technology* 96:673-686 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- O'Dwyer MH (1926) The Hemicelluloses. Part IV: The Hemicelluloses of Beech Wood *Biochemical Journal* 20:656
- Pääkkö M et al. (2007) Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels *Biomacromolecules* 8:1934-1941 doi:10.1021/bm061215p
- Pandey K (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy *Journal of Applied Polymer Science* 71:1969-1975
- Park S, Baker J, Himmel M, Parilla P, Johnson D (2010) Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance *Biotechnology for Biofuels* 3:1-10 doi:10.1186/1754-6834-3-10
- Park Y-K, Park K-S, Park SH (2013) Fast pyrolysis of Medium-Density Fiberboard Using a Fluidized Bed Reactor *Applied Chemistry for Engineering* 24:672-675
- Payen A (1838) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 7:1052
- Peng F, Jia N, Bian J, Peng P, Sun R, Liu S (2012a) Isolation and fractionation of hemicelluloses from *Salix psammophila* *Cellulose Chemistry and Technology* 46:177
- Peng F, Peng P, Xu F, Sun R-C (2012b) Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses *Biotechnology Advances* 30:879-903 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>
- Peng F, Ren J-L, Xu F, Bian J, Peng P, Sun R-C (2009a) Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57:6305-6317 doi:10.1021/jf900986b
- Peng F, Ren J-L, Xu F, Bian J, Peng P, Sun R-C (2009b) Fractional study of alkali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse *Journal of agricultural and food chemistry* 58:1768-1776
- Peng P, Peng F, Bian J, Xu F, Sun R (2011a) Studies on the starch and hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation from bamboo *Phyllostachys bambusoides* f. shouzhu *Yi Journal of agricultural and food chemistry* 59:2680-2688
- Peng X-W, Ren J-L, Zhong L-X, Peng F, Sun R-C (2011b) Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH, salt, and organic solvents *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:8208-8215 doi:10.1021/jf201589y
- Peng X-W, Zhong L-X, Ren J-L, Sun R-C (2012c) Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Macroporous Xylan-Rich Hemicelluloses-Based Hydrogel *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:3909-3916 doi:10.1021/jf300387q

- Peng X, Bian J, Li M, Xiao X, Xia X, Yin W, Sun R (2013) Graded Ethanol Fractionation and Structural Characterization of Alkali-Extractable Hemicelluloses from *Olea europaea* L BioResources 8:1110-1123
- Pinto PCR, da Silva EAB, Rodrigues AE (2012) Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. In: Biomass Conversion. Springer, pp 381-420
- Pollegioni L, Tonin F, Rosini E (2015) Lignin-degrading enzymes FEBS Journal 282:1190-1213
- Pye EK (2008) Industrial lignin production and applications Biorefineries-industrial processes and products: status quo and future directions:165-200
- Qian Y, Qin Z, Vu N-M, Tong G, Chin YF (2012) Comparison of nanocrystals from TEMPO oxidation of bamboo, softwood, and cotton linter fibers with ultrasonic-assisted process BioResources 7:4952-4964
- Qin Z-Y, Tong G, Chin YF, Zhou J-C (2011) Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation BioResources 6:1136-1146
- Qing Y, Sabo R, Zhu J, Agarwal U, Cai Z, Wu Y (2013) A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches Carbohydrate polymers 97:226-234
- Rånby BG (1949) Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles Acta Chemica Scandinavia 3:649-650
- Rånby BG (1951) Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles Discussions of the Faraday Society 11:158-164
- Revol J-F, Bradford H, Giasson J, Marchessault R, Gray D (1992) Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension International journal of biological macromolecules 14:170-172
- Revol J-F, Godbout L, Dong X-M, Gray DG, Chanzy H, Maret G (1994) Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation Liquid Crystals 16:127-134
- Roffael E, Dix B, Behn C, Bär G (2009) Chemical properties of TMP and CTMP prepared from pine wood and UF-bonded medium density fibreboards (MDF) European journal of Wood and Wood Products 67:113-115
- Rohaizu R, Wanrosli W (2017) Sono-assisted TEMPO oxidation of oil palm lignocellulosic biomass for isolation of nanocrystalline cellulose Ultrasonics Sonochemistry 34:631-639
- Roland J (1980) Visualisation des polysaccharides au niveau ultrastructural Polymères Végétaux Polymères Pariétaux et Alimentaires non azotés Costes C et Monties B, Paris, Francia:30-45
- Rowell RM, Pettersen R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA (2005) Cell Wall Chemistry. In: Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press,
- Sacui IA et al. (2014) Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods Acs Applied Materials & Interfaces 6:6127-6138 doi:<http://dx.doi.org/10.1021/am500359f>
- Saito T, Isogai A (2004) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions Biomacromolecules 5:1983-1989
- Saito T, Nishiyama Y, Putaux J-L, Vignon M, Isogai A (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose Biomacromolecules 7:1687-1691
- Saito T, Shibata I, Isogai A, Suguri N, Sumikawa N (2005) Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation Carbohydrate polymers 61:414-419
- Santos RB, Hart P, Jameel H, Chang H-m (2013) Wood based lignin reactions important to the biorefinery and pulp and paper industries BioResources 8:1456-1477
- Scheller HV, Ulvskov P (2010) Hemicelluloses Annual Review of Plant Biology, Vol 61 61:263-289 doi:10.1146/annurev-arplant-042809-112315

- Schneider H, Schneider L (2016) The Influence of Xylan on Precipitation and Filtration Properties of Lignin: A Study in the Context of the LignoBoost Process.
- Schorr D (2014) Caractérisation et modification des lignines industrielles. Université Laval
- Schulze E (1891) Information regarding chemical composition of plant cell membrane *Ber Dtsch Chem Ges* 24:2277-2287
- Söderqvist Lindblad M, Albertsson A-C, Ranucci E, Laus M, Giani E (2005) Biodegradable Polymers from Renewable Sources: Rheological Characterization of Hemicellulose-Based Hydrogels *Biomacromolecules* 6:684-690 doi:10.1021/bm049515z
- Stevanovic T, Perrin D (2009) *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes,
- Sun R, Sun X, Tomkinson J (2004) Hemicelluloses and their derivatives. In. ACS Publications,
- Sun X-F, Liu B, Jing Z, Wang H (2015) Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent *Carbohydrate Polymers* 118:16-23 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.013>
- Sun X-F, Wang H-h, Jing Z-x, Mohanathas R (2013) Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery *Carbohydrate Polymers* 92:1357-1366 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.032>
- Taniguchi T, Okamura K (1998) New films produced from microfibrillated natural fibres *Polymer International* 47:291-294 doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1
- Tenkanen M, Tamminen T, Hortling B (1999) Investigation of lignin-carbohydrate complexes in kraft pulps by selective enzymatic treatments *Applied microbiology and biotechnology* 51:241-248
- Timell TE (1964) Wood hemicelluloses: part I *Advances in carbohydrate chemistry* 19:247-302
- Tonoli G, Teixeira E, Corrêa A, Marconcini J, Caixeta L, Pereira-da-Silva M, Mattoso L (2012) Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties *Carbohydrate polymers* 89:80-88
- Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR (1983) Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential vol 37.
- Varshney VK, Naithani S (2011) Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. In: *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Springer Berlin Heidelberg, pp 43-60. doi:10.1007/978-3-642-17370-7\_2
- Wågberg L, Decher G, Norgren M, Lindström T, Ankerfors M, Axnäs K (2008) The Build-Up of Polyelectrolyte Multilayers of Microfibrillated Cellulose and Cationic Polyelectrolytes *Langmuir* 24:784-795 doi:10.1021/la702481v
- Whistler RL, Feather M (1965) Hemicellulose extraction from annual plants with alkaline solutions. In: *Methods in carbohydrate chemistry, Vol. V: general polysaccharides, vol 5*. Academic Press, pp 144-145
- Wichterle O, Lim D (1960) Hydrophilic gels for biological use *Nature* 185:117-118
- Wilhelm M, Neidhöfer M, Spiegel S, Spiess HW (1999) A collection of solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of common polymers *Macromolecular Chemistry and Physics* 200:2205-2207
- Willstätter R, Zechmeister L (1913) Zur kenntnis der hydrolyse von cellulose I *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 46:2401-2412
- Wise LE (1946) Chlorite Holocellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses *Paper Trade J* 122
- Xie X, Goodell B, Nagle D, Zhang D, Lopez-Anido R (2009) Selected physical and mechanical properties of resin infused porous carbon composites made from medium density fiberboard *Forest products journal* 59:25
- Xue B-L, Wen J-L, Xu F, Sun R-C (2012) Structural characterization of hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation from *Pinus yunnanensis* *Carbohydrate research* 352:159-165
- Yang JY, Zhou XS, Fang J (2011) Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels *Carbohydrate Polymers* 86:1113-1117 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.043>



- Zain NFM, Yusop SM, Ahmad I (2013) Cellulose nanocrystal from pomelo (*C. Grandis osbeck*) albedo: Chemical, morphology and crystallinity evaluation AIP Conference Proceedings 1571:674-679 doi:doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4858732>
- Zakzeski J, Bruijninx PC, Jongerius AL, Weckhuysen BM (2010) The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals Chemical reviews 110:3552-3599
- Zhang J, Xiao H, Li N, Ping Q, Zhang Y (2015) Synthesis and characterization of super-absorbent hydrogels based on hemicellulose Journal of Applied Polymer Science 132
- Zhao L-w, Griggs BF, Chen C-L, Gratzl JS, Hse C-Y (1994) Utilization of softwood kraft lignin as adhesive for the manufacture of reconstituted wood Journal of Wood Chemistry and Technology 14:127-145





# Thèse de Doctorat

Laetitia Couret

Fractionnement de déchets de panneaux de bois MDF post-consommation par voie chimique pour la réalisation de matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée

Fractionation of post-consumer MDF waste by chemical treatments for the extraction of high-value biosourced materials

## Résumé

Les panneaux de bois MDF (Medium-Density Fiberboard), principalement utilisés dans le secteur de l'ameublement, génèrent une quantité annuelle mondiale de déchets estimée à 40 millions de m<sup>3</sup>. Actuellement, aucune méthode viable ne permet leur recyclage du fait de la présence de contaminants de type résine ou finitions (peinture, laminé, plastique). Ces déchets, constitués de bois à hauteur de 85-90 %, représentent cependant une source de matière lignocellulosique non négligeable. Afin de transformer cette ressource inexploitée, en matériaux à haute valeur ajoutée, un procédé de fractionnement combinant traitement alcalin et délignification a permis la séparation des hémicelluloses et lignines, amenant à l'isolement de la cellulose. En premier lieu, cette méthode a été utilisée pour l'extraction de nanocelluloses, à savoir des nanocristaux de cellulose par hydrolyse acide et des nanofibrilles de cellulose par délamination mécanique. Les nanocristaux de cellulose extraits des déchets ont montré des caractéristiques semblables à ceux obtenus avec des fibres de bois vierges. Ensuite, la fraction riche en hémicelluloses isolée par un traitement alcalin à partir des déchets MDF, a été purifiée puis précipitée à l'éthanol permettant l'isolement d'une fraction hémicellulosique, ultérieurement intégrée à la préparation d'hydrogels à base d'acide acrylique. Les hydrogels présentent des caractéristiques similaires qu'ils soient élaborés avec la fraction issue des déchets ou fabriqués à base de xylanes commerciaux de hêtre. L'évaluation de la capacité de ces déchets à être recyclés ouvrirait une voie de conversion en une nouvelle ressource de produits à forte valeur ajoutée.

## Mots clés

Déchets bois, Fractionnement chimique, MDF, Nanocelluloses, Hydrogel à base d'hémicelluloses

## Abstract

Wood-based medium-density fiberboards (MDF) are principally used for furniture and fittings and are produced in great volumes around the world. The annual quantity of MDF waste generated world-wide is estimated to be over 40 million m<sup>3</sup>. Currently, there is no viable way to transform MDF into useful products due to the presence of contaminants such as resins and finishes (paint, varnish, laminated or plastic). This type of waste, composed of approximately 85-90 % of wood, represents a significant source of lignocellulosic material. This thesis describes research on transforming this under-utilized resource into high valued materials via a fractionation process. An alkali treatment followed by a delignification step, allows the extraction of hemicelluloses and lignin respectively, leading to the isolation of pure cellulose. This cellulose was converted to nanocelluloses in the form of nanocrystals by acid hydrolysis and nanofibrils by mechanical fibrillation. The cellulose nanocrystals obtained from waste MDF is shown to have similar characteristics to those obtained from virgin wood fibers. The hemicelluloses-rich fraction obtained by an alkali treatment from MDF waste was purified, precipitated by ethanol and then further used in the preparation of acrylic acid based hydrogels. The hydrogels generated had similar characteristics to those made from commercial beech xylans. This research clearly demonstrates the technical feasibility to convert MDF waste into high value added products, opening a new conversion route to recycle them.

## Key Words

Wood waste, Chemical fractionation, MDF, Nanocelluloses, Hemicelluloses-based hydrogel