



HAL
open science

Récupération et valorisation de biomolécules d'effluents de papeterie par procédés membranaires

Matthieu Courbalay

► **To cite this version:**

Matthieu Courbalay. Récupération et valorisation de biomolécules d'effluents de papeterie par procédés membranaires. Génie des procédés. Université de Strasbourg, 2018. Français. NNT : 2018STRAF020 . tel-02918195

HAL Id: tel-02918195

<https://theses.hal.science/tel-02918195>

Submitted on 20 Aug 2020

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

DSA-IPHC UMR CNRS 7178

Laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM)

THÈSE présentée par :

Matthieu COURBALAY

Soutenue le 11 juillet 2018

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Génie des procédés

**Récupération et valorisation de biomolécules
d'effluents de papeterie par procédés
membranaires**

THÈSE dirigée par :

Mr TREBOUET Dominique

Mr DUMARCAY Stéphane

Professeur, Université de Strasbourg

Professeur, Université de Lorraine

RAPPORTEURS :

Mr FIEVET Patrick

Mr GERARDIN Philippe

Professeur, Université de Franche-Comté

Professeur, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme VILLAIN-GAMBIER Maud

Mr KLEM Armand

Mme FARGUES Claire

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Responsable projets développement, Norske Skog Golbey

Maître de conférences, Université Paris-Saclay

Communications

Oraux

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M. et TREBOUET, D. « Production de fractions enrichies en extractibles du bois par procédés membranaires à partir d'effluent de papèterie », au congrès national « Congrès national de la recherche en IUT » à Nantes le 09/06/2016.

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M., KLEM, A., DUMARCAY, S. et TREBOUET, D. « Wood extractives recovery from pulp and paper mill process water with flotation and membrane filtration technologies », au congrès international « 1st International Conference on Sustainable Water Processing » à Sitges le 13/09/2016.

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M., KLEM, A., DUMARCAY, S. et TREBOUET, D. « Fractionnement des biomolécules issues des eaux de papeterie par technologie membranaire : optimisation du procédé », au congrès national « 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés » à Nancy entre le 11-13/07/2017.

Affiches

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M., KLEM, A., DUMARCAY, S. et TREBOUET, D. « Récupération et valorisation d'acides phénoliques issus d'eaux du procédé papetier », au colloque « Procédés pour la bioraffinerie : enjeux et avancées » à l'ENSIC de Nancy le 09/07/2015.

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M., KLEM, A., DUMARCAY, S., TREBOUET, D. « Pulp and paper mill waters fractionation with flotation and membrane filtration », au congrès Européen « 10th European Congress of Chemical Engineering » à Nice le 29/09/2015.

Publication

COURBALAY, M., VILLAIN-GAMBIER, M., KLEM, A., DUMARCAY, S., and TREBOUET, D. (2018). « Fractionation of polyphenols from thermomechanical pulp mill process water by flotation and membrane integrated process ». *Environ. Technol.* 0, 1–12.

Remerciement

Cette thèse a été réalisée au sein des laboratoires du RePSeM et du LERMAB. Je tiens à remercier leur direction, Barbara ERNST et Philippe GERARDIN, pour leur accueil dans leur unité de recherche.

Je remercie particulièrement mes directeurs de thèse, Dominique TREBOUET et Stéphane DUMARCAY pour être venu me chercher, d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenu et accompagné durant ces trois (...presque quatre) années. Ce manuscrit est le fruit de cette collaboration et de leurs corrections. Un remerciement particulier est également adressé à Maud VILLAIN pour son encadrement, ses conseils avisés et ses corrections.

Je remercie aussi les membres de mon jury pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail de thèse, en particulier les rapporteurs de mon manuscrit, Patrick FIEVET et Philippe GERARDIN ainsi que Claire GARGUES.

Je remercie également les personnes qui ont participé à ces travaux. Armand KLEM pour son expertise du procédé papetier et d'avoir soutenu le projet au sein de l'entreprise Norske Skog Golbey. Isabelle ZIEGLER et Nicolas BROSSE, sans qui je n'aurais pas pu faire les analyses en chromatographie liquide. L'équipe de Biodiversité et Biotechnologie Fongiques, Laurence LESAGE-MEESSEN, Anne LOMASCOLO et Alexandra BISOTTO, pour leur expertise des bioprocédés et leur apport dans le projet REVA COPPA. Jean-Claude LASSERRE et Emmanuel CAZEILS pour leurs conseils et expertise très apprécié. François EHRWEIN et Virginie STRIBICK pour leur accueil dans le laboratoire de Norske Skog Golbey et leur aide pour la prise d'échantillons. Anne BOOS et Pascale RONOT pour leur aide sur la quantification des protéines. Florence LUTIN pour avoir apporter un avis sur le dimensionnement et l'étude technico-économique de l'installation membranaire. Je n'oublie également pas les personnes qui ont collaborés d'un peu plus loin au projet au sein de l'IPHC ou du LERMAB, leur apport a été apprécié. Enfin, un grand remerciement à Paul-Loup PASQUET et Weijia LI, qui n'ont pas compté leurs heures durant leurs stages de fin de DUT.

Je remercie la direction de l'IUT Louis PASTEUR de SCHILTIGHEIM, ainsi que les enseignants, Christophe MARCIC et Jérôme CARRAYROU, qui m'ont fait confiance et permis d'encadrer des travaux pratiques durant les 3 années de thèse. Cette expérience a très probablement compté pour décrocher le poste d'ATER à Polytech NANTES, que je remercie également, sans quoi ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Je remercie mes collègues et amis que j'ai côtoyé durant ces années à l'IPHC. Dans un ordre totalement aléatoire et sans aucune logique : merci à Christine, Bernadette, Clémence, Jérémy, Marie, Nakri, Sylvia, Valentin, Virginie, Emilie, Caroline, Aurélia, Jérémie, Solafa, Joël, Thibaud, Mariana, Thomas, Amélie, Marie-Line, Quentin et Zineb. Merci pour vos coups de main, votre bonne humeur de tous les jours, ces parties de mots fléchés durant lesquels je ne servais à rien, ces soirées jeux de sociétés hilarantes, ces petits week-end de voyage pour s'aérer l'esprit et ces soirées à manger des flammekueches sans modération. A vous de vous reconnaître. Sans oublier les amis de longue date, les « saboliens » et les « nazairiens » qui m'ont soutenu à distance depuis l'autre côté de la France. Les « ASORiens » apnéistes avec qui je m'entraînais à respirer le moins possible. Merci au pilote de filtration et à la cafetière, qui ont bien tenu le coup durant ces 3 années d'utilisation intensive.

J'adresse des remerciements particuliers à ma famille. Ma mère qui m'a probablement transmise son amour pour la science, mon père son envie de se lancer dans des aventures professionnelles, mon petit frère pour me donner, peut-être, une part de créativité et sans oublier, bien entendu, Aurélie la petite nouvelle.

Et enfin, un grand remerciement à Emilie qui m'accompagne depuis longtemps, qui me soutient, m'encourage et m'aide. Je te dois beaucoup et pour longtemps.

Matthieu

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	7
1. INTRODUCTION	8
2. FILIERE PAPIETIERE ET COMPOSES SOLUBLES DANS LES EAUX DE PROCEDE.....	8
2.1. <i>Contexte économique de l'industrie papetière</i>	8
2.2. <i>Les procédés de fabrication de pâte à papier</i>	9
2.2.1. Procédés chimiques	10
2.2.1.1. Procédé acide (ou bisulfite)	10
2.2.1.2. Procédé alcalin (ou « kraft »).....	10
2.2.2. Procédés thermomécaniques (TMP).....	11
2.2.3. Procédé chimico-thermomécanique (CTMP).....	11
2.3. <i>Molécules du bois : structure, solubilité et applications</i>	12
2.3.1. Généralités.....	12
2.3.2. Composés structuraux	14
2.3.2.1. La cellulose.....	15
2.3.2.2. Les hémicelluloses	16
2.3.2.3. La lignine.....	17
2.3.3. Les extractibles du bois	20
2.3.3.1. Les terpènes et terpénoïdes	21
2.3.3.2. Les acides gras	23
2.3.3.3. Les extractibles phénoliques.....	24
2.3.3.3.1. Les phénols simples	24
2.3.3.3.2. Les stilbènes et stilbènoïdes	25
2.3.3.3.3. Les flavonoïdes	25
2.3.3.3.4. Les tanins.....	26
2.3.3.3.5. Les lignanes	27
2.4. <i>Composition des eaux des procédés papetiers</i>	29
3. VALORISATION DES COPRODUITS ISSUS DE LA FABRICATION DE PATES A PAPIER : CARACTERISTIQUES, APPLICATIONS, MARCHES	35
3.1. <i>Les hémicelluloses</i>	36
3.2. <i>La lignine</i>	37
3.3. <i>Les extractibles</i>	39
3.3.1. Les extractibles lipophiles	39
3.3.2. Les extractibles phénoliques.....	39
4. VALORISATION PAR FILTRATION MEMBRANAIRE	41
4.1. <i>Filtration membranaire dans l'industrie</i>	41
4.1.1. Principe de la filtration membranaire	41
4.1.2. Membranes et modules.....	44

4.1.3.	Structure des membranes.....	46
4.1.4.	Origine de la charge de surface.....	46
4.1.5.	Phénomènes de transport et limitation du transfert de matière	48
4.1.5.1.	Phénomènes de transport	48
4.1.5.2.	Contre-pression osmotique	49
4.1.5.3.	Colmatage.....	50
4.1.5.4.	Modélisation du colmatage	51
4.1.5.5.	Polarisation de concentration.....	54
4.1.5.6.	Influence des conditions opératoires	56
4.2.	<i>Fractionnement des eaux de procédé papeterier par filtration membranaire.....</i>	<i>56</i>
4.2.1.	Mise en place de prétraitements	57
4.2.2.	Choix des seuils de coupure et matériaux membranaires	58
4.2.3.	Influence du pH sur les performances du fractionnement	61
5.	CONCLUSIONS.....	62
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES		65
1.	INTRODUCTION	66
2.	PRESENTATION DE LA PAPETERIE NSG	66
2.1.	<i>Site de Norske Skog Golbey.....</i>	<i>66</i>
2.2.	<i>Procédé TMP.....</i>	<i>67</i>
2.2.1.	Description des matières premières utilisés dans le procédé TMP.....	67
2.2.1.1.	L'eau industrielle	67
2.2.1.2.	Le bois.....	68
2.2.2.	Description du procédé TMP.....	68
2.2.2.1.	Le parc à bois et fabrication des plaquettes	70
2.2.2.2.	Le raffinage et la latence.....	70
2.2.2.3.	Le classage, traitement des refus et épauissage.....	71
3.	OUTILS ANALYTIQUES ET STATISTIQUE	71
3.1.	<i>Préparation des échantillons avant analyses.....</i>	<i>71</i>
3.2.	<i>Caractéristiques physico-chimiques des phases liquides</i>	<i>72</i>
3.2.1.	Caractéristiques globales	72
3.2.2.	Dosage des polyphénols totaux	73
3.2.3.	Dosage des sucres totaux.....	73
3.2.4.	Identification des modifications structurales des polymères.....	74
3.3.	<i>Evaluation des extractibles par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM)</i>	<i>74</i>
3.3.1.	Préparation des échantillons pour analyse	74
3.3.2.	Méthode d'analyses par CPG-SM.....	75
3.3.3.	Méthodes de quantification des extractibles.....	75
3.3.3.1.	Quantification relative	75
3.3.3.2.	Quantification pour étalonnage externe	76

3.4.	<i>Distribution moléculaire de la lignine et des hémicelluloses</i>	76
3.5.	<i>Méthodes d'analyses des protéines</i>	77
3.6.	<i>Méthode statistique d'analyse</i>	77
4.	UNITES PILOTES DE SEPARATION DES EAUX DU PROCEDE TMP	78
4.1.	<i>La flottation</i>	78
4.1.1.	Dispositif de flottation	78
4.1.2.	Conditions opératoires de la flottation	79
4.2.	<i>La filtration membranaire</i>	80
4.2.1.	Dispositif de filtration.....	80
4.2.1.1.	Description du dispositif de filtration	80
4.2.1.2.	Fonctionnement du dispositif de filtration	81
4.2.2.	Les membranes	82
4.2.3.	Optimisation des conditions opératoires de la filtration	83
4.2.4.	Nettoyage des membranes	84
4.2.5.	Modèle des résistances en séries.....	86
CHAPITRE 3 : EVALUATION DE LA RESSOURCE ET DETERMINATION DES MOLECULES A VALORISER		89
1.	INTRODUCTION	90
2.	DETERMINATION DU POINT DE PRELEVEMENT ADEQUAT	90
2.1.	<i>Description des circuits hydrauliques du procédé TMP</i>	90
2.2.	<i>Caractérisation des eaux sur l'ensemble du procédé TMP</i>	92
3.	CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DES FILTRATS CLAIRS	95
3.1.	<i>Caractérisation globale des filtrats clairs</i>	96
3.2.	<i>Caractérisation des différentes familles d'extractibles</i>	98
3.3.	<i>Potentiel de valorisation des filtrats clairs</i>	102
4.	VARIABILITE DES FILTRATS CLAIRS	106
4.1.	<i>Etude de la conservation des filtrats clairs au cours du temps</i>	106
4.2.	<i>Etude de l'évolution des filtrats clairs selon les ressources et les paramètres d'usine</i> ..	107
4.2.1.	Variation de la composition des filtrats clairs en fonction du cuvier de latence.....	107
4.2.2.	Variation de la composition des filtrats clairs en fonction de la saison	111
4.2.3.	Variation de la composition des filtrats clairs en fonction de l'eau pompée de la gravière	113
4.2.4.	Analyse statistique des paramètres physico-chimiques.....	113
5.	CONCLUSIONS.....	117
CHAPITRE 4 : CLARIFICATION DES FILTRATS CLAIRS		119
1.	INTRODUCTION	120
2.	EVALUATION DE LA FLOTTATION	120
3.	EVALUATION DE LA MEMBRANE 150 KDA	122
3.1.	<i>Rétention de la matière avec la membrane 150 kDa</i>	122
3.1.1.	Rétention des MES et de la turbidité	122

3.1.2.	Rétention des hémicelluloses et polyphénols en fonction de la réduction du volume.....	123
3.1.3.	Distribution de masses moléculaires apparentes des hémicelluloses et de la lignine à l'issue de l'étape d'UF	124
3.2.	<i>Comportement hydraulique de la membrane 150 kDa</i>	128
3.2.1.	Flux de perméation en fonction de la réduction volumique	128
3.2.2.	Analyse des mécanismes de colmatage	129
3.2.2.1.	Résistances hydrauliques.....	129
3.2.2.2.	Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage.....	132
3.2.2.3.	Application de modèles semi-empirique à pression constante	133
4.	CONCLUSIONS.....	137

CHAPITRE 5 : FRACTIONNEMENT DES COMPOSES POLYPHENOLIQUES PAR UNE FILIERE UF / NF ... 139

1.	INTRODUCTION	140
2.	FRACTIONNEMENT DU PERMEAT 150 KDA AVEC UNE MEMBRANE DE 5 KDA	140
2.1.	<i>Caractéristiques physico-chimiques du perméat 150 kDa en fonction du pH</i>	140
2.1.1.	Caractérisation globale du perméat 150 kDa en fonction du pH	141
2.1.2.	Influence du pH sur la concentration des extractibles phénoliques du perméat 150 kDa.....	143
2.1.3.	Influence du pH sur la charge électrique du perméat 150 kDa	144
2.1.4.	Bilan	145
2.2.	<i>Comportement hydraulique de la membrane 5 kDa</i>	146
2.2.1.	Flux de perméation de la membrane 5 kDa	146
2.2.2.	Résistances hydrauliques de la membrane 5 kDa	147
2.2.3.	Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage	148
2.2.4.	Discussion sur le mécanisme de colmatage	150
2.3.	<i>Rétention de la matière avec la membrane 5 kDa</i>	153
2.3.1.	Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols	153
2.3.2.	Rétention des composés polyphénoliques	157
3.	EVALUATION D'UNE MEMBRANE 1 KDA DANS LE FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE.....	162
3.1.	<i>Caractéristiques physico-chimiques des différents fluides d'alimentation</i>	163
3.2.	<i>Comportement hydraulique de la membrane 1 kDa</i>	163
3.2.1.	Flux de perméation de la membrane 1 kDa	163
3.2.2.	Résistances hydrauliques de la membrane 1 kDa	164
3.2.3.	Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage	166
3.3.	<i>Rétention de la matière avec la membrane 1 kDa</i>	167
3.3.1.	Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols	167
3.3.2.	Rétention des composés polyphénoliques	172
3.4.	<i>Choix de la filière de fractionnement 5 kDa et/ou 1 kDa</i>	175
4.	EVALUATION D'UNE MEMBRANE 300 DA DANS LE FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE	177
4.1.	<i>Comportement hydraulique de la membrane 300 Da</i>	178
4.2.	<i>Rétention de la matière avec la membrane 300 Da</i>	180
4.2.1.	Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols	180

4.2.2. Rétention des composés polyphénoliques	183
5. CONCLUSIONS.....	186
CHAPITRE 6 : ETUDE DE FAISABILITE A GRANDE ECHELLE DE LA FILIERE DE FRACTIONNEMENT	189
1. INTRODUCTION	190
2. ETUDE DU PILOTE DE SEPARATION MEMBRANAIRE EN MODE SEMI-CONTINU	191
2.1. <i>Comportement hydraulique des membranes en mode semi-continu</i>	191
2.1.1. Flux de perméation des différentes membranes	191
2.1.2. Influence du backpulse sur le flux de perméation de l'UF 150 kDa	193
2.1.3. Résistances hydrauliques des différentes membranes en mode semi-continu	194
2.2. <i>Rétention des composés polyphénoliques en mode semi-continu</i>	195
3. ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE DE L'UNITE MIXTE UF/NF A L'ECHELLE SEMI-INDUSTRIELLE	199
3.1. <i>Dimensionnement d'installations mixtes UF/NF</i>	199
3.2. <i>Evaluation économique des installations dimensionnées</i>	204
4. CONCLUSIONS.....	210
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	213
1. CONCLUSIONS GENERALES	214
2. PERSPECTIVES	217
2.1. <i>Pistes d'amélioration pour une meilleure compréhension des phénomènes</i>	217
2.2. <i>Pistes d'amélioration pour la production des extraits</i>	218
BIBLIOGRAPHIE	221
ANNEXES.....	243

Liste des tableaux

TABEAU 1 : SPECIFICITES DES DIFFERENTES LIGNINES	19
TABEAU 2 : EXEMPLES DE COMPOSES DE LA FAMILLE DES TERPENES	22
TABEAU 3 : EXEMPLE DE COMPOSES DE LA FAMILLE DES ACIDES GRAS SATURES OU INSATURES	23
TABEAU 4 : EXEMPLES DE PHENOLS SIMPLES.....	24
TABEAU 5 : EXEMPLE DE COMPOSES DE LA FAMILLE DES LIGNANES.....	28
TABEAU 6 : COMPOSITIONS D'EAUX DE PROCEDE TMP ET CTMP	30
TABEAU 7 : COMPOSITIONS D'EAUX DE PROCEDE KRAFT (LIQUEURS NOIRES) ET BISULFITE	31
TABEAU 8 : COMPOSITION DES HEMICELULLOSES EXTRAITES PAR LES PROCEDES PAPETIERS ET LORS D'ESSAIS EN LABORATOIRE SUR DES RESINEUX	34
TABEAU 9 : PRINCIPALES APPLICATIONS DES LIGNOSULFONATES (DE CHERISEY, 2015; LAURICHESSE AND AVEROUS, 2014)	38
TABEAU 10 : DERIVES DU « TALL OIL » ET MARCHES (DE CHERISEY, 2015)	39
TABEAU 11 : IMPORTANCE DE LA CONTRE-PRESSION OSMOTIQUE PAR RAPPORT A LA PRESSION APPLIQUEE POUR DIFFERENTS SOLUTES (AIMAR AND BACCHIN, 2016).....	50
TABEAU 12 : FRACTIONNEMENT D'EAU DE PAPETERIE PAR FILTRATION MEMBRANAIRE EN UF ET NF	59
TABEAU 13 : CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES	82
TABEAU 14 : GEOMETRIE ET SCHEMA DE COUPE DES MEMBRANES UTILISEES	83
TABEAU 15 : CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMALES DES FILTRATIONS.....	84
TABEAU 16 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES DIFFERENTS POINTS DE PRELEVEMENT ENTRE SEPTEMBRE 2014 ET FEVRIER 2015.....	93
TABEAU 17 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES FILTRATS CLAIRS ENTRE SEPTEMBRE 2014 ET JUIN 2017 (N = 26) ET COMPARAISON AVEC LES DONNEES ISSUES DE LA LITTERATURE	96
TABEAU 18 : CONCENTRATIONS DES MOLECULES EXTRACTIBLES DANS LES FILTRATS CLAIRS	101
TABEAU 19 : EVALUATION DES DIFFERENTES FAMILLES DE MOLECULES EN FONCTION DE LEURS PRIX ET DE LEURS CONCENTRATIONS DANS LES FILTRATS CLAIRS	105
TABEAU 20 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX INDUSTRIELLES (FEVRIER A MAI 2017)	113
TABEAU 21 : ANALYSE PAR CORRELATION DE SPEARMAN DES PARAMETRES DES FILTRATS CLAIRS	115
TABEAU 22 : CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES APRES FLOTTATION (DUREE = 20 MIN) (N = 10).....	120
TABEAU 23 : CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES FRACTIONS ET TAUX DE RETENTION OBTENUES LORS DE L'UF 150 kDa (PTM = 2,5 BARS, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹ , RV = 87%) (N = 9).....	122
TABEAU 24 : COEFFICIENTS DE DETERMINATION ET CONSTANTES OBTENUS SUIVANT LES MODELES D'HERMIA LORS DE L'UF 150 kDa AUX RV DE 70 % (N = 24) ET 87 % (N = 9)	136
TABEAU 25 : CARACTERISTIQUES GLOBALES DES FLUIDES D'ALIMENTATION (PERMEAT 150 kDa AUX DIFFERENTS pH ETUDIES)	141
TABEAU 26 : CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE L'UF 5 kDa (PTM = 5,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	153
TABEAU 27 : CONCENTRATIONS EN COMPOSES POLYPHENOLIQUES DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE L'UF 5 kDa (PTM = 5,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	157

TABLEAU 28 : CARACTERISTIQUES GLOBALES DES FLUIDES D'ALIMENTATION DE LA NF 1 kDA.....	163
TABLEAU 29 : CONCENTRATIONS DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE LA NF 1 kDA (PTM = 6,4 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2).....	168
TABLEAU 30 : CONCENTRATIONS EN POLYPHENOLS DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE LA NF 1 kDA (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2).....	172
TABLEAU 31 : RECAPITULATIF DES GRANDEURS PERTINENTES POUR LE CHOIX DE LA FILIERE DE FRACTIONNEMENT 5 kDA ET/OU 1 kDA.....	176
TABLEAU 32 : CONCENTRATIONS ET CONDUCTIVITE DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE LA NF 300 DA (N = 2).....	181
TABLEAU 33 : CONCENTRATIONS EN POLYPHENOLS DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE LA NF 300 DA (N = 2).....	183
TABLEAU 34 : CONCENTRATIONS EN POLYPHENOLS ET MATIERE SECHE DES DIFFERENTES FRACTIONS OBTENUES LORS DE LA FILTRATION EN SEMI-CONTINU (N ₁₅₀ = 1, N ₁ = 3, N ₃₀₀ = 2).....	195
TABLEAU 35 : PARAMETRES UTILISES POUR LE DIMENSIONNEMENT D'UNE INSTALLATION MIXTE UF/NF SEMI-INDUSTRIELLE.....	198
TABLEAU 36 : DUREES DE FILTRATION, FREQUENCE DE NETTOYAGE ET FLUX MOYEN DES DIFFERENTES MEMBRANES EN MODE CONTINU.....	199
TABLEAU 37 : SURFACES, CONFIGURATIONS MEMBRANAIRES ET QUANTITES DE MATIERE PRODUITES.....	201
TABLEAU 38 : DEBIT DES POMPES NECESSAIRES A L'INSTALLATION.....	204
TABLEAU 39 : HYPOTHESES DE L'ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE.....	206
TABLEAU 40 : ESTIMATION DU CAPEX DES INSTALLATIONS (SUAREZ ET AL., 2015).....	207
TABLEAU 41 : ESTIMATION DE L'OPEX DES INSTALLATIONS (SUAREZ ET AL., 2015).....	208
TABLEAU 42 : ESTIMATION DES COUTS DE PRODUCTION DES MATIERES GENEREES.....	210
TABLEAU 43 : RECAPITULATIF DES DONNEES PERMETTANT LE DIMENSIONNEMENT DE LA UF 150 kDA.....	244
TABLEAU 44 : RECAPITULATIF DES DONNEES PERMETTANT LE DIMENSIONNEMENT DE LA NF 1 kDA.....	244
TABLEAU 45 : RECAPITULATIF DES DONNEES PERMETTANT LE DIMENSIONNEMENT DE L'NF 300 DA.....	245

Liste des figures

FIGURE 1 : COMPOSITION CHIMIQUE SIMPLIFIEE DU BOIS POUR LES FEUILLUES TEMPEREES (LIGNE 1), RESINEUSES (LIGNE 2) OU FEUILLUES TROPICALES (LIGNE 3) (DE CHERISEY, 2015)	13
FIGURE 2 : SCHEMA DE COUPE TRANSVERSALE D'UN TRONC.....	14
FIGURE 3 : ARRANGEMENT SPATIAL DE LA CELLULOSE, HEMICELLULOSE ET LIGNINE DANS LES PAROIS CELLULAIRES VEGETALES (GE ET AL., 2017).....	15
FIGURE 4 : CELLOBIOSE (ROWELL, 2012)	15
FIGURE 5 : PENTOSES, HEXOSES ET EXEMPLE D'ACIDES URONIQUES DES HEMICELULOSSES (MORTHA AND DUPONT, 2016)	16
FIGURE 6 : UNITES CONSTITUANTES DE LA LIGNINE (MORTHA AND DUPONT, 2016)	17
FIGURE 7 : MODELE DE STRUCTURE NATIVE DE LIGNINE D'EPICEA (ADLER, 1977)	18
FIGURE 8 : LIAISONS GLYCOSIDE DE PHENYLE ENTRE LA LIGNINE ET UNE XYLOSE (A) ET BENZYLETERS ENTRE LA LIGNINE ET LES HEMICELULOSSES NOMMEES « R » (B) (GIUMMARELLA ET AL., 2016).....	20
FIGURE 9 : ISOPRENE	21
FIGURE 10 : PINOSYLVINE	25
FIGURE 11 : CATECHINE	26
FIGURE 12 : EXEMPLE DE STRUCTURE DE TANIN HYDROLISABLE (A) ET DE TANIN CONDENSE (B) (SCHROPFER AND MEYER, 2016)	27
FIGURE 13 : EVOLUTION POTENTIELLE DES INDUSTRIES PAPETIERES VERS DES BIORAFFINERIES. CHAQUE ENTREPRISE DOIT FAIRE SES « BONS CHOIX » (SAUKKONEN, 2014)	36
FIGURE 14 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN PROCEDE DE SEPARATION MEMBRANAIRE EN FILTRATION TANGENTIELLE.....	42
FIGURE 15 : PROCEDE DE FILTRATION MEMBRANAIRE EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES RETENUES (AIMAR AND BACCHIN, 2016).....	43
FIGURE 16 : CLASSIFICATION DES MEMBRANES	44
FIGURE 17 : SCHEMA DES MODULES DE FILTRATION (ORELIS ENVIRONNEMENT.; REMIGY AND DESCLAUX, 2007)	45
FIGURE 18 : COUPE TRANSVERSALE D'UNE MEMBRANE CERAMIQUE TUBULAIRE (ALSHEBANI, 2008).....	46
FIGURE 19 : COMPORTEMENT AMPHOTERE D'UN OXYDE METALLIQUE : HYDRATATION ET FORMATION DE LA CHARGE ELECTRIQUE EN FONCTION DU PH DU MILIEU EXTERIEUR (GUIZARD, 2000).....	47
FIGURE 20 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE A LA SURFACE D'UNE MEMBRANE (AIMAR AND BACCHIN, 2016)	48
FIGURE 21 : LES DIFFERENTS TYPES DE COLMATAGE	51
FIGURE 22 : ILLUSTRATION DES MECANISMES DE COLMATAGE : BLOCAGE COMPLET (A), BLOCAGE INTERMEDIAIRE (B), BLOCAGE STANDARD (C) ET GATEAU DE FILTRATION (D) (VINCENT VELA ET AL., 2008).....	52
FIGURE 23 : MODELISATION DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION (AIMAR AND BACCHIN, 2016)	55
FIGURE 24 : EVOLUTION DU FLUX A L'ETAT STATIONNAIRE EN FONCTION DE LA PRESSION POUR LE FLUX A L'EAU (DROITE) ET LA FILTRATION D'UNE SUSPENSION (COURBE) (ESPINASSE, 2003).....	55
FIGURE 25 : SCHEMA DE LA FILIERE DE SEPARATION DES EAUX DE TMP MISE EN PLACE	61
FIGURE 26 : STRATEGIE POUR LA REALISATION D'ESSAIS DE FAISABILITE EN VUE DU DIMENSIONNEMENT D'UNE UNITE SEMI-INDUSTRIELLE (DECLoux ET AL., 2000)	63

FIGURE 27 : MACHINE A PAPIER CHEZ NSG (SOURCE : NSG).....	66
FIGURE 28 : PRINCIPE DE PRODUCTION DE PAPIER CHEZ NSG	67
FIGURE 29 : PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX DE GRAVIERE (MICHON, 2011).....	68
FIGURE 30 : REPARTITION DE L'APPROVISIONNEMENT EN BOIS DE NSG (SOURCE : NSG).....	68
FIGURE 31 : PROCEDE DE FABRICATION DE PATE A PAPIER TMP CHEZ NSG	69
FIGURE 32 : VUE DE FACE D'UN DISQUE DE RAFFINEUR (A), FIBRE DE BOIS EN SORTIE DE RAFFINEUR (B).....	70
FIGURE 33 : PHOTOS DE POINTS DE PRELEVEMENT : CUVIER DE LATENCE LORS D'UNE FILTRATION SUR BUCHNER (A) ET FILTRATS CLAIRS (B).....	72
FIGURE 34 : MECANISME DE SILYLATION (SOURCE : SIGMA ALDRICH.).....	74
FIGURE 35 : DISPOSITIF DE FLOTTATION KARDANT	79
FIGURE 36 : EVOLUTION DE LA TURBIDITE AU COURS DE LA FLOTTATION.....	79
FIGURE 37 : SCHEMA P&ID DU PILOTE DE FILTRATION MEMBRANAIRE POLYVALENT	80
FIGURE 38 : EVOLUTION DU FLUX DE PERMEATION POUR DES VITESSES DE RECIRCULATION ALLANT DE 2 A 5 M.S ⁻¹ EN FONCTION DE LA PTM APPLIQUEE SUR LA MEMBRANE CERAMIQUE A 150 KDA (PH = 6,2 ; T = 60°C)	84
FIGURE 39 : SCHEMA HYDRAULIQUE D'UNE LIGNE TMP CHEZ NSG AVEC LES POINTS DE PRELEVEMENT	91
FIGURE 40 : QUANTIFICATION RELATIVE DES EXTRACTIBLES DANS LES FILTRATS CLAIRS ET LE FILTRE PRESSE B ENTRE SEPTEMBRE 2014 ET FEVRIER 2015.....	95
FIGURE 41 : GELS D'ELECTROPHORESSES CAPILLAIRES AVEC DES PUIITS DE 10 µG (A) ET 50 µG DE PROTEINES (B)	98
FIGURE 42 : CHROMATOGRAMME TYPE DES FILTRATS CLAIRS	99
FIGURE 43 : REPARTITION DES FAMILLES DE COMPOSES DANS LA MATIERE SECHE DES FILTRATS CLAIRS	103
FIGURE 44 : EVOLUTION DE LA TURBIDITE DES FILTRATS CLAIRS CONSERVES A 4°C.....	107
FIGURE 45 : FACTEURS POUVANT INFLUENCER LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES FILTRATS CLAIRS.....	107
FIGURE 46 : CONCENTRATIONS EN POLYPHENOLS (A), HEMICELLULOSES (B), MATIERE SECHE (C) ET LIGNANES (D) DANS LES EAUX DE CUVIER DE LATENCE LORS DU PLAN D'EXPERIENCE.....	109
FIGURE 47 : CONCENTRATIONS DES FAMILLES D'EXTRACTIBLES DANS LES FILTRATS CLAIRS.....	111
FIGURE 48 : TAUX DE RETENTION DES DIFFERENTS COMPOSES APRES FLOTTATION (DUREE = 20 MIN) (N = 10).....	121
FIGURE 49 : EVOLUTION DES TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS ET EN HEMICELLULOSES AU COURS DE L'UF (PTM = 2,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (N = 3).....	123
FIGURE 50 : DISTRIBUTION DES MMA DES HEMICELLULOSES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE L'UF 150 KDA (RV = 87 %) ..	125
FIGURE 51 : DISTRIBUTION DES MMA DE LA LIGNINE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE L'UF 150 KDA (RV = 87 %)	127
FIGURE 52 : EVOLUTION DU RAPPORT J/J ₀ EN FONCTION DE LA RV POUR LES FILTRATS CLAIRS FLOTTES OU NON FLOTTES (PTM = 2,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (NON FLOTTES RV = 70 % : N = 2, J ₀ = 363 L.M ⁻² .H ⁻¹) (FLOTTES RV = 70 % : N = 24, J ₀ = 398 L.M ⁻² .H ⁻¹) (FLOTTES RV = 87 % : N = 9, J ₀ = 398 L.M ⁻² .H ⁻¹)	128
FIGURE 53 : COMPOSITION DE LA RESISTANCE DU COLMATAGE DE L'UF 150 KDA A DES RV DE 70 % (N = 24) ET 87 % (N = 9) (PTM = 2,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹).....	130
FIGURE 54 : FLUX DE PERMEATION AVANT ET APRES MISE EN CONTACT STATIQUE AVEC DES FILTRATS CLAIRS (CAS A PH = 6,2)	131
FIGURE 55 : COMPOSITION DE LA RESISTANCE REVERSIBLE LORS DE L'UF 150 KDA (RV = 87 %).....	132
FIGURE 56 : QUANTITE DE MATIERE PRESENTE DANS LES EAUX DE LAVAGE DE L'UF 150 KDA (N = 9)	133

FIGURE 57 : EVOLUTION DU FLUX DE PERMEATION LORS DE L'UF 150 kDA SUIVANT LES MODELES D'HERMIA DE BLOCAGE COMPLET (A), BLOCAGE INTERMEDIAIRE (B), BLOCAGE STANDARD (C) ET DE FORMATION DE GEL (D) AUX RV DE 70 % (N = 24) ET 87 % (N = 9) (PTM = 2,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹).....	135
FIGURE 58 : TAUX DE RETENTION DES DIFFERENTS COMPOSES LORS DE LA FLOTTATION SEULE (N = 10) OU COUPLEE AVEC L'UF 150 kDA (PTM = 2,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹ , RV = 87 %, N = 9).....	137
FIGURE 59 : SPECTRES FT-IR-ATR DU PERMEAT DE L'UF 150 kDA AUX DIFFERENTS PH.....	142
FIGURE 60 : CONCENTRATION EN EXTRACTIBLES PHENOLIQUES EN FONCTION DU PH	144
FIGURE 61 : EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DU PERMEAT 150 kDA EN FONCTION DU PH	145
FIGURE 62 : EVOLUTION DU RAPPORT J/J ₀ DU PERMEAT 150 kDA EN FONCTION DE LA RV POUR LA MEMBRANE 5 kDA AUX 3 PH (PTM = 5,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (PH = 4 : N = 6, J ₀ = 215 L.M ⁻² .H ⁻¹) (PH = 6,2 : N = 2, J ₀ = 240 L.M ⁻² .H ⁻¹) (PH = 10 : N = 2, J ₀ = 83 L.M ⁻² .H ⁻¹).....	146
FIGURE 63 : COMPOSITION DE LA RESISTANCE DU COLMATAGE DE L'UF 5 kDA AUX DIFFERENTS PH (RV = 40 %) (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	147
FIGURE 64 : QUANTITE DE MATIERE PRESENTE DANS LES EAUX DE LAVAGE DE L'UF 5 kDA (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	149
FIGURE 65 : POTENTIEL ZETA DES DIFFERENTES FRACTIONS ISSUS DES FILTRATIONS 5 kDA (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	151
FIGURE 66 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, HEMICELULOSES ET MATIERE SECHE LORS DE L'UF 5 kDA (PTM = 5,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	154
FIGURE 67 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DES HEMICELULOSES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE L'UF 5 kDA A PH = 4 ET RV = 85 %	156
FIGURE 68 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, LIGNINE ET LIGNANES LORS DE L'UF 5 kDA (PTM = 5,5 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (N ₄ = 6, N _{6,2} = 2, N ₁₀ = 2)	158
FIGURE 69 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DE LA LIGNINE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE L'UF 5 kDA A PH = 4 ET RV = 85 %	159
FIGURE 70 : SCHEMA DE PRINCIPE DES MECANISMES DE RETENTION AYANT LIEU LORS DE L'UF 5 kDA AUX DIFFERENTS PH	161
FIGURE 71 : ALIMENTATIONS EVALUEES LORS DE LA NF 1 kDA.....	162
FIGURE 72 : EVOLUTION DU RAPPORT J/J ₀ EN FONCTION DE LA RV POUR LA NF 1 kDA LORS DE LA FILTRATION DE 4 ALIMENTATIONS DIFFERENTES (PTM = 6,4 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3, J ₀ = 210 L.M ⁻² .H ⁻¹) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3, J ₀ = 110 L.M ⁻² .H ⁻¹) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2, J ₀ = 117 L.M ⁻² .H ⁻¹) (PERMEAT 150 kDA PH = 6,2 : N = 2, J ₀ = 87 L.M ⁻² .H ⁻¹).....	164
FIGURE 73 : COMPOSITION DE LA RESISTANCE DU COLMATAGE DE LA NF 1 kDA POUR LES DIFFERENTES ALIMENTATIONS AUX PH DE 4 ET 6,2 (RV = 40 %) (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2) (PERMEAT 150 kDA PH = 6,2 N = 2)	165
FIGURE 74 : QUANTITES DE MATIERE PRESENTES DANS LES EAUX DE LAVAGE DE LA NF 1 kDA (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2).....	166
FIGURE 75 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, HEMICELULOSES ET MATIERE SECHE LORS DE LA NF 1 kDA (PTM = 6,4 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2).....	168

FIGURE 76 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DES HEMICELULOSES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE LA NF 1 kDA A UNE RV DE 80 %	170
FIGURE 77 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, LIGNINE ET LIGNANES LORS DE LA NF 1 kDA (PTM = 6,4 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 5 M.S ⁻¹) (PERMEAT 5 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 150 kDA PH = 4 : N = 3) (PERMEAT 5 kDA PH = 6,2 : N = 2).....	172
FIGURE 78 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DE LA LIGNINE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE LA NF 1 kDA A UNE RV DE 80 %.....	174
FIGURE 79 : SCHEMA DE PRINCIPE DES MECANISMES DE RETENTION AYANT LIEU LORS DE LA NF 1 kDA SEULE A PH = 4.....	175
FIGURE 80 : EVOLUTION DU RAPPORT J/J ₀ EN FONCTION DE LA RV LORS DE LA NF 300 DA (PH = 4, PTM = 6 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 1 M.S ⁻¹) (N = 2, J ₀ = 44 L.M ⁻² .H ⁻¹).....	178
FIGURE 81 : QUANTITE DE MATIERE PRESENTE DANS LES EAUX DE LAVAGE DE LA NF 300 DA (N = 2)	180
FIGURE 82 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, HEMICELULOSES ET MATIERE SECHE LORS DE LA NF 300 DA (PH = 4, PTM = 6 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 1 M.S ⁻¹) (N = 2).....	181
FIGURE 83 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DES HEMICELULOSES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE LA NF 300 DA A UNE RV DE 87 %	182
FIGURE 84 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS, LIGNINE ET LIGNANES LORS DE LA NF 300 DA (PH = 4, PTM = 6 BAR, VITESSE DE CIRCULATION 1 M.S ⁻¹) (N = 2).....	184
FIGURE 85 : DISTRIBUTION DE MASSES MOLAIRES APPARENTES DE LA LIGNINE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE LA NF 300 DA A UNE RV DE 87 %.....	185
FIGURE 86 : FILIERE DE CLARIFICATION ET DE FRACTIONNEMENT ENVISAGEE ET DEVELOPEE AVEC LES FAMILLES DE MOLECULES POSSEDANT LE FC LE PLUS IMPORTANT AINSI QUE LES RATIOS OBTENUS DANS LES RETENTATS	187
FIGURE 87 : METHODE MISE EN ŒUVRE POUR LA REALISATION D'UNE ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE SUR UNE INSTALLATION UF/NF SEMI-INDUSTRIELLE	190
FIGURE 88 : EVOLUTION DE J ET DE LA RV EN FONCTION DE LA DUREE DE FILTRATION POUR (A) LA MEMBRANE 150 kDA SANS BACKPULSE A UNE PTM DE 2,5 BAR ± 0,1 BAR (N = 1), (B) POUR LA MEMBRANE 1 kDA A UNE PTM DE 6,4 BAR ± 0,1 BAR (N = 3), (C) POUR LA MEMBRANE 300 DA A UNE PTM DE 6,0 BAR ± 0,1 BAR (N = 2).....	192
FIGURE 89 : INFLUENCE DES RETROLAVAGES PAR BACKPULSE (FREQUENCE DE 0,1 S TOUTES LES 60 S) SUR L'EVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT DE L'UF 150 kDA	193
FIGURE 90 : REPARTITION DES RESISTANCES HYDRAULIQUES ASSOCIEES AUX MEMBRANES DE L'UF 150 kDA (AVEC ET SANS BACKPULSE), NF 1 kDA ET NF 300 DA APRES FILTRATION EN MODE SEMI-CONTINU (N ₁₅₀ = 1, N _{150 BACKPULSE} = 1, N ₁ = 3, N ₃₀₀ = 2).....	194
FIGURE 91 : TAUX DE RETENTION EN POLYPHENOLS ET MATIERE SECHE LORS DES FILTRATIONS EN SEMI-CONTINU (N ₁₅₀ = 1, N ₁ = 3, N ₃₀₀ = 2)	196
FIGURE 92 : REPARTITION DES POLYPHENOLS DANS LES RETENTATS (A) 1 kDA ET (B) 300 DA	197
FIGURE 93 : DEBITS VOLUMIQUES GENERES POUR UNE PRODUCTION MENSUELLE PAR FRACTION D'ENVIRON (A) 10 KG.MOIS ⁻¹ ET (B) 100 KG.MOIS ⁻¹	202
FIGURE 94 : SCHEMA P&ID DE L'INSTALLATION MEMBRANAIRE (CANALISATION DE RETENTAT EN VERT, CANALISATION DE PERMEAT EN BLEU)	203

FIGURE 95 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MISE EN ŒUVRE DU MODELE ECONOMIQUE UTILISE (SUAREZ *ET AL.*, 2015) ... 205

FIGURE 96 : PROBLEMATIQUES SOULEVEES ET SOLUTIONS APPORTEES DURANT LES TRAVAUX DE CETTE THESE 216

Liste des équations

ÉQUATION 1 : PRESSION TRANSMEMBRANAIRE (PTM).....	42
ÉQUATION 2 : TAUX DE RETENTION (TR)	42
ÉQUATION 3 : LOI DE DARCY.....	43
ÉQUATION 4 : HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI	48
ÉQUATION 5 : MODELE D'HERMIA.....	51
ÉQUATION 6 : MODELE D'HERMIA MODIFIE CORRESPONDANT A UN BLOCAGE COMPLET EN FILTRATION TANGENTIELLE A PRESSION CONSTANTE	53
ÉQUATION 7 : MODELE D'HERMIA MODIFIE CORRESPONDANT A UN BLOCAGE INTERMEDIAIRE EN FILTRATION TANGENTIELLE A PRESSION CONSTANTE	53
ÉQUATION 8 : MODELE D'HERMIA MODIFIE CORRESPONDANT A UN BLOCAGE STANDARD EN FILTRATION TANGENTIELLE A PRESSION CONSTANTE	53
ÉQUATION 9 : MODELE D'HERMIA MODIFIE CORRESPONDANT A LA FORMATION D'UN GEL EN FILTRATION TANGENTIELLE A PRESSION CONSTANTE	54
ÉQUATION 10 : DETERMINATION DE LA QUANTITE RELATIVE D'UN PRODUIT.....	75
ÉQUATION 11 : DETERMINATION DE LA QUANTITE DE LIGNINE	76
ÉQUATION 12 : DROITES D'ETALONNAGE DE L'HPLC-SEC POUR LES 2 DETECTEURS.....	77
ÉQUATION 13 : COEFFICIENT DE CORRELATION DES RANGS DE SPEARMAN	78
ÉQUATION 14 : REDUCTION VOLUMIQUE (RV)	81
ÉQUATION 15 : TAUX DE RETENTION APPARENT	82
ÉQUATION 16 : FACTEUR DE CONCENTRATION (FC).....	82
ÉQUATION 17 : RESISTANCE MEMBRANAIRE	86
ÉQUATION 18 : MODELES DES RESISTANCES EN SERIE	86
ÉQUATION 19 : DETERMINATION DE LA SURFACE MEMBRANAIRE EN FONCTIONNEMENT CONTINUE (DAUFIN <i>ET AL.</i> , 1998).....	199
ÉQUATION 20 : DETERMINATION DU COUT DE PRODUCTION DE LA MATIERE	209

Liste des abréviations

Abréviations	Descriptions	Unités
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide	
CLC	Complexes lignocellulosiques	
CPG-SM	Chromatographie phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse	
CTMP	ChemiThermoMechanical Pulp (Procédé chimio-thermomécanique)	
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg O ₂ .L ⁻¹
DIP	Deinked pulp (pâte désencrée recyclée)	
FT-IR-ATR	Spectroscopie infrarouges en réflectance par transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy- Attenuated Total Reflectance)	
G	unité guaïacyle	
H	unité hydroxyphényle	
HMR	Hydroxymatairésinol	
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance	
J	Flux de perméation des membranes	L.m ⁻² .h ⁻¹
J ₀	Flux de perméation initial des membranes à l'eau	L.m ⁻² .h ⁻¹
K _c	Constante d'Hermia du modèle de blocage complet	m ⁻¹
K _{gl}	Constante d'Hermia du modèle de blocage par gâteau de filtration ou par polarisation de concentration	s.m ⁻²
K _i	Constante d'Hermia du modèle de blocage intermédiaire	m ⁻¹
K _s	Constante d'Hermia du modèle de blocage standard	s ^{-0,5} .m ^{-0,5}
MàP	Machine à papier	
MES	Matière En Suspension	
MF	MicroFiltration	
MMa	Masses moléculaires apparentes	g.mol ⁻¹
MS	Matière sèche	
NF	NanoFiltration	
NSG	Norske Skog Golbey	
NTU	Nephelometric Turbidity Unit (unité de la turbidité)	
OI	Osmose Inverse	
PAC	Polyaluminium chloride (chlorure de polyaluminium)	
PE	PolyEther	
PES	Polyethersulfone	
PS	PolySulfone	
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	
PTM	Pression TransMembranaire	bar
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	

Abréviations	Descriptions	Unités
Rad	Résistance de l'adsorption	m ⁻¹
Raff	Raffineur	
Rc	Résistance du gâteau de filtration	m ⁻¹
Rcp	Résistance de la polarisation de concentration	m ⁻¹
Rfirr	Résistance du colmatage irréversible	m ⁻¹
Rfrév	Résistance du colmatage réversible	m ⁻¹
Rm	Résistance de la membrane	m ⁻¹
Rt	Résistance totale	m ⁻¹
RV	Réduction Volumique	%
S	unité syringyle	
SEC	Size Exclusion Chromatography (exclusion stérique)	
TAC	Titre Alcalimétrique Complet	°F
TH	Titre Hydrotimétrique	°F
THCa	Titre Hydrotimétrique calcique	°F
TMP	ThermoMechanical Pulp (Procédé thermomécanique)	
TMSCl	Trimethylsilyl chloride (chlorure de triméthylsilyle)	
TR	Taux de Rétention	%
UF	UltraFiltration	
UV	UltraViolet	
Π	contre-pression osmotique	bar

Abréviations liés à l'étude économique

Abréviations	Descriptions	Unités
Am	Surface membranaire totale	m ²
Am ₁	Surface membranaire 1 kDa	m ²
Am ₁₅₀	Surface membranaire 150 kDa	m ²
Am ₃₀₀	Surface membranaire 300 Da	m ²
C _{alim}	Concentration de l'alimentation pour l'étage considéré	g.L ⁻¹
CAPEX total	Capital expenditure	€
Ce	Coût de l'électricité	€.Wh ⁻¹
CEPSI	Facteur d'inflation des coûts	
Conv	Conversion	USD.€ ⁻¹
CP	Coût de production	€.kg ⁻¹
C _{perm}	Concentration de perméat pour l'étage considéré	g.L ⁻¹
C _{rét}	Concentration de rétentat pour l'étage considéré	g.L ⁻¹
CV ₁	Volume de la cuve de nettoyage en place pour filtration 1 kDa	m ³
CV ₁₅₀	Volume de la cuve de nettoyage en place pour filtration 150 kDa	m ³
CV ₃₀₀	Volume de la cuve de nettoyage en place pour filtration 300 Da	m ³
Dc	Coût de l'eau permuté	€.m ⁻³
DF	Durée de fonctionnement de l'installation	an
DL	Durée de vie de l'installation	an
fréq _a	Fréquence de nettoyage acide des membranes	an ⁻¹
fréq _b	Fréquence de nettoyage basique des membranes	an ⁻¹
I	Taux d'intérêt	%
J	Débit de perméat	m ³ .s ⁻¹
M _{annuelle}	Production annuelle	kg.an ⁻¹
ML _{céra}	Durée de vie des membranes céramiques	an
ML _{orga}	Durée de vie des membranes organiques	an
m _{NaOH}	Concentration en NaOH	kg.m ⁻³
m _{SDS}	Concentration en SDS	kg.m ⁻³
NeP	Nettoyage en place	
OPEX total	Operational expenditure	€.m ⁻³
P ₁	Pression d'entrée pour membrane 1 kDa	kPa
P ₁₅₀	Pression d'entrée pour membrane 150 kDa	kPa
P ₃₀₀	Pression d'entrée pour membrane 300 Da	kPa
P _{céra}	Coût d'un module céramique	€ par unité
Pm ₁	Coût des membranes 1 kDa	€.m ⁻²
Pm ₁₅₀	Coût des membranes 150 kDa	€.m ⁻²
Pm ₃₀₀	Coût des membranes 300 Da	€.m ⁻²
P _{NaOH}	Coût du NaOH	€.kg ⁻¹

Abréviations	Descriptions	Unités
P_{orga}	Coût d'un module organique	€ par unité
P_{Roclean}	Coût en Roclean L403 et L211	€.L ⁻¹
P_{SDS}	Coût du SDS	€.kg ⁻¹
Q_1	Débit de pompe de recirculation pour membrane 1 kDa	m ³ .h ⁻¹
Q_{150}	Débit de pompe de recirculation pour membrane 150 kDa	m ³ .h ⁻¹
Q_{300}	Débit de pompe de recirculation pour membrane 300 Da	m ³ .h ⁻¹
Q_{alim}	Débit d'alimentation membrane d'UF	m ³ .h ⁻¹
RI	Retour sur investissement	an
V_{annuel}	Volume annuel traité	m ³ .an ⁻¹
V_r	Volume de rinçage	m ³
V_{Roclean}	Concentration en Roclean L403 et L211	L.m ⁻³
η	Rendement énergétique des pompes	%

Introduction

Aujourd'hui, les hydrocarbures issus des ressources fossiles sont utilisés comme molécules plateformes dans un très grand nombre de secteurs industriels comme la parapharmacie, l'agro-alimentaire ou la cosmétique. Cependant, la raréfaction de cette ressource, et indéniablement l'augmentation de son coût, soulèvent la question d'une transition vers une autre source de molécules dites « renouvelables ». Cette transition est également demandée par les consommateurs qui souhaitent un retour aux composés naturels. La filière bois française représente une opportunité majeure pour faire émerger de nouvelles économies biosourcées, en particulier pour l'industrie papetière. Le bois est une matière végétale complexe qui rassemble principalement des polymères pariétaux (cellulose, lignines, hémicelluloses) étroitement liés entre eux et des extractibles plus légers (dérivés terpéniques, tanins, lignanes et autres polyphénols), issus généralement du métabolisme secondaire des arbres. La récupération et la valorisation de co-produits du bois lors de la fabrication de pâte à papier chimique est, à présent, un schéma économique et technique classique.

En effet, cette transition a déjà commencé pour différents producteurs de pâtes cellulosiques chimiques qui s'orientent vers le concept de bioraffinerie. C'est le cas par exemple du norvégien Borregaard et de l'unité française de l'entreprise Tembec qui produit des celluloses de spécialité entrant dans la composition entre autre d'agents de texturation, d'épaississants, de vernis, de peintures et qui explore depuis plus de vingt ans des pistes d'innovation pour la valorisation des lignines contenues dans ses liqueurs.

La production de pâte à papier peut se faire également par procédé thermomécanique (TMP). Ce procédé moins développé que les procédés chimiques offre pourtant un avantage certain en termes de qualité de molécules récupérées dans les eaux de procédé (label « vert ») puisqu'il n'utilise pas de produits chimiques. Les eaux de procédé contiennent une grande variété de molécules valorisables, notamment des hémicelluloses, des lignines, des complexes lignocellulosiques (CLC, structures associant lignines et hémicelluloses) et des composés phénoliques à faible masse moléculaire tels que les lignanes et acides phénoliques. Ces composés constituent un réservoir de molécules plateformes convertibles en produits biosourcés de substitution à ceux de la filière pétrochimique.

Ces eaux pour l'instant trouvent peu ou pas de voie de valorisation au niveau industriel notamment à cause des faibles concentrations en molécules disponibles par rapport à celles présentes dans les liqueurs issues des procédés chimiques. A titre d'exemple, les ordres de grandeur des concentrations des deux composés majoritaires, lignine et hémicelluloses, dans les liqueurs chimiques sont de 20-200 g.L⁻¹ (Kevlich *et al.*, 2017) et 10-60 g.L⁻¹ (Wallberg *et al.*, 2003) respectivement et seulement de 1-2 g.L⁻¹ (Thuvander and Jonsson, 2016;

Zasadowski *et al.*, 2014) et 0,3-3 g.L⁻¹ (Puro *et al.*, 2002; Zasadowski *et al.*, 2014) dans les eaux résiduaires TMP. Ces eaux de procédé TMP sont donc considérées jusqu'à présent comme des eaux résiduaires et par conséquent envoyées en station d'épuration. Dans un rapport de l'ADEME de 2015 portant sur la production de molécules chimiques issues du bois en France (De Cherisey, 2015) il est souligné que la chimie du bois présente un ensemble de débouchés potentiels dont le succès dépendra de progrès technologiques des procédés de productions et de la maîtrise de leurs coûts.

Dans ce cadre, l'objectif principal de cette thèse est de mettre au point un procédé dit « propre » afin de fractionner et concentrer les principales familles de molécules présentes dans les eaux TMP pour les valoriser. Dans ce contexte, les procédés membranaires proposent plusieurs avantages et notamment ceux de pouvoir séparer les différents types de molécules sans ajout de tiers corps, d'avoir un coût énergétique mesuré, d'être compactes et d'être rapidement transposables à l'échelle industrielle. Cependant une optimisation de ces procédés membranaires est inévitable afin de limiter l'inconvénient majeur associé à l'utilisation de la filtration membranaire qu'est le colmatage.

Il existe de nombreux travaux scientifiques sur la filtration membranaire d'eaux de procédé de papeterie chimique. Dans ces études, les objectifs sont principalement de récupérer les lignines (Arkell *et al.*, 2014; Dubreuil *et al.*, 2017; Jonsson *et al.*, 2008) ou plus récemment les CLC (Al-Rudainy *et al.*, 2017). Pour la valorisation des eaux de procédés TMP, des recherches utilisant la filtration membranaire ont été mises en œuvre principalement pour valoriser les hémicelluloses et notamment les galactoglucomannanes, fraction majoritaire lorsque l'épicéa est utilisé dans la fabrication de pâte (Persson and Jonsson, 2017; Persson *et al.*, 2007; Thuvander and Jonsson, 2016). A ce jour, aucune filière membranaire n'a pour objectif de proposer une série de fractionnements permettant de valoriser les principales familles de molécules présentes dans les eaux TMP (hémicelluloses, lignine et composés phénoliques de faible masse moléculaire). De plus, la caractérisation du colmatage ainsi que les mécanismes de dépôt sont rarement étudiés. Puro *et al.* (2011) ont évalué le colmatage des extractibles lipophiles et phénoliques et Beril Gönder *et al.* (2011) le colmatage lié à la filtration d'eaux de station d'épuration provenant d'une industrie papetière. Ainsi l'étude du colmatage fera partie intégrante de ce travail de thèse.

Afin de répondre aux objectifs précédemment cités, le plan de cette thèse se découpe en six chapitres.

Le premier chapitre bibliographique fait un état de l'art sur la chimie du bois avec les caractéristiques physico-chimiques des différentes molécules, la composition des eaux des procédés papetiers, les voies de valorisation existantes des différentes molécules qui y sont présentes et sur les fractionnements membranaires déjà mis au point. Cette étude bibliographique permettra d'identifier la filière de fractionnement à mettre en place.

Le second chapitre regroupe les matériels et méthodes. Il présente la fabrication de la pâte à papier TMP, les différents points de prélèvement des eaux TMP, l'installation membranaire utilisée ainsi que certaines de ses optimisations limitant le colmatage avec notamment le choix de la pression transmembranaire et de la vitesse de recirculation. Les techniques d'analyse utilisées pour identifier les molécules valorisables ainsi que leur rétention lors des étapes de filtrations sont également développées.

Les chapitres suivants sont quatre chapitres de résultats et discussions.

Le troisième chapitre évalue la ressource disponible dans la papeterie d'étude (Norske Skog, Golbey) afin de déterminer le point de prélèvement le plus approprié à la mise en place d'une filière de filtration membranaire. Les critères suivants sont pris en compte :

- Accessibilité au point de prélèvement
- Concentrations en hémicelluloses, polyphénols et extractibles
- Pertinence d'utilisation des procédés membranaires

Le quatrième chapitre évalue et optimise la partie clarification proposée par la littérature. Grâce au chapitre bibliographique, deux prétraitements ont été jugés indispensables la flottation pour éliminer le contenu hydrophobe des eaux TMP (terpènes et acides gras) suivie d'une ultrafiltration ayant un seuil de coupure de 150 kDa dont le but est d'éliminer les matières en suspension. Leur rôle est de supprimer les divers composés fortement impliqués dans le colmatage des différentes membranes en aval servant au fractionnement. Ces colmatages conduisent à des baisses de productivité et de sélectivité des membranes.

Le chapitre cinq évalue et optimise la partie fractionnement de la filière proposée. Il a pour but de déterminer la pertinence des seuils de coupure 5 kDa, 1 kDa et 300 Da qui ont été

sélectionnés préalablement selon les données de la littérature afin d'obtenir des fractions concentrées et homogènes respectivement en hémicelluloses, lignines et composés phénoliques de faible masse moléculaire. Dans ce chapitre, l'influence du pH est également étudiée car il a été montré dans l'étude bibliographique que celui-ci modifie la charge de surface des membranes, la charge des molécules en solution et de ce fait les interactions membranes-molécules et molécules-molécules.

Enfin, le dernier chapitre est une étude de faisabilité de la filière de séparation de la matière à l'échelle semi-industrielle avec une étude technico-économique à partir des données récoltées. Pour cela, l'installation membranaire a été évaluée en fonctionnement semi-continu.

Chapitre 1 : Bibliographie

1. Introduction

Ce chapitre permet de donner les connaissances nécessaires pour la bonne compréhension des travaux de cette thèse. Dans un premier temps, une présentation de la filière papetière est réalisée afin d'exposer son contexte actuel (économique et industriel). Puis, une présentation des molécules du bois est effectuée avec un accent particulier sur celles susceptibles d'être présentes dans les eaux de procédé et valorisables. Enfin, une filière de valorisation axée sur l'utilisation de filtration membranaire est déterminée. Elle doit permettre de clarifier puis fractionner la matière.

2. Filière papetière et composés solubles dans les eaux de procédé

L'industrie papetière est une industrie importante au niveau mondial. Il existe différents procédés de fabrication qui permettent de produire du papier, carton, etc... Le contexte économique de certaines filières de production n'est pas dans une dynamique favorable, ce qui pose la question d'une diversification vitale des activités. Les co-produits du bois utilisés comme matière première peuvent être une piste de diversification.

Cette partie de la revue bibliographique présente ce contexte économique ainsi que les différents procédés de fabrication de la pâte à papier. Puis, les différents constituants du bois seront rappelés avec une importance toute particulière accordée à leurs masses moléculaires et solubilités en milieu aqueux. Enfin, une étude des compositions des eaux de procédé des différentes filières papetières sera effectuée afin de déterminer ce qui les différencie.

2.1. Contexte économique de l'industrie papetière

Il existe différentes sortes et qualités de pâte à papier selon l'usage prévu. Cette pâte peut servir à la fabrication de papier à usage graphique pour les supports de communication (littérature, papier journal, papier d'impression, etc...), de papier et carton d'emballage, de papiers hygiéniques et de quelques papiers industriels spéciaux (billets de banques, documents officiels) (COPACEL, 2014a). En 2013, la France possédait 139 machines à papier qui produisaient 8191 milliers de tonnes de papier et employaient 13515 salariés (COPACEL, 2014b). En 2016, la France ne possède plus que 130 machines à papier produisant 7984 milliers de tonnes de papier et employant 12454 personnes (COPACEL, 2017). Une telle décroissance est caractéristique de ce secteur industriel et n'est pas spécifique à notre pays.

En effet, d'une manière générale, l'industrie papetière est en difficulté en Europe et ce à cause de nombreux facteurs. La crise économique de 2008 a engendré un recul de la production, la concurrence des médias numériques impacte la demande de papiers à usage graphique avec - 5,9 % en 2015 et - 3,8 % en 2016 et le prix du papier recyclé ainsi que du bois ne cessent d'augmenter notamment à cause de la concurrence du bois-énergie.

De plus, des réglementations nouvelles s'ajoutent avec, par exemple, le gouvernement français et les instances européennes qui incitent grandement les industriels papetiers à améliorer leur gestion des ressources en eau en minimisant leur utilisation et en réduisant l'impact des rejets vers le milieu naturel (Arrêté du 3 avril 2000).

L'ensemble de ces contraintes économiques explique ainsi la nécessité pour l'industrie papetière française de se moderniser et surtout de trouver de nouvelles sources de revenus au travers de nouveaux débouchés et applications, si possible à forte valeur ajoutée, afin d'assurer la pérennité de ses usines, ses emplois et son rôle sociétal.

Devant ce tableau assez sombre, l'industrie papetière possède cependant de solides atouts grâce aux compétences qu'elle possède historiquement dans la transformation d'une ressource naturelle renouvelable, grâce aux tonnages très élevés qui lui offre l'opportunité de faire émerger de nouvelles économies biosourcées à base de produits ou coproduits issus du bois et grâce à ces installations déjà existantes et stratégiquement implantées près des sites d'approvisionnement.

Afin de prendre conscience du potentiel de cette industrie, il est nécessaire de revenir sur les principaux procédés de fabrication de la pâte à papier.

2.2. Les procédés de fabrication de pâte à papier

D'une manière générale, la fabrication du papier consiste à séparer les fibres de cellulose des autres macromolécules présentes dans la ressource végétale, principalement le bois. Mais également à solubiliser dans les eaux de procédés ces macromolécules non souhaitées, sous forme native ou de fragments de taille et de propriétés variables. Ces molécules naturelles sont ainsi extraites par extraction solide/liquide par les procédés de fabrication de la pâte à papier. La suspension de cellulose ainsi obtenue est progressivement filtrée, séchée et travaillée pour donner une feuille de papier.

Les procédés de fabrication à partir de bois frais peuvent être classés en deux grandes catégories, chimiques ou thermomécaniques selon qu'ils font intervenir ou non des réactifs chimiques afin de faciliter l'extraction de la lignine et des polysaccharides solubles. Il convient de rappeler qu'il existe également des procédés recyclant le papier déjà utilisé et

provenant des dispositifs de tri sélectif. Ces procédés sont évidemment très différents dans leur principe puisqu'ils ne visent qu'à remettre ce papier sous forme de suspension de fibres en éliminant au maximum les contaminants de type colle, encre, etc. Une attention particulière sera portée pour mettre en lumière les différences et points communs des procédés de fabrication à partir de bois.

2.2.1. Procédés chimiques

Les procédés chimiques de fabrication de pâte à papier sont les techniques les plus utilisées et sont réalisées dans une large gamme de conditions acide ou basique avec une valeur de pH allant de 2 à 14 (Hagiopol and Johnston, 2011; Humpert *et al.*, 2016). Les rendements sont de l'ordre de 45 à 55 % (masse de papier produit/masse de bois en entrée) car il y a extraction de la majeure partie de la lignine et des hémicelluloses. La délignification n'étant toutefois pas parfaite cela entraîne une coloration de la pâte à papier. Une étape de blanchiment est donc généralement menée à l'aide d'hypochlorite de sodium. Ce composé est chargé de rompre par oxydation la conjugaison des doubles liaisons à l'origine de l'absorption des longueurs d'ondes visibles.

2.2.1.1. Procédé acide (ou bisulfite)

Ce procédé était couramment utilisé au 19^{ème} siècle. Il l'est désormais moins que le procédé kraft. Il utilise du bois de feuillus uniquement, de l'eau chaude et au choix du bisulfite de magnésium, $Mg(HSO_3)_2$, de sodium, $NaHSO_3$, de calcium, $Ca(HSO_3)_2$ ou encore d'ammonium, NH_4HSO_3 , afin de fragmenter la lignine et de la sulfoner sur la partie aliphatique (propanoïde) des unités de base. Ce greffage de motifs hydrophiles ainsi que la diminution de la masse molaire participe à conférer une solubilité de ce lignosulfonate dans l'eau. La cuisson de la pâte à papier dure 12 heures. En sortie de procédé, la liqueur est régénérée et elle permet de produire de l'énergie par combustion (De Cherisey, 2015).

2.2.1.2. Procédé alcalin (ou « kraft »)

Ce procédé est communément appelé procédé « kraft ». Il est actuellement le plus utilisé dans le monde par les industriels papetiers, étant donné qu'il a remplacé le procédé acide. Il utilise du bois, indifféremment issus de résineux ou de feuillus, mélangé à de l'eau chaude, de la soude ($NaOH$) et du sulfure de sodium (Na_2S). Ce mélange alcalin est appelé « liqueur blanche ». Il va engendrer principalement une rupture des liaisons β -éther de la lignine, avec de possibles recondensations et favoriser la solubilisation des hémicelluloses. La

cuisson de la pâte à papier dure environ 2 heures. En sortie de procédé, l'eau est appelée « liqueur noire » à cause de sa couleur prononcée mais guère surprenante étant donné qu'elle contient les hémicelluloses et surtout de la lignine modifiée. La régénération de la liqueur noire pour obtenir de la liqueur blanche produit une matière organique. La combustion de celle-ci est le principal avantage du procédé parce qu'elle permet de donner une autonomie énergétique à l'unité. Le temps de cuisson et la possibilité d'utiliser des essences différentes expliquent, en partie, pourquoi ce procédé a pris l'avantage sur le procédé acide.

2.2.2. Procédés thermomécaniques (TMP)

Les procédés de fabrication de pâte à papier thermomécanique (dit « TMP ») ne fonctionnent pas sur le même principe que les procédés chimiques puisqu'ils recherchent la valorisation directe des fibres de bois, sans effectuer une extraction aussi poussée de la lignine et des hémicelluloses. Les rendements matière des pâtes thermomécaniques sont donc très supérieurs aux rendements chimiques avec 85 à 90 %. Il existe plusieurs procédés mécaniques de fabrication de la pâte en fonction du matériel utilisé (meules abrasives ou raffineurs à disques), de la pression (atmosphérique ou sous pression) et de l'intensité du traitement thermique. Ils emploient uniquement de l'eau chaude et de la matière première issue d'essences résineuses du fait d'une longueur de fibre adaptée. Le principe est de créer une rupture mécanique des liaisons qui maintiennent la cohésion des fibres. Ce sont des techniques de fabrication qui sont moins utilisées que les procédés chimiques. En effet, la production de pâte à papier par ce procédé ne représente que 22 % de la production européenne en 2013 (COPACEL, 2014a). C'est un procédé qui demande davantage d'énergie que les procédés chimiques, d'autant plus qu'il n'y a pas combustion des sous-produits pour co-générer de l'énergie. Les pâtes issues de procédés mécaniques doivent par la suite être blanchies grâce au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou à l'hydrosulfite de sodium, encore appelé dithionite de sodium, $Na_2S_2O_4$. Cette étape de blanchiment intervenant en fin de procédé d'extraction des fibres d'intérêt, il est possible de considérer les molécules ou effluents obtenus jusqu'à cette étape comme étant d'origine complètement naturelle, ce qui constitue un point très important pour leur valorisation.

2.2.3. Procédé chimico-thermomécanique (CTMP)

Enfin, il existe un procédé « hybride », le procédé chimico-thermomécanique qui reste néanmoins très proche du procédé thermomécanique dans son fonctionnement mais qui, à la différence de celui-ci, se caractérise par un pré-traitement chimique de la ressource. Cela se

traduit par un ajout de sulfite de sodium au moment de l'imprégnation des plaquettes de bois, c'est-à-dire au début du procédé, afin de préparer la lignine et faciliter le défibrage. Ce procédé peut utiliser aussi bien des résineux que des feuillus comme matière première.

Ainsi qu'il a été exposé ci-dessus, la fabrication de la pâte à papier consiste à solubiliser les constituants non désirés du bois dans une phase aqueuse, après rupture de liaisons covalentes ou non, dans des conditions plus ou moins dures qui conduisent à une modification plus ou moins importante des structures moléculaires d'origine. Afin de bien comprendre les phénomènes mis en œuvre et les composés potentiellement obtenus, il convient de rappeler la composition chimique du bois.

2.3.Molécules du bois : structure, solubilité et applications

Les molécules présentes dans le bois sont décrites dans les paragraphes ci-dessous. Une attention particulière sera portée sur leur solubilité en phase aqueuse dans les conditions de température et de pression qui peuvent s'appliquer dans un procédé TMP.

2.3.1. Généralités

Les arbres possèdent dans leurs troncs, branches et racines, trois composants majoritaires structuraux issus du métabolisme primaire (lié à la croissance) et qui sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. En plus de ces biopolymères, des molécules issues du métabolisme secondaire de l'arbre sont présentes en plus faible quantité et sont communément appelées « extractibles » car, étant liées de manière non covalente aux constituants pariétaux du bois, elles sont aisément solubilisables dans différents solvants organiques ou aqueux.

Toutes ces molécules sont responsables à des degrés divers des propriétés mécaniques, acoustiques du bois ainsi que de sa couleur, odeur, etc..., et lui permette également de se protéger contre des attaques extérieures, qu'elles soient biotiques par les insectes ou les champignons, ou abiotiques c'est-à-dire la sécheresse, les changements de température ou le rayonnement UV.

Les proportions entre les différents composants sont naturellement extrêmement variables mais peuvent en premier lieu être présentées en termes de type d'essences de bois. En effet, les arbres sont classés en deux catégories, les résineux ou bois dit « tendre » (pour « softwood ») et les feuillus considérés comme plus nobles avec un bois dit « dur » (pour

« hardwood »). La figure 1 présente la composition chimique simplifiée des différents types de bois.

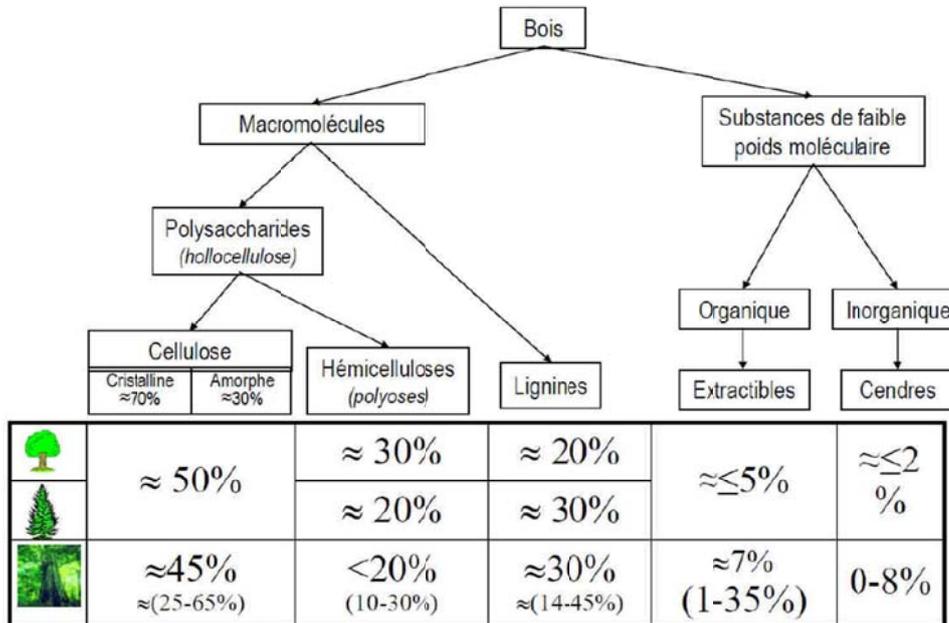


Figure 1 : Composition chimique simplifiée du bois pour les feuillues tempérées (ligne 1), résineuses (ligne 2) ou feuillues tropicales (ligne 3) (De Cherisey, 2015)

Cependant, ces différentes proportions ne rendent pas compte de la grande variabilité intra- et interspécifique pouvant exister, du fait de la complexité anatomique des arbres, de la diversité des milieux dans lesquels ils ont pu croître ainsi que de l'hétérogénéité du matériau.

Ainsi, sur la coupe transversale d'un tronc (figure 2), il est possible de distinguer trois parties. De l'extérieur vers le centre, on observe l'écorce de l'arbre, qui peut comporter beaucoup de tannins. L'aubier apparaît ensuite, il est le jeune bois de l'arbre et donc principalement composé des matières structurales issues de son métabolisme primaire. Enfin le duramen également appelé bois parfait et qui est le bois le plus ancien, possédant les composés structuraux mais également, éventuellement selon les essences, des composés issus du métabolisme secondaire qui sont venus l'imprégner le rendant ainsi plus durable. La composition chimique est donc variable dans la direction radiale. Elle l'est également dans la direction longitudinale (Kebbi-Benkeder *et al.*, 2014).

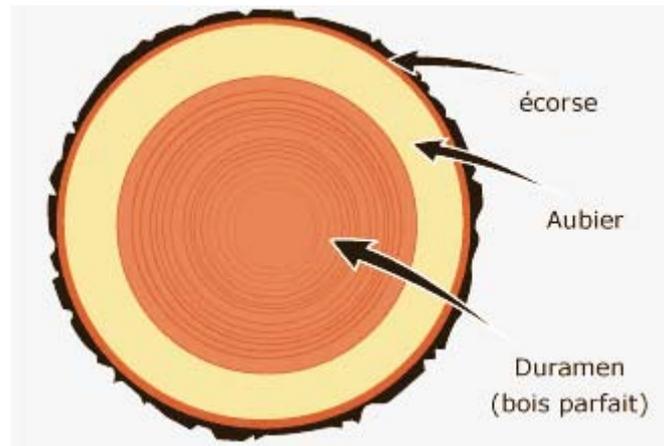


Figure 2 : schéma de coupe transversale d'un tronc

La composition chimique dépend également de nombreux facteurs environnementaux non maîtrisables (composition du sol, altitude, attaque extérieure, ensoleillement, etc...). Ucar (2005) a étudié la composition chimique de deux épicéas s'étant développés à 1000 km de distance. L'étude a montré que les quantités de lignine et d'hémicelluloses sont très proches. Par contre, la quantité d'extractibles et notamment les quantités d'acides résiniques et des acides gras, extraits au Soxhlet par différents solvants, varient de 5,7 % et 27,5 % respectivement. Cette variabilité ne sera pas prise en compte dans cette étude car la papeterie utilise d'importants tonnages, ce qui permet d'homogénéiser la composition du bois utilisé.

La première partie va être centrée sur la structure et les propriétés physico-chimiques des composés structuraux du bois que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Dans un second temps, un focus sera fait sur les substances moins présentes que sont les extractibles du bois.

2.3.2. Composés structuraux

Les trois composés structuraux sont agencés dans les parois végétales suivant la figure 3.

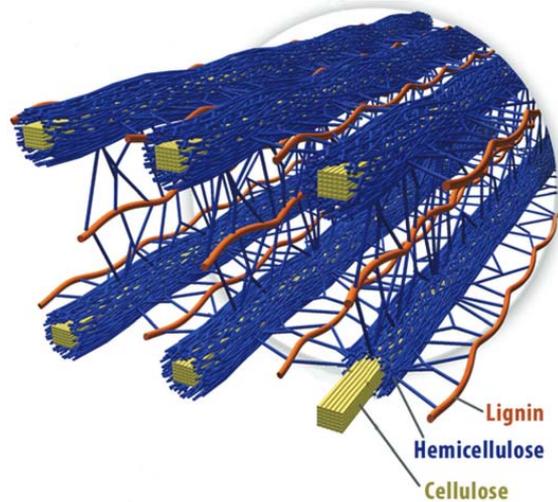


Figure 3 : arrangement spatial de la cellulose, hémicellulose et lignine dans les parois cellulaires végétales (Ge *et al.*, 2017)

La cellulose linéaire est entourée d'hémicelluloses plus réticulées et amorphes. La lignine relie les fibres de celluloses-hémicelluloses et donne une certaine rigidité à l'ensemble grâce à sa structure tridimensionnelle.

2.3.2.1. La cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur terre. C'est un homopolymère linéaire constitué d'unités D-glucopyranose, reliées entre elles par une liaison glucosidique en β -1,4 (c'est-à-dire, le 1^{er} et le 4^{ème} atome de carbone du cycle servant de liaison avec les cycles adjacents). La cellulose possède un degré de polymérisation moyen autour de 9000 et 10000 unités (Rowell, 2012). On pourrait ainsi estimer la masse molaire moyenne de la cellulose entre 1460 et 1620 kDa. La figure 4 présente deux unités D-glucopyranose reliées entre elles par une liaison glucosidique en β -1,4, l'ensemble est appelé cellobiose et représente le motif complet répété dans la cellulose.

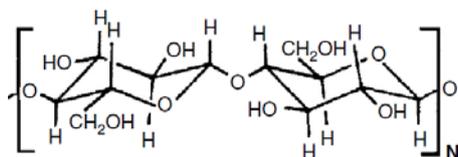


Figure 4 : cellobiose (Rowell, 2012)

La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques (Mortha and Dupont, 2016). Son application principale est la fabrication de pâte à papier.

2.3.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les seconds composants majoritaires du bois et sont des polymères plus courts mais plus ramifiés que la cellulose. Elles sont constituées d'un squelette de résidus osidiques sur lequel sont fixées des chaînes latérales. Les hémicelluloses peuvent atteindre 200 à 300 monomères leur donnant une masse molaire estimée entre 26 à 54 kDa (Rowell, 2012). Ces unités sont principalement des pentoses et des hexoses présentés sur la figure 5.

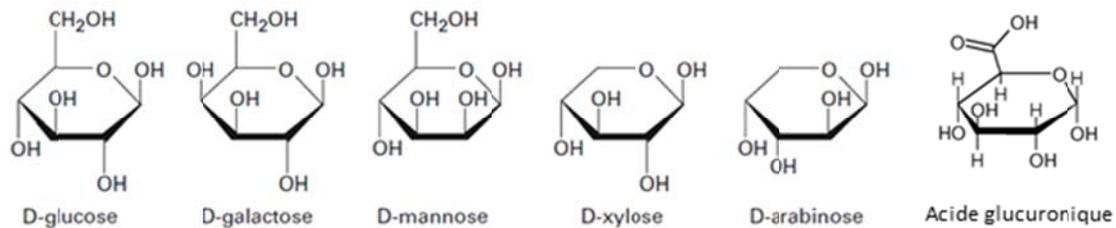


Figure 5 : pentoses, hexoses et exemple d'acides uroniques des hémicelluloses (Mortha and Dupont, 2016)

D'autres monomères comme les acides uroniques (acides glucuroniques, méthylglucuronique et galacturonique) et les désoxyaldoses (rhamnose et fucose) peuvent également être présents dans les hémicelluloses (De Cherisey, 2015). Les hémicelluloses de feuillus contiennent environ 25 % de xylose et 5 à 10 % de glucomannane (glucose + mannose) tandis que celles des résineux contiennent environ 10 % de xylose et 15 à 20 % de glucomannane (Trouy-Triboulot and Triboulot, 2012).

Les hémicelluloses sont solubles en solutions alcalines, par exemple avec KOH à 1 M. Elles sont également partiellement solubles dans l'eau chaude. En effet, Orsa *et al.* (1997) ont montré qu'une extraction à 90°C à l'eau durant 12 h permet d'extraire environ 150 mg d'hémicelluloses par g d'épicéa (mise sous forme de poudre possédant un diamètre inférieur à 1 mm), soit 15 % de la masse. Ces fragments d'hémicelluloses solubles sont principalement constitués de glucose et de mannose à hauteur de 32 % et 30 % respectivement. Thornton *et al.* (1994) ont montré que leur solubilité est améliorée quand elles sont liées à des matières colloïdales. Les fragments d'hémicelluloses solubles possèdent une grande diversité de taille. En effet, Persson et Jonsson (2017) observent que les hémicelluloses possèdent des masses molaires allant de 0,2 kDa à 30 kDa dans les eaux de TMP et de CTMP. L'ensemble des oligosaccharides et polysaccharides décrit précédemment et solubles en milieu aqueux sera couramment nommé hémicelluloses dans ce document par souci de simplification lexicale.

2.3.2.3. La lignine

La lignine est le troisième composant majoritaire présent dans le bois et la deuxième molécule organique la plus abondante sur terre. C'est un hétéropolymère amorphe possédant une structure tridimensionnelle, issu de la copolymérisation de trois alcools phénylpropénoïques ou monolignols liés entre eux par des couplages oxydatifs non enzymatiques. Ces alcools sont l'alcool paracoumarylique formant l'unité hydroxyphényle (nommé «H»), l'alcool coniférylique formant l'unité guaïacyle (nommé «G») et l'alcool sinapylique formant l'unité syringyle (nommé «S») (figure 6), ces trois unités se différencient par le nombre de groupements méthoxy (-OCH₃) portés par le cycle aromatique.

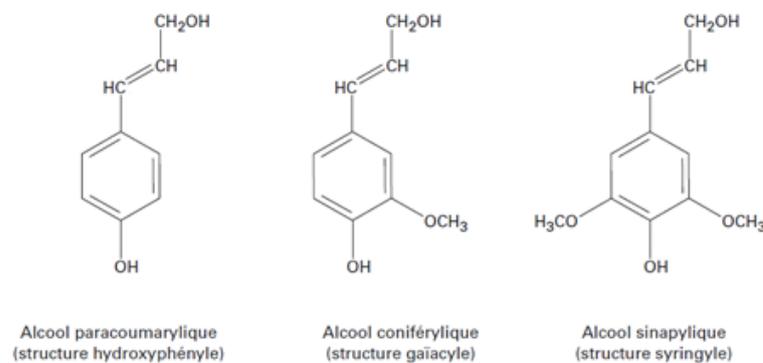


Figure 6 : unités constitutives de la lignine (Mortha and Dupont, 2016)

La lignine des résineux est constituée essentiellement d'unités G entre 82 – 98 % et d'unités H entre 2 – 18 %. La lignine des feuillus est, quant à elle, constituée de 30 – 40 % d'unités G et de 60 – 70 % d'unités S. Ces unités sont reliées en grande majorité par des liaisons éthers labiles β -O-4 à hauteur de 45 – 50 % pour les résineux et environ 60 % pour les feuillus (Bouxin, 2011). La figure 7 présente un modèle de structure native de lignine d'épicéa, c'est-à-dire la lignine réputée présente au sein de l'arbre ou du bois.

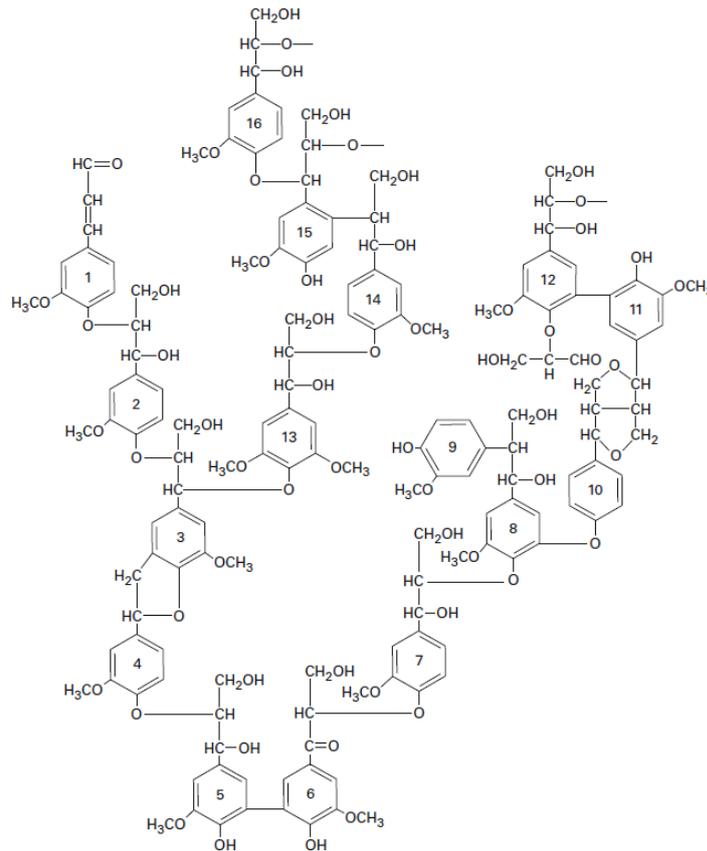


Figure 7 : modèle de structure native de lignine d'épicéa (Adler, 1977)

La taille et la structure native de la lignine ne sont pas bien connues. Afin de s'en approcher et de la caractériser, une méthode d'extraction et de purification dans des conditions les plus douces possibles, permet d'obtenir une lignine nommée « Milled wood lignin » dont la structure est considérée comme étant la plus proche de celle de la lignine native (Björkman, 1956).

La lignine est également partiellement soluble dans l'eau chaude. En effet, Orsa *et al.* (1997) ont observé la dissolution de 67 mg de lignine par g de bois lors d'une extraction de 12 h à 90°C. La structure de cette lignine serait similaire à la lignine native mais de taille inférieure (Pranovich *et al.*, 1994; Sjöström and Reunanen, 1990).

Il existe plusieurs lignines connues ou produites à grande échelle. Elles sont extraites par procédé Kraft, procédé au sulfite et procédé organosolv. Le procédé organosolv consiste à l'extraction de la lignine par un mélange de solvant organique (souvent l'éthanol, le méthanol, l'acétone ou l'éthylène glycol) avec de l'eau. C'est un procédé développé dans les années 1980 - 1990, pour le développement des bioraffineries (Ragauskas *et al.*, 2014). Les autres procédés sont des procédés papetiers décrits au paragraphe 2.2 de ce chapitre. Le tableau 1

récapitule les différentes spécificités connues de lignines exploitées industriellement ainsi que celles des lignines TMP et de la « Milled wood lignin » pour comparaison.

Tableau 1 : spécificités des différentes lignines

Procédé	Kraft	Sulfite	Organosolv	TMP	Milled wood lignin
Mécanismes d'extraction	Rupture des liaisons β -O-4 [1]	Scission acide des liaisons éther [2]	Hydrolyse des liaisons éther [2]	Inconnu	Solubilisation dans le dioxane après broyage fin du bois [12]
Solubilité	Milieu aqueux pH sup. à 10 [2]	Milieu aqueux pH inf. à 10 [2]	Très soluble en solvant organique, insoluble dans l'eau [4]	Soluble dans l'eau à faible concentration ($\approx 1\%$, test interne)	Précipite dans l'eau [12]
Structure interne	1,5-3% de thiolignines* [3], grande quantité de structures condensées [4, 5]	3-8% de sulfonate** [8], grande quantité de structures condensées [4, 5]	Sans soufre, grande quantité de structures condensées [5]	Sans soufre [4]	Sans soufre [4], très peu de structures condensées [13]
Masse molaire apparente (mesurée par HPLC-SEC)	0,8-10 kDa [6, 7]	5,7-20 kDa [6, 9]	0,5-5 kDa [4]	0,1-6 kDa [10, 11]	8,3-13,7 kDa, extraite de graminée (<i>Miscanthus</i>) [14]

* : thiolignines : groupement -C-S-H

** : sulfonate : groupement $-SO_3^-$

Références : [1] : (An *et al.*, 2015). [2] : (Wertz *et al.*, 2015). [3] : (Svensson, 2008). [4] : (Laurichesse and Averous, 2014). [5] : (Constant *et al.*, 2016). [6] : (Humpert *et al.*, 2016). [7] : (Kevlich *et al.*, 2017). [8] : (De Cherisey, 2015). [9] : (Area *et al.*, 2000). [10] : (Thuvander and Jonsson, 2016). [11] : (Persson and Jonsson, 2017). [12] : (Björkman, 1956). [13] : (Holtman *et al.*, 2004). [14] : (El Hage *et al.*, 2009).

Ce tableau montre que les mécanismes d'extraction et les spécificités des trois premières lignines sont davantage connus que ceux de la lignine TMP et la « Milled wood lignin ». En effet, la production de ces lignines est importante, ou a été importante, au niveau mondial. Leur intérêt est cependant moindre car ces lignines condensées sont peu réactives ce qui leur donne une valeur ajoutée relativement faible (Constant *et al.*, 2016; Laurichesse and Averous, 2014). Elles possèdent une gamme étendue de masses moléculaires apparentes car la

taille des fragments extraits dépend de la segmentation de la lignine native, elle-même liée aux mécanismes d'extraction.

Etant donné que les composés structuraux sont étroitement liés, il peut exister des liaisons entre les hémicelluloses et la lignine solubilisée. Giummarella *et al.* (2016) ont analysé les liaisons existantes dans les CLC extraits d'épicéa en milieu aqueux à 80°C et à pH neutre. Cette étude a montré que les liaisons entre la lignine et les hémicelluloses sont principalement constituées de liaisons benzyléthers et glycosides de phényle avec une molécule de xylose ou un acide glucuronique (exemple d'illustration des liaisons sur la figure 8). Cette même étude mentionne que la lignine est principalement liée à des galactoglucomannanes (GGM) et à des arabinoglucuronoxylanes. Ces structures associant lignines et hémicelluloses sont appelées des CLC et ont été référencées dans de nombreuses études (Al-Rudainy *et al.*, 2017; Giummarella *et al.*, 2016).

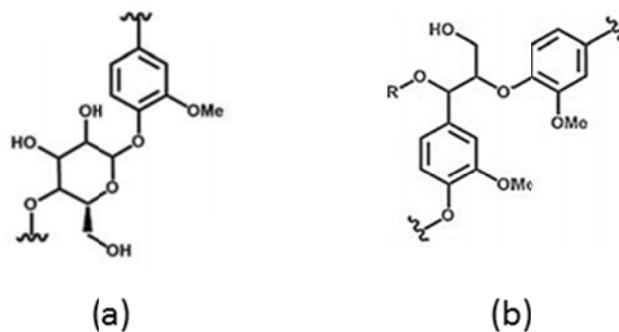


Figure 8 : liaisons glycoside de phényle entre la lignine et une xylose (a) et benzyléthers entre la lignine et les hémicelluloses nommées « R » (b) (Giummarella *et al.*, 2016)

2.3.3. Les extractibles du bois

Les extractibles du bois sont issus du métabolisme secondaire des plantes, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas nécessaires à sa croissance et à son développement. Ils représentent entre 2 % et 8 % de la masse sèche en fonction des essences couramment utilisées en papèterie en Europe (Mortha and Dupont, 2016; Nuopponen *et al.*, 2004). Leur concentration peut augmenter à la suite d'une attaque extérieure causée par un parasite (Parr and Bolwell, 2000; Royer *et al.*, 2011) et en fonction des saisons (Ekman and Holmbom, 1989). Leur concentration peut également être plus forte localement, dans une zone anatomique particulière d'une grume (pièce de bois formée d'un tronc couverte de son écorce).

2.3.3.1. Les terpènes et terpénoïdes

Les terpènes forment une large classe de molécules dont la structure est obtenue par polymérisation enzymatique d'un monomère de base, l'isoprène (C_5H_8) (figure 9). Ce sont des hydrocarbures apolaires qui peuvent avoir une structure multicyclique.

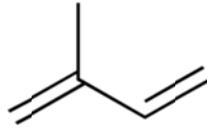


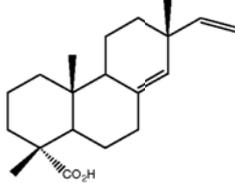
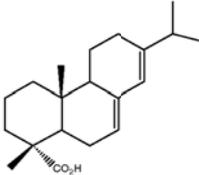
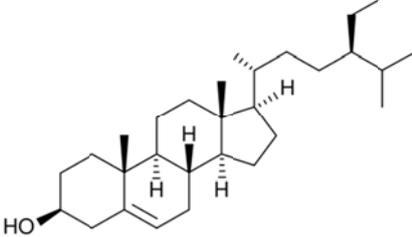
Figure 9 : isoprène

Les terpénoïdes ont les mêmes structures que les terpènes mais possèdent en plus un groupement fonctionnel comme la fonction alcool (-OH), acide (-COOH) ou cétone (=O). Ainsi, la famille des terpénoïdes possède une multitude de sous-familles. Seules les familles des stéroïdes et des acides résiniques sont détaillées par la suite car ils constituent les composés les plus présents dans les résineux (Nuopponen *et al.*, 2004).

Les acides résiniques sont des diterpènes (C_{20}) très présents chez les résineux et sont constitués de 3 cycles joints. Les stéroïdes (regroupant également les stérols) dérivent des triterpénoïdes (possédant 6 unités isoprène avec donc 30 atomes de carbone). Ils sont couramment utilisés en tant que complément alimentaire et ont également été classés en tant que perturbateur hormonaux pour la vie aquatique (Kostamo *et al.*, 2004).

Le tableau 2 présente quelques exemples de di- et tri-terpènes présents dans les résineux.

Tableau 2 : exemples de composés de la famille des terpènes

Nom	Réprésentation
Acide pimarique	
Acide abiétique	
β -sitostérol	

Ces composés sont, *a priori*, peu solubles dans l'eau mais certains acides résiniques peuvent être, malgré tout, détectés dans l'eau. En effet, Peng et Roberts (2000) ont montré que jusqu'à 5 mg.L⁻¹ d'acide déhydroabiétique et 2,7 mg.L⁻¹ d'acide abiétique peuvent être extraits par une eau à un pH de 7 et 20°C. Il est ainsi plausible de retrouver ces composés dans les eaux de TMP. De plus, ces composés sont davantage solubles dans l'eau chaude. En effet, Co *et al.* (2009) ont montré qu'une augmentation de la température de 40°C à 140°C permet d'extraire de 5 % à 30 % de la masse d'écorce de bouleau correspondant uniquement à la bétuline qui est un diterpène.

Des études menées par MacNeil *et al.* (2011) et Sundberg *et al.* (2009) ont montré que la dissolution des terpènes dépend également du pH et de la salinité des eaux. Ces études révèlent que les terpènes sont solubles en phase aqueuse à hauteur de 5 % à pH = 3 et le sont jusqu'à 100 % à pH = 11, l'équilibre de 50 % étant à pH = 6. La salinité a pour effet de décaler l'équilibre, par exemple pour l'acide abiétique, d'un pH de 6 à une faible salinité à un pH de 8 pour une concentration de 30 mM de NaCl.

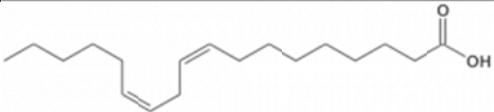
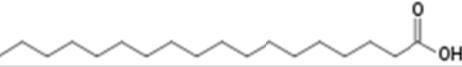
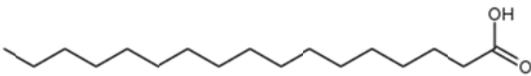
Les dérivés terpéniques sont principalement obtenus dans l'essence de papeterie provenant de procédé kraft. Grâce à cette essence, il est possible d'obtenir de l'essence de térébenthine utilisée comme solvant de graisse, cire, etc... Elle est principalement constituée

de pinène. Ces terpènes peuvent également être utilisés dans les peintures, insecticides, parfums ou encore dans l'industrie pharmaceutique (Pritchard *et al.*, 1991) qui use de ces caractéristiques odorantes proches du pin (De Cherisey, 2015).

2.3.3.2. Les acides gras

Les acides gras sont constitués d'une chaîne de 4 à 36 atomes de carbone saturés ou insaturés avec une fonction acide carboxylique. Des exemples d'acides gras couramment présents dans les résineux sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : exemple de composés de la famille des acides gras saturés ou insaturés

Nom	Réprésentation
Acide linoléique	
Acide stéarique	
Acide heptadécanoïque	

Ils sont évidemment très peu solubles dans l'eau mais toutefois leur solubilité augmente avec la température du milieu aqueux. Khuwijtjaru *et al.* (2002) en ont étudié l'effet avec une gamme de température allant de 60°C à 230°C et ont montré que la solubilité des acides gras testés, c'est-à-dire les acides caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique et stéarique est augmentée d'un facteur 100 entre 60°C et 230°C. D'autre part, une gamme de pression pouvant s'élever de 5 MPa à 15 MPa n'influence pas la dissolution de ces composés.

Comme dans le cas des terpènes, les études de MacNeil *et al.* (2011) et Sundberg *et al.* (2009) ont montré que la dissolution des acides gras dépend du pH et de la salinité des eaux. Ainsi, l'augmentation du pH de 3 à 11 permet d'augmenter la solubilité en milieu aqueux de 5 % à 80 % avec un équilibre à 50 % pour un pH de 8,8. L'augmentation de la salinité décale également cet équilibre puisque la dissolution n'est plus que de 30 % à pH = 11 avec une salinité de 30 mM de NaCl.

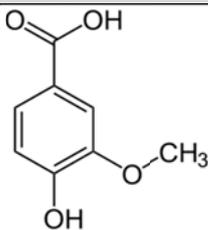
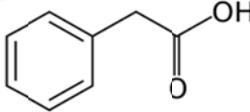
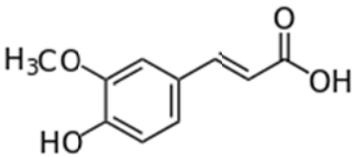
2.3.3.3. Les extractibles phénoliques

Les extractibles phénoliques regroupent différentes sous-familles que sont les phénols simples, les flavonoïdes, les stilbènes, les tanins ou les lignanes. Ces composés ne sont pas obligatoirement présents dans toutes les essences de bois, mais peuvent être au contraire caractéristiques des angio- ou gymnospermes (*i. e.* plante à fleur et conifère).

2.3.3.3.1. Les phénols simples

Les phénols simples sont les molécules ayant une structure C₆-C₁ (comprenant les acides phénoliques et benzyliques), C₆-C₂ (comprenant les dérivés d'acide phénylacétique et acétophénones) et C₆-C₃ (comprenant les structures phénylpropanoïdes et les dérivés d'acide hydroxycinnamique). La masse molaire de ces composés est comprise entre 100 et 200 Da. Le tableau 4 présente des exemples de phénols simples.

Tableau 4 : exemples de phénols simples

Nom	Représentation
Acide vanillique	
Acide phénylacétique	
Acide férulique	

D'une manière générale, ces composés sont présents en faible quantité sous forme libre dans les plantes car en plus de leur rôle de défense, ils servent de précurseur à la voie de biosynthèse de la lignine (Celhay, 2013). Ils peuvent également exister sous forme glycosylée.

Les acides phénoliques sont pour la plupart très solubles dans un solvant polaire. La solubilisation à chaud permet d'obtenir de plus grandes quantités d'acides phénoliques car cela permet d'augmenter la fraction soluble d'acides glycosylés ou liés par liaison ester présents dans une matrice végétale (Lou *et al.*, 2014) et d'autre part car ces composés sont naturellement plus solubles dans l'eau chaude liée à l'enthalpie de dissolution (Mota *et al.*, 2008).

2.3.3.3.2. Les stilbènes et stilbènoïdes

Les stilbènes ont un squelette carboné de la forme $C_6-C_2-C_6$ et possèdent 2 formes, *trans* et *cis*, selon la configuration de la double liaison présente entre les deux cycles aromatiques. Les stilbènes possédant un groupement fonctionnel font partie de la famille des stilbènoïdes, comme la pinosylvine (figure 10).

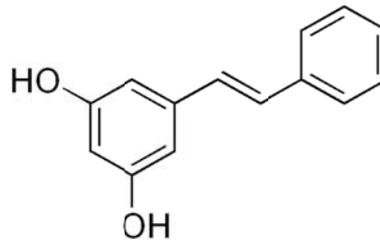


Figure 10 : pinosylvine

Ces composés sont principalement présents dans les écorces et notamment celle de l'épicéa (Jyske *et al.*, 2014). Les stilbènes sont solubles dans les solvants organiques mais insolubles dans l'eau. Leur sensibilité à l'air, la lumière et à l'oxydation enzymatique rend également leur exploitation assez compliquée. Pour contrer ces phénomènes, Silva *et al.* (2014) utilisent des cages moléculaires (cyclodextrine) pour augmenter leur solubilité et leur stabilité en milieu aqueux. Cette molécule anti-oxydante aurait des propriétés anti-inflammatoires, cardio-protectrices et anti-cancéreuses (De Cherisey, 2015).

2.3.3.3.3. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont également constitués de 2 cycles aromatiques mais ceux-ci sont reliés par 3 carbones suivant la structure $C_6-C_3-C_6$ avec généralement un hétérocycle oxygéné. Ils possèdent une masse molaire s'élevant jusqu'à 300 Da. Les flavonoïdes représentent les polyphénols les plus distribués dans les plantes, car ils sont présents dans tout le règne végétal à l'exception des algues et des champignons. Les flavonoïdes jouent notamment un rôle dans la pigmentation des plantes, la fixation du diazote et la défense chimique des plantes contre les agressions extérieures.

Cette classe comprend plusieurs milliers de molécules réparties en sous classe comme les flavanones, les flavonols ou encore les flavanols. L'appartenance à ces sous-classes dépend des groupements fonctionnels présents sur la molécule (figure 11).

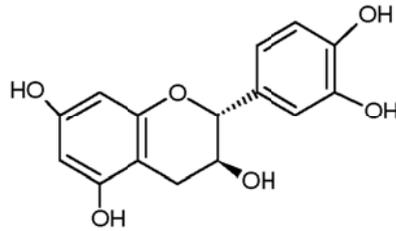


Figure 11 : catéchine

Les flavonoïdes ont des propriétés nutritionnelles. Leur consommation permet de se protéger contre le diabète, l'obésité ou le cancer. Il semble également qu'ils soient cardio-protecteur (Mazur *et al.*, 1998).

Les flavonoïdes sont très peu solubles dans l'eau avec des concentrations comprises entre $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 1,5$ et $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 8$ à 20°C . Cette caractéristique est un problème pour les industries pharmacologiques car il est nécessaire de pouvoir absorber les flavonoïdes afin de pouvoir bénéficier de leurs propriétés. Par contre, des solvants organiques comme l'acétonitrile ou l'acétone permettent une bonne extraction de ces composés. En effet, Chebil *et al.* (2007) ont obtenus des concentrations dans ces solvants allant jusqu'à 25 mg.L^{-1} en quercétine à 20°C . La solution industrielle consiste donc en général, à encapsuler les flavonoïdes dans une supramolécule hydrosoluble afin de faciliter son absorption par l'organisme (Dong *et al.*, 2013). Les flavonoïdes ne seraient donc pas ou très peu présents dans les eaux de procédé papetier TMP.

2.3.3.3.4. Les tanins

Les tanins sont des combinaisons complexes de polyphénols et de monosaccharides (figure 12) qui possèdent une masse molaire entre 500 et 3000 Da. Il existe principalement deux types de tanins : les tanins hydrolysables, pouvant se dégrader par hydrolyse chimique ou enzymatique en acide gallique et monosaccharides ; et les tanins condensés caractérisés par des liaisons fortes carbone-carbone entre différents flavonoïdes et non hydrolysables (Chanforan, 2010).

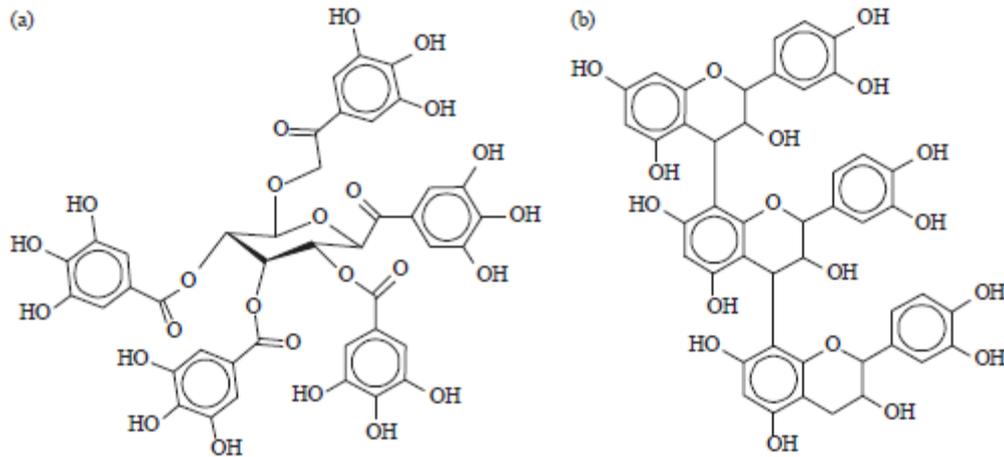


Figure 12 : exemple de structure de tanin hydrolysable (a) et de tanin condensé (b) (Schropfer and Meyer, 2016)

Les tanins sont présents dans les jeunes feuilles des arbres, les tissus épidermiques mais surtout et principalement dans les écorces. Ils sont très solubles dans l'eau puisque c'est la méthode utilisée industriellement et historiquement pour extraire ce type de composé. Ils réagissent facilement avec les protéines pour former des complexes insolubles (Trouy-Triboulot and Triboulot, 2012). Kemppainen *et al.* (2014) ont montré que les tanins sont uniquement présents dans l'écorce pour le cas de l'épicéa. La fabrication de la pâte à papier selon le procédé TMP utilise du bois sans écorce et conduit à une absence de tanins dans les eaux de ce procédé.

Les tanins peuvent être utilisés tels quels ou après fonctionnalisation, comme adhésifs, additifs dans des matériaux composites ou encore pour former des mousses rigides de type mousse polyuréthane (De Cherisey, 2015).

2.3.3.3.5. Les lignanes

Les lignanes sont des dimères d'unités phénylpropane liés par des liaisons carbone-carbone. Ils sont produits par dimérisation oxydative de 2 alcools phénylpropanoïdes (Conde *et al.*, 2013). C'est une des familles de composés prédominantes dans les extractibles polaires des résineux (Ekman and Holmbom, 1989). Le tableau 5 montre des structures de lignanes présents dans les résineux.

Tableau 5 : exemple de composés de la famille des lignanes

Nom	Réprésentation
Hydroxymatairésinol (nommé « HMR »)	
α -conidendrine	
Secoisolariciresinol	

Les lignanes sont principalement présents dans les nœuds de résineux et en très faible quantité dans le duramen ou l'aubier de ce type d'essence. Ainsi, l'épicéa de Norvège contient une petite quantité de lignanes dans le duramen, avec l' α -conidendrine (Kebbi-Benkeder *et al.*, 2014). Les lignanes ne sont quasiment jamais reportés dans la composition chimiques des feuillus.

La plupart des lignanes peuvent être extraits par des solvants polaires. Les mélanges couramment utilisés sont à base d'acétone, de méthanol ou d'éthanol avec 5 à 10 % d'eau (Willfor *et al.*, 2006). Cependant, Orsa *et al.* (1997) ont montré que ces composés sont très solubles dans l'eau chaude puisqu'ils sont extraits immédiatement à hauteur de 10 mg de lignanes par g de bois de cœur, soit 1 % de la masse. Cette solubilisation est également aisée parce que les lignanes sont de faibles poids moléculaires et se trouvent sous forme libre dans le bois. Dong *et al.* (2016) ont cherché à caractériser et à extraire un maximum de lignanes des baies de *Schisandra chinensis* (graine aux cinq saveurs). Cette étude a montré que la température idéale d'extraction à l'eau des lignanes est de 80°C. Au-delà de 90°C, la quantité de lignanes extraite diminue probablement du fait de la dégradation de ces composés en solution.

Le bois est un matériau très complexe et variable. Il est constitué de biopolymères de grandes tailles et d'extractibles de masses moléculaires plus faibles. En fonction du

type de procédé utilisé en industrie papetière et des paramètres opératoires physiques et chimiques employés la composition des eaux de procédé est différente et les caractéristiques des molécules qui y sont solubilisées également. La partie ci-dessous présente la composition des eaux des principaux procédés rencontrés en industrie papetière et qui ont fait l'objet de recherches.

2.4.Composition des eaux des procédés papetiers

Les compositions chimiques d'eaux de procédé TMP et CTMP d'une part et du procédé kraft et bisulfite d'autre part sont rassemblées dans le tableau 6 et le tableau 7 respectivement. Ces études quantifient dans la plupart des cas la lignine et les hémicelluloses mais ne s'intéressent pas forcément aux extractibles alors que ces derniers peuvent être présents et d'un intérêt primordial, même s'ils ne constituent pas, en masse, la majorité des composés solubilisés.

Tableau 6 : Compositions d'eaux de procédé TMP et CTMP

Origine eau de procédé	pH	Turbidité (NTU)	Hémicelluloses (mg.L ⁻¹)	Lignine (mg.L ⁻¹)	Extractibles (mg.L ⁻¹)		Référence
					Lipophiles	Lignanes	
Eaux de procédé TMP							
Filtre presse avant blanchiment. Usine Ortviken du goupe SCA Graphic Sundsvall. Suède.	3,5	3350	2500	1280	67	330	(Zasadowski <i>et al.</i> , 2014)
	5		1800	-	73	10	
Filtre à disque après le raffineur. Suède.	4,3	-	1150	730	-	-	(Persson <i>et al.</i> , 2010)
	4,2	-	1330	830	50	-	(Krawczyk and Jonsson, 2011)
Micro filtrée à 0,5 µm. Suède.	-	-	1500	880	-	-	(Thuvander and Jonsson, 2016)
Usine Stora Enso Kvarnsveden Suède	4,7	960	1500	-	-	-	(Andersson <i>et al.</i> , 2007)
TMP	5,3 ± 0,3	180	290 ± 90	-	17 ± 7	56 ± 14	(Puro <i>et al.</i> , 2002)
Filtre à disque	4,4 ± 0,2	-	1400 ± 400	-	-	-	(Persson and Jonsson, 2017)
Cuvier de latence	5,8 ± 0,3		800 ± 100	-	-	-	
Eaux de procédé CTMP							
Obtenue avec des résineux. Finlande.	6,1	5800 ± 2100	1000	-	860	60	(Puro <i>et al.</i> , 2011)
Filtre à disque	6,6	-	1100	-	-	-	(Persson and Jonsson, 2017)
Cuvier de latence	7	-	700	-	-	-	

- : pas de données

Tableau 7 : Compositions d'eaux de procédé kraft (liqueurs noires) et bisulfite

Origine eau de procédé	pH	Hémicelluloses (g.L ⁻¹)	Lignine (g.L ⁻¹)	Extractibles (g.L ⁻¹)	Référence
Liqueurs noires (procédé Kraft)					
Obtenue avec des résineux. Finlande.	-	-	40	-	(Manttari <i>et al.</i> , 2015)
Suède.	13,4	3,5	64	-	(Arkell <i>et al.</i> , 2014)
Entreprise Södra Cell Värö. Suède.	13-14	-	56	-	(Wallberg <i>et al.</i> , 2003)
Revue bibliographique	13-14	-	45-65	0,03-0,05	(Humpert <i>et al.</i> , 2016)
Revue bibliographique	12	0,1-30	26-193	0,5-2,1	(Kevlich <i>et al.</i> , 2017)
Eaux de procédé bisulfite					
Entreprise Domsjö Fabriker. Suède.	-	5,5	30,8	-	(Al-Rudainy <i>et al.</i> , 2017)
Revue bibliographique	1,7-3,4	9,1-60,7	59-120	1	(Humpert <i>et al.</i> , 2016)
Obtenue avec du sapin	-	-	17	-	(Bhattacharya <i>et al.</i> , 2005)

- : pas de données

Ces tableaux montrent que les quantités de lignine et d'hémicelluloses extraites sont beaucoup plus importantes dans les liqueurs noires kraft ou bisulfite. En effet, les concentrations en lignine sont de 26 g.L⁻¹ à 487 g.L⁻¹ dans les liqueurs noires et de 0,73 g.L⁻¹ à 1,28 g.L⁻¹ dans les eaux de procédé TMP. Il existe une bibliographie très importante sur les liqueurs noires kraft parce que de nombreuses recherches sont effectuées pour valoriser notamment les lignines qui y sont présentes autrement qu'énergétiquement en raison de leur important tonnage. Les concentrations d'hémicelluloses sont de 0,1 g.L⁻¹ à 145 g.L⁻¹ dans les liqueurs noires et de 290 mg.L⁻¹ à 2500 mg.L⁻¹ dans les eaux de procédés mécaniques (TMP et CTMP). Les conditions d'extraction plus agressives pour les procédés kraft et bisulfite expliquent cette différence de concentration. Les galactoglucomannanes (GGM) constituent la principale hémicellulose présente dans le bois de résineux (15 – 20 %) et environ 10 % de ces GGM sont solubilisées dans l'eau de procédé TMP (Thornton *et al.*, 1994). De plus, cela justifie en partie les rendements matières de pâte à papier de 45 – 55 % pour les procédés chimiques et de 85 - 90 % pour les procédés mécaniques. Des données de turbidité et de concentration en MES sont disponibles pour les eaux de TMP (tableau 6). Ces valeurs de turbidité sont comprises entre 180 et 3350 NTU tandis que les concentrations en MES varient entre 0,9 à 1,7 g.L⁻¹. Ce type de donnée n'est pas disponible pour les liqueurs noires, compte-tenu des concentrations en matière qu'elles contiennent.

Les eaux de procédé TMP semblent contenir moins d'extractibles lipophiles (17 - 73 mg.L⁻¹) que les eaux issues de procédé CTMP (860 mg.L⁻¹). Des lignanes ont également été observés dans ces deux types d'eaux avec des concentrations entre 10 et 330 mg.L⁻¹. Des extractibles ont également été mesurés dans les liqueurs noires et bisulfite (30 - 2100 mg.L⁻¹) mais dans les différentes études répertoriées aucune ne fait la distinction entre extractibles lipophiles et phénoliques dont les lignanes font partie. Dans les études du tableau 6 (Persson and Jonsson, 2017; Persson *et al.*, 2010; Zasadowski *et al.*, 2014), différents points de prélèvement sont mentionnés (filtre à disque, filtre presse, cuvier de latence). Ils correspondent à des opérations unitaires faisant partie intégrante des procédés TMP et CTMP de fabrication de pâte à papier. Persson et Jonsson (2017) ont comparé les quantités d'hémicelluloses contenues dans les eaux des procédés TMP et CTMP pour des échantillons pris au niveau du cuvier de latence ou du filtre à disque. Des concentrations de 1400 et 1100 mg.L⁻¹ ont été mesurées pour les prélèvements sur les filtres à disque des procédés TMP et CTMP respectivement. Des concentrations quasiment deux fois moins élevées (800 mg.L⁻¹ pour le procédé TMP et 700 mg.L⁻¹ pour le CTMP) ont été analysées dans les cuiviers de latence. Ainsi dans le but de valoriser les composés présents dans ces eaux de procédé, une

cartographie de la composition des eaux de procédé pour différents points de prélèvement possibles semble primordiale afin de sélectionner l'eau de procédé naturellement enrichi en ces différents composés.

Les hémicelluloses étant d'une structure complexe, l'extraction en milieu aqueux peut se faire préférentiellement sur certains monomères en fonction de conditions appliquées lors de l'extraction. Le tableau 8 donne la composition des hémicelluloses présentes dans les eaux de procédé papetier comparé à des essais en laboratoire d'extraction d'hémicelluloses provenant d'épicéa à 160°C durant 40 min à pH acide (0,1 % H₂SO₄ donnant un pH de 1,7), neutre et basique (5 % NaOH donnant un pH supérieur à 14).

Tableau 8 : composition des hémicelluloses extraites par les procédés papetiers et lors d'essais en laboratoire sur des résineux

pH	Procédé / Essence	Monomères								Référence
		Mannose	Galactose	Glucose	Arabinose	Rahmose	Xylose	Acide galacturonique	Acide glucuronique	
Neutre	TMP, épicéa	49 %	21%	14 %	5 %	3 %	1 %	4 %	2 %	(Thuvander and Jonsson, 2016; Zasadowski <i>et al.</i> , 2014)
	Essais laboratoire	40 %	24 %	24 %	2 %	-	10 %	-	-	(Da Silva Perez <i>et al.</i> , 2011)
Basique	Liqueur noire kraft, résineux	-	32 %	9 %	26 %	-	33 %	-	-	(Arkell <i>et al.</i> , 2014)
	Essais laboratoire	5 %	18 %	15 %	17 %	-	45 %	-	-	(Da Silva Perez <i>et al.</i> , 2011)
Acide	Liqueur de sulfite, 60% épicéa/40% pins	31 %	17 %	14 %	8 %	-	17 %	-	-	(Al-Rudainy <i>et al.</i> , 2017)
	Essais laboratoire	48 %	18 %	22 %	1 %	-	11 %	-	-	(Da Silva Perez <i>et al.</i> , 2011)

- : pas de données

Ce tableau montre les différentes proportions de monomères d'hémicelluloses de résineux extraits en milieu acide, neutre ou basique présent en solution. Les pourcentages des monomères présents dans les eaux industrielles et dans les eaux d'essais en laboratoire ne sont pas identiques étant donné que les essences et les conditions d'extractions ne le sont pas également. Il est tout de même intéressant de constater que les tendances sont tout de même proches. Ainsi, les hémicelluloses extraits à pH neutre et acide contiennent davantage de mannose (entre 40 - 49 % à pH neutre et 31 – 48 % à pH acide) et à pH basique contiennent davantage de xylose (entre 33 – 45 %). La différence d'extraction est probablement due à la rupture préférentielle de certaines liaisons entraînant la libération en milieu aqueux de ces monomères. Enfin, la faible proportion de xylose, d'acide galacturonique et glucuronique dans les monomères extraits à pH neutre laisse présager peu de liaison entre les hémicelluloses et la lignine TMP car ils engendrent les liaisons benzyléthers et glycosides de phényle entre ces polymères (chapitre 1, paragraphe 2.3.2.3). L'absence de donnée aux autres pH ne permet pas d'effectuer la comparaison.

Les eaux générées par les industries papetières contiennent des hémicelluloses, de la lignine et des extractibles lipophiles et phénoliques. Les concentrations moins importantes en lignine et en hémicelluloses dans les eaux de procédés thermomécaniques par rapport aux procédés chimiques expliquent pourquoi cette ressource n'est aujourd'hui pas exploitée. Cependant, la présence d'extractibles comme les lignanes, les acides résiniques et de lignine non soufrée (et probablement non condensée) donne une très forte valeur ajoutée à cette eau de procédé. Il est nécessaire de concentrer et de séparer ces familles de molécules avec un procédé peu coûteux pour les rendre exploitables industriellement et compétitives par rapport aux ressources actuelles.

3. Valorisation des coproduits issus de la fabrication de pâtes à papier : caractéristiques, applications, marchés

Les industries papetières génèrent de nombreux coproduits tels que les écorces, nœuds et eaux de procédé. Certains industriels papetiers se sont orientés vers le concept de bioraffinerie et continuent de faire évoluer leurs sites de production de manière dynamique afin de trouver des voies de valorisation à ces coproduits. Saukkonen dans ses travaux de thèse (2014) a schématisé l'évolution de l'industrie papetière vers la bioraffinerie (figure 13).

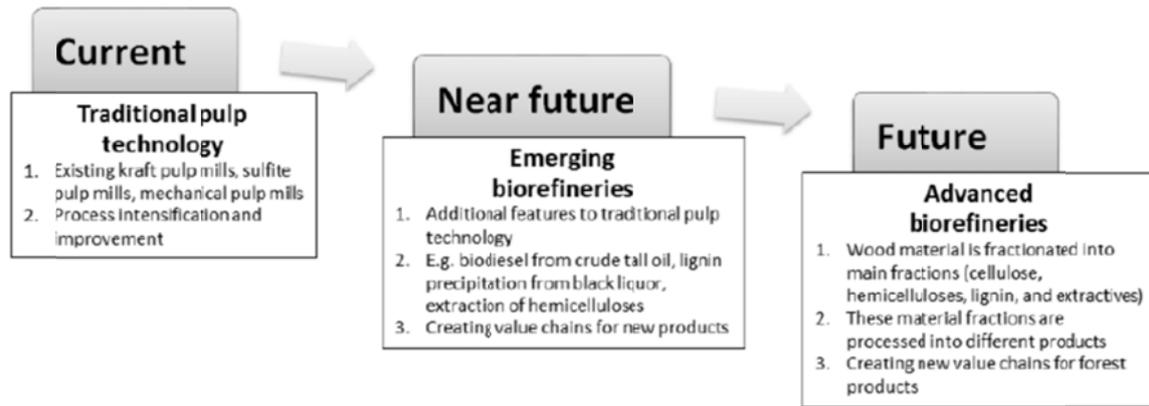


Figure 13 : Evolution potentielle des industries papetières vers des bioraffineries. Chaque entreprise doit faire ses « bons choix » (Saukkonen, 2014)

La partie 2.4 sur la composition des eaux de procédé a mis en évidence la présence d'importantes quantités de lignine et hémicelluloses dans les eaux des procédés kraft et bisulfite et dans une moindre mesure dans les eaux des procédés TMP et CTMP mais également d'extractibles lipophiles et phénoliques (lignanes). Cette thèse visant à mettre en place une filière de valorisation des eaux de procédé TMP, cette partie a pour objectif de faire un état de l'art des voies de valorisation déjà industrialisées ou en développement pour les différentes molécules présentes uniquement dans les eaux des procédés chimiques et thermomécaniques.

3.1. Les hémicelluloses

Il existe peu de valorisations déjà industrialisées des hémicelluloses en raison de leur grande variabilité. Ces molécules facilement solubles dans l'eau, ont des compositions en sucres différentes suivant l'origine du bois. Les feuillus contiennent principalement des sucres en C5 alors que les résineux possèdent majoritairement des sucres en C6 et différents types d'oses sont présents. Les produits commercialisés à ce jour provenant d'hémicelluloses sont :

- La production de xylitol par Dupont Danisco à partir de liqueurs du procédé bisulfite (De Cherisey, 2015). Par hydrogénation catalytique, le xylose est transformé en xylitol. Ce produit utilisé dans les secteurs de l'agroalimentaire comme additif (E967), cosmétique et pharmaceutique, possède des propriétés d'édulcorant en générant une sensation de fraîcheur, humectant, stabilisant, épaississant et émulsifiant. Le marché mondial du xylitol serait destiné à 80 % à l'industrie des chewing-gums et confiseries.

- La production de bioéthanol, par notamment Borregaard, en hydrolysant par voie enzymatique les hémicelluloses qui servent de substrat de fermentation.

De nombreuses études portent sur la valorisation des GGM principaux hémicelluloses obtenus dans les eaux de procédé TMP à partir d'épicéa. Les GGM pourraient entrer dans la composition d'emballage (Hartman *et al.*, 2006; Kisonen *et al.*, 2014), d'hydrogels (Voepel *et al.*, 2009) et de substrats pour les bactéries probiotiques (Polari *et al.*, 2012).

3.2. La lignine

Les voies de valorisation actuellement utilisées pour les lignosulfonates et les lignines krafts sont principalement à faible valeur ajoutée. Ces lignines sont dites « techniques » en raison de leur forte contamination en composés soufrés et de leur dénaturation (condensés). Actuellement, en France, cette ressource en lignine est sous-exploitée. En effet, 50 millions de tonnes de lignines sont disponibles grâce aux procédés de pâte à papier (correspondant au 130 millions de tonnes de pâte chimique produite) mais seulement 2 % de cette lignine est commercialisée (De Cherisey, 2015). Les lignosulfonates sont les lignines les plus commercialisées avec 1,1 million de tonnes produites en 2011 (NNFCC, 2011) contre seulement 0,1 million de tonnes de lignine kraft (Niemelä *et al.*, 2007). Les lignines kraft ne sont pas beaucoup commercialisées car elles sont en grande majorité brûlées par les papeteries chimiques lors de la valorisation de la liqueur noire (Isikgor and Becer, 2015). En effet, leur faible oxygénation permet d'obtenir un très bon pouvoir calorifique ce qui justifie notamment cette utilisation (De Cherisey, 2015) et qui permet aux usines d'être autonomes énergétiquement. Ces lignines techniques représentent typiquement l'une des ressources renouvelables les moins onéreuses avec un prix moyen estimé à 0,2 USD.kg⁻¹ pour la lignine kraft et entre 0,1 et 2 USD.kg⁻¹ pour les lignosulfonates en fonction des sources (De Cherisey, 2015; NNFCC, 2011).

Il existe quelques filières de valorisation à plus haute valeur ajoutée pour ces lignines techniques. Elles peuvent être utilisées entre autres comme agent dispersant, surfactant, adhésifs, additif de ciment ou encore liant (Laurichesse and Averous, 2014) (tableau 9). Les entreprises qui valorisent actuellement cette lignine sont Borregaard Lignotech, Westvaco, Tembec et Westrock.

Tableau 9 : Principales applications des lignosulfonates (De Cherisey, 2015; Laurichesse and Averous, 2014)

Secteur cible	Propriétés valorisées et applications spécifiques
Alimentation animale	Liant des aliments compactés (granulés, ...)
Agriculture – Fertilisation	Agent complexant de micronutriments, liant d'engrais granulés
Agriculture – Phytosanitaire	Dispersant, émulsifiant, mouillant, liant de produits granulés
Construction – Ciment	Retardateur de prise, dispersant, plastifiant
Papier	Liant, concurrent de l'amidon
Traitement des minerais	Agent de flottation
Panneaux de bois	Liant
Textile	dispersants de pigments

Cependant à plus long terme, les **lignines** « natives » issues des procédés mécaniques et thermomécaniques présentent des pistes de valorisation à plus haute valeur ajoutée. En effet, leur extraction dans des conditions plus douces, sans recondensation de leur structure ni fonctionnalisation avec un atome de soufre en font des biomolécules réactives et naturelles. La dépolymérisation en composés aromatiques simples ou oligomères aromatiques par des procédés biotechnologiques ou/et la fonctionnalisation par voie chimique en vue de les intégrer dans des matériaux composites sont des exemples de voies de valorisation (Zakzeski *et al.*, 2010). En effet, la lignine peut être utilisée comme molécule plateforme pour la production de produits chimiques à base aromatique (Brodin, 2009) ou de fibre de carbone (Baker and Rials, 2013; Hu, 2002). Les procédés de craquage catalytiques, d'hydrolyse ou d'oxydation de la lignine permettent de produire des composés phénoliques monocycliques comme la vanilline ou le syringaldéhyde avec des rendements de 5 % et 8 % respectivement (Chen and Patel, 2012). D'autres applications comme tensioactif, stabilisant UV ou agent colorant sont également à l'étude (Wertz *et al.*, 2015) et d'autres domaines d'application peuvent également émerger avec l'accroissement des connaissances et de la production de ces lignines. L'origine biosourcée de cette lignine en fait un atout commercial évident.

Les CLC n'ont pas d'application industrielle pour le moment mais ils font l'objet de multiples recherches. Les CLC contiennent une partie hydrophile composée d'hémicelluloses associée à une autre partie hydrophobe et rigide faite de lignine. Les CLC sont donc des molécules amphiphiles et cette propriété pourrait être exploitée notamment dans le domaine cosmétique avec une utilisation comme tensioactif ou dans le domaine des polymères fonctionnalisés (Uraki *et al.*, 2006).

3.3. Les extractibles

3.3.1. Les extractibles lipophiles

La valorisation des acides gras issus de papeterie se fait essentiellement sous forme de « tall oil » qui est collecté à partir des liqueurs noires du procédé kraft. La valorisation du « tall oil » peut être énergétique (produit brûlé). La valeur marchande du « tall oil » varie avec le prix du pétrole car les usines papetières possèdent l'alternative de le vendre à défaut de le brûler. Il comporte un mélange d'acide gras, de colophane et de poix, riche en stérols. La poix est brûlée après avoir extrait les stérols en présence avec des applications en nutraceutique. Le tableau ci-dessous rassemble les principales voies de valorisation des constituants du « tall oil ».

Tableau 10 : Dérivés du « tall oil » et marchés (De Cherisey, 2015)

Fraction d'origine	Classes de molécules	Propriétés	Marchés
Acides gras	Acides oléique et linoléique	Acides gras à chaînes en C18	Huiles industrielles, huiles de coupe, lubrifiants
	Esters d'acides gras		Encres, lubrifiants
« Tall oil » distillé	Coupe intermédiaire : mélange d'acides gras et d'acides résiniques	Valorisations spécifiques de la composition mixte	Huiles industrielles, savons, émulsifiants industriels, encres, bitumes
Poix de « tall oil »	Poix de tall oil	Additif (dope d'adhésivité pour bitumes)	Bitumes, revêtements routiers
	β -sitostérol	Inhibiteurs de cholestérol, anti-inflammatoire pour la peau	Pharmacie, diététique, nutraceutique
Colophane de « tall oil »	Colophanes acides		Pigments
	Savons de colophane		Caoutchoucs
	Esters de colophanes		Encres, colles et adhésifs, cosmétiques, marquage routier
	Résines phénoliques modifiées		Vernis, encres, peintures
	Résinates de colophane		Encres
	Résines polyesters hydroxylées	Résines tackifiantes	Polyuréthanes

Les pays scandinaves ont également développé la production de biodiesel à partir de cette matière (De Cherisey, 2015).

3.3.2. Les extractibles phénoliques

Il existe aucune information sur la nature et la valorisation des extractibles phénoliques présents dans les eaux de procédé papetier chimique (tableau 7). Les principaux

extractibles phénoliques solubles dans l'eau (acides phénoliques et lignanes) sont référencés dans les eaux de procédé TMP et CTMP (tableau 6). Les acides phénoliques peuvent être utilisés comme molécules plateformes afin d'obtenir diverses molécules à haute valeur ajoutée. En effet, actuellement, la dépolymérisation de la lignine permettant d'obtenir des phénols simples et autres alcools aromatiques entrant dans les voies de synthèse d'autres composés en remplacement des substrats d'origine pétrochimique, il serait envisageable de faire de même avec les acides phénoliques. Une autre voie de valorisation est la bioconversion de ces acides phénoliques en molécule à haute valeur marchande. Ce schéma de valorisation peut être illustré par la bioconversion d'acides vanillique et férulique en vanilline possible grâce à des champignons filamenteux (Lesage-Meessen *et al.*, 1996, 1997).

Les lignanes possèdent de nombreuses propriétés, notamment celles d'être antioxydant, anti-cancérogène (Adlercreutz, 2017; Willför *et al.*, 2003), anti-inflammatoire et également antidépressive notamment pour le secoisolaricirésinol (Wang *et al.*, 2013b). Les industries de la cosmétique et de la parapharmacie sont intéressées par cette famille de composés. Leur caractérisation est relativement récente (Ekman, 1976) et les travaux sur leur purification datent des années 90. L'hydroxymatairésinol (HMR) est le premier lignane mis sur le marché en tant que complément alimentaire sous le nom de HMRlignan[®] avec un tarif très élevé (1 €.mg⁻¹). Il provient de nœuds de l'espèce de résineux *Picea abies* trouvé dans les forêts scandinaves.

Plusieurs études ont montré la présence des lignanes dans les eaux de procédé TMP, à hauteur de quelques dizaines voire centaines de mg (Puro *et al.*, 2002, 2011; Zasadowski *et al.*, 2014). Cependant, les concentrations restent très faibles par rapport aux concentrations qui sont extraites à partir des nœuds de *Picea abies*. Par exemple, le 7-hydroxymatairésinol représente jusqu'à 20 % de la masse totale du nœud sec (Kebbi-Benkeder *et al.*, 2014). A ce jour, il existe aucune valorisation déjà industrialisée des lignanes des eaux de procédé.

Seules les eaux des procédés papetiers chimiques sont valorisées. Les lignines issues des procédés kraft et bisulfite sont valorisées énergétiquement pour la majeure partie. En raison de la grande variabilité des hémicellulose présentes dans ces eaux peu d'applications existent. Le xylitol est le produit emblématique provenant de la transformation chimique du xylose, un des oses constitutif des hémicelluloses. Si des recherches sont menées pour la valorisation de la lignine dite native des procédés thermomécaniques et des GGM, aucun procédé industriel n'existe à ce jour.

L'inconvénient majeur provient des faibles concentrations de ces molécules. L'état natif des molécules TMP peut leur conférer une valeur ajoutée plus importante que les molécules provenant de procédés chimiques. Avec les débits importants d'eaux de procédé disponibles dans les papeteries, l'option technologique par procédé membranaire pour fractionner et concentrer les différentes familles de molécules intéressantes (lignine, lignanes, hémicelluloses, CLC) peut être envisagée.

4. Valorisation par filtration membranaire

4.1. Filtration membranaire dans l'industrie

L'emploi des technologies membranaires est en pleine expansion. L'utilisation qui pourrait en être faite dans l'industrie papetière peut se comparer à l'emploi qui en est fait dans l'industrie agro-alimentaire afin d'améliorer les procédés de fabrication ou de valoriser des coproduits. Leur place dans ce secteur est en progression d'environ 8 % par an et de 11 % pour les biotechnologies en 2012. Le chiffre d'affaire mondiale de ce secteur d'activité dépasse les 15 milliard € (Belleville, 2012).

L'augmentation de l'utilisation de la technologie membranaire est d'autant plus importante que le coût d'achat des membranes ne cesse de diminuer et que la demande énergétique de ce type de procédé est nettement inférieure à d'autres procédés de séparation. En effet, son coût énergétique est 15 % inférieur à la distillation dans le cas du dessalement de l'eau de mer (Borsani and Rebagliati, 2005).

4.1.1. Principe de la filtration membranaire

La filtration membranaire est une opération qui consiste à séparer les composés présents en solution en fonction de leur masse molaire à l'aide d'une membrane. Une **membrane** est une barrière permselective qui va réduire le transfert d'un soluté par rapport à un autre. Elle possède une structure poreuse et est caractérisée par un seuil de coupure qui est défini par la masse molaire du soluté le plus petit retenu à 90 %. On appelle **perméat**, la partie du fluide qui traverse la membrane et **rétenant**, celui qui ne traverse pas la membrane. La filtration peut être frontale ou tangentielle suivant que le fluide circule respectivement perpendiculairement ou parallèlement à la surface de la membrane. A l'échelle industrielle, la filtration **tangentielle** est très largement utilisée car ce mode de filtration présente moins de résistance au transfert contrairement à la filtration frontale (figure 14).

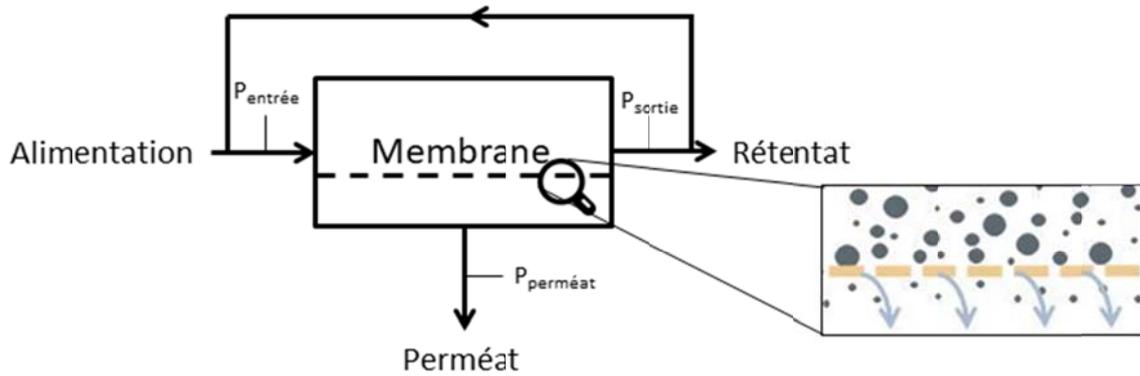


Figure 14 : schéma de principe d'un procédé de séparation membranaire en filtration tangentielle

Lors de l'opération de filtration, une pression, appelée **pression transmembranaire (PTM)**, est appliquée à l'effluent pour forcer les molécules possédant une masse molaire inférieure au seuil de coupure à passer au travers de la membrane. La PTM correspond à la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane (équation 1).

Équation 1 : pression transmembranaire (PTM)

$$PTM = \frac{P_{entrée} + P_{sortie}}{2} - P_{perméat}$$

En filtration tangentielle, le rétentat obtenu en sortie de membrane est recirculé et sert à nouveau d'alimentation (figure 14). Cette recirculation permet d'exercer un balayage de la membrane parallèlement à sa surface qui est appelé « **vitesse de recirculation** ». Une faible vitesse de recirculation favorise la formation de colmatage (paragraphe 4.1.5.3 de ce chapitre) à la surface de cette dernière (De la Rubia *et al.*, 2006).

L'efficacité de la séparation de matière effectuée par les membranes se mesure grâce aux **taux de rétention (TR)** représentant la sélectivité de la membrane à séparer les molécules (équation 2). Le TR est exprimé en pourcentage.

Équation 2 : taux de rétention (TR)

$$TR = \frac{Concentration_{alimentation} - Concentration_{perméat}}{Concentration_{alimentation}}$$

Le flux de perméation et la perméabilité à l'eau sont deux des principaux paramètres caractérisant la productivité du procédé de filtration membranaire. Le **flux de perméation (J)** désigne le volume du fluide traversant la membrane par unité de surface et de temps ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

¹ ou L.m⁻².h⁻¹). La **perméabilité à l'eau (Lp)** est la capacité d'une membrane à se laisser traverser par l'eau, le plus souvent de l'eau osmosée ou permutée (m³.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ ou L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹). Les deux paramètres précédemment cités sont reliés par la loi de Darcy (équation 3).

Équation 3 : Loi de Darcy

$$J = \frac{1}{\mu * R} * PTM$$

R : résistance (m⁻¹)

μ : viscosité du fluide (Pa.s)

Les procédés de filtration membranaire peuvent être subdivisés en 4 domaines, en fonction du seuil de coupure de la membrane. Ces domaines sont appelés microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). Cela permet de couvrir tous les types de filtration allant de la séparation de gros composés solubles comme les bactéries ou des pigments jusqu'à la séparation des sels ainsi que des ions métalliques (figure 15). Les membranes de MF, UF et NF sont considérées poreuses tandis que les membranes d'OI sont denses ce qui modifie les phénomènes de transfert de matière.

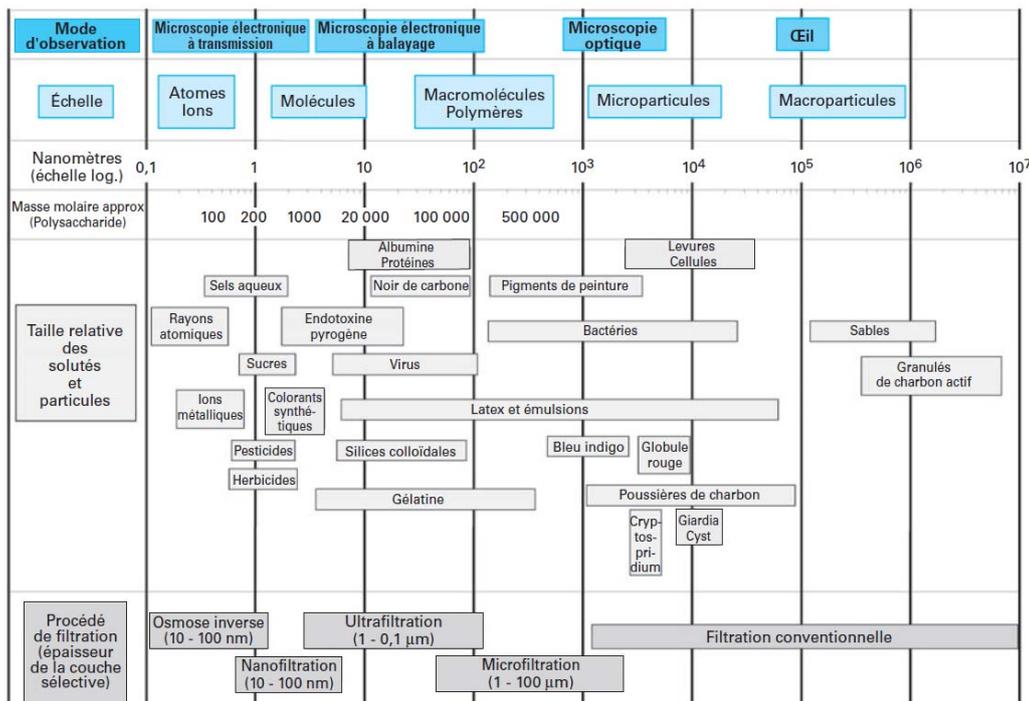


Figure 15 : Procédé de filtration membranaire en fonction de la taille des particules retenues (Aimar and Bacchin, 2016)

4.1.2. Membranes et modules

Les membranes peuvent être classées selon différents critères liés à leur nature chimique, à leur microstructure, aux mécanismes de transfert de matière ou encore à leur mode de fabrication. Le schéma ci-dessous rassemble l'ensemble des critères permettant de classer les membranes.

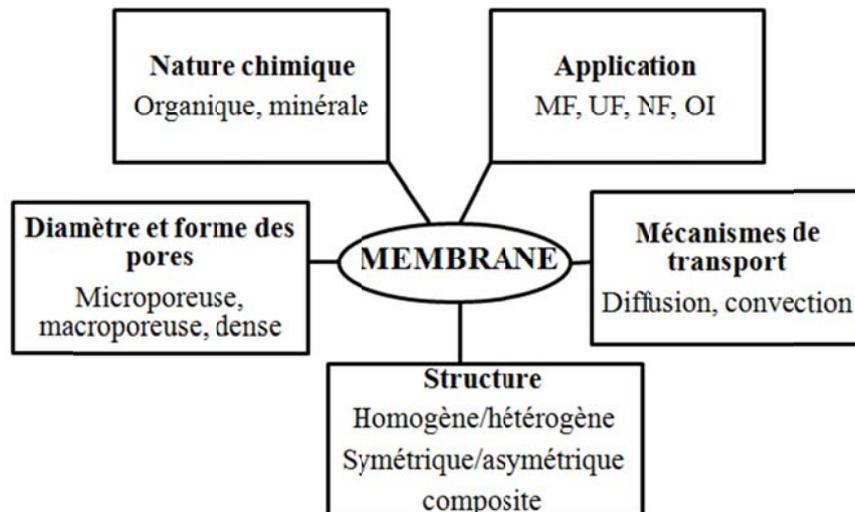


Figure 16 : classification des membranes

Il existe deux géométries de membrane (membrane plane et cylindrique) permettant de former 4 types de modules différents afin d'effectuer des filtrations tangentielles :

- Les **modules plans** constitués de superposition de membranes planes et d'espaceurs formant une cassette (figure 17, a).
- Les **modules spiralés** constitués de membranes planes et d'espaceurs enroulés en spirale (figure 17, b).
- Les **modules tubulaires** constitués de membranes tubulaires. Ce type de membrane est sous forme de cylindre possédant un ou plusieurs canaux ayant des diamètres de l'ordre du millimètre au centimètre et dont la partie sélective est interne. Ces membranes sont soit seules, soit assemblées dans un carter afin de former le module tubulaire (figure 17, c).
- Les **modules fibres creuses** sont formés de plusieurs milliers de membranes fibres creuses. Cette membrane est sous forme d'un cylindre souple possédant un canal ayant un diamètre le plus souvent inférieur au millimètre (figure 17, d).

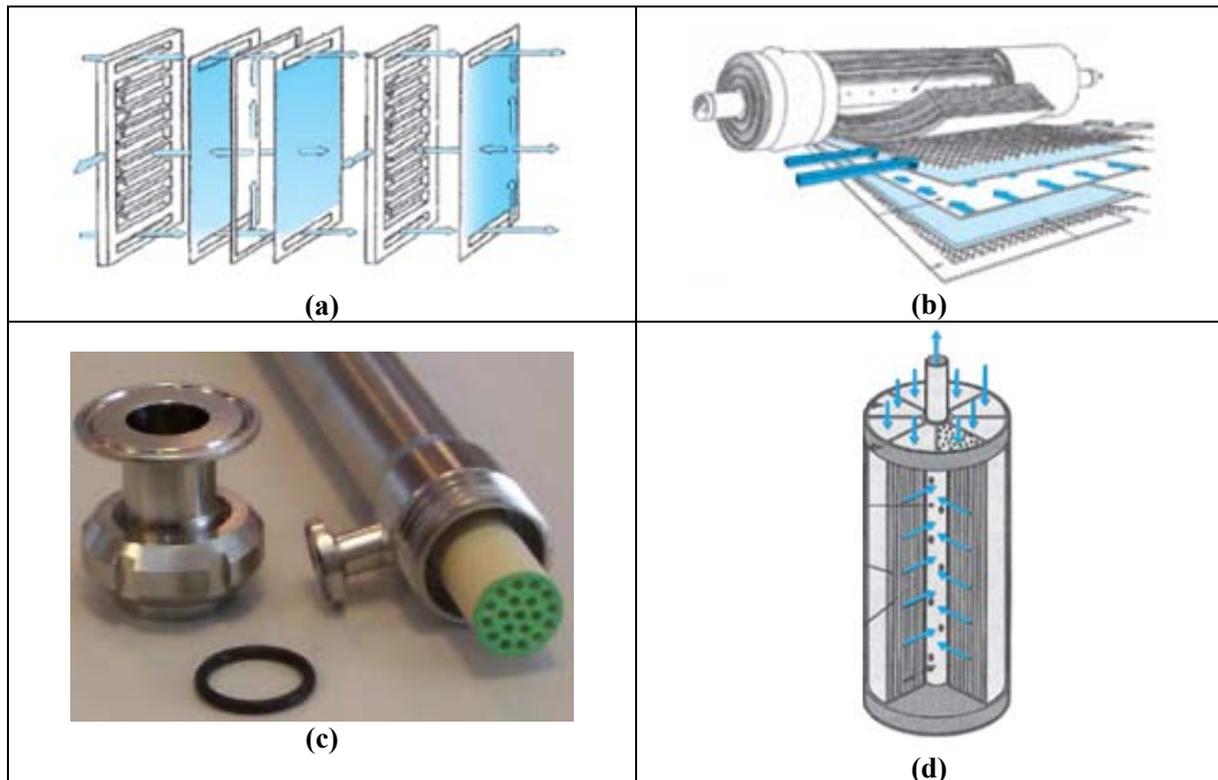


Figure 17 : schéma des modules de filtration (Orelis Environnement.; Remigy and Desclaux, 2007)

Ces modules ont des compacités différentes, c'est-à-dire la surface de filtration sur le volume du module, exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Un module plan possède une compacité faible (de l'ordre de 100 à 400 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), un module spiralé possède une compacité moyenne (de l'ordre de 300 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), un module fibres creuses possède une compacité élevée (de l'ordre de 1000 à 15000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) et un module tubulaire possède une compacité faible (entre 10 et 300 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) (Remigy and Desclaux, 2007).

Les membranes se différencient également par leur matériau constituant la surface active de filtration. Ces matériaux sont définis par leur résistance chimique, thermique et mécanique. Il existe deux principales familles de matériau :

- Les **membranes organiques** (PE, PES, PS, PVDF, PA, etc...) : ces membranes possèdent une grande sélectivité. De plus, elles peuvent être disponibles sur une large gamme de seuils de coupure et pour tous les types de module. Leurs défauts résident dans leurs faibles résistances thermique et chimique.
- Les **membranes céramiques** (le plus souvent en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) : ces membranes disposent d'une grande résistance chimique et thermique. Leurs principaux inconvénients sont leur disponibilité uniquement sous forme de modules plans et

tubulaires et sur un nombre limité de seuils de coupure (non disponible pour des seuils de coupure en dessous de 1 kDa).

4.1.3. Structure des membranes

Un classement des membranes peut être fait par rapport à la structure des matériaux qui les composent :

- Les membranes symétriques qui ont une distribution régulière et homogène des pores sur toute l'épaisseur du matériau membranaire
- Les membranes asymétriques possèdent une structure hétérogène. Elles peuvent être constituées d'un unique matériau présentant une variabilité de porosité sur son épaisseur ou elles peuvent être composites c'est-à-dire composées de plusieurs couches de différents matériaux.

Les membranes composites sont toujours constituées d'un support mécanique poreux et résistant sur lequel est apposé un support poreux d'épaisseur comprise entre 50 et 100 μm . Les deux supports précédents permettent la résistance à la pression et le maintien d'une peau très fine d'épaisseur comprise entre 10 à 100 nm par exemple pour la NF. Cette peau est également appelée couche active car c'est elle qui régit la sélectivité de la membrane.

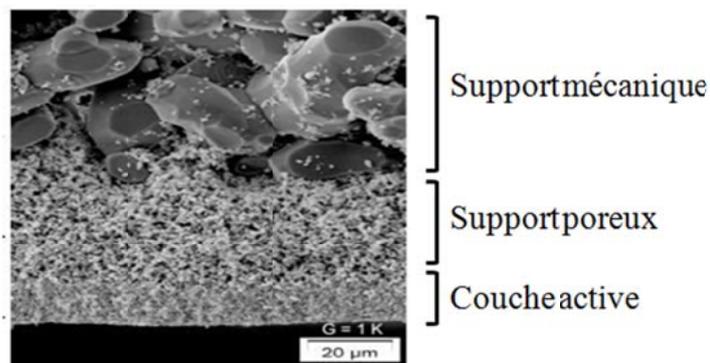


Figure 18 : coupe transversale d'une membrane céramique tubulaire (Alshebani, 2008)

4.1.4. Origine de la charge de surface

Les membranes organiques ou inorganiques se chargent en surface quand elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Dans ce cas la sélectivité des membranes ne va pas dépendre uniquement d'une ségrégation en fonction de la taille de l'espèce à retenir, mais aussi des effets de charges électriques liés à la nature chimique du matériau membranaire. Cette charge peut être due aux propriétés amphotères des sites de surface (fonction hydroxyle à la surface des oxydes métalliques qui composent les membranes

céramiques, figure 19) ou être liée au caractère acide ou basique des groupements de surface. L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactants ioniques) en surface de la membrane peut également être responsable de la charge superficielle. Ainsi, les facteurs influençant la charge de surface d'une membrane sont la nature chimique du matériau membranaire mais également les différents paramètres physico-chimiques de filtration tels que le pH et la concentration (Pontié and Larchet, 2008).

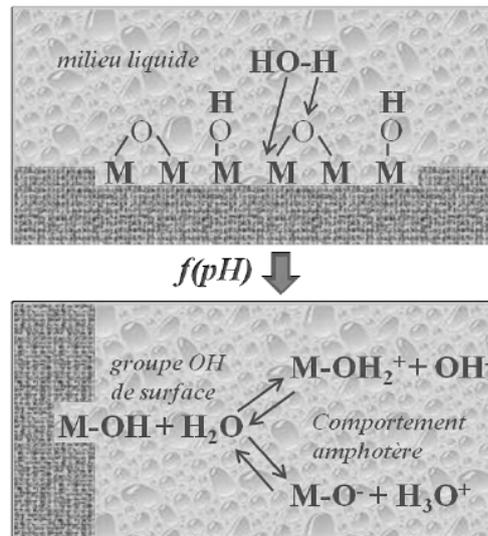


Figure 19 : comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur (Guizard, 2000)

Le potentiel zêta représente les charges électriques de la membrane et des composés solubles. Ce potentiel électrique caractérise donc les interactions entre le soluté et la membrane qui ont lieu à l'interface solide-liquide. C'est un outil très utile permettant de prédire le comportement d'une filtration membranaire, notamment le colmatage qui va en découler. Le potentiel zêta est évalué par la mesure du potentiel d'écoulement puisqu'il représente le coefficient directeur de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski (équation 4).

Équation 4 : Helmholtz-Smoluchowski

$$\left. \frac{\Delta V_S}{\Delta P} \right|_{I=0} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \xi}{\eta \lambda_0}$$

λ_0 : conductivité électrique de la solution

ε_0 : permittivité du vide

ε_r : constante diélectrique

η : viscosité dynamique

ξ : potentiel zêta

ΔP : différence de pression

ΔV_S : potentiel d'écoulement

Ce potentiel d'écoulement correspond à la mesure d'un potentiel induit par un électrolyte en solution passant à travers une phase stationnaire chargée (la membrane). La valeur du potentiel zêta évolue en fonction du pH (Martín *et al.*, 2003) et de la force ionique, directement liée à la quantité d'électrolyte présent en solution (Szymczyk *et al.*, 1997, 1998). Beaucoup de membranes possèdent un potentiel zêta positif à des pH faibles et négatif à des pH élevés (Zabkova *et al.*, 2007). Le **point isoélectrique** correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule, ce qui se traduit par une charge nette de la membrane (surface du matériau + couche compacte) globalement nulle (Lyklema, 1995). Le point isoélectrique ne varie pas en fonction de la force ionique, il est constant (Szymczyk *et al.*, 1998).

4.1.5. Phénomènes de transport et limitation du transfert de matière

4.1.5.1. Phénomènes de transport

Le flux de perméation qui est à la base de la formation d'accumulation de matière à la surface de la membrane est responsable du **phénomène de convection** (figure 20) engendré par la différence de pression.

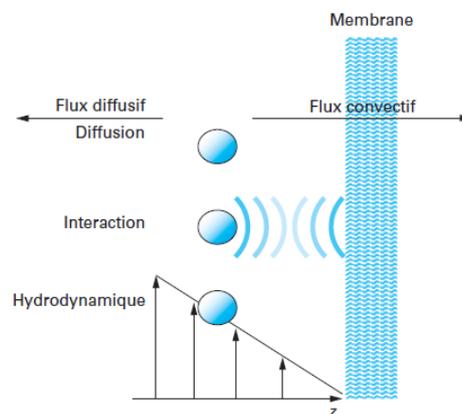


Figure 20 : représentation schématique des phénomènes de transfert de matière à la surface d'une membrane (Aimar and Bacchin, 2016)

Ce phénomène de transfert est diminué par d'autres phénomènes :

- La **diffusion** engendré par un flux de matière des zones concentrées (proche de la membrane) vers les zones diluées (la solution) et provoque ainsi une « déconcentration » des couches accumulées. Ce phénomène engendre une pression nommée « contre-pression osmotique ».
- Les **interactions** de surface liées aux charges peuvent exister entre les espèces en solution et la surface de la membrane nue ou déjà recouverte par ces espèces. Ces charges sont appelées « potentiel zêta ».
- Les **phénomènes hydrodynamiques** directement liés au balayage tangentiel de la surface membranaire (diffusion induite par cisaillement, migration latérale, érosion).

Ces phénomènes de transfert sont couplés et dépendent de la PTM appliquée, la vitesse de recirculation, du fluide à filtrer et de la membrane.

4.1.5.2. *Contre-pression osmotique*

Les phénomènes de diffusion tendent naturellement vers un équilibre des concentrations. Un transfert de solvant a donc lieu entre la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée : c'est le phénomène d'osmose auquel est associée une **pression osmotique**. Lors de l'opération de filtration, les concentrations les plus importantes se trouvent dans le rétentat. Il y a donc un phénomène allant à l'encontre de la PTM appliquée lors des opérations de filtration d'OI auquel est associée une **contre-pression osmotique** (souvent nommé Π). Cette dernière est d'autant plus importante qu'un phénomène de polarisation de concentration a lieu à la surface de la membrane.

Cependant, la contre-pression osmotique devient négligeable quand la taille des composés est importante. A titre d'exemple, le tableau 11 présente les contre-pressions osmotiques obtenues lors de la filtration de diverses solutions aqueuses à 3 % en masse et effectuées à 25°C.

Tableau 11 : importance de la contre-pression osmotique par rapport à la pression appliquée pour différents solutés (Aimar and Bacchin, 2016)

Espèces	Masse molaire (Da)	PTM (bar)	Π (bar)	Π /PTM
NaCl	58	50	25	50 %
Saccharose	342	10	2,3	23 %
Albumine	65000	1	0,011	1 %
Dextran	110000	1	0,02	2 %

Les contre-pressions osmotiques sont rapidement négligeables pour des composés possédant des masses molaires supérieures à 65 kDa. De plus, les essais ont été effectués à 3 % en masse, soit 30 g.L⁻¹. Les compositions des eaux de TMP (tableau 6) ont montré que cette concentration n'est pas atteinte. Les composés de faible poids moléculaire sont très faiblement concentrés, entre 10 et 330 mg.L⁻¹ pour les extractibles (Zasadowski *et al.*, 2014). De plus, ce phénomène est principalement présent lors d'opération d'OI pour séparer des sels, comme lors du dessalement de l'eau de mer. Les eaux de TMP en contiennent peu car leurs conductivités se situent autour de 2000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Persson *et al.*, 2010) contre environ 56000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ pour l'eau de mer. Au vu des résultats de cette étude, il est possible de considérer que les valeurs de contre-pression osmotique qui vont s'appliquer lors des filtrations seront négligeables par rapport à la PTM appliquée.

4.1.5.3. Colmatage

Lors de la filtration d'une solution réelle (solvant avec solutés), le flux volumique de perméat se trouve être inférieur à celui du solvant pur. Cette chute du flux de perméat provient de l'apparition de différents phénomènes dépendant des caractéristiques du fluide à filtrer et de celles de la membrane. Les principaux phénomènes mis en jeu sont le colmatage membranaire et la polarisation de concentration.

Différents phénomènes de colmatage existent et se différencient par leurs causes et leurs mécanismes. Ils peuvent être réversibles ou irréversibles. Un colmatage est considéré réversible s'il est possible de l'éliminer de la membrane grâce à un rinçage à l'eau ou à divers nettoyages chimiques. Un colmatage est irréversible s'il n'est pas possible de l'éliminer de la membrane par nettoyages sans entraîner une détérioration de cette dernière (Meng *et al.*, 2009).

Il existe 4 principaux types de colmatage (figure 21) :

- **gâteaux de filtration** : correspond à un dépôt de particules au niveau de la surface de la membrane entraînant la formation d'une couche colmatante. Ce type de colmatage est lié aux particules ayant une taille supérieure aux pores de la membrane. C'est un type de colmatage principalement présent lors d'une filtration de fluide possédant des matières en suspension et se forme à l'extérieur de la membrane. Il est réversible et éliminé grâce à un rinçage à l'eau.

- **blocage des pores** : correspond à un bouchage des pores de la membrane par des molécules ayant des tailles inférieures au seuil de coupure de la membrane. Cela entraîne un colmatage interne à la membrane engendrant un rétrécissement de la taille de ces pores. Il peut être réversible ou irréversible.

- **l'adsorption** : correspond à un colmatage sur et/ou au sein de la membrane par des molécules possédant une affinité avec le matériau de la membrane. Il peut être réversible ou irréversible.

- **formation d'un gel** : ce type de colmatage est lié au phénomène de polarisation de concentration décrit ci-après (paragraphe 4.1.5.5). Si la solubilité de certains composés est dépassée, cela peut entraîner la formation d'un gel à la surface de la membrane.

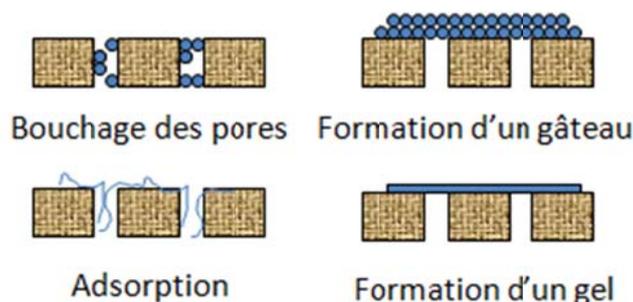


Figure 21 : les différents types de colmatage

4.1.5.4. Modélisation du colmatage

Hermia (1982) a développé un modèle empirique permettant de déterminer le type de colmatage prédominant lors d'une filtration à pression constante frontale.

Équation 5 : modèle d'Hermia

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n$$

V : volume de perméat (m^3)

t : temps (s)

K : constante d'Hermia

Ce modèle a été modifié afin de pouvoir déterminer 4 types de colmatage différents. Ces 4 modèles ont été validés lors d'interprétation de mécanisme de colmatage ayant lieu lors de filtrations dans le domaine de l'UF (Vincent Vela *et al.*, 2008, 2009), lors de filtration sur géométrie tubulaire (Brião and Tavares, 2012), lors d'utilisation de membrane en céramique et lors de filtration d'eau de papeterie (Kaya *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2015).

Les modèles décrivant les différents mécanismes du colmatage sont un blocage complet, intermédiaire, standard, un gâteau de filtration ou un gel (respectivement formé par des particules ou formé par la polarisation de concentration). Cependant, ce modèle ne permet pas de différencier les deux derniers mécanismes. La représentation schématique de ces colmatages est donnée sur la figure 22.

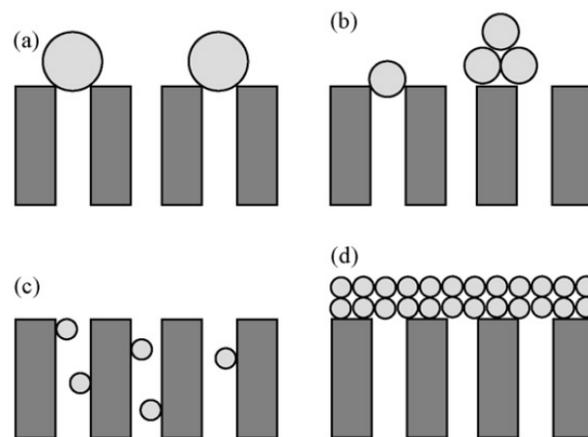


Figure 22 : illustration des mécanismes de colmatage : blocage complet (a), blocage intermédiaire (b), blocage standard (c) et gâteau de filtration (d) (Vincent Vela *et al.*, 2008)

Les 4 modèles mathématiques développés à partir du modèle d'Hermia se différencient par la valeur donnée à la puissance n définissant l'ordre du modèle (équation 5).

Un **blocage complet** correspond à un bouchage des pores de la membrane par des particules/molécules possédant des tailles similaires aux pores. Ce phénomène réduit le nombre de pores ouverts et considère qu'il ne peut y avoir superposition de particule/molécule à la surface de la membrane. Son équation est d'ordre 2 ($n = 2$) et sa forme linéaire est la suivante :

Équation 6 : modèle d'Hermia modifié correspondant à un blocage complet en filtration tangentielle à pression constante

$$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + K_c t$$

J : flux de perméation ($m.s^{-1}$)

J_0 : flux de perméation initial ($m.s^{-1}$)

K_c : constante du blocage complet (m^{-1})

Un **blocage intermédiaire** est similaire à un blocage complet sauf qu'il est possible qu'une particule/molécule se superpose à une autre ou qu'elle vienne précipiter une autre molécule sans directement bloquer un pore de la membrane. Son équation est d'ordre 1 ($n = 1$) et sa forme linéaire est la suivante :

Équation 7 : modèle d'Hermia modifié correspondant à un blocage intermédiaire en filtration tangentielle à pression constante

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i t$$

K_i : constante du blocage intermédiaire (m^{-1})

Un **blocage standard** correspond à un dépôt de particule/molécule à la surface des pores de la membrane proche de l'adsorption. On considère que le volume des pores diminue proportionnellement avec le temps (ou le volume). Son équation est d'ordre 3/2 ($n = 1,5$) et sa forme linéaire est la suivante :

Équation 8 : modèle d'Hermia modifié correspondant à un blocage standard en filtration tangentielle à pression constante

$$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + K_s t$$

K_s : constante du blocage standard ($s^{-0,5}.m^{-0,5}$)

Un **gâteau de filtration/formation d'un gel** correspond à un dépôt à la surface de la membrane par accumulation quand la taille des particules/molécules est supérieure à la taille des pores de la membrane. Son équation est d'ordre 0 ($n = 0$) et sa forme linéaire est la suivante :

Équation 9 : modèle d’Herminia modifié correspondant à la formation d’un gel en filtration tangentielle à pression constante

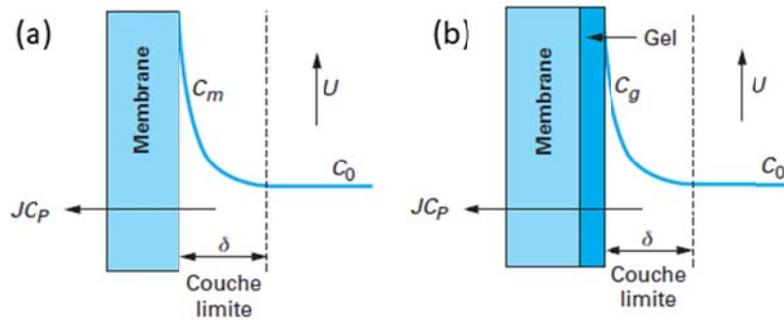
$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_{gt}t$$

K_{gt} : constante de formation du gel ($s.m^{-2}$)

Suivant les quatre équations précédentes, il est possible de tracer les courbes $\ln(1/J)$, $1/J$, $1/J^{0,5}$ et $1/J^2$ en fonction du temps afin d’évaluer le modèle caractérisant le mieux les phénomènes de colmatage en fonction des coefficients de détermination obtenus. Les équations des droites permettent d’atteindre les valeurs des constantes et des flux initiaux. Ces modèles n’ont pas pour objectif d’atteindre des coefficients de détermination de 0,99 car les mécanismes sont complexes et une membrane ne peut être colmatée par un unique mécanisme. Le colmatage prépondérant est celui qui obtient le R^2 le plus élevé. A titre d’exemple, Vela *et al.* (2008) comparent des coefficients compris entre 0,6 et 0,91 (Vincent Vela *et al.*, 2008).

4.1.5.5. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration correspond à une accumulation progressive des molécules à filtrer au niveau de la surface de la membrane, ce qui entraîne une augmentation de la pression osmotique et diminue fortement le flux de perméation. C’est un phénomène réversible qui disparaît lors que la PTM n’est plus appliqué par dispersion des solutés (Aimar and Bacchin, 2016). Ce phénomène limitant le transfert de matière peut également entraîner la formation d’un gel à la surface de la membrane si la solubilité des composés est dépassée. Ces phénomènes sont représentés sur la figure 23 sans (a) et avec (b) formation d’un gel.



U : vitesse de recirculation
 J_{cp} : flux de perméation
 δ : épaisseur de la couche de polarisation
 C_m : concentration à la surface de la membrane
 C_g : concentration de formation d'un gel
 C_0 : concentration en solution

Figure 23 : modélisation de la polarisation de concentration (Aimar and Bacchin, 2016)

Ces phénomènes de polarisation de concentration peuvent être observés durant l'optimisation des conditions opératoires et notamment de la PTM. La figure 24 présente les différents mécanismes de colmatage observés lors de la filtration d'une suspension par rapport à l'eau.

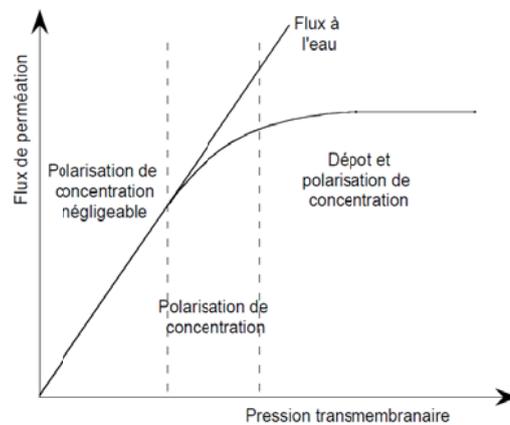


Figure 24 : évolution du flux à l'état stationnaire en fonction de la pression pour le flux à l'eau (droite) et la filtration d'une suspension (courbe) (Espinasse, 2003)

Dans le cas de la filtration d'une eau claire, le flux de perméation est proportionnel à la PTM appliquée car aucun phénomène de colmatage n'a lieu. Dans le cas de la filtration d'une solution, trois zones sont observées. Pour des faibles PTM, la polarisation de concentration est négligeable. L'évolution du flux de perméation est conjointe au flux à l'eau. Dans la seconde zone, l'effet de la couche de polarisation est visible et le flux n'est plus proportionnel à la pression. Dans la troisième zone correspondant à une PTM élevée, le flux

de perméation atteint une valeur limite maximum qui n'augmente plus avec l'augmentation de la PTM. La formation d'un gel est présente sur toute la surface de la membrane (Espinasse, 2003). Il n'est pas avantageux d'appliquer des conditions opératoires entraînant ces mécanismes de colmatage.

4.1.5.6. *Influence des conditions opératoires*

Les conditions opératoires d'une filtration membranaire doivent être optimisées au préalable à la filtration afin d'obtenir la productivité la plus élevée possible mais également de limiter les phénomènes de limitation du transfert de matière. Les conditions opératoires qui peuvent être modifiées sont les suivantes :

- **PTM** : elle correspond au paramètre opératoire le plus influent en agissant directement sur le flux de perméation de la membrane (équation 1).
- **Température** : elle influence directement la viscosité dynamique de l'effluent à filtrer et donc de l'eau dans le cas de cette étude. Lors d'une augmentation de la température, cette viscosité diminue et permet d'augmenter la perméabilité de la membrane.
- **Vitesse de recirculation** : elle correspond à la vitesse de balayage de l'effluent à la surface de la membrane en filtration tangentielle. Ce paramètre permet de limiter l'accumulation de matière sur sa surface et ainsi de limiter les phénomènes de colmatage qui peuvent avoir lieu.
- **pH** : il influence les phénomènes de charge de la membrane et des solutés. Des phénomènes d'attraction et de répulsion peuvent avoir lieu et influencer les performances de filtration.

Ces paramètres opératoires doivent être définis à la suite d'une optimisation dont l'objectif est de limiter et maîtriser les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration.

4.2. Fractionnement des eaux de procédé papetier par filtration membranaire

L'objectif est de mettre en place une filière membranaire de fractionnement des eaux de TMP de façon à produire des « extraits » enrichis en biomolécules. En s'appuyant sur les données de la littérature, il est défini au cours de cette partie la filière qui semble être la plus appropriée pour séparer efficacement les biomolécules cibles (hémicelluloses, lignines et extractibles). L'influence du pH sur les performances de la séparation membranaires pour les

eaux de TMP est également évaluée en se basant à nouveau sur les données des travaux antérieurs.

4.2.1. Mise en place de prétraitements

La composition des eaux de procédé papetier TMP a été mise en évidence dans le tableau 6. Par exemple, Zasadowski *et al.* (2014) ont caractérisé les eaux de procédé à l'étape du filtre presse par la présence d'une turbidité de 3350 NTU et d'extractibles lipophiles avec une concentration d'environ 70 mg.L⁻¹. De nombreuses études utilisent la filtration membranaire avec des seuils de coupure variant entre 1 et 0,2 µm pour éliminer les MES non valorisables et impliquées dans le colmatage membranaire. Les membranes sélectionnées sont efficaces parce qu'elles retiennent 100% des MES (Krawczyk and Jonsson, 2011; Persson *et al.*, 2010) ou 99 % de la turbidité (Andersson *et al.*, 2007). Puro *et al.* (2002) ont constaté que les composés lipophiles des eaux de TMP sont les principaux éléments colmatants des membranes hydrophiles. Zasadowski *et al.* (2012) ont montré que la flottation des eaux de TMP permet d'éliminer efficacement ces composés et la turbidité en utilisant divers agents de flottation ou électrolyte cationique. La flottation présente de nombreux avantages, elle permet une élimination efficace des composés lipophiles et ainsi elle devrait augmenter les performances hydrauliques et les durées de vie des membranes. Enfin, la flottation est facilement mise à grande échelle et consomme peu d'énergie. Cependant, l'étude de Zasadowski *et al.* (2012) montre que la flottation sans additif ne permet de retenir que deux tiers de la turbidité. L'élimination n'est donc pas totale. Une étape de clarification membranaire par MF ou UF semble pertinente pour garantir l'absence de turbidité dans les eaux TMP avant fractionnement. Cependant, la membrane doit avoir un seuil de coupure adapté afin de ne pas retenir les molécules cibles pour la valorisation, notamment les hémicelluloses et les polyphénols. Ces molécules dans les eaux TMP ont des masses moléculaires qui ont été estimées à environ 0,2 - 30 kDa (Persson and Jonsson, 2017) et 0,1 - 6 kDa (Thuvander and Jonsson, 2016) respectivement.

D'après la figure 15, une taille de pores de 0,1 µm équivaut approximativement à un seuil de coupure d'environ 100 kDa (estimation réalisée avec des polysaccharides). Ainsi avec une membrane ayant un seuil de coupure d'environ 100 - 150 kDa, la turbidité et les MES seraient stoppées tandis que les hémicelluloses et la lignine se retrouveraient dans le perméat de cette étape.

Il est décidé de débiter la filière de fractionnement par une flottation puis une UF avec une membrane possédant un seuil de coupure de 150 kDa. Ces deux traitements sont considérés comme des étapes de clarification. La flottation en amont des procédés membranaires doit éliminer les extractibles lipophiles tandis que la membrane 150 kDa doit assurer l'absence de turbidité et des MES. Parallèlement, ces deux opérations doivent garantir la non rétention des hémicelluloses, de la lignine et des extractibles phénoliques.

4.2.2. Choix des seuils de coupure et matériaux membranaires

Une fois l'eau de procédé clarifiée, il est possible de fractionner la matière valorisable plus aisément sans entraîner de colmatage important. Le but est d'obtenir 3 rétentats concentrés soit en hémicelluloses, lignine ou extractibles. Le tableau 12 présente les résultats des études de fractionnement en UF et NF des eaux de papeterie.

Tableau 12 : fractionnement d'eau de papeterie par filtration membranaire en UF et NF

Eau de papeterie	Matériau membranaire	Seuil de coupure	Taux de rétention (%)		Réf
			Hémicelluloses	Lignine	
TMP	PES	5 kDa	94	16	[1]
		5 kDa + 300 Da	100	97	
	PS	5 kDa	90	30	[2]
	PVDF	10 kDa	75	10	
	Fluoro polymère	1 kDa	75 – 90	25	
PE	5 kDa	61 – 83	2 – 11	[3]	
Liqueur noire	PES	1,2 kDa	-	70	[4]
	Céramique Organique	1 kDa	60 – 89	55 – 88	[5]
		0,6 kDa 0,2 kDa	90 94	90 95	
	Organique	1 kDa	84	48	[6]
	Céramique	1 kDa	-	45 – 66	[7]
	Céramique	15 kDa	-	57	[8]
5 kDa 1 kDa		- -	64 68		
Liqueur sulfite	PS	100 kDa à 5 kDa	-	85 – 95	[9]
	Cellulose régénérée	10 kDa	1	38	[10]
		5 kDa	4	62	
		3 kDa	1	68	
Organique	0,5 kDa	0	93		

- : pas de donnée

Références : [1] (Persson *et al.*, 2010). [2] : (Persson and Jonsson, 2010). [3] : (Thuvander and Jonsson, 2016). [4] : (Manttari *et al.*, 2015). [5] : (Arkell *et al.*, 2014). [6] : (Jonsson *et al.*, 2008). [7] : (Ebrahimi *et al.*, 2015). [8] : (Keyoumu *et al.*, 2004). [9] : (Bhattacharya *et al.*, 2005). [10] : (Pateraki *et al.*, 2016).

La sélection des membranes doit tenir compte à la fois du milieu industriel dans lequel elles seront utilisées et du seuil de coupure. Le choix de ces seuils de coupure est d'autant plus pertinent qu'ils permettent d'obtenir la meilleure productivité et sélectivité entre les familles de molécules cibles. Ebrahimi *et al.* (2015) et Keyoumu *et al.* (2004) utilisent des membranes céramiques pour la filtration de liqueur noire kraft parce qu'elles résistent aux pH importants de cette liqueur. Les membranes céramiques ont également l'avantage de résister à des températures élevées (350°C) ce qui n'est pas le cas pour les membranes organiques pour lesquelles la température de l'effluent à filtrer ne doit pas excéder environ 50°C. Cette résistance aux fortes températures est un argument de choix dans la sélection des matériaux membranaires étant donné que les eaux TMP sont à une température d'environ 80 - 90°C. Les études de Persson *et al.* (2010) et Thuvander et Jonsson (2016) ont utilisé des membranes avec un seuil de coupure de 5 kDa en PES, PS ou PE pour fractionner la matière des eaux de TMP. Selon ces travaux, il s'avère qu'un seuil de coupure de 5 kDa permet de retenir les hémicelluloses entre 61 % et 94 % alors que la lignine n'est retenue qu'entre 2 % et 30 %. Ce seuil de coupure semble donc convenir pour séparer ces deux familles de molécules. Ainsi, ces travaux mettent en évidence que les membranes 5 kDa ne permettent pas d'obtenir des taux de rétention importants en lignine. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une membrane de 300 Da, elle permet d'obtenir un taux de rétention de 97 % (Persson *et al.*, 2010). Cependant, le seuil de coupure de cette membrane est faible et aurait comme inconvénient de retenir les extractibles. Selon la littérature, les membranes avec un seuil de coupure de 1 kDa donnent des résultats satisfaisants pour retenir la lignine (de 45 % à 88 % de rétention) avec des membranes en céramique ou organique dans le cas de liqueur noire kraft (Arkell *et al.*, 2014; Ebrahimi *et al.*, 2015; Jonsson *et al.*, 2008; Keyoumu *et al.*, 2004). Il est intéressant de constater que certains auteurs s'étonnent d'obtenir des taux de rétention en lignine kraft inférieurs à 50 % par rapport à leur masse moléculaire. En effet, différentes valeurs sont données dans la bibliographie allant de 0,8 à 10 kDa (Humpert *et al.*, 2016; Kevlich *et al.*, 2017). D'autre part, Liu *et al.* (2004) ont montré que 84 % de la lignine kraft possède une masse moléculaire supérieure à 30 kDa, 5 % entre 30 et 3 kDa et 11 % inférieur à 3 kDa. Concernant la lignine TMP, Thuvander et Jonsson (2016) observent qu'elle possède une distribution de masses moléculaires comprise entre 0,1 et 6 kDa. Une membrane céramique de 1 kDa permettrait donc de retenir la lignine TMP.

La dernière opération de filtration mise en place sur la filière de fractionnement sera utilisée pour retenir les extractibles. Il est donc nécessaire que l'eau de procédé utilisée pour cette filtration ne contienne plus d'hémicelluloses et de lignine. Les extractibles à retenir tels

que les lignanes ont des masses molaires inférieures à 400 Da (HMR possède une masse molaire à 375 Da) ainsi il a été décidé d'utiliser une membrane organique ayant un seuil de coupure de 150 - 300 Da. Il n'existe pas de membrane céramique possédant un seuil de coupure en dessous de 1 kDa (Orelis Environnement).

A partir de l'ensemble des observations faites dans ces études, il a été décidé de sélectionner trois membranes de NF : une membrane céramique de 5 kDa pour retenir les hémicelluloses, une membrane céramique de 1 kDa pour retenir la lignine et une membrane organique de 300 Da pour retenir les extractibles. La figure ci-dessous présente donc la filière qui sera testée dans cette thèse.

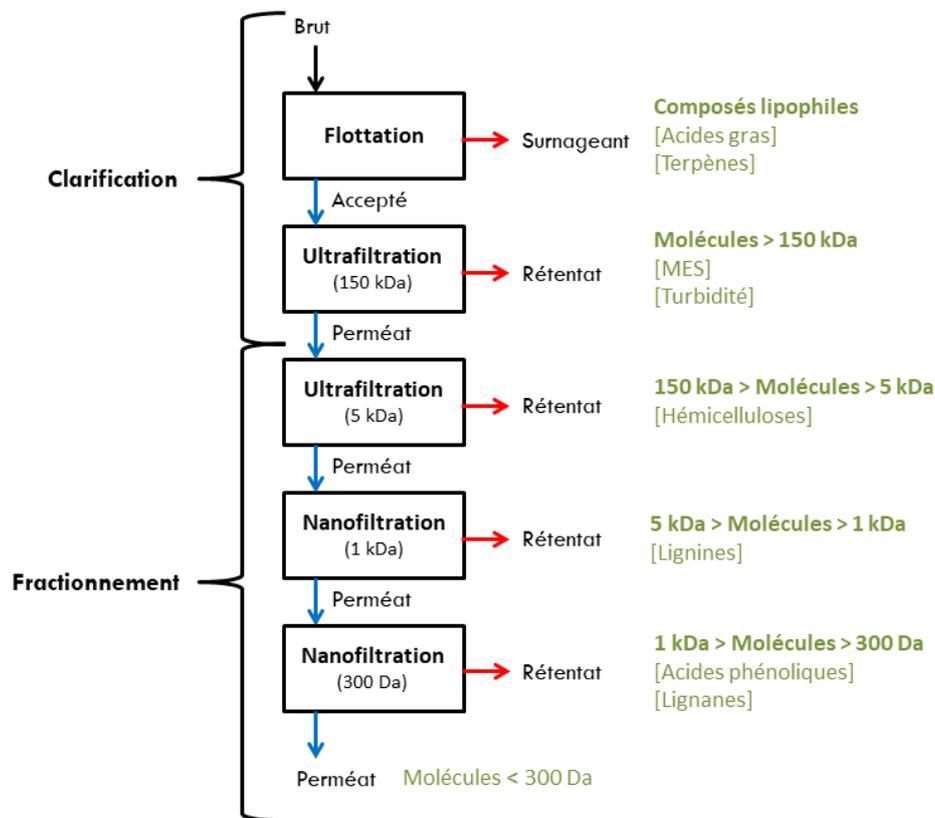


Figure 25 : schéma de la filière de séparation des eaux de TMP mise en place

4.2.3. Influence du pH sur les performances du fractionnement

Le pH a une influence à la fois sur la structure et la charge des molécules en solution mais également sur la charge de la surface membranaire. Prinsen *et al.* (2013) reporte qu'une variation du pH peut engendrer une dénaturation de la lignine ce qui affecte la distribution de tailles de ce polymère. Angelico *et al.* (2014) ont mis en évidence que les composés humiques, qui comme la lignine sont des structures riches en groupements phénoliques, ont

tendance à s'agglomérer en milieu fortement acide (pH = 2). Les auteurs expliquent que lorsque les charges des substances humiques sont importantes, elles créent une barrière électrostatique bloquant les phénomènes d'agrégation des particules entre elles. Bellona et Drewes (2005) et Bellona *et al.* (2004) expliquent qu'un monomère d'origine organique est davantage retenu en NF que sa forme polymérisée en raison de sa densité de charge et des fortes répulsions électrostatiques membrane – monomère qui en découlent. L'influence du pH lors de la filtration sur UF en céramique d'eaux synthétiques simulant des eaux naturelles a été étudiée (De Angelis and de Cortalezzi, 2013). Dans cette étude les substances humiques sont modélisées par des acides humiques et les polysaccharides par de l'alginate de sodium. Les auteurs prouvent qu'aux pH de 5 et 7,5 testés, les acides humiques ont des densités de charges différentes ce qui modifie les interactions membrane - acide humique et par la même occasion les mécanismes de colmatage. García-Molina *et al.* (2006) ont filtré sur UF organique une eau synthétique contenant des acides humiques et fulviques et des polysaccharides à pH 7 et 3. Une importante chute du flux de perméat est obtenue à pH = 3. Les auteurs expliquent ce phénomène par la faible charge de surface des différentes molécules engendrant peu de répulsions électrostatiques entre les molécules elles-mêmes mais aussi avec la surface membranaire. Ce qui provoque un dépôt de matière organique à la surface de la membrane. Le pH a un rôle essentiel sur les interactions molécules – molécules et molécules – membranes. Il sera donc étudié afin d'obtenir la meilleure productivité et sélectivité de la filière de séparation membranaire.

5. Conclusions

Les eaux de papeterie TMP possèdent des polymères (lignine et hémicelluloses) issus du métabolisme primaire et des molécules de plus petite taille (acides gras, acides résiniques, lignanes,...) issues du métabolisme secondaire des arbres. Ces eaux de procédé sont moins concentrées en matière que les eaux de papeterie chimique. Cependant, les molécules présentes dans les eaux de TMP sont moins modifiées et plus proches d'une structure dite « native » ce qui en fait des molécules pouvant avoir un fort potentiel de valorisation dans les industries de la cosmétique, parapharmacie, etc...

Afin de conserver les propriétés de ces molécules, il a été décidé de s'orienter vers une séparation via la flottation couplée à une cascade de filtration membranaire. La succession de ces cinq opérations unitaires va permettre d'effectuer la séparation des familles de composés grâce à leurs variations d'hydrophobicité et de masse molaire sans entraîner de dégradation de

la matière. L'influence du pH sera évaluée car il joue un rôle primordial sur les interactions molécules – molécules et molécules – membranes. L'objectif étant d'aboutir à une filière pertinente, efficace et viable économiquement, la stratégie décrite sur la figure 26 est adoptée.

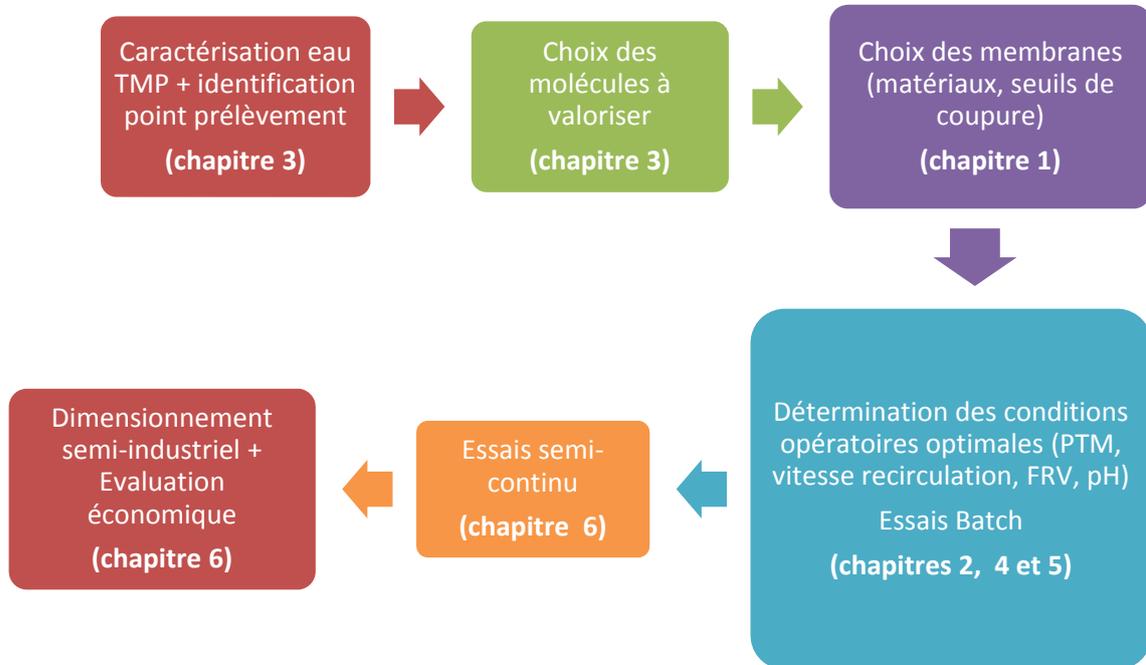


Figure 26 : stratégie pour la réalisation d'essais de faisabilité en vue du dimensionnement d'une unité semi-industrielle (Decloux *et al.*, 2000)

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Introduction

Ce chapitre présente les matériels et méthodes utilisés ou mises en place dans ce travail de thèse. Des méthodes plus spécifiques qui ont été utilisées pour l'interprétation de certains résultats, sont décrites dans les chapitres 5 et 6. Ce chapitre 2 se compose de trois parties. La première partie décrit la papeterie partenaire du projet avec notamment une explication approfondie du procédé de fabrication de la pâte à papier TMP. La seconde partie correspond à la description des outils analytiques utilisés en laboratoire. Enfin, la dernière partie décrit les unités pilotes de flottation et de filtration membranaire utilisés à l'échelle laboratoire. Les incertitudes des mesures analytiques ou provenant des unités pilotes sont liées au nombre de mesures et non à l'incertitude estimée.

2. Présentation de la papeterie NSG

2.1.Site de Norske Skog Golbey

Deux machines à papier (MàP) sont installées sur le site (MàP1 et MàP2) pouvant produire du papier journal ayant un grammage entre 36 et 49 g.m⁻², d'une largeur de 9 à 10 m à une vitesse de 1500 et 1800 m.min⁻¹ (figure 27).



Figure 27 : machine à papier chez NSG (source : NSG)

Les MàP contiennent entre 25 % et 50 % de pâte à papier TMP (produite à base de bois) et le reste de pâte à papier DIP (« deinked pulp », papier désencré recyclé).

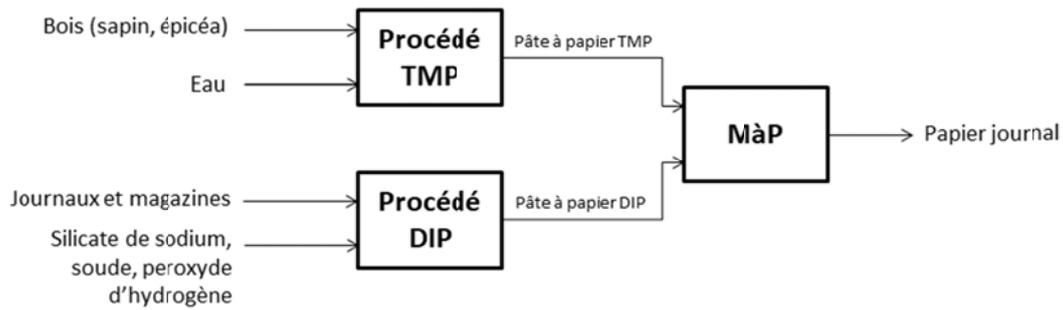


Figure 28 : principe de production de papier chez NSG

La figure 28 présente le principe de production du papier journal. Il existe 2 lignes de production identiques de pâte à papier TMP (appelées lignes A et B) et également 2 lignes de production de pâte à papier DIP (appelées DIP1 et DIP2). Les 2 filières de production de pâte à papier (TMP et DIP) sont totalement indépendantes. NSG utilise entre 700-3000 m³ d'eau et environ 1400 tonnes de bois chaque jour.

2.2. Procédé TMP

2.2.1. Description des matières premières utilisés dans le procédé TMP

2.2.1.1. L'eau industrielle

NSG exploite une gravière en bordure du site de production. Elle possède un volume d'eau disponible estimé à environ 1,2 million de m³ et est exploitée à hauteur de 20 000 m³.j⁻¹, soit un temps de séjour estimé à environ 60 jours (Michon, 2011).

L'eau de gravière est désinfectée par ajout de dioxyde de chlore qui sert également à oxyder le fer et le manganèse présents. Puis l'ajout de chlorure de polyaluminium (PAC) permet une coagulation des composés ainsi formés qui sont par la suite éliminés par filtration sur lit de sable (figure 29). L'eau ainsi obtenue est appelée « eau industrielle ».

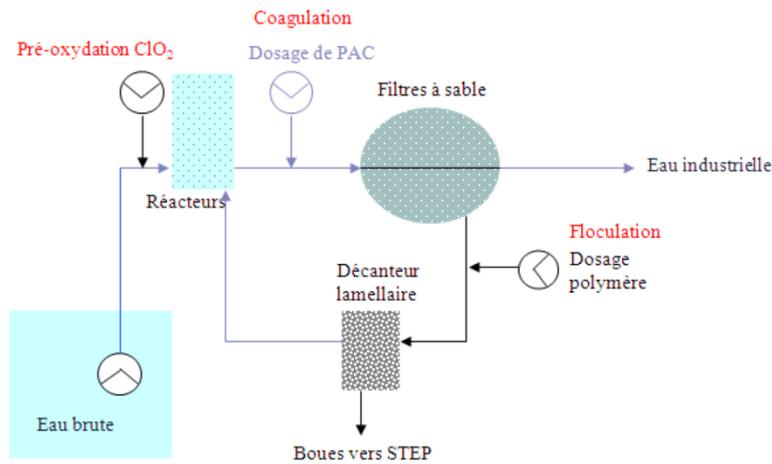


Figure 29 : procédé de traitement des eaux de gravière (Michon, 2011)

2.2.1.2. Le bois

Le bois utilisé pour la fabrication de pâte à papier TMP provient des forêts de la région Nord-Est dans un rayon d'approvisionnement moyen de 140 km (figure 30). Ce sont des résineux et uniquement des **sapins** et **épicéas**. L'approvisionnement se fait à hauteur de 50 % de bois d'éclaircissement (appelé « rondin ») et 50 % de bois de scieries correspondant à des chutes de bois revendus par les scieries. Ces derniers correspondent principalement à de l'aubier tandis que les rondins correspondent à de l'aubier et du duramen.

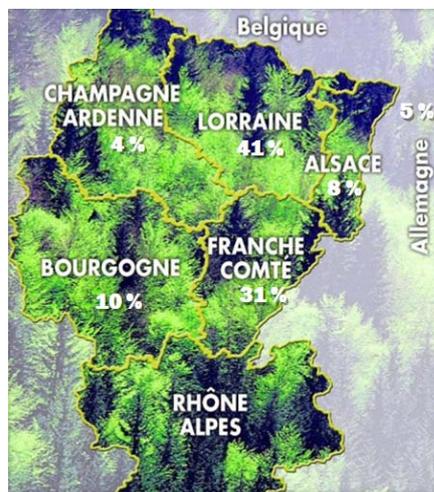


Figure 30 : répartition de l'approvisionnement en bois de NSG (source : NSG)

2.2.2. Description du procédé TMP

Le processus de fabrication de la pâte se divise en différentes étapes : la fabrication des plaquettes, le raffinage, le classage, traitement des refus et épaisissage de la pâte (figure 31).

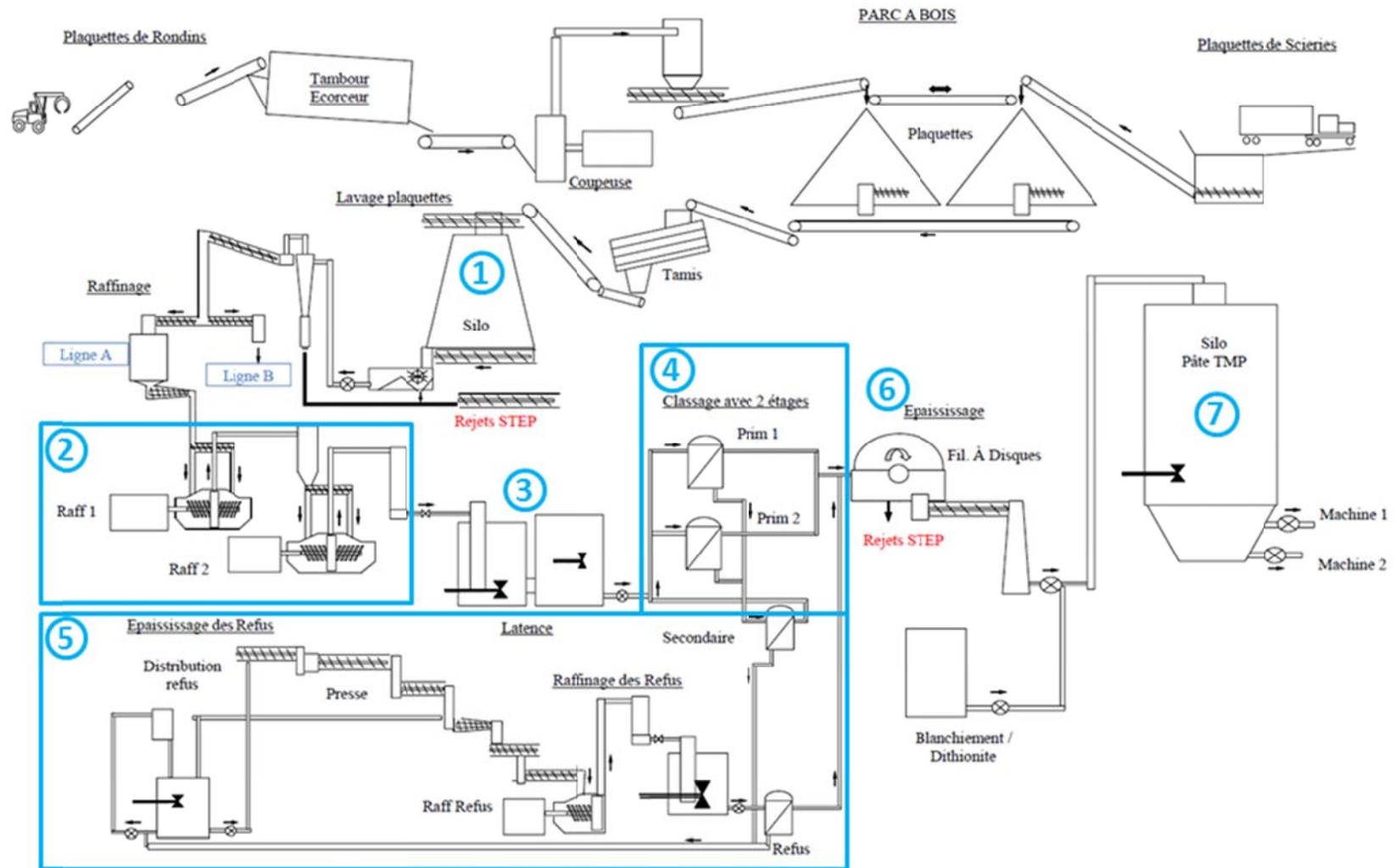


Figure 31 : procédé de fabrication de pâte à papier TMP chez NSG

2.2.2.1. *Le parc à bois et fabrication des plaquettes*

Les bois et plaquettes sont stockés dans le parc à bois et une rotation du stock est effectuée afin de garantir un temps de stockage le plus court possible (afin que le bois garde toutes ses caractéristiques et ne soit pas trop altéré par la pluie ou la chaleur) avec cependant un temps minimum de 15 jours.

Les bois de rondin sont écorcés puis découpés afin de les mettre sous forme de plaquettes appelées « plaquette de rondin ». Le bois de scierie est directement disponible sous forme de plaquette appelée « plaquette de scierie ». Ces deux types de plaquettes sont mélangés, suivant un ratio défini (environ 25 % de plaquette de rondin et 75 % de plaquette de scierie), puis passés sur un tamis afin de les calibrer. Enfin, ce mélange est stocké dans un silo où il est préalablement chauffé avec de la vapeur d'eau afin de préparer le bois à être travaillé. Cette étape, appelée étuvage, correspond au numéro 1 (figure 31). Par la suite, les plaquettes sont pressées et acheminées jusqu'au raffineur grâce à des vis sans fin.

2.2.2.2. *Le raffinage et la latence*

L'installation se divise ensuite en deux lignes A et B ayant pour seule différence les paramètres de fonctionnement (pression et température) de leurs raffineurs (noté « Raff » sur le schéma). La ligne A possède deux raffineurs fonctionnant à 160°C et 5,2 bars. La ligne B possède un premier raffineur réglé à 110°C et 4 bars et le second identique à la ligne A (numéro 2, figure 31). Cette ligne de production B a une capacité de 17 T.h⁻¹ et consomme moins d'énergie que la ligne A (production de 15 T.h⁻¹). Il est à noter qu'à partir de cette étape, la ligne A est uniquement présentée sur la figure 31.

Un raffineur est un ensemble de 2 disques (stator et rotor) équipés de plaques structurées, suivant une géométrie bien définie permettant de défibrer le bois sous pression (figure 32, a).



Figure 32 : vue de face d'un disque de raffineur (a), fibre de bois en sortie de raffineur (b)

Les fibres en sortie de raffineur (figure 32, b) sont incorporées dans un grand volume d'eau où elles vont séjourner pour être hydratées et avoir les caractéristiques nécessaires afin d'en faire du papier. Cette étape correspond au cuvier de latence (numéro 3, figure 31). La pâte y est agitée et chauffée durant environ 45 minutes à une température entre 85°C et 90°C.

2.2.2.3. *Le classage, traitement des refus et épaississage*

Le classage (numéro 4, figure 31) est un système de tamisage permettant de retenir les fibres grossières ou trop longues considérées comme indésirables pour la suite du processus de fabrication. Ces éléments éliminés sont envoyés dans la chaîne de traitement des refus qui raffinent à nouveau ces fibres mal développées (numéro 5, figure 31). Ensuite, cette pâte rejoint la ligne principale afin d'être épaissie.

L'épaississage (numéro 6, figure 31) se fait avec un système de filtre à disque qui concentre la pâte à papier sur une toile en rotation. La toile retient la pâte tandis que l'eau passe au travers. Après un tour de rotation, la pâte sur la toile est décollée par rupture du vide.

En sortie du procédé TMP, la pâte à papier est concentrée à environ 10 % et de la dithionite est ajoutée afin de la blanchir puis elle est stockée dans des silos (numéro 7, figure 31).

3. Outils analytiques et statistique

Différentes techniques d'analyse sont utilisées pour caractériser les eaux de procédé TMP aux différents points de prélèvement ainsi que les fractions générées lors des opérations de fractionnement. Ces techniques d'analyse permettent d'obtenir les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les compositions globales et fines en composés solubles. Les différentes analyses sont réalisées sur les sept points d'échantillonnage accessibles sur le procédé TMP :

- Les condensats (commun aux 2 lignes)
- Les filtrats clairs (commun aux 2 lignes)
- Le filtre presse ligne B
- Les cuviers de latence des lignes A et B
- Les cuviers de refus raffiné des lignes A et B

3.1.Préparation des échantillons avant analyses

Certains échantillons contiennent encore de la pâte à papier et ils nécessitent par conséquent une filtration préalable sur Buchner (filtre Wathman GFA 0,2 µm) pour l'analyse

de la phase liquide (figure 33, a). Cela correspond aux cuiviers de latence et de refus raffinés contenant environ 30 - 35 g.L⁻¹ de pâte à papier. Cette filtration est effectuée directement après le prélèvement afin de ne pas laisser le temps à la pâte à papier de refroidir. En revanche, les condensats, les filtrats clairs (figure 33, b) et le filtre presse B ne sont pas filtrés. Les phases aqueuses obtenues sont conservées à 4°C et à l'abri de la lumière.



Figure 33 : photos de points de prélèvement : cuvier de latence lors d'une filtration sur Buchner (a) et filtrats clairs (b)

3.2. Caractéristiques physico-chimiques des phases liquides

3.2.1. Caractéristiques globales

Les caractéristiques physico-chimiques des phases liquides aux différents points de prélèvement du procédé TMP ont été mesurées avec les appareils et/ou méthodes suivants :

- **pH** : lecture avec un pHmètre WTW pH196.
- **Conductivité** : lecture avec un conductimètre WTW Cond 197i.
- **Turbidité** : lecture avec un turbidimètre Lovibond TurbiDirect.
- **Matière sèche** : elle est obtenue par évaporation de l'eau grâce à un évaporateur rotatif. Afin de n'engendrer aucune dégradation de la matière, l'évaporation se fait à 45°C. La matière sèche ainsi générée est récupérée et conservée à -18°C et à l'abri de la lumière.
- **Matière En Suspension (MES)** : mesure par différence de masse après filtration des fractions sur des filtres en fibre de verre (Sartorius Stedium, glasfibre prefilter) selon la norme NF EN 872 Juin 2005.
- **Matière minérale** : mesure par différence de masse de la matière sèche avant et après passage dans un four à moufle durant 24 h à 550°C.
- **Potentiel zêta** : mesure de la mobilité électro phorétique grâce à l'appareil Malvern Instruments, Zetasizer Nano Series, Nano-ZS. La mobilité électro phorétique permet d'obtenir le potentiel zêta des particules solubles en solution en effectuant l'approximation que les particules sont sphériques. Chaque valeur correspond à la

moyenne de mesures effectuées par le zétamètre jusqu'à atteindre une précision de 1 % (12 mesures sont couramment effectuées par l'appareil afin d'atteindre cette précision).

3.2.2. Dosage des polyphénols totaux

La quantification des polyphénols totaux en équivalent acide gallique est effectuée à l'aide de la méthode de Folin-Ciocalteu (Singleton *et al.*, 1999). La lecture de l'absorbance est réalisée grâce à un spectrophotomètre Shimadzu UV-2401-PC à 760 nm. Les analyses sont effectuées en triplicat. Les échantillons contenant des polyphénols sont d'abord placés en milieu alcalin par ajout de carbonate de sodium, puis lors de l'ajout du réactif de Folin-Ciocalteu (mélange d'acide phosphotungstique et phosphomolybdique), les phénolates sont oxydés tandis qu'en parallèle le réactif est réduit en oxyde de tungstène et de molybdène de coloration bleu (Collin and Crouzet, 2011).

Les polyphénols totaux quantifiés par cette méthode correspondent aux quantités de lignine et d'extractibles phénoliques présents en solution. Cette quantification ne prend pas en compte la taille de ces molécules puisqu'elle est en équivalent acide gallique et donc de monomères phénoliques par litre.

L'étalonnage est effectué sur une gamme allant de 0 à 160 mg.L⁻¹ (correspondant à une absorbance de 1). Les dilutions des échantillons sont comprises entre 1 et 40.

3.2.3. Dosage des sucres totaux

La quantification des sucres totaux est effectuée à l'aide de la méthode du dosage à l'anthrone (DuBois *et al.*, 1956). La lecture de l'absorbance à 625 nm est effectuée grâce à un spectrophotomètre Shimadzu UV-2401-PC. Les analyses sont en triplicat.

Dans les échantillons, les sucres sont sous forme complexe et de tailles différentes. C'est pourquoi il est nécessaire de casser ces longues chaînes pour former des monomères de sucres par hydrolyse acide. C'est le rôle de l'acide sulfurique concentré (pureté : 99 %). Cette étape est indispensable pour pouvoir estimer la concentration en équivalent glucose. Dans un second temps, l'anthrone réagit avec les monomères de sucres afin de former un complexe coloré bleu-vert (Stevenson, 1995).

Les polysaccharides quantifiés par cette méthode correspondent aux **hémicelluloses** présentes en solution et ne prend pas en compte leur taille puisque leur concentration est exprimée en équivalent glucose et donc en monomères par litre.

L'étalonnage est effectué lors de chaque mesure sur une gamme allant de 0 à 100 mg.L⁻¹. Les dilutions des échantillons sont comprises entre 1 et 40.

3.2.4. Identification des modifications structurales des polymères

Les analyses par spectroscopie infrarouge en réflectance par transformée de Fourier (FT-IR-ATR : Fourier transform infrared spectroscopy- Attenuated Total Reflectance) sont effectuées à partir des matières sèches. Le spectromètre utilisé est un Bruker Alpha-P muni d'une cellule de mesure ATR (diamant). Les mesures sont obtenues par 16 scans à la résolution de 1 cm⁻¹ sur des longueurs d'ondes allant de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ et le système est piloté par le logiciel Opus 6.5.

3.3. Evaluation des extractibles par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM)

3.3.1. Préparation des échantillons pour analyse

La méthode de préparation des échantillons a été adaptée de façon à limiter le nombre d'étapes de traitement et à éviter la détérioration des molécules par l'utilisation de produits chimiques (Kebbi-Benkeder *et al.*, 2014). Les échantillons sont traités le plus rapidement possible afin de limiter les modifications chimiques engendrées par le vieillissement possible des échantillons.

Pour chaque fraction analysée, entre 5 à 10 mg de matière sèche sont mises dans un pilulier et recouvertes d'une solution de BSTFA (BSTFA+TMSCl 99:1, Supelco) afin d'être dérivatisées. Les échantillons sont placés pendant 3 jours, pilulier fermé, dans une étuve à 70 °C pour permettre la réaction de l'agent de dérivation sur les extractibles (figure 34).

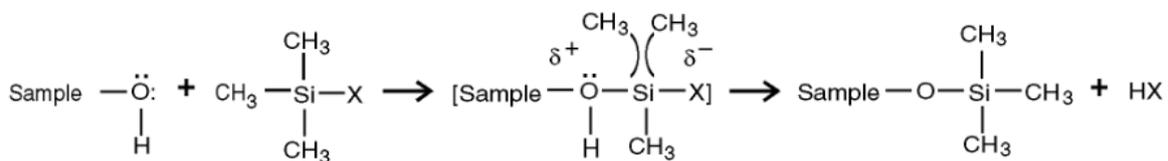


Figure 34 : mécanisme de silylation (Source : Sigma Aldrich.)

Cette réaction permet de remplacer les groupements hydroxyle des molécules par les groupements triméthylsilyle. Le pilulier est ensuite ouvert pour laisser s'évaporer le BSTFA. Cette opération est nécessaire parce qu'elle rend les molécules plus thermorésistantes, moins polaires et plus volatiles pour l'analyse par CPG (Proestos *et al.*, 2006). Par la suite, 1 mL

d'acétate d'éthyle est ajouté dans le pilulier pour solubiliser les composés silylés. Ce solvant est choisi parce qu'il possède une polarité moyenne qui lui permet de solubiliser les composés polaires autant que les composés apolaires (indice de polarité de 4,4).

3.3.2. Méthode d'analyses par CPG-SM

L'analyse des extractibles est réalisée à l'aide d'une CPG de type Perkin Elmer Clarus 680, couplée à un SM de type Perkin Elmer Clarus SQ8, un ensemble piloté par le logiciel TurboMass v.6.1 et disposant d'une base de données NIST MS Search 2.0 de 2011. La séparation chromatographique est réalisée avec une phase stationnaire DB-5MS (diméthyl-/diphényl-polysiloxane 95 % / 5 % ; longueur : 30 m ; diamètre interne : 0,25 mm ; épaisseur du film : 0,25 µm). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium avec un débit de 1 mL.min⁻¹. La température de l'injecteur est de 280°C et le volume d'injection est de 1 µL injecté en mode splitless. Chaque échantillon est injecté deux fois afin de garantir la répétabilité des résultats.

L'étude expérimentale a conduit à un programme de température de four de 27 min, comprenant un palier de 2 min à 120°C, une montée à 15°C.min⁻¹ jusqu'à 180°C, température maintenue pendant 5 min et enfin un dernier palier à 300°C atteint à 15°C.min⁻¹ et maintenu 8 min.

Après séparation, les composés sont envoyés dans le spectromètre de masse via une ligne de transfert thermostatée à 250°C puis ionisés à 70 eV. Le programme de spectromètre de masse mesure les rapports m/z (masse/charge) entre 65 et 640 et commence l'acquisition 2 min après l'injection (fin du 1^{er} pallié). La reconnaissance des signaux est aidée par la base de données et par la littérature notamment pour les lignanes (Ekman, 1976; Smeds *et al.*, 2012) qui ne sont pas intégrés dans cette bibliothèque.

3.3.3. Méthodes de quantification des extractibles

3.3.3.1. Quantification relative

Afin de gagner en rapidité, pour identifier le point de prélèvement du procédé TMP qui servira à la réalisation du fractionnement, une quantification relative est utilisée à partir des chromatogrammes obtenus. Elle est estimée par l'aire du composé par rapport à la somme des aires des composés identifiés (équation 10) et exprimée en pourcentage.

Équation 10 : détermination de la quantité relative d'un produit

$$\text{Quantification relative} = \frac{\text{Aire du pic du composé}}{\text{Somme des aires des pics identifiés}}$$

Cette méthode de calcul permet de s'affranchir du bruit de fond et des contraintes techniques du SM. En effet, des fragments de siloxane issus de la colonne à la température de 300°C viennent altérer la qualité du chromatogramme. Grâce à cette méthode, ils ne sont pas pris en compte.

3.3.3.2. Quantification pour étalonnage externe

Une fois le point d'échantillonnage sélectionné, une quantification par étalonnage externe des concentrations des principales familles de molécules est mise en œuvre. Trois molécules de référence ont été choisies de façon à accéder aux concentrations des familles de molécules suivantes :

- L'acide syringique pour la quantification des acides phénoliques
- L'acide hénéicosanoïque pour la quantification des acides gras et des terpènes (Orsa and Holmbom, 1994)
- Le 4-hydroxy-3,5-dimethoxycinnamique pour la quantification des lignanes

Ces molécules de référence sont préparées et injectées suivant le même protocole que les échantillons. L'étalonnage est effectué à chaque campagne d'analyse afin de s'affranchir des paramètres du SM et notamment de sa sensibilité.

Cette quantification, par analyses chromatographiques, est complémentaire aux analyses globales (polyphénols totaux, sucres globaux et matière sèche). La concentration en lignine est obtenue en effectuant un bilan matière grâce aux quantités de polyphénols obtenues par la méthode de Folin-Ciocalteu et en extractibles phénoliques par CPG-SM (équation 11). Ces masses sont ensuite rapportées par litre d'eau de procédé afin d'obtenir une concentration.

Équation 11 : détermination de la quantité de lignine

$$M_{lignine} = M_{polyphénols} - (M_{lignanes} + M_{acides\ phénoliques})$$

3.4. Distribution moléculaire de la lignine et des hémicelluloses

La détermination de la distribution moléculaire de la lignine et des hémicelluloses est réalisée à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique (HPLC – SEC). L'appareil est de type Shimadzu HPLC, couplé à un détecteur UV (SPD-20A) utilisé à 280 nm et à un réfractomètre (RID-20A). L'ensemble est piloté par le logiciel LabSolutions. Le détecteur UV permet de déceler la lignine tandis que le réfractomètre repère les hémicelluloses. La

séparation chromatographique est réalisée avec 3 colonnes Phenomenex en silica mises en série : SEC-2000 (avec des tailles des pores de 145 Å), SEC-3000 (avec des tailles des pores de 290 Å) et SEC-4000 (avec des tailles des pores de 500 Å). Une pré-colonne est mise en amont et l'ensemble est thermostaté à 30°C. Le volume d'injection est de 20 µL et le débit de la phase mobile est de 0,5 mL.min⁻¹.

Une phase mobile de 10 mM en NaOH a été utilisée pour analyser la lignine et une phase mobile de 100 mM en NaOH pour analyser les hémicelluloses.

L'étalonnage du réfractomètre est effectué grâce au kit agilent GPC/SEC à base de pullulan polysaccharides possédant des masses molaires entre 180 Da et 194 kDa (10 standards). Les échantillons sont filtrés (filtre PES 0,45 µm) avant d'être injectés 2 fois. L'étalonnage du détecteur UV est identique à celui obtenu en réfractométrie avec un décalage de temps correspondant au volume des capillaires entre les 2 détecteurs. Les équations des droites d'étalonnages sont données ci-dessous et possèdent un coefficient de détermination de 0,99.

Équation 12 : droites d'étalonnage de l'HPLC-SEC pour les 2 détecteurs

$$\text{Log (masse molaire)} = -0,26 * \text{temps} + 14,18 [\text{Détecteur UV}]$$

$$\text{Log (masse molaire)} = -0,26 * \text{temps} + 13,76 [\text{Détecteur réfractomètre}]$$

temps : min

3.5.Méthodes d'analyses des protéines

L'analyse des protéines a été effectuée par électrophorèse capillaire. Pour cela, un dosage des protéines par la méthode DC de Bio-Rad a été effectué. Ce dosage se base sur la méthode de Lowry mais est moins sensible aux interférences. A partir des résultats des concentrations obtenues grâce à cette méthode, un volume d'échantillon et de standard équivalent à 10 µg ou 50 µg de protéines a été déposé sur les gels. Le gel utilisé est à 10 % en acrylamide, le tampon de migration est à 5 % en acrylamide/bisacrylamide. Les conditions de migration sont de 40 V durant 30 min puis 150 V jusqu'à la fin de la migration.

3.6.Méthode statistique d'analyse

L'extraction des familles de biomolécules au sein du procédé TMP peut être influencée par plusieurs paramètres physico-chimiques (pH, turbidité, conductivité, concentration en polyphénols, concentration en matière sèche et la concentration en terpènes,

acides gras et lignanes). Afin d'identifier leurs influences, la corrélation de Spearman est utilisée. C'est un test statistique qui mesure la force et la direction de l'association entre deux variables quantitatives. Cet outil est utilisé lorsque deux variables semblent corrélées sans que cette corrélation soit affine. L'équation ci-dessous montre le calcul du coefficient de corrélation des rangs de Spearman, nommé r_s , pour une population (N) supérieure à 10.

Équation 13 : coefficient de corrélation des rangs de Spearman

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^N d_i^2}{N^3 - N}$$

d_i : différence entre les rangs de chaque paire de grandeur étudiée

La valeur du coefficient varie entre -1 et 1. Si deux variables corrélaient ensemble, la valeur est proche de 1 (corrélation positive). Si deux variables corrélaient en sens opposé, la valeur est proche de -1 (corrélation négative). Enfin, si deux variables ne sont pas liées, la corrélation est proche de 0. La corrélation de Spearman estime également la « p-value » correspondant à la probabilité d'obtenir la même valeur suivant la loi de Student à 2 degrés de liberté sur la population. Le test est estimé significatif si le seuil de probabilité de 5 % est dépassé (Kotlyar *et al.*, 2002; Souza *et al.*, 2017). Le logiciel MINITAB est utilisé afin d'obtenir les valeurs de coefficient et de probabilité.

4. Unités pilotes de séparation des eaux du procédé TMP

4.1. La flottation

4.1.1. Dispositif de flottation

La cellule de flottation « Kardant » est présente sur le site de NSG et possède un volume de 35 L (figure 35). L'agitation est fixe sur ce dispositif de flottation. La forme de cette hélice engendre une injection d'air à sa base par aspiration. La vitesse de rotation ainsi que le débit d'air injecté ne sont pas inconnus.



Figure 35 : dispositif de flottation Kardant

La flottation des eaux de papeterie est effectuée en fonctionnement fermé. Une succession d'essais permet d'obtenir le volume nécessaire de fraction acceptée pour la suite des opérations de séparation. Les eaux acceptées obtenues grâce à cette cellule ont été utilisées pour toutes les filtrations effectuées durant l'étude.

4.1.2. Conditions opératoires de la flottation

La flottation est effectuée à la température des eaux de procédé et sans ajout d'agent. L'optimisation des conditions opératoires s'est focalisée sur la durée en effectuant des mesures de turbidité de la fraction acceptée au cours de la flottation (figure 36).

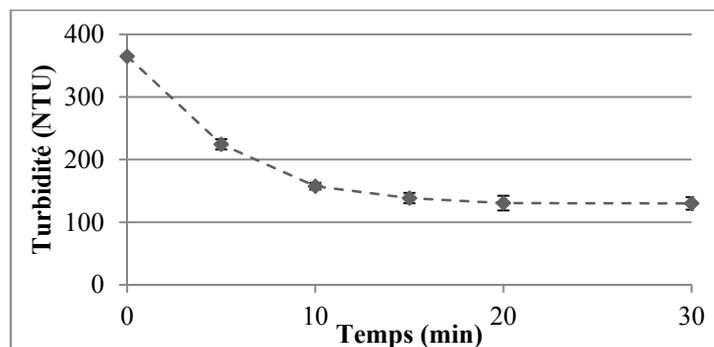


Figure 36 : évolution de la turbidité au cours de la flottation

Il a été observé que la durée de la flottation doit être de 20 min afin d'atteindre un abaissement de 70 % de la turbidité, ce qui correspond à l'élimination maximum que peut atteindre ce dispositif. Une opération de flottation permet d'obtenir 20,5 L de fraction acceptée et 14,5 L de surnageant.

4.2. La filtration membranaire

4.2.1. Dispositif de filtration

4.2.1.1. Description du dispositif de filtration

Le pilote de filtration membranaire possède une cuve d'alimentation de 70 L avec un système de régulation de température ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) (figure 37).

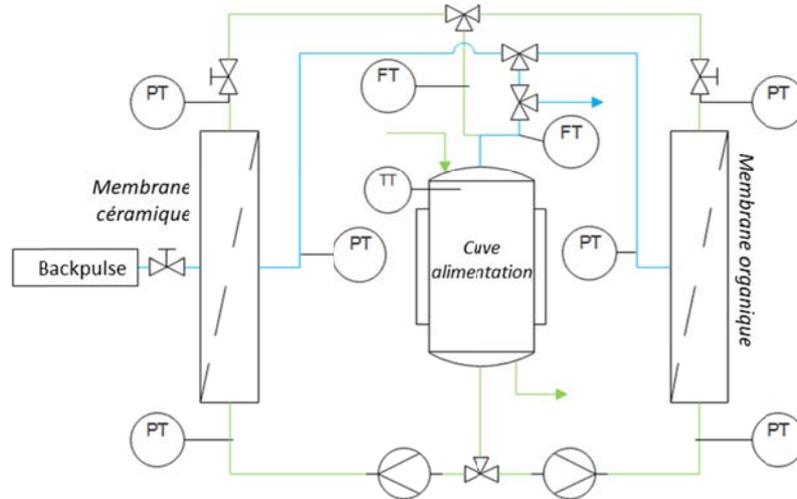


Figure 37 : schéma P&ID du pilote de filtration membranaire polyvalent

Deux modules membranaires distincts peuvent être utilisés indépendamment sur le dispositif en isolant leur circuit hydraulique. L'un des modules accueille une membrane tubulaire céramique et l'autre une membrane spiralée organique. Une pompe centrifuge est utilisée pour alimenter le module céramique et une pompe volumétrique est employée pour le module organique. Deux débitmètres électromagnétiques ($\pm 0,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) sont placés respectivement sur les circuits perméat et rétentat de l'installation. Trois capteurs de pression ($\pm 0,1 \text{ bar}$) permettent d'obtenir la pression transmembranaire (PTM) appliquée aux membranes.

Le pilote dispose d'un système d'acquisition des données qui enregistre toutes les 5 s l'ensemble des pressions, la température du fluide et les flux de rétentat et de perméat. Les flux de perméat permettent de suivre la productivité de la filtration en effectuant le rapport J/J_0 correspondant au flux de perméat à un instant donné par rapport au flux initial.

De plus, un système de back-pulse est installé sur le module céramique et utilisable sur la membrane d'UF. Ce système envoie à contre-courant environ 50 mL de perméat en 0,1 s toutes les 60 s (intervalle réglable) et ainsi limite la formation de gâteau de filtration.

4.2.1.2. *Fonctionnement du dispositif de filtration*

Ce dispositif possède différents modes de fonctionnement interchangeables grâce aux vannes :

- **Fonctionnement fermé** : le perméat et le rétentat sont intégralement recirculés dans la cuve d'alimentation afin d'avoir une concentration constante en composés dans l'alimentation. Ce fonctionnement est utilisé lors de l'optimisation de la filtration. L'optimisation permet de déterminer les paramètres opératoires optimaux comme la PTM et la vitesse de recirculation (chapitre 2, paragraphe 4.2.3).
- **Fonctionnement semi-ouvert (ou « batch »)** : le rétentat est recirculé dans la cuve d'alimentation tandis que le perméat est soutiré. Ce fonctionnement est utilisé lors du fractionnement et permet de concentrer les composés retenus par la membrane dans le rétentat en diminuant son volume. Pour suivre cette diminution de volume, la **réduction volumique (RV)** est utilisée (équation 14). Le volume initial correspond au volume de rétentat initialement présent dans la cuve.

Équation 14 : réduction volumique (RV)

$$RV = 1 - \frac{V_{\text{rétentat}}}{V_{\text{initial}}}$$

- **Fonctionnement semi-continu (ou « batch alimenté »)** : la matière est concentrée dans le rétentat comme en fonctionnement semi-ouvert. Cependant, un débit d'alimentation équivalent au débit de perméat soutiré est appliqué afin de maintenir un volume de rétentat constant. Ce fonctionnement permet de traiter une quantité importante d'eau de procédé, d'atteindre une RV plus importante et de simuler un fonctionnement semi-industriel.

Le perméat et le rétentat sont prélevés de deux façons différentes :

- à la fin de la filtration, un prélèvement est effectué sur l'ensemble du volume de perméat récolté et sur le volume de rétentat restant dans le dispositif. Ces prélèvements permettent d'obtenir les taux de rétention équation 2.
- des prélèvements sont effectués au cours de la filtration. C'est-à-dire qu'un prélèvement ponctuel de perméat et de rétentat est effectué et représente sa concentration à un instant donné. Ces prélèvements permettent d'obtenir des taux de rétention dit « apparent », c'est-à-dire les taux de rétention en composés à un moment donné (équation 15).

Équation 15 : taux de rétention apparent

$$TR_{\text{apparent}} = \frac{\text{Concentration}_{\text{rétentat}} - \text{Concentration}_{\text{perméat}}}{\text{Concentration}_{\text{rétentat}}}$$

L'augmentation de la concentration d'un composé dans le rétentat peut se mesurer grâce au **facteur de concentration** (FC) (équation 16). Il correspond au rapport de la concentration finale du rétentat sur la concentration dans l'alimentation.

Équation 16 : facteur de concentration (FC)

$$\text{Facteur de concentration} = \frac{\text{Concentration}_{\text{rétentat}}}{\text{Concentration}_{\text{alimentation}}}$$

4.2.2. Les membranes

Plusieurs membranes sont utilisées pour l'étude, elles sont interchangeables sur le pilote de filtration et leurs caractéristiques sont données dans le tableau 13.

Tableau 13 : Caractéristiques des membranes

Seuil de coupure	150 kDa	5 kDa	1 kDa	300 Da
Domaine de filtration	UF		NF	
Type de module	Tubulaire			Spiralé
Matériaux	Céramique (TiO ₂ -ZrO ₂)			Polyamide
Surface	0,24 à 0,45 m ² en fonction du nombre de canaux			2,6 m ²
Plage de pH	0 à 14			3 à 10
Température maximum	350°C			50°C
Perméabilité initiale (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) *	275	42	16	7
Résistance initiale de la membrane (m ⁻¹) *	1,3.10 ¹²	8,7.10 ¹²	2,2.10 ¹³	5,2.10 ¹³
Fabricant/Référence	Orelis environnement/Kleansep TM BW			GE Power & Water/DL2540F30

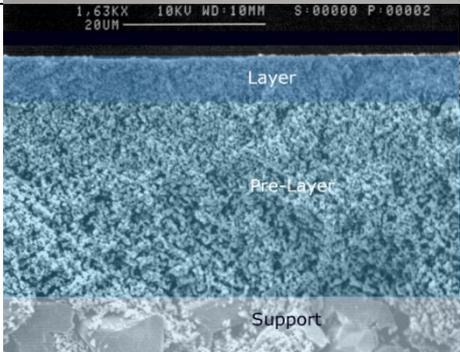
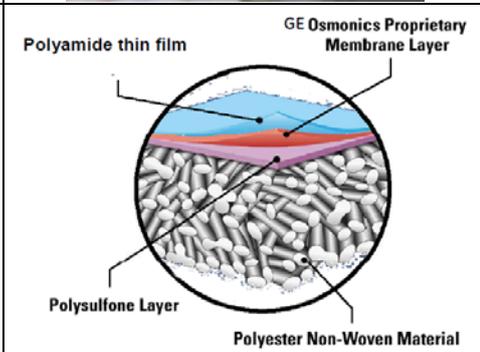
* : données expérimentales

Les membranes céramiques en oxyde de zirconium et de titane ont été choisies pour leurs caractères hydrophiles, leurs résistances aux températures élevées et aux variations de pH importantes pendant les lavages chimiques. De plus, leur géométrie tubulaire permet d'appliquer une forte vitesse de recirculation dans leurs canaux ce qui limite les phénomènes de colmatage en surface. Les membranes utilisées possèdent 19 ou 61 canaux, correspondant à des surfaces de filtration de 0,24 et 0,45 m². Les membranes offrant la plus grande surface

de filtration ont été utilisées lors des essais semi-industriels de façon à filtrer des volumes plus importants.

La membrane organique en polyamide possède un seuil de coupure qui n'est techniquement pas possible d'atteindre avec une membrane céramique. Sa géométrie spiralée lui permet d'avoir une surface de filtration très importante pour un minimum d'encombrement. Le seuil de coupure de cette membrane est de l'ordre de 300 Da d'après le fournisseur (GE Power & Water). Le tableau 14 présente la géométrie de ces membranes et un schéma de coupe avec les différentes couches de composés formant la surface filtrante (GE Power & Water; Orelis Environnement).

Tableau 14 : géométrie et schéma de coupe des membranes utilisées

Membrane	Céramique	Organique
Géométrie		
Schéma de coupe de la surface de filtration		

4.2.3. Optimisation des conditions opératoires de la filtration

Les conditions opératoires de filtration ont été optimisées pour toutes les membranes, pour toutes les eaux de procédé filtrées et pour tous les pH utilisés afin de limiter les phénomènes de colmatage pouvant diminuer les performances de filtration. En revanche, la température est fixée à 60°C pour toutes les opérations de filtration avec des membranes céramiques et à 48°C pour la membrane organique. La figure 38 présente l'exemple d'une optimisation dans le cas de la membrane en céramique possédant un seuil de coupure de 150 kDa.

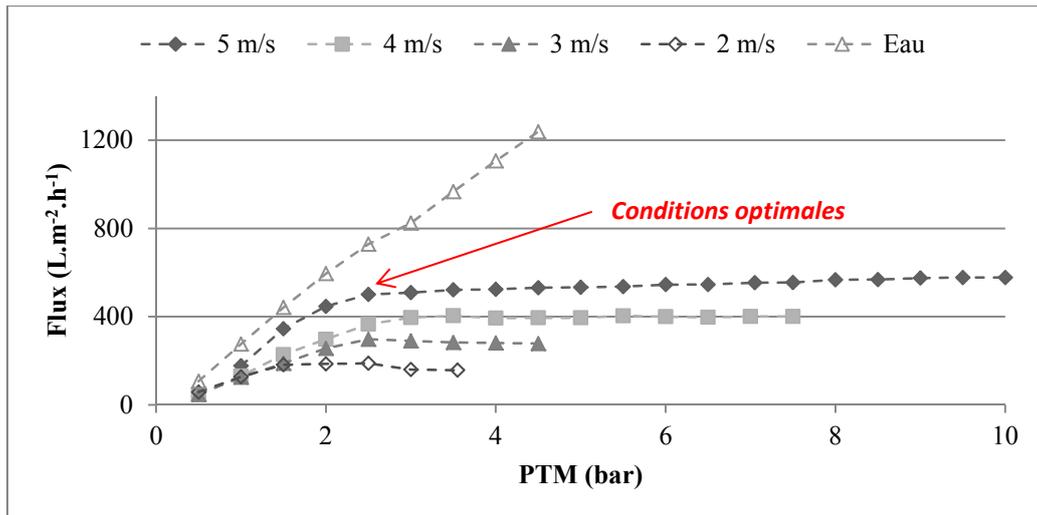


Figure 38 : évolution du flux de perméation pour des vitesses de recirculation allant de 2 à 5 m.s⁻¹ en fonction de la PTM appliquée sur la membrane céramique à 150 kDa (pH = 6,2 ; T = 60°C)

Le tableau 15 présente toutes les conditions opératoires optimales utilisées pour effectuer les filtrations.

Tableau 15 : conditions opératoires optimales des filtrations

Seuil de coupure	150 kDa	5 kDa	1 kDa	300 Da
PTM à pH acide (bar)	-	5,5	6,4	6,0
PTM à pH natif (bar)	2,5	5,5	5,5	3,7
PTM à pH basique (bar)	-	5,5	7,0	5,5
Température (°C)	60			48
Vitesse de recirculation (m.s ⁻¹)	5			1

Les valeurs des pH acide, natif et basique seront précisées au chapitre 5, paragraphe 2.1. Les filtrations avec la membrane de 150 kDa n'ont été effectuées qu'à pH natif.

4.2.4. Nettoyage des membranes

Afin de nettoyer les membranes, un protocole a été mis en place en se basant sur la littérature (Chen *et al.*, 2015; Perez-Galvez *et al.*, 2011).

Le nettoyage des membranes suit la procédure suivante :

- **Rinçage à l'eau permutée** durant 15 min à forte recirculation sans appliquer de pression. Cela permet de nettoyer la surface de la membrane ainsi que toutes les canalisations de l'installation à la surface desquelles se sont déposées une partie de la matière.
- **Lavage chimique basique** : permet d'éliminer la partie organique du colmatage des membranes.
 - Membrane céramique : solution à 15 g.L⁻¹ de NaOH et 0,75 g.L⁻¹ de dodécylsulfate de sodium durant 90 min à 60°C (30 min sans appliquer de pression en fermant la vanne de perméat, puis 60 min avec la même pression qu'appliqué durant l'opération de filtration et en ouvrant la vanne de perméat).
 - Membrane organique : solution à 2 % (m/m) RoClean L211® durant 60 min à 48°C avec la même pression qu'appliquée durant l'opération de filtration (Avista Technologies).
- **Lavage chimique acide** : solution à 2 % (m/m) RoClean L403® durant 60 min à 60°C pour les membranes céramiques et 48°C pour la membrane organique dans les mêmes conditions que les filtrations (Avista Technologies). Ce nettoyage permet d'éliminer la partie inorganique du colmatage des membranes.
- **Désinfection** : solution à 400 ppm de NaClO (eau de javel) en condition basique (0,5 g.L⁻¹ de NaOH) durant 15 min à 30°C dans les mêmes conditions que les filtrations. Ce nettoyage s'applique uniquement pour les membranes céramiques car la membrane organique n'est pas compatible avec ce type de nettoyage.

Entre chaque opération de nettoyage chimique, un nombre suffisant de rinçage à l'eau permuté est effectué pour atteindre un pH neutre. Une mesure de la perméabilité de la membrane à l'eau est effectuée à la suite de ces rinçages. Cela permet d'observer l'état de la membrane et de connaître l'importance des différents colmatages. Un nombre suffisant de mesure de flux de perméation est collecté en faisant varier la PTM appliqué au système pour obtenir un coefficient de détermination de 98 % minimum sur la régression linéaire.

A la suite de ces opérations de nettoyage, les membranes céramiques sont conservées au sec tandis que les membranes organiques sont conservées dans une solution à 1% (m/m) de métabisulfite de sodium.

4.2.5. Modèle des résistances en séries

Les phénomènes de colmatage peuvent s'expliquer par le principe des résistances en série lié aux mesures de perméabilité de la membrane entre les nettoyages (Cassano *et al.*, 2007; Ochando-Pulido *et al.*, 2015). En se basant sur la loi de Darcy (équation 3), il est alors possible d'obtenir la résistance de la membrane par mesure de sa perméabilité à l'eau.

Équation 17 : résistance membranaire

$$R = \frac{1}{\mu * L_p}$$

R : résistance (m^{-1})

μ : viscosité du fluide (Pa.s)

L_p : perméabilité ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)

Une série de nettoyages permet de distinguer les différentes résistances dues à l'encrassement de la membrane en mesurant sa perméabilité entre chaque étape. Cela permet de les distinguer et d'obtenir l'équation suivante.

Équation 18 : modèles des résistances en série

$$R_t = R_m + R_c + R_{cp} + R_{ad} + R_{frév} + R_{firr}$$

$$R_{colmatage} = R_t - R_m$$

R_t : Résistance totale (m^{-1})

R_m : Résistance de la membrane (m^{-1})

R_c : Résistance du gâteau de filtration (m^{-1})

R_{cp} : Résistance de la polarisation de concentration (m^{-1})

R_{ad} : Résistance de l'adsorption (m^{-1})

$R_{frév}$: Résistance du colmatage réversible (m^{-1})

R_{firr} : Résistance du colmatage irréversible (m^{-1})

$R_{colmatage}$: somme des résistances liées aux phénomènes (m^{-1})

La résistance de la membrane (R_m) est mesurée avant son utilisation lors d'une filtration. A la fin d'une opération de filtration, la membrane possède une résistance appelée résistance totale (R_t). Un arrêt de la filtration permet d'éliminer la polarisation de concentration (R_{cp}) puisqu'aucune PTM n'est appliquée. Par la suite, un simple nettoyage à l'eau distillée permet de connaître la résistance liée au gâteau de filtration (R_c). Les nettoyages chimiques qui ont été détaillés précédemment permettent d'éliminer la résistance réversible ($R_{frév}$) et la résistance liée à l'adsorption (R_{ad}). Afin de les différencier, des tests d'adsorption statique durant 24 h ont été menés sur les membranes afin d'obtenir uniquement R_{ad} . Ainsi, la

résistance récupérée durant les lavages chimiques peut être séparée en deux catégories. La différence résiduelle entre la résistance de la membrane après les nettoyages et la résistance de la membrane initiale correspond à un encrassement irréversible (R_{firr}). Afin de faciliter la comparaison entre les résistances obtenues sur différentes filtrations, il est possible de l'exprimer par unité de volume de perméat (en $\text{m}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$).

Chapitre 3 :

Evaluation de la ressource et

détermination des molécules à

valoriser

1. Introduction

La succession des opérations de raffinage, de classage, d'épaississage et de traitement des refus ainsi que les diverses boucles de recirculation existantes peuvent entraîner une hétérogénéité des eaux au sein du procédé TMP. Dans un premier temps, il est réalisé un diagnostic sur l'ensemble du système en tenant compte des critères suivants : 1) l'accessibilité du point de prélèvement, 2) les concentrations en polyphénols, en hémicelluloses et en extractibles et 3) la possibilité d'utiliser les technologies membranaires (UF, NF) pour le fractionnement de ces composés cibles. Cette démarche doit permettre d'identifier le point de prélèvement le plus adéquat pour la suite de ce travail.

Dans un second temps, les eaux sélectionnées du procédé TMP ont été caractérisées de façon plus approfondie pour évaluer leur potentiel de valorisation, c'est-à-dire pour déterminer l'intérêt de leur valorisation en termes de concentration, d'applications et de prix. Leur variabilité en fonction du temps et des paramètres du procédé TMP a également été considérée de façon à garantir une fiabilité des résultats et la stabilité de la ressource.

2. Détermination du point de prélèvement adéquat

2.1. Description des circuits hydrauliques du procédé TMP

La figure 39 décrit les circuits hydrauliques d'une ligne de production de pâte à papier chez NSG. Il y a 2 lignes (nommées ligne A et ligne B) identiques dans leur fonctionnement qui ne se différencient que par les conditions opératoires des raffineurs. Les points de collecte accessibles y sont également indiqués, encadrés en violet.

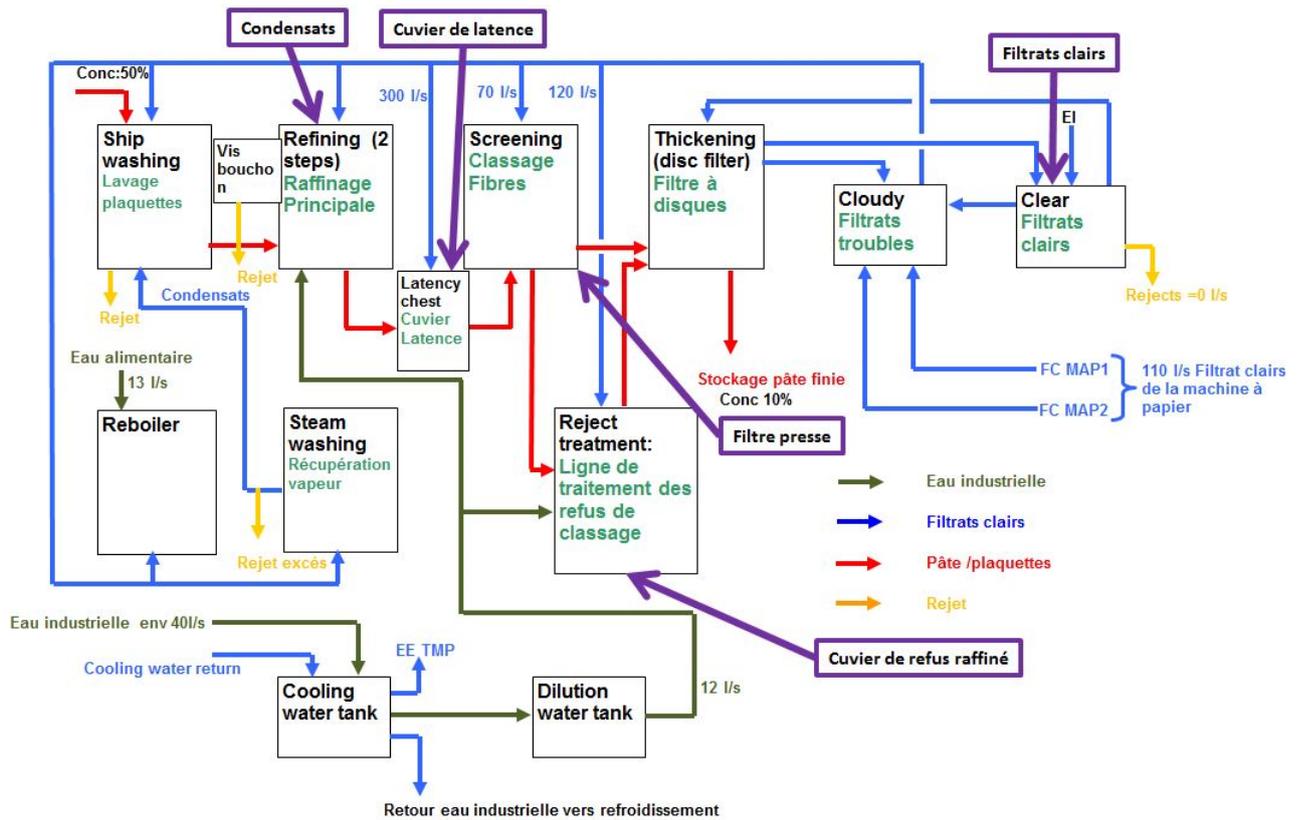


Figure 39 : Schéma hydraulique d'une ligne TMP chez NSG avec les points de prélèvement

Selon ce schéma, 4 fluides se distinguent au sein de la papèterie :

- L'eau industrielle (en vert) qui est pompée depuis une gravière, traitée par ajout de dioxyde de chlore (pour oxyder le fer et le manganèse) puis filtrée sur filtre à sable pour éliminer les impuretés (chapitre 2, paragraphe 2.2.1.1).
- Les filtrats clairs qui résultent du procédé de fabrication de la pâte à papier (en bleu)
- La pâte à papier (ou les plaquettes de bois) qui est dirigée vers la machine à papier (en rouge)
- Les rejets qui sont envoyés en station d'épuration (en jaune)

Le circuit TMP se compose d'une boucle de recirculation des filtrats clairs qui sont obtenus par concentration de la pâte à papier avec le filtre à disque et par récupération d'eau provenant de l'égouttage et pressage de la feuille humide. Ces différentes eaux ne sont pas liées à une ligne de production car des échanges existent entre les lignes A et B. Les filtrats clairs permettent d'alimenter les étapes de classage, de raffinage et de lavage des plaquettes. Plusieurs zones de rejets sont prévues dans le procédé TMP afin d'éviter une accumulation de composés indésirables (notamment les acides gras et les terpènes) pour la bonne conduite de

la production de papier. Les eaux nommées « vis bouchon » (entre l'étape de lavage des plaquettes et l'étape de raffinage) sont entièrement évacuées en station d'épuration car elles sont extrêmement chargées en DCO (supérieures à 10000 mg O₂.L⁻¹). Les débits des rejets ne sont pas constants et dépendent de la qualité de la pâte à papier. Les débits des eaux industrielles sont identiques aux débits des eaux de rejet afin de compenser la perte de volume dans les circuits. Le débit de recirculation des filtrats clairs est en moyenne 50 fois supérieur au débit des rejets en station.

2.2. Caractérisation des eaux sur l'ensemble du procédé TMP

La complexité du procédé TMP (succession des opérations de raffinage, de classage, d'épaississage et de traitement des refus) et des boucles de recirculation existantes peuvent entraîner une hétérogénéité des eaux en fonction du point de prélèvement.

Sept points de collecte (figure 39) sont accessibles sur le procédé TMP :

- Les condensats (commun aux 2 lignes)
- Les filtrats clairs (commun aux 2 lignes)
- Le filtre presse ligne B
- Les cuviers de latence des lignes A et B
- Les cuviers de refus raffiné des lignes A et B

La dénomination utilisée dans l'entreprise est conservée pour chaque point de collecte

Des campagnes de prélèvement ont été réalisées sur ces différents points entre septembre 2014 et février 2015 de façon à évaluer le fluide le plus apte à être valorisé. La concentration en polyphénols, les concentrations en extractibles (terpènes, acides gras, lignanes et acides phénoliques) et la capacité à utiliser la filtration membranaire sont les critères qui sont retenus en première approche pour le choix du point de prélèvement.

Le tableau 16 récapitule les données collectées lors de cette évaluation. Les prélèvements ont été effectués en tenant compte de la stabilité de fonctionnement des lignes de production, aucun arrêt ou vidange n'ayant été effectué dans un intervalle de temps raisonnable avant les prélèvements. Ceci explique que les nombres de prélèvement ne sont pas identiques pour tous les points de collecte. Les échantillons issus des cuviers de latence et de refus raffinés ont été préalablement filtrés sur Buchner (filtre Wathman GFA 0,2 µm) car ils avaient un aspect proche de la pâte à papier avec des concentrations en MES comprises entre 30 et 35 g.L⁻¹ (chapitre 2, paragraphe 3.1). Ainsi, uniquement les matières solubles ont été quantifiées.

Tableau 16 : caractéristiques physico-chimiques des différents points de prélèvement entre septembre 2014 et février 2015

Points de prélèvement (nombre de prélèvement)	pH	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidité (NTU)	Polyphénols ($\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$)	Matière sèche ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Condensats (n=10)	6,7 ± 1,0	660 ± 110	590 ± 230	340 ± 70	2,6 ± 1,0
Filtrats clairs (n=11)	6,2 ± 0,3	1050 ± 110	320 ± 70	580 ± 110	3,3 ± 0,8
Filtre presse B (n=7)	6,5 ± 0,3	1130 ± 60	940 ± 80	610 ± 20	4,5 ± 0,6
Cuvier de latence A (filtré) (n=10)	6,0 ± 0,3	1130 ± 70	310 ± 60	690 ± 50	3,7 ± 0,3
Cuvier de latence B (filtré) (n=6)	6,1 ± 0,2	1130 ± 50	350 ± 110	650 ± 80	4,4 ± 0,4
Cuvier de refus raffiné A (filtré) (n=9)	6,4 ± 0,3	1170 ± 70	200 ± 30	550 ± 90	2,9 ± 0,7
Cuvier de refus raffiné B (filtré) (n=6)	6,5 ± 0,2	1150 ± 50	210 ± 40	620 ± 30	3,2 ± 0,4

$\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$: en équivalent acide gallique

Ce tableau montre que l'ensemble des fluides possèdent globalement des caractéristiques physico-chimiques (pH, conductivité, concentration en polyphénols et matière sèche) similaires. Il existe donc une certaine homogénéité sur l'ensemble du circuit TMP pouvant laisser penser à une sorte de saturation. Les exceptions proviennent de la turbidité qui connaît des variations importantes d'un fluide à un autre, entre 200 NTU pour les cuiviers de refus raffinés et 940 NTU pour le filtre presse B. L'eau du filtre presse provient d'une séparation effectuée sur un tamis de 2 à 4 mm contrairement aux cuiviers qui sont filtrés sur filtre de 2 μm . Cette différence de taille de pore justifie la différence de turbidité entre ces eaux. Il est important de noter que la turbidité des cuiviers sans filtration ne peut pas être déterminée à cause de la forte concentration de pâte à papier (30 - 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Les eaux des condensats sont issues de la vaporisation de l'eau contenue dans les plaquettes de bois et lors du raffinage. Elles ont une variabilité plus importante du pH, de la conductivité et de la turbidité avec des incertitudes de 1 unité pH, 110 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et de 230 NTU qui pourrait s'expliquer par le nettoyage du circuit de vapeur. En effet, les canalisations de vapeur subissent un nettoyage basique (NaOH) deux fois par jour. L'objectif est d'éliminer les terpènes, autres résines et fibres qui viennent se coller sur les échangeurs de chaleur installés dans ces canalisations afin de maintenir leurs efficacités. Il est également constaté que les quantités de polyphénols et de matière sèche contenues dans les condensats sont plus faibles qu'aux autres points de prélèvement avec 340 $\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$ et 2,6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement.

Le changement d'état liquide-vapeur puis la recondensation des vapeurs pourraient expliquer l'appauvrissement du milieu. La faible concentration en polyphénols et la variabilité de certaines caractéristiques physico-chimiques en font donc un point de prélèvement non envisageable pour la suite du travail.

Les valeurs de conductivité des points de prélèvement sont proches avec environ 1100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ excepté les condensats qui possèdent une conductivité de 660 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il est fortement probable que des sels libres coexistent avec des sels liés dans les eaux de TMP. En effet, les sels libres proviendraient des eaux industrielles (ayant une conductivité de 380 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) tandis que les sels liés proviendraient du bois, contenant entre 0,2% et 0,5% de matière minérale (Trouy-Triboulot and Triboulot, 2012). Ces sels du bois sont liés aux groupements carboxyliques notamment présents sur les parois pectocellulosiques (Rowell, 2012). La dissolution de cette quantité de matière minérale lors du procédé TMP augmente ainsi la conductivité de 380 à 1100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les cuiviers de latence et de refus raffiné sont considérés comme les sièges de l'extraction. Cependant, les fluides issus des opérations qui s'y déroulent ne contiennent pas davantage de polyphénols et de matière sèche que ceux provenant des autres points de prélèvement, comme les filtrats clairs et le filtre presse B. De plus, la filtration tangentielle ne pourrait pas s'appliquer directement sur ces deux fluides à cause de leurs concentrations en pâte à papier (correspondant à la concentration en MES, 30-35 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Pour ces deux raisons, ils sont exclus de l'étude et le choix se porte soit sur les filtrats clairs issus du filtre à disque, soit sur les fluides issus du filtre presse B.

Une analyse fine a donc été réalisée par CPG-SM sur ces deux derniers fluides de façon à évaluer les concentrations en extractibles. Les résultats sont donnés en termes de quantification relative et sont présentés sur la figure 40.

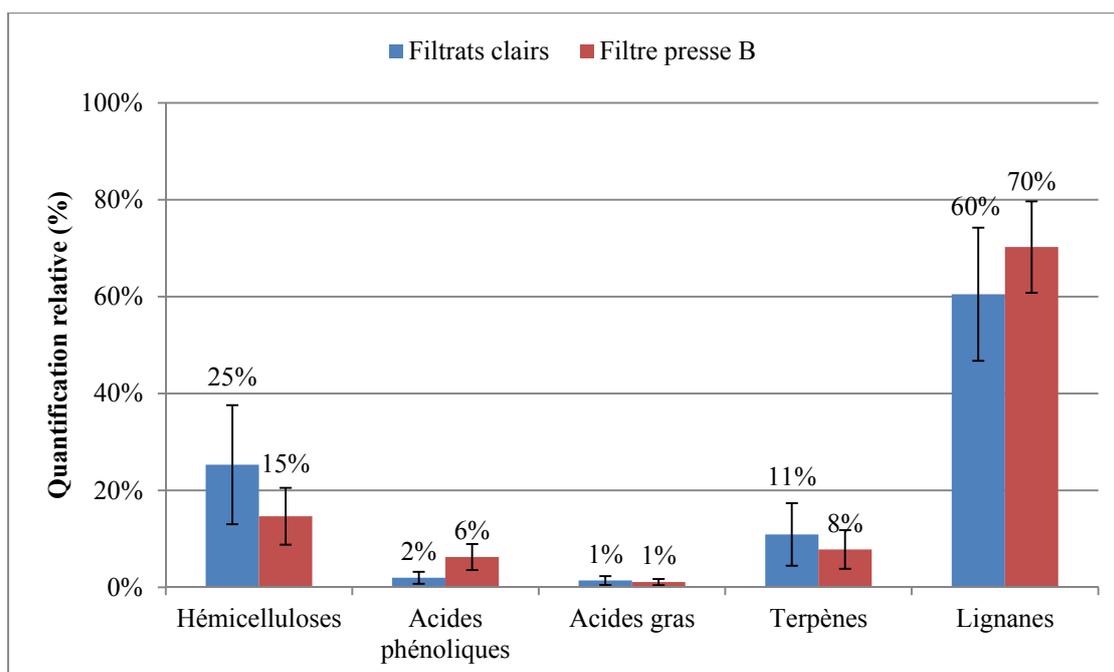


Figure 40 : quantification relative des extractibles dans les filtrats clairs et le filtre presse B entre septembre 2014 et février 2015

D'après la figure 40, il apparaît que les compositions entre les filtrats clairs et le filtre presse B sont très proches avec de 2 % à 6 % d'acides phénoliques, 1 % d'acides gras, environ 10 % de terpènes et 60 – 70 % de lignanes. Cette composition ne peut pas être un argument pour orienter le choix vers l'un ou l'autre fluide mais il est intéressant de remarquer que l'origine de la ressource pourrait ainsi être multiple et les quantités seraient augmentées si nécessaire. En effet, le débit des filtrats clairs est de 153 L.s^{-1} et celui du filtre presse B de 26 L.s^{-1} .

Enfin, il a été décidé de travailler avec les filtrats clairs car ils possèdent une turbidité nettement inférieure à celle du filtre presse B avec 320 NTU contre 940 NTU respectivement. De plus, les filtrats clairs sont disponibles en très grande quantité puisqu'ils ont un débit de 153 L.s^{-1} .

3. Caractérisation complémentaire des filtrats clairs

Cette partie vise à compléter la caractérisation des filtrats clairs et à évaluer leur potentiel de valorisation en fonction des différentes familles de molécules identifiées.

3.1. Caractérisation globale des filtrats clairs

Le tableau 17 présente les moyennes ainsi que les écarts type de tous les paramètres mesurés entre septembre 2014 et juin 2017. Les concentrations en extractibles sont obtenues par étalonnage avec des étalons externe.

Tableau 17 : caractéristiques physico-chimiques des filtrats clairs entre septembre 2014 et juin 2017 (n = 26) et comparaison avec les données issues de la littérature

Paramètres	Moyenne et écart type	Valeur de la littérature	Références
pH	6,2 ± 0,2	3,5 à 5,3	[1, 2, 3, 5, 6]
Turbidité (NTU)	430 ± 110	105 à 3350	[1, 4, 5, 6]
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) Concentration ($\text{mmol}_{\text{eq NaCl}}\cdot\text{L}^{-1}$)	1180 ± 150 10 ± 1	950 à 2000	[2, 6]
Polyphénols totaux ($\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$)	710 ± 60	Non étudiés	
Lignines ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	690 ± 70	730 et 1280 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (1)	[1, 2, 3, 4]
Hémicelluloses ($\text{mg}_{\text{eq G}}\cdot\text{L}^{-1}$)	1170 ± 180	290 et 2500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (2)	[1, 2, 3, 4, 5, 6]
Matière sèche ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3780 ± 690	3800 à 5600	[2, 3, 4, 5]
Matière minérale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	650 ± 5	1200 à 2000	[3, 4]
MES ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	220 ± 80	1160 à 1700	[3, 6]
Acides phénoliques ($\text{mg}_{\text{eq AS}}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,5 ± 0,7	Non étudiés	
Acides gras et terpènes ($\text{mg}_{\text{eq AH}}\cdot\text{L}^{-1}$)	7 ± 11	17 et 73 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[1, 3, 6]
Lignanes ($\text{mg}_{\text{eq AC}}\cdot\text{L}^{-1}$)	18 ± 14	10 et 330 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	[1, 6]
Protéines	NP	Non étudiés	

$\text{mmol}_{\text{eq NaCl}}\cdot\text{L}^{-1}$: en équivalent NaCl

$\text{mg}_{\text{eq AS}}\cdot\text{L}^{-1}$: en équivalent acide syringique

$\text{mg}_{\text{eq AH}}\cdot\text{L}^{-1}$: en équivalent acide hénéicosanoïque

$\text{mg}_{\text{eq AC}}\cdot\text{L}^{-1}$: en équivalent acide 4-hydroxy-3,5-diméthoxycinnamique

NP : Non Présent

(1) : concentration en lignine obtenue selon la méthode Orsa *et al.*, 1994 (Orsa and Holmbom, 1994)

(2) : concentration en hémicelluloses obtenue selon la méthode Ruiz *et al.*, 1996 (Ruiz and Ehrman, 1996)

Références : [1] : (Zasadowski *et al.*, 2014). [2] : (Persson *et al.*, 2010). [3] : (Krawczyk and Jonsson, 2011). [4] : (Thuvander and Jonsson, 2016). [5] : (Andersson *et al.*, 2007). [6] : (Puro *et al.*, 2002).

Les matières sèches avec une concentration moyenne de 3780 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ comprennent les polyphénols totaux (lignine et extractibles phénoliques), les hémicelluloses, la matière

minérale et les extractibles non phénoliques. Dans cette eau de procédé, les hémicelluloses sont majoritaires avec une concentration de $1170 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ tandis que les polyphénols présentent une concentration de $710 \text{ mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$. Les composés issus du métabolisme primaire de l'arbre (lignine et hémicelluloses) sont présents en plus grande concentration que les composés issus du métabolisme secondaire (acides phénoliques, acides gras, terpènes et lignanes). Les incertitudes sur les concentrations moyennes des extractibles (acides gras, lignanes et acides phénoliques) sont importantes. Elles peuvent s'expliquer par la saisonnalité et par les variations entre les concentrations obtenues sur les 3 répétitions (liées à leurs préparations). Ces incertitudes ne sont pas liées aux mesures car les concentrations obtenues sont supérieures à la sensibilité de la CPG-SM. Le pH des filtrats clairs est de 6,2 et stable dans le temps avec une variation de seulement 0,2. Les eaux industrielles ont un pH de 7,9. Ainsi, la production de pâte à papier acidifie légèrement les eaux. Krogell *et al.* (2013) ont étudié les cinétiques d'extraction des hémicelluloses d'épicéa par une eau chauffée à 100°C en faisant varier la taille des copeaux de bois (Krogell *et al.*, 2013). Cette étude a révélé que le pH chute durant l'extraction passant de 5 initialement à un pH entre 3,5 et 4,2. L'extraction d'acide uronique et notamment glucuronique et galacturonique pourrait en être la cause.

La salinité des filtrats clairs est également faible avec une concentration de $10 \text{ mmol}_{\text{eq NaCl}} \cdot \text{L}^{-1}$. Il est évident que la composition en sels des filtrats clairs est complexe. Cependant, il a été décidé de se limiter à leur quantification en équivalent NaCl grâce à un étalonnage du conductimètre.

Il n'y a pas de données antérieures à cette étude sur la composition des filtrats clairs de NSG, c'est pourquoi une comparaison a été réalisée à partir des données de la littérature (tableau 17). Les filtrats clairs de NSG possèdent des caractéristiques physico-chimiques comprises dans l'intervalle des valeurs données dans la littérature pour la turbidité, la conductivité, les concentrations en hémicelluloses et en lignanes. D'autre part, les filtrats clairs sont plus pauvres en lignine, matière sèche, matière minérale, MES et composés lipophiles (acides gras et terpènes) que les autres eaux de procédés TMP étudiées dans la littérature. Enfin, le pH est plus proche d'une valeur neutre avec 6,2 par rapport à la littérature ou la gamme s'échelonne entre 3,5 et 5,3. Cette comparaison est à prendre avec précaution sachant que les usines de pâte à papier TMP peuvent présenter des spécificités de par leur procédé de fabrication, les paramètres de production, les espèces de résineux utilisés, la composition de l'eau industrielle et le point de prélèvement choisi.

L'analyse des protéines est réalisée de façon à valider le dosage des polyphénols par la méthode de Folin-Ciocalteu. Leur présence pourrait en effet fausser les résultats de ce dosage. Les méthodes DC de Bio-Rad et d'électrophorèse capillaire sont dépendantes. Le volume de filtrats clairs déposé dans les puits des gels d'électrophorèse capillaire a été calculé grâce à la concentration en protéine obtenue par la méthode DC de Bio-Rad. La figure 41 présente deux scans de gel d'électrophorèse capillaire obtenus en déposant 10 μg (a) et 50 μg (b) d'équivalent protéine par puit de 2 filtrats clairs. Une référence possédant des protéines de masses moléculaires connues est déposée dans les mêmes conditions sur chaque gel. Un dépôt de 10 μg de protéine est couramment utilisé pour cette méthode. Ici, le dépôt de 50 μg a été uniquement réalisé au cas où les interférences abaisseraient la concentration réelle.

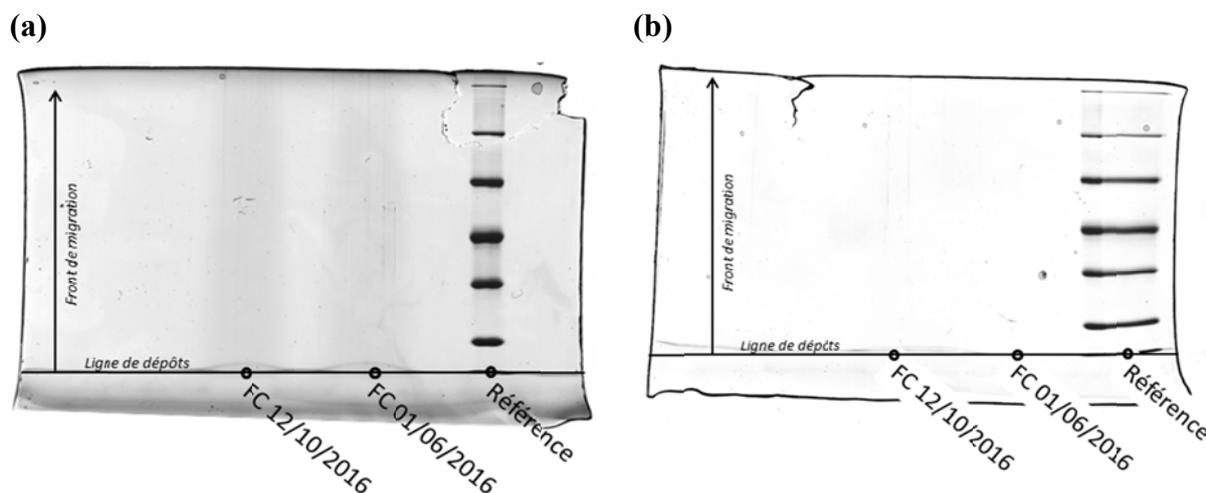


Figure 41 : gels d'électrophorèses capillaires avec des puits de 10 μg (a) et 50 μg de protéines (b)

La comparaison entre les échantillons et la référence met clairement en évidence l'absence de protéines dans les filtrats clairs. Le dosage des polyphénols totaux suivant la méthode de Folin-Ciocalteu ne subit donc pas d'interférence de par la présence de protéines.

3.2. Caractérisation des différentes familles d'extractibles

Les concentrations des différentes familles d'extractibles ont été déterminées par CPG et leur identification réalisée par SM. La figure 42 présente un chromatogramme obtenu par CPG représentatif des filtrats clairs. Les domaines de temps de rétention pour chaque famille de molécules sont également indiqués.

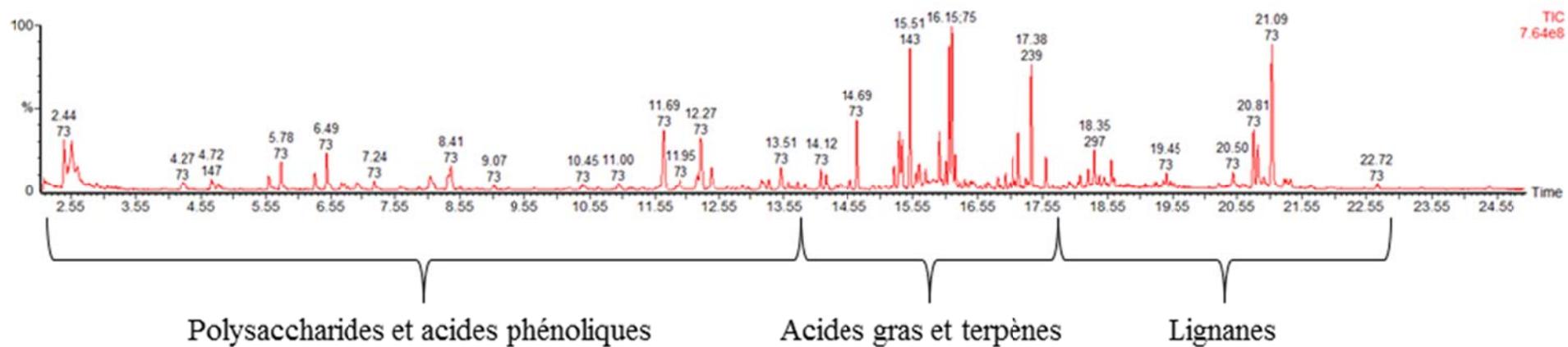


Figure 42 : chromatogramme type des filtrats clairs

Les polysaccharides visibles sur cette figure correspondent aux fragments d'hémicelluloses de petites tailles (soit des mono-, di- voir tri-saccharides possédant des masses moléculaires inférieure à 650 Da). Ces derniers ainsi que les acides phénoliques possèdent un temps de rétention inférieur à 13,5 min. Les acides gras et les terpènes possèdent des temps de rétention compris entre 13,5 et 17,5 min. Enfin, les lignanes possèdent des temps de rétention compris entre 17,5 et 23 min. Certains pics de lignanes sont proches car ils correspondent à des stéréo-isomères d'hydroxymatairesinol (HMR).

Le tableau 18 présente les concentrations des différentes familles d'extractibles : les acides phénoliques, les acides gras, les terpènes ou les lignanes. Les taux de présence (nbre apparition du composé/nbre échantillon) dans les échantillons analysés et leurs prépondérances ($C_{\text{composé}}/C_{\text{famille}}$) ont également été calculés pour chacun des composés. Quand une molécule n'est pas visible par CPG-SM ou en dessous du seuil de détection de l'appareil, la concentration de cette molécule est considérée comme nulle. La présence d'un composé à faible concentration et sur un nombre limité d'échantillons (2 à 3) peut donner lieu à une concentration moyenne nulle avec un chiffre significatif (exemple de l'acide vanillylmandelique). Conformément au tableau 17, il est constaté que les écarts-types des concentrations peuvent être importants sur certaines molécules et s'expliqueraient notamment par la saisonnalité.

Tableau 18 : concentrations des molécules extractibles dans les filtrats clairs

Famille de molécule	Molécules	Taux de présence	Moyenne des concentrations	Ecart type	Prépondérance
Acides phénoliques (mg _{eq AS} .L ⁻¹)	5-Allyl-1-methoxy-2,3-dihydroxybenzene	35%	0,5	0,6	97%
	3-vanilpropanol	6%	0,0	/	2%
	Acide vanillylmandelique	6%	0,0	/	2%
	Somme			0,5	0,6
Acides gras et terpènes (mg _{eq AH} .L ⁻¹)	Beta-sitostérol	41%	4,8	7,0	70%
	Acide déhydroabietique	29%	0,4	0,6	6%
	Acide isopimarique	18%	0,1	0,1	1%
	Stéroïde	12%	0,2	0,3	2%
	Campestérol	12%	1,3	2,3	19%
	Acide pimarique	6%	0,0	/	0,3%
	Somme			6,9	10,3
Lignanes (mg _{eq AC} .L ⁻¹)	Secoisolariciresinol	88%	6,2	3,1	35%
	Isolariciresinol	82%	2,6	1,6	14%
	Lignanes inconnus	76%	3,2	2,5	18%
	HMR	71%	4,7	4,6	27%
	Alpha-conidendrine	29%	0,8	1,1	4%
	Lariciresinol	24%	0,3	0,4	1%
	Matairesinol	6%	0,0	/	0,1%
	Somme			17,7	13,3

Les acides phénoliques sont en très faible quantité. Le composé 5-Allyl-1-methoxy-2,3-dihydroxybenzene est une unité de base de la famille des phénylpropanoïdes et ne fait pas partie de la famille des acides phénoliques. Cependant, il est classé dans la catégorie des acides phénoliques parce qu'il est similaire aux structures recherchées pour cette famille et possède une concentration importante comparé à eux. On remarque également qu'aucun composé de la famille des flavonoïdes n'est identifié. Leur très faible solubilité à l'eau ne leur permet pas d'être présents en solution dans des quantités détectables.

Les terpènes et les acides gras sont présents à hauteur d'environ $7 \text{ mg}_{\text{eq AH}} \cdot \text{L}^{-1}$. Les acides gras ont été observés seulement au début de l'étude, entre septembre 2014 et février 2015 (figure 40). Aucune raison n'a été trouvée pour justifier cette disparition. Les terpènes détectés sur l'ensemble de l'étude sont des acides résiniques et des stéroïdes, c'est-à-dire des di- et tri-terpènes.

Les lignanes sont les métabolites secondaires les plus présents dans les filtrats clairs. Ils sont fortement présents dans les échantillons avec un taux de présence supérieur à 70 % dans la plupart des cas. L'identification de ces lignanes en particuliers n'est pas étonnante. En effet, Ekman (1976) a identifié les mêmes 6 lignanes dans l'une des 2 essences d'arbre utilisée pour la production de pâte à papier (épicéa) en utilisant la même méthode d'analyse. Smeds *et al.* (2012) les ont identifiés dans les nœuds de cette même essence d'arbre. Certains lignanes ont des temps de rétention identiques à des fragments de siloxane issus de la colonne de CPG. Le spectre de SM présente toutes les caractéristiques (m/z) d'un lignane et d'un fragment de siloxane. Dans certains cas, la nomination d'un lignane n'est pas possible en raison des nombreux signaux parasites. Les données de la littérature sont tout de même suffisantes pour l'identifier comme faisant partie de cette famille (Ekman, 1976). Les lignanes non définis sont appelés « lignanes inconnus » dans le tableau 18.

3.3.Potentiel de valorisation des filtrats clairs

La caractérisation des filtrats clairs a mis en évidence la présence de différentes familles de molécules qui présentent des propriétés d'usage (dispersant, émulsifiant,...) et réactionnelles (biochimique, radicalaire,...). Ces molécules procurent ainsi aux filtrats clairs un intérêt en termes de valorisation pour l'industrie cosmétique, parapharmaceutique et alimentaire. Cette partie vise à identifier le potentiel valorisable de ces filtrats clairs en

fonction des concentrations, des applications possibles et des prix de vente de ces différentes familles de molécules présentes.

La figure 43 présente la répartition des différentes familles de composés dans la matière sèche à partir des caractéristiques données dans le tableau 17 et tableau 18.

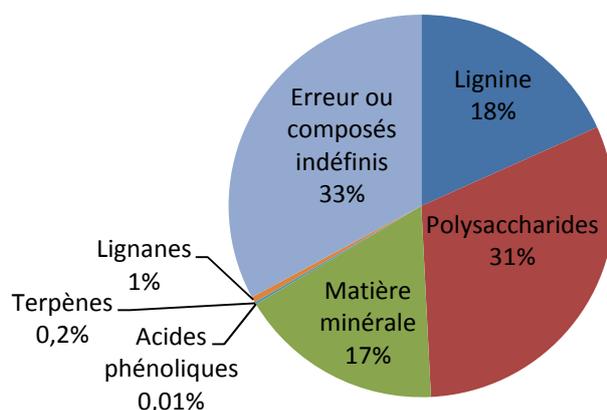


Figure 43 : répartition des familles de composés dans la matière sèche des filtrats clairs

Les hémicelluloses représentent 31 % de la matière sèche. La lignine et la matière minérale représentent 18 % et 17 % de la matière sèche respectivement. L'ensemble des métabolites secondaires représente seulement 1,2 % de la matière. On constate que l'erreur ou « les composés indéfinis » sont majoritaires avec 33 % de la matière sèche. Le bilan massique pourrait laisser envisager que certains composés n'ont pas été identifiés. Cependant, la littérature montre le contraire, il n'existe pas d'autres éléments. De plus, la somme des écarts types donnée dans le tableau 17 représente une erreur de 29 %.

Les hémicelluloses sont les composés les plus concentrés dans les filtrats clairs. De nombreuses études ont déjà été menées sur leur utilisation à partir de ressources végétales plus riches en hémicelluloses et donc plus avantageuses (son et coque de maïs, tige de coton ou encore orge) (Hansen and Plackett, 2008). Par ailleurs, leur utilisation nécessite souvent un taux de pureté important comme par exemple avec la production d'hydrogels (Andersson *et al.*, 2007; Zasadowski *et al.*, 2014). Les procédés qui vont être développés dans ce travail ne permettent pas une sélectivité aussi importante. Les hémicelluloses ne procurent pas un potentiel de valorisation élevé aux filtrats clairs malgré leur concentration importante.

La lignine des filtrats clairs a l'avantage de ne pas être détériorée ou soufrée par rapport à d'autres lignines déjà disponibles sur le marché et obtenues par procédés chimiques.

Elle peut être considérée comme « **native** » en comparaison des lignines dites « techniques » qui sont aujourd'hui valorisées. Ainsi, la concentration importante de cette famille de composés, environ 700 mg.L^{-1} et son aspect « natif » sont des atouts majeurs pour la valorisation des filtrats clairs. Il serait donc intéressant d'obtenir une fraction enrichie en cette lignine.

D'après la figure 43, il apparaît que les compositions des filtrats clairs sont d'environ 0,01 % en acides phénoliques, 0,2 % en terpènes et 1 % en lignanes. Les trop faibles concentrations en acides phénoliques rendent difficile la valorisation de cette famille de molécules. De plus, elles possèdent une masse molaire proche des autres extractibles présents en plus grande concentration. L'obtention d'une fraction enrichie en acides phénoliques par procédé membranaire pourrait être difficile.

Les propriétés odorantes des terpènes peuvent avoir un intérêt dans l'industrie pharmacologique comme composant de parfum ou d'huiles essentielles (De Cherisey, 2015). De même que précédemment, les trop faibles concentrations en terpènes rendent difficile la valorisation de cette famille de molécules. Il serait possible de les séparer en s'appuyant sur leurs propriétés hydrophobes. L'utilisation de la flottation permet une telle séparation. C'est une technologie peu consommatrice d'énergie, efficace pour séparer des composés peu solubles en milieu aqueux et qui peut aisément être dimensionnée à grande échelle. Cependant, cette technologie basée sur les différences de propriétés physico-chimiques est moins sélective que la filtration membranaire dans le cas des eaux de procédé de NSG.

Les lignanes possèdent de nombreuses applications en cosmétique, parapharmacie voir médical. Les recherches sur la purification des lignanes sont très récentes et peu référencées (13 publications entre 2007 et 2016). La majorité de ces travaux utilisent uniquement un outil chromatographique pour séparer et concentrer les lignanes (Ning *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2013a; Zhu *et al.*, 2015). Par contre, Huang *et al.* (2013) utilisent une absorption sur résine polystyrène et une précipitation à l'aide d'éthanol en condition supercritique pour purifier une solution modèle contenant des lignanes de 26 mg.g^{-1} à 580 mg.g^{-1} . Le procédé qui sera développé ici ne permettra probablement pas d'atteindre une purification si importante mais aura un coût de fonctionnement plus faible.

Le prix de vente peut être un indicateur pour évaluer l'intérêt des molécules présentes dans les filtrats clairs. Les prix utilisés ici proviennent du catalogue Sigma-Aldrich. Pour

chaque famille d'extractibles, le prix du composé ayant le taux de présence le plus élevé (tableau 18) est utilisé pour effectuer cette évaluation. Ainsi, les prix du bêta-sitostérol (CAS : 83-46-5) et du secoisolariciresinol (CAS : 29388-59-8) sont utilisés pour correspondre aux terpènes et aux lignanes respectivement. Le prix de l'acide vanillylmandelique (CAS : 55-10-7) est utilisé pour être représentatif des acides phénoliques. Il est l'unique composé de cette famille présent en catalogue bien qu'il ne soit pas le composé possédant le taux de présence le plus élevé. D'après des documents de la 1^{ère} école d'été Zelcor (septembre 2018), le prix de la lignine « haute qualité » qui se rapprocherait de la lignine TMP serait compris entre 500 € et 750 € / tonne. Il est intéressant de constater, toujours d'après ces données que les produits issus de cette lignine (par bioconversion par exemple) pourraient atteindre des prix de l'ordre de 5000 € / tonne. Les GGM issus de la gomme de guar (CAS : 9000-30-0) sont choisis comme composés de référence pour les hémicelluloses.

Le tableau 19 représente les concentrations en composés dans les filtrats clairs en fonction des prix donnés par Sigma-Aldrich.

Tableau 19 : évaluation des différentes familles de molécules en fonction de leurs prix et de leurs concentrations dans les filtrats clairs

		Concentrations		
		0-10 mg.L ⁻¹	10-100 mg.L ⁻¹	> 100 mg.L ⁻¹
Prix	0-1 €.Kg ⁻¹			Hémicelluloses Lignine
	1-1000 €.Kg ⁻¹			Dérivés phénoliques issus de la lignine TMP
	> 1000 €.Kg ⁻¹	Acides phénoliques Terpènes	Lignanes	

Cette analyse du potentiel de valorisation met en évidence que la présence de la lignine et des lignanes sont des atouts majeurs pour ces filtrats clairs. Les opérations de séparation membranaires ont été orientées de façon à obtenir deux fractions bien différenciées, l'une enrichie en lignine et l'autre en lignanes.

4. Variabilité des filtrats clairs

Cette partie vise à connaître l'évolution de la composition des filtrats clairs 1) en fonction du temps et du mode de stockage des filtrats clairs pour garantir l'exactitude des résultats, 2) selon les ressources et les paramètres d'usine communiqués de façon à garantir la stabilité de la ressource.

4.1. Etude de la conservation des filtrats clairs au cours du temps

Une étude de conservation a été effectuée dans plusieurs conditions de température et d'état des filtrats clairs en suivant les paramètres suivants : turbidité, pH et polyphénols totaux. L'objectif est de connaître les conditions de conservation de ces derniers afin de garantir une composition constante des filtrats clairs et d'assurer ainsi l'exactitude des résultats. En effet, les opérations de fractionnement peuvent être longues car elles nécessitent d'effectuer plusieurs opérations de filtration, le nettoyage des membranes et les analyses de l'ensemble des fractions générées.

Les filtrats clairs sont flottés à chaud (80°C) immédiatement après prélèvement ce qui justifie qu'aucune étude de conservation n'ait été réalisée sur ceux-ci. La mesure du pH des filtrats clairs flottés au cours du temps montre qu'ils évoluent de 6,2 à 4,6 en 10 jours à température ambiante. Le stockage de ces eaux de procédé en chambre froide à 4°C est indispensable pour éviter cette variation et tout développement de micro-organismes.

Une comparaison de la durée de conservation des filtrats clairs flottés et des filtrats clairs ayant subi successivement une flottation et une filtration sur une membrane de 150 kDa est effectuée avec stockage à 4°C. Le pH et les concentrations en polyphénols totaux sont constants au cours du temps lors de cette comparaison. Seule la turbidité des filtrats clairs flottés dérive fortement après un temps de stockage de 17 jours (figure 44). En revanche, il apparaît que les filtrats clairs flottés et filtrés sur une membrane de 150 kDa peuvent être conservés pendant 34 jours.

Ces deux périodes (17 et 34 jours) sont suffisamment longues pour permettre les opérations de filtration, le nettoyage des membranes et les analyses de l'ensemble des fractions générées.

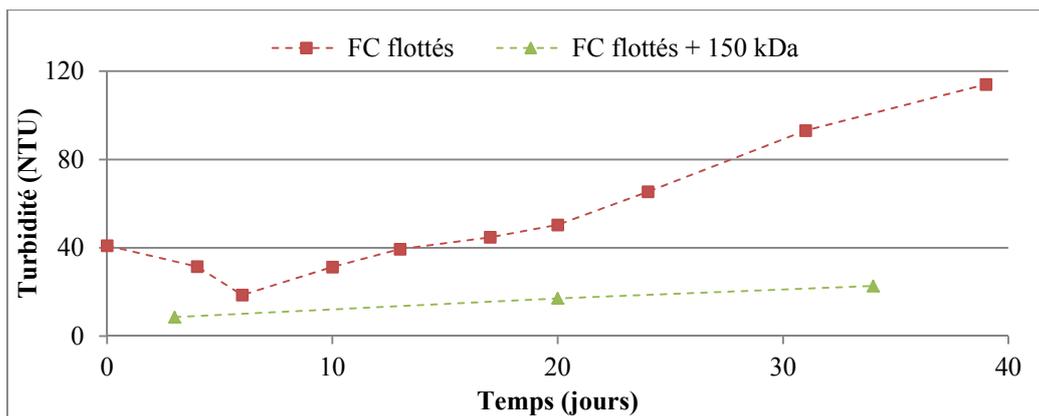


Figure 44 : évolution de la turbidité des filtrats clairs conservés à 4°C

4.2. Etude de l'évolution des filtrats clairs selon les ressources et les paramètres d'usine

La pérennisation de la filière de valorisation nécessite une bonne connaissance de la ressource. La composition des filtrats clairs dépend à la fois des paramètres du procédé TMP, du bois stocké sur la plateforme et de l'eau industrielle (figure 45). L'objectif de ce paragraphe est d'identifier les facteurs qui seraient susceptibles de faire varier la composition des filtrats clairs et dans quelle mesure. Une telle connaissance permettrait d'anticiper toute variation et de garantir au mieux une ressource stable.

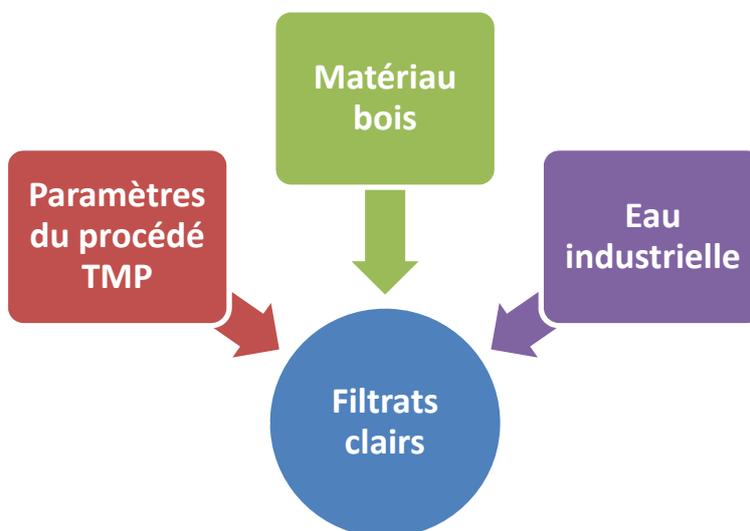


Figure 45 : facteurs pouvant influencer les caractéristiques physico-chimiques des filtrats clairs

4.2.1. Variation de la composition des filtrats clairs en fonction du cuvier de latence

La composition physico-chimique des filtrats clairs est dépendante de la production de la pâte à papier. La production d'une pâte à papier de bonne qualité est l'objectif essentiel de

l'usine NSG. Cette production dépend de multiples paramètres du procédé TMP dans diverses gammes de valeurs. Par exemple, le ratio de bois provenant de scierie oscille entre 60 % et 100 % par rapport à la quantité de bois de rondin, la température des cuviers de latence entre 89°C et 91°C ou la pression du raffineur A entre 400 et 410 kPa. Un intérêt particulier est relevé à l'étape des cuviers de latence. Le cuvier de latence est considéré comme le siège de l'extraction solide-liquide des biomolécules car les plaquettes de bois défibrées y macèrent dans un volume d'eau important durant environ 45 min à $90 \pm 1^\circ\text{C}$.

Une étude a été menée en collaboration étroite avec NSG pour évaluer l'influence de cette étape sur la composition physico-chimique des filtrats clairs et plus particulièrement sur les concentrations des extractibles. Dans ce contexte, un plan d'expériences a été établi sur un lot de bois défibré en simulant les conditions des cuviers de latence en laboratoire. Le temps de contact et la température de l'eau ont été jugés comme les paramètres les plus pertinents. Ces conditions opératoires ont été testées à 3 niveaux : 55, 85 et 95°C pour la température et 45 min, 75 min (+ 30 min) et 105 min (+ 60 min) pour le temps de contact.

La figure 46 présente les concentrations obtenues lors des essais pour les polyphénols, les hémicelluloses, la matière sèche et les lignanes (utilisés comme famille d'extractibles de référence).

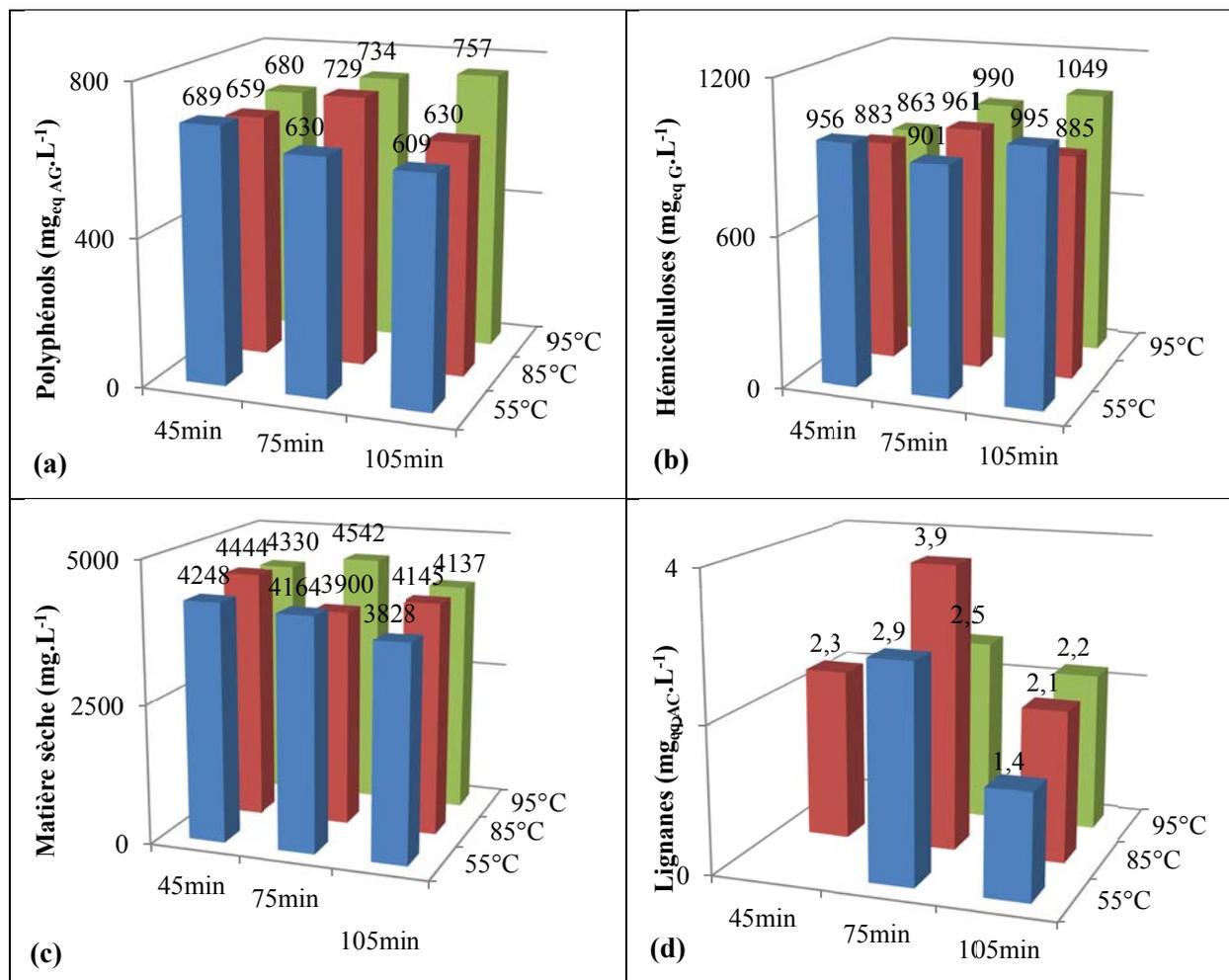


Figure 46 : concentrations en polyphénols (a), hémicelluloses (b), matière sèche (c) et lignanes (d) dans les eaux de cuvier de latence lors du plan d'expérience

Il apparaît sur cette figure qu'il n'y a pas d'évolution significative des concentrations au cours des différents essais. L'interprétation des résultats s'effectue en fonction d'un seul paramètre à la fois c'est-à-dire que la moyenne des concentrations est calculée pour un paramètre (le temps de contact puis la température) de façon à observer son évolution par rapport au second paramètre. Selon la figure 46, il apparaît que l'augmentation du temps de contact permet d'augmenter les quantités d'hémicelluloses en solution de 40 à 50 mg_{eq G}.L⁻¹ par tranche de 30 min de contact supplémentaire. La quantité de matière sèche a plutôt tendance à diminuer, de 100 à 200 mg.L⁻¹ en moins par tranche de 30 min de contact supplémentaire. Ce phénomène n'est pas expliqué. Le temps de contact ne semble pas influencer la quantité de polyphénols extrait au vue des incertitudes constatées.

L'augmentation de la température permet d'extraire davantage de polyphénols, la concentration augmente de 1 mg_{eq AG}.L⁻¹.°C⁻¹ sur l'intervalle 55 - 85°C et de 5 mg_{eq AG}.L⁻¹.°C⁻¹

¹ sur l'intervalle 85 - 95°C. Une tendance identique est observée pour la matière sèche avec une augmentation de 3 mg.L⁻¹.°C⁻¹ sur l'intervalle 55 - 85°C et de 18 mg.L⁻¹.°C⁻¹ sur l'intervalle 85 - 95°C. Par contre, aucune tendance n'est constatée pour les quantités d'hémicelluloses extraites aux différentes températures.

Il n'est pas possible d'observer une influence du temps de contact et de la température sur les lignanes car les concentrations sont faibles et les écarts types oscillent entre 0,4 et 1,7 mg_{eq AC}.L⁻¹. La période des prélèvements (mois de mai) pourrait expliquer ces faibles concentrations influencées par la saisonnalité démontrée dans le paragraphe 4.2.2 ci-dessous.

Orsa *et al.* (1997) ont étudié les cinétiques de dissolution des composés de l'épicéa dans de l'eau à 90°C durant 12 h en simulant le fonctionnement d'un cuvier de latence. L'objectif principal était de définir les mécanismes de dissolution des composés lipophiles qui perturbent la production de papier tout en analysant également les autres familles de composés. Cette étude révèle que les fragments d'hémicelluloses sont solubles parce qu'ils sont liés à des particules colloïdales. Ainsi, 57 % des hémicelluloses se solubilisent immédiatement et leurs concentrations ne cessent d'augmenter pendant la période des essais (12h). Ce résultat est en accord avec les résultats présentés ici. La même tendance est observée pour la lignine dont un tiers est immédiatement extrait en phase aqueuse. Cependant, ce phénomène n'est pas observé ici. En effet, la durée des essais effectués à NSG doit être insuffisante comparée à la période des essais de l'étude de Orsä *et al.* (1997) qui était de 12 h. Enfin, la dissolution des lignanes est pratiquement instantanée et n'augmente pas avec le temps. De plus, cette étude n'a pas révélé d'influence du pH sur la dissolution de la lignine et des lignanes.

Il apparaît qu'il n'existe pas d'évolution significative de la composition des filtrats clairs en fonction du temps de contact et de la température de l'eau lors de l'étape du cuvier de latence. Ces résultats mettent en évidence que la modification des paramètres du cuvier de latence ne semble pas pertinente pour augmenter la concentration en extractibles. Le gain de matière est très faible par rapport aux surcoûts que cela engendrerait pour l'usine (davantage d'énergie pour augmenter la température ou accroissement de la taille des cuiviers pour augmenter le temps de séjour).

4.2.2. Variation de la composition des filtrats clairs en fonction de la saison

D'après la littérature, le temps de stockage du bois (document interne NSG), les essences (Kebbi-Benkeder *et al.*, 2014) et les saisons (Ekman and Holmbom, 1989) sont autant de paramètres qui ont une influence sur la teneur en extractibles et ont indirectement un impact sur la composition des filtrats clairs au cours du temps.

D'après les informations recueillies au sein de la papeterie NSG, le bois utilisé provient toujours des mêmes essences et la période de stockage sur la plateforme est approximativement d'une moyenne de 20 jours. Ce stockage permet une bonne oxydation à l'air des résines et entraîne une amélioration de la qualité du papier produit. Ce paragraphe s'intéresse à l'influence de la saison sur la composition des filtrats clairs en considérant que les plaquettes utilisées sont issues de bois coupé à la même saison (lié à la courte durée de stockage). La figure 47 présente l'évolution des concentrations en extractibles en fonction des dates de prélèvement.

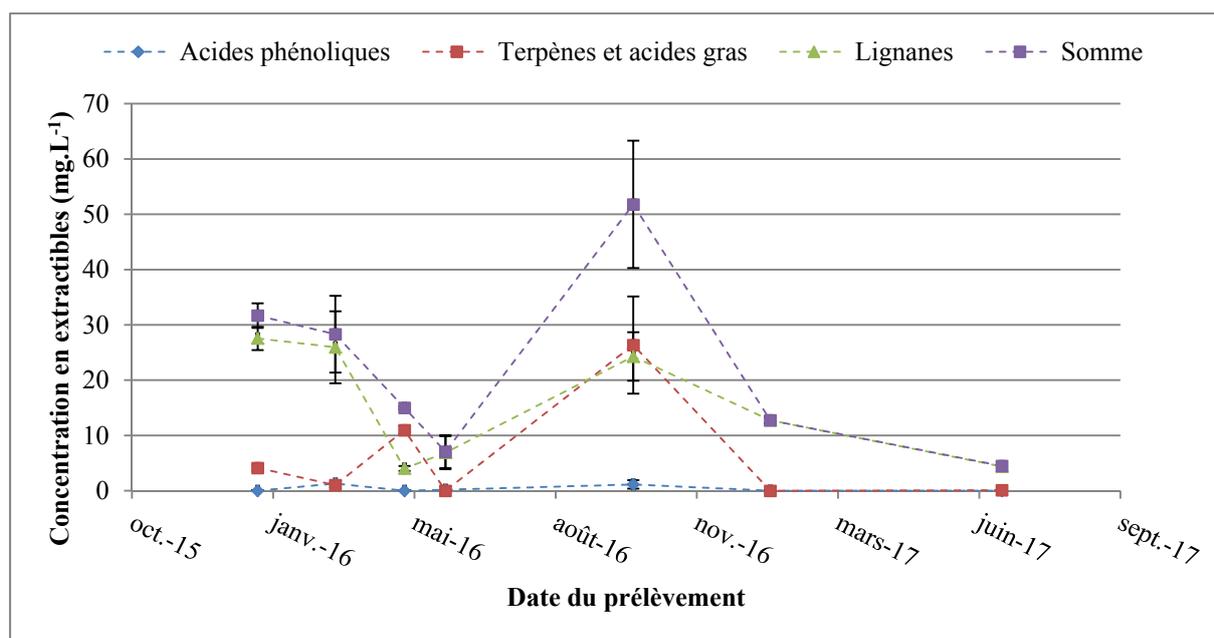


Figure 47 : concentrations des familles d'extractibles dans les filtrats clairs

Les concentrations en acides phénoliques sont globalement très faibles et elles sont, dans certains cas, nulles. La concentration maximale constatée est de 1,3 mg_{eq AS}.L⁻¹. Une forte fluctuation de la teneur en terpènes et en acides gras est observée puisque leur concentration est nulle le 01/06/2016 et atteint une valeur de 26 mg_{eq AH}.L⁻¹ le 12/10/2016. Les concentrations en terpènes et en acides gras semblent fortement dépendantes de la saison. Cette observation a également été rapportée par Richardson (2014) qui a mené une étude au

cours de 13 années (de 1997 à 2011) sur l'extraction des composés lipophiles du bois lors de la fabrication du papier au sein de l'usine Norske Skog basée en Australie. Il constate que la concentration en glycérides (composés lipophiles majoritaires lors de l'étude) est maximale en hiver, atteignant une valeur de 100 mg.L^{-1} et minimale au printemps avec une concentration 50 mg.L^{-1} (du mois de mars au mois de mai). Gendron *et al.* (2012) ont également constaté ce phénomène en effectuant des prélèvements d'eau de procédé TMP durant une année dans une usine au Canada afin de trouver une explication à la formation de structures poisseuses qui se forment sur les machines à papier et qui détériore sa qualité. Cette étude a montré que les quantités en extractibles, principalement lipophiles, varient entre 5 % et 15 % de la matière. Le minimum étant entre les mois de mai - août et le maximum au mois de décembre.

Les concentrations en lignanes sont importantes dans les filtrats clairs, elles sont supérieures à $20 \text{ mg}_{\text{eq AC}}.\text{L}^{-1}$ dans la plupart des prélèvements excepté lors des mois de croissance de l'arbre (mars à mai) ou la plus faible concentration de $4 \text{ mg}_{\text{eq AC}}.\text{L}^{-1}$ est constatée.

Il semble que les extractibles sont en plus forte concentration dans les troncs des arbres durant les mois d'hiver. Ces concentrations déclinent rapidement lors de la période de croissance de l'arbre. Ces phénomènes de saisonnalité peuvent tout à fait exister dans les troncs des résineux puisqu'ils ont été constatés sur des feuillus (bouleau, saule et peuplier). En effet, Palo (1984) et Palo *et al.* (1985) ont observé que ces arbres accumulent ces composés dans leurs écorces en hiver ou dans les petites brindilles car ils sont présents en plus grande quantité dans les estomacs des ruminants. Il n'existe malheureusement pas d'études pour les résineux.

Les concentrations en composés structurels du bois, issus du métabolisme primaire, dans les filtrats clairs n'évoluent que très peu avec le temps puisque leurs concentrations sont de $690 \pm 70 \text{ mg}_{\text{eq AG}}.\text{L}^{-1}$ pour la lignine et $1170 \pm 180 \text{ mg}_{\text{eq G}}.\text{L}^{-1}$ pour les hémicelluloses (tableau 17). Cela équivaut à des variations de 10 % et 15 % respectivement, ce qui est nettement inférieur aux variations des concentrations en extractibles (variations comprises entre 77 % et 150 %). Cette observation était attendue car ces composés sont forcément présents dans le matériau bois dont ils forment la structure. La dissolution partielle de ces composés a donc toujours lieu dans des proportions similaires.

Au vue de ces résultats, la saisonnalité semble avoir une influence sur la composition physico-chimique des filtrats clairs au niveau des extractibles. Ainsi, des filtrats clairs prélevés hors de la période de croissance des arbres devraient permettre d'obtenir des fractions davantage concentrées que lors d'un prélèvement effectué durant le printemps. Il s'agit d'une première approche. Le temps de stockage des troncs est également un paramètre important qui peut influencer la composition physico-chimique des filtrats clairs. Malheureusement par manque de temps et de données reliant temps de stockage et production de pâte à papier, ce paramètre n'a pu être étudié.

4.2.3. Variation de la composition des filtrats clairs en fonction de l'eau pompée de la gravière

L'eau industrielle qui est utilisée pour la fabrication de la pâte à papier, rentre dans la composition des filtrats clairs. Les volumes d'eau utilisés par NSG sont si importants que le temps de séjour des eaux dans la gravière qui sert d'approvisionnement est d'environ 60 jours. A partir de cette constatation, il semble pertinent de vérifier la variation des paramètres physico-chimiques des eaux industrielles issues des eaux de gravière. Le tableau 20 présente les caractéristiques physico-chimiques des eaux industrielles analysées par NSG avec une fréquence d'une analyse par mois sur la période de février à mai 2017.

Tableau 20 : caractéristiques physico-chimiques des eaux industrielles (février à mai 2017)

Paramètres	Moyenne et écart type
pH	7,9 ± 0,1
Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	380 ± 20
Turbidité (NTU)	1,4 ± 0,3
TH_{Ca} (°F)	11,0 ± 1,0
TH (°F)	13,3 ± 1,5
TAC (°F)	5,7 ± 0,7
Fer (mg.L^{-1})	0,03 ± 0,01

Il apparaît sur ce tableau que la composition des eaux industrielles connaît une faible variation au cours de la période donnée et qu'elle a une influence minime sur la composition des filtrats clairs (matière minérale).

4.2.4. Analyse statistique des paramètres physico-chimiques

La composition physico-chimique des filtrats clairs résulte à la fois de l'eau industrielle, du bois et du procédé TMP. Au cours de ce travail de thèse, 26 prélèvements ont

été effectués entre septembre 2014 et juin 2017 avec la mesure systématique des 7 paramètres physico-chimiques suivants : pH, turbidité, conductivité, concentration en polyphénols, concentration en matière sèche et la concentration en terpènes, acides gras et lignanes. Il a été décidé d'effectuer une analyse statistique de ces paramètres selon la corrélation de Spearman afin d'identifier les interdépendances pouvant exister entre eux. Le tableau 21 présente les résultats de l'analyse par corrélation de Spearman de 7 paramètres physico-chimiques.

Tableau 21 : analyse par corrélation de Spearman des paramètres des filtrats clairs

Paramètres	pH	Turbidité	Conductivité	Concentration en polyphénols	Concentration en matière sèche	Concentration en terpènes et acides gras
Turbidité	-23%					
Conductivité	0%	24%				
Concentration en polyphénols	-22%	43%*	31%			
Concentration en matière sèche	-21%	55%*	50%*	23%		
Concentration en terpènes et acides gras	-50%	-26%	34%	-49%	81%	
Concentration en lignanes	45%	6%	61%	16%	39%	-7%

* : niveau de probabilité inférieure à 5%

Dans ce tableau, les valeurs en gras signifient d'une part que la corrélation entre les deux paramètres est considérée comme importante (supérieure ou égale à ± 50 %) et de plus qu'elle est représentative de la population utilisée (le niveau de probabilité est supérieur à 5 %). D'après les résultats obtenus, il apparaît qu'il existe une interdépendance significative dans trois cas :

- Les concentrations en terpènes et en acides gras sont dépendantes du pH avec une covariance de - 50 %. Cette interdépendance est notamment constatée dans de nombreux travaux de recherche dont l'objectif était de limiter la dissolution de ces composés dans les eaux de procédé TMP. La présence des terpènes et des acides gras vient détériorer la qualité du papier. Ces travaux montrent qu'une augmentation du pH permet d'augmenter la solubilité des composés terpéniques et des acides gras (Lehmonen *et al.*, 2009; Sundberg *et al.*, 2009). MacNeil *et al.* (2011) ont également constaté, qu'en plus d'un pH élevé, qu'une faible salinité des eaux aide à la dissolution de ces composés. Cependant, la relation entre les concentrations en terpènes et en acides gras et la conductivité n'est pas importante dans ce cas avec une covariance de seulement 34 %.

- Une autre interaction existe entre les concentrations en terpènes et acides gras et la matière sèche (81 %). Il apparaît évident que l'augmentation des concentrations en solutés accroît la quantité de matière.

- Enfin, la concentration en lignanes posséderait une dépendance forte avec la conductivité puisque la covariance est de 61 %. Smeds *et al.* (2012) ont constaté que le HMR extrait par un solvant polaire (ici l'éthanol) peut être précipité par saturation de la solution d'acétate de potassium et donc d'ion K^+ . Dans ce cas, une présence importante des sels en solution permettrait une meilleure dissolution de cette famille de composé ce qui n'est pas exactement ce que montre cette étude. Seulement, la dépendance entre les sels en solution et la molécule de HMR est mise en lumière.

L'analyse statistique a montré qu'il existe 3 interdépendances entre les paramètres physico-chimiques. Cependant, les variations qui ont été identifiés ne sont pas significatives car leur amplitude n'est pas élevée. En effet, la conductivité, le pH et la matière sèche ne varient que de 12 %, 3 % et 18 % par rapport à leur moyenne contrairement aux concentrations en terpènes et en lignanes qui varient de 150 % et 77 % (tableau 17). Ces 3 paramètres interviennent dans les interdépendances identifiées ce qui limite l'amplitude de ces variations.

5. Conclusions

Ce chapitre de résultats a permis de constater que **les filtrats clairs sont les eaux du procédé TMP** les plus appropriées aux opérations de fractionnement par technologie membranaire (faible turbidité et plus faible concentration en MES). Elles sont disponibles en grande quantité et possèdent, les concentrations les plus importantes en polyphénols et en extractibles. **Leur caractérisation approfondie a mis en évidence la présence de lignine « native » et de lignanes qui sont des atouts majeurs en termes de valorisation.** La lignine des filtrats clairs a l'avantage de ne pas être détériorée ou soufrée par rapport à d'autres lignines déjà disponibles sur le marché et obtenues par procédés chimiques. Les lignanes possèdent de nombreuses applications en cosmétique, parapharmacie voir médical. Par conséquent, les opérations de séparation membranaires vont être orientées de façon à obtenir deux fractions bien différenciées, l'une enrichie en lignine et l'autre en lignanes.

La composition physico-chimique des filtrats clairs résulte à la fois de l'eau industrielle, du bois et du procédé TMP. L'étude de l'influence de ces différents facteurs sur les caractéristiques des filtrats clairs a mis en évidence que la saisonnalité joue un rôle important sur la concentration des extractibles et par conséquent sur celle des lignanes. Leur concentration est maximale en hiver puis minimale durant les mois de printemps, correspondant à la croissance de l'arbre. Une telle connaissance doit permettre d'anticiper toute variation et de garantir une ressource stable dans le cas d'une production annuelle.

Chapitre 4 :

Clarification des filtrats clairs

1. Introduction

La production des fractions enrichies en composés phénoliques est effectuée grâce à une cascade d'opérations unitaires (figure 25) qui commence par une flottation puis une UF avec une membrane possédant un seuil de coupure de 150 kDa. Ces deux étapes sont considérées comme des étapes de clarification c'est-à-dire qu'elles doivent éliminer les substances hydrophobes (terpènes), colloïdales (turbidité), les matières en suspension minérales et organiques (MES) contenus dans les filtrats clairs. Leur rôle est donc de supprimer les substances qui pourraient avoir un impact négatif sur les performances de productivité et de sélectivité des membranes utilisées pour la séparation de la lignine et des lignanes. En effet, ces membranes possèdent des seuils de coupure plus petits (5 kDa, 1 kDa et 300 Da) et pourraient se colmater rapidement. Parallèlement, il est évalué que ces deux étapes de clarification ne modifient que faiblement les concentrations en polyphénols et hémicelluloses contenues initialement dans les filtrats clairs.

2. Evaluation de la flottation

Le tableau 22 et la figure 48 présentent respectivement les concentrations et les taux de rétention des différents paramètres globaux obtenus avec la flottation. Il est important de rappeler que le fluide utilisé pour la suite du fractionnement est désigné par « acceptée » tandis que la fraction rejetée est désignée par « surnageant ».

Tableau 22 : concentrations des différentes fractions obtenues après flottation (durée = 20 min) (n = 10)

Fraction	Turbidité (NTU)	MES (mg.L ⁻¹)	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Hémicelluloses (mg _{eq G} .L ⁻¹)	Matière sèche (mg.L ⁻¹)	Terpènes (mg _{eq AH} .L ⁻¹)
Brut	430 ± 110	220 ± 80	710 ± 60	1170 ± 180	3780 ± 690	7 ± 11
Surnageant	1480 ± 230	380 ± 100	790 ± 60	1190 ± 220	4530 ± 320	75 ± 85
Acceptée	135 ± 20	140 ± 30	710 ± 50	1120 ± 220	3670 ± 210	0

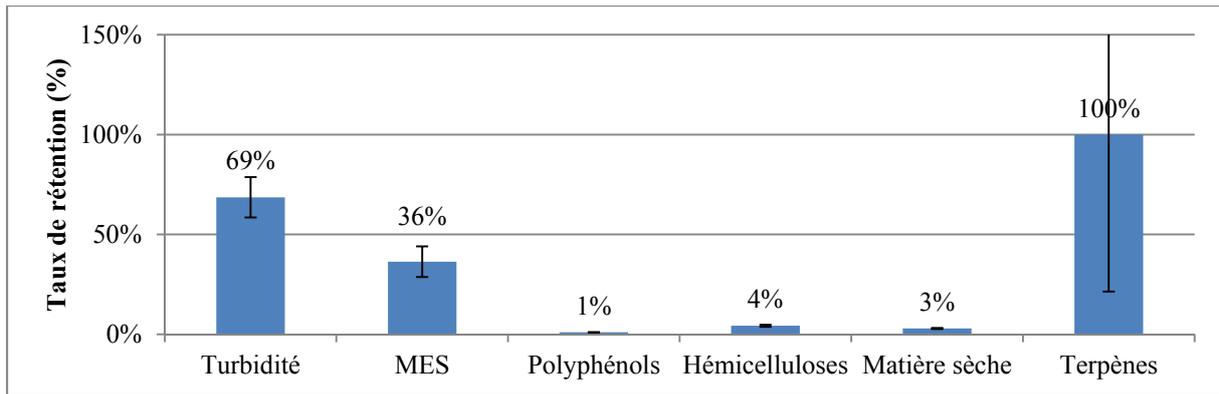


Figure 48 : taux de rétention des différents composés après flottation (durée = 20 min) (n = 10)

L'opération de flottation permet d'éliminer 69 % de la turbidité et 36 % des MES, ainsi la fraction acceptée a une turbidité de 135 NTU et une concentration en MES de 140 mg.L⁻¹. La flottation est sélective puisqu'elle permet d'éliminer et de concentrer la totalité des terpènes et d'obtenir une concentration dans le surnageant de la flottation d'environ 75 mg_{eq} AH.L⁻¹.

Ces résultats mettent en évidence que les filtrats clairs possèdent des caractéristiques et plus particulièrement un pH adapté à une rétention élevée des composés terpéniques par flottation. Des études ont été menées par Lehmonen *et al.* (2009) et Sundberg *et al.* (2009) sur la dissolution et l'accumulation des terpènes et des acides gras dans les eaux de TMP en fonction du pH. Elles ont montré qu'à pH acide, les quantités de terpènes et d'acides gras en phase aqueuse sont faibles et que ces quantités augmentent avec le pH. Cette observation est en accord avec les valeurs de leurs pKa qui sont inférieures à 7 (pour exemple, le pKa de l'acide oléique est de 5). Ainsi au pH des filtrats clairs (pH = 6,2), environ 60 % des terpènes et environ 20 % des acides gras sont présents en phase aqueuse. La plus faible dissolution des acides gras expliquerait leur très faible présence dans les filtrats clairs. Sundberg *et al.* (2009) ainsi que MacNeil *et al.* (2011) ont également observé l'influence de la salinité des eaux de TMP sur la dissolution de ces composés. Il s'avère que dans le cas de l'acide pimérique, les caractéristiques des filtrats clairs (≈10 mM_{eq} NaCl et pH = 6,2) permettent d'obtenir une dissolution de 3 – 4 % alors que pour une salinité nulle, elle est de 30 %. Ainsi, la dissolution des composés lipophiles varie entre 0 % et 40 % (exemple de l'acide déhydroabiétique visible dans les filtrats clairs, tableau 18).

La valorisation de ces extractibles retenus dans le surnageant n'est pas possible par des technologies membranaires notamment à cause de la forte concentration en matière

colmatante (turbidité et MES) qui vont fortement impacter les performances hydrauliques des membranes. La récupération sélective de ces composés pourrait être faite par extraction liquide-liquide avec un mélange éthanol-eau en condition acide (Brito Mariano *et al.*, 2011) ou bien par adsorption sur résines échangeuses d'ions et désorption par éthanol en condition basique (Rebecchi *et al.*, 2016). Par la suite, les terpènes ne seront plus mentionnés lors des opérations de NF.

Il est important de souligner que la flottation donne de faibles taux de rétention vis-à-vis des polyphénols (1 %), des hémicelluloses (4 %) et de la matière sèche (3 %).

3. Evaluation de la membrane 150 kDa

L'UF doit compléter la clarification en retenant les MES et la turbidité amorcée par la flottation sans pour autant retenir les composés d'intérêts.

3.1. Rétention de la matière avec la membrane 150 kDa

Une étude des taux de rétention par famille de composés (MS, polyphénols, hémicelluloses) mais surtout des matières colloïdales (turbidité et MES) est réalisée dans cette partie de façon à évaluer la sélectivité de la membrane 150 kDa.

3.1.1. Rétention des MES et de la turbidité

Le tableau 23 regroupe l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques et les taux de rétention correspondants aux fractions recueillies à l'issue de la filtration 150 kDa. Il est à noter qu'une RV de 87 % est atteinte.

Tableau 23 : concentrations des différentes fractions et taux de rétention obtenues lors de l'UF 150 kDa (PTM = 2,5 bars, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹, RV = 87%) (n = 9)

Fraction	Turbidité (NTU)	MES (mg.L ⁻¹)	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Hémicelluloses (mg _{eq G} .L ⁻¹)	Matière sèche (mg.L ⁻¹)
Acceptée	135 ± 20	140 ± 30	710 ± 50	1120 ± 220	3670 ± 210
Rétentat 150 kDa	1200 ± 300	1000 ± 250	860 ± 100	3300 ± 500	8450 ± 600
Perméat 150 kDa	2 ± 1	14 ± 21	640 ± 70	480 ± 40	2580 ± 90
Taux de rétention	98 ± 30%	90 ± 68%	10 ± 1%	57 ± 6%	30 ± 1%

L'UF réduit efficacement la turbidité et les MES dans le perméat à des valeurs respectives de 2 NTU et 14 mg.L⁻¹. Les taux de rétention correspondant sont de 98 % et 90 % par rapport aux mesures de turbidité et de MES des filtrats clairs flottés (fraction acceptée) ce

qui permet d'obtenir des eaux clarifiées pour les étapes suivantes. Ces taux de rétention sont comparables à ceux de la littérature. En effet, Andersson *et al.* (2007) ont retenu 99 % de la turbidité des eaux de TMP avec une membrane de MF (taille des pores de 1 μm) en PTFE.

3.1.2. Rétention des hémicelluloses et polyphénols en fonction de la réduction du volume

La figure 49 présente l'évolution du taux de rétention apparent des polyphénols et des hémicelluloses en fonction de la RV.

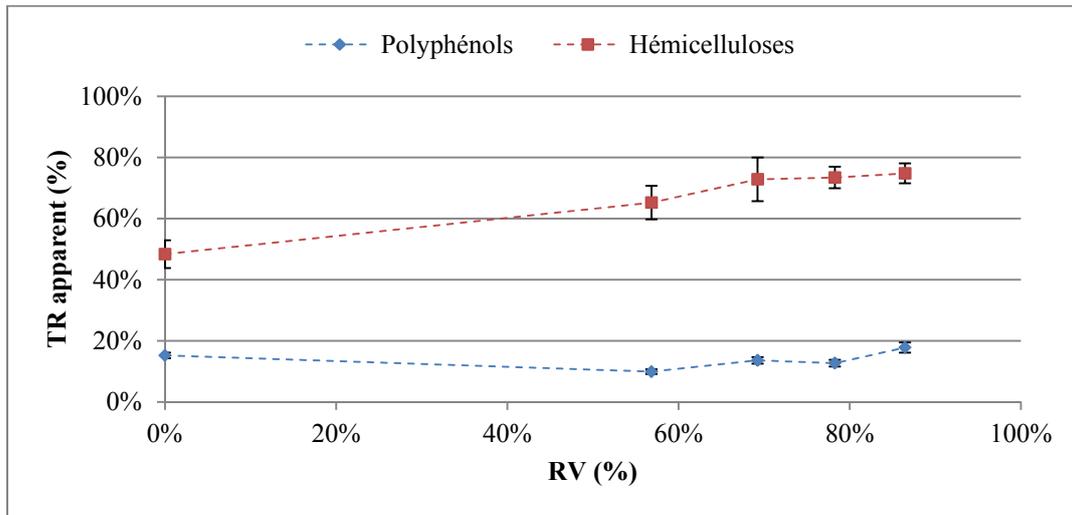


Figure 49 : évolution des taux de rétention en polyphénols et en hémicelluloses au cours de l'UF (PTM = 2,5 bar, vitesse de circulation 5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) (n = 3)

Le TR apparent en polyphénols reste stable au cours de cette étape d'UF en fluctuant entre 10 % et 18 %. Avec l'augmentation de la RV, la concentration dans le perméat augmente de 605 $\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$ (RV = 0 %) à 705 $\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$ (RV = 87 %) et la concentration dans le rétentat passe de 710 $\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$ (RV = 0 %) à 860 $\text{mg}_{\text{eq AG}}\cdot\text{L}^{-1}$ (RV = 87 %).

Thuvander et Jonsson (2016) ont démontré que les composés phénoliques des eaux de TMP ayant les masses molaires les plus importantes sont des dérivés de lignine d'environ 20 kDa. Une explication pourrait-être que, les polyphénols retenus par l'UF de 150 kDa soient liés à d'autres molécules. Plusieurs études ont montré que les molécules de lignine peuvent être jointes avec les hémicelluloses via des liaisons covalentes (Boerjan *et al.*, 2003; Whetten *et al.*, 1998; Wong, 2009).

Le TR apparent en hémicelluloses augmente au cours de l'UF en passant de 48 % (RV = 0 %) à 75 % (RV = 87 %). Cette évolution du TR avec l'augmentation de la RV est liée aux concentrations croissantes en hémicelluloses mesurées dans le perméat et le rétentat. Leurs

concentrations varient de $470 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ à $830 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le perméat et de 1000 à $3300 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le rétentat. Thuvander et Jonsson (2016) ont également observé que les taux de rétention en hémicelluloses augmentent de 80% à 95% lors du passage d'une RV de 0% à 98% avec une membrane d'UF 5 kDa en PE. Au cours de leur étude, ils ont constaté une grande distribution de masses molaires des hémicelluloses dans leurs eaux de TMP ($0,2 - 100 \text{ kDa}$). Les explications données par les auteurs pourraient s'appliquer à ces résultats, les hémicelluloses de petite taille passeraient au travers de la membrane au début de la filtration tandis que celles de grande taille seraient retenues. Avec l'augmentation de la RV, les hémicelluloses de grande taille retenues par la membrane se concentreraient dans le rétentat augmentant ainsi le TR apparent correspondant.

Les taux de rétention en hémicelluloses et en polyphénols sont respectivement de 75% et de 18% à une RV élevée de 87% . Ce résultat met en évidence que la membrane 150 kDa présente une bonne sélectivité pour séparer les hémicelluloses et les polyphénols.

3.1.3. Distribution de masses moléculaires apparentes des hémicelluloses et de la lignine à l'issue de l'étape d'UF

La distribution des masses moléculaires apparentes (MMA) des hémicelluloses et de la lignine est étudiée afin de caractériser les fractions obtenues avec la membrane 150 kDa . Ces fractions correspondent à l'acceptée (après flottation), le rétentat et le perméat prélevés en fin de concentration (RV = 87%). La figure 50 présente la distribution moléculaire des hémicelluloses.

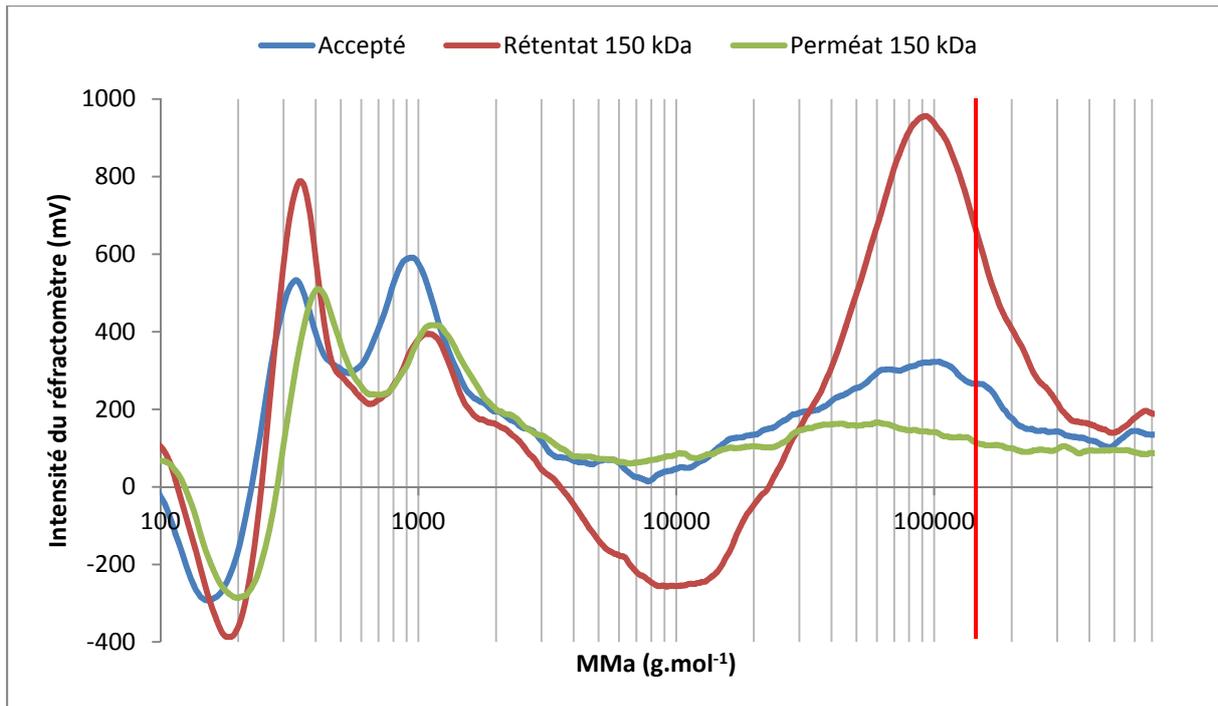


Figure 50 : distribution des MMA des hémicelluloses dans les différentes fractions de l'UF 150 kDa (RV = 87 %)

L'analyse HPLC-SEC sur la fraction acceptée montre 3 signaux de distribution de masse aux environs de 350 Da, 1 kDa et 100 kDa. Rowell (2012) propose une gamme de masses molaires des hémicelluloses dans le matériau bois (c'est-à-dire des hémicelluloses natives) entre 36 et 54 kDa. Les tailles des hémicelluloses NSG mesurées se rapprochent des estimations données par les études sur le sujet (Krawczyk and Jonsson, 2011; Persson and Jonsson, 2017). Ils estiment que les fragments d'hémicelluloses solubles auraient une masse molaire comprise entre 0,3 et 30 kDa dans les eaux de TMP. Cependant, les chromatogrammes obtenus par Thuvander et Jonsson (2016) présentent une distribution similaire avec 4 pics possédant des MMA de 200 Da, 700 Da, 20 kDa et un pic additionnel au-dessus de 100 kDa. Tous ces résultats de la littérature montrent que les résultats des analyses chromatographiques sont cohérents, les fractions avec des MMA de 350 Da et 1 kDa résultent de la fragmentation des hémicelluloses au cours du procédé TMP. En ce qui concerne le signal correspondant à une MMA de 100 kDa, il est visible sur le chromatogramme du rétentat 150 kDa et est absent du chromatogramme de perméat 150 kDa. Stack *et al.* (2014) mentionnent que les hémicelluloses peuvent s'adsorber sur la matière colloïdale présente dans les eaux de TMP. Le rétentat 150 kDa est caractérisé par une forte turbidité (1200 NTU) et une forte concentration en MES (1 g.L⁻¹) en revanche les matières colloïdales sont absentes du perméat 150 kDa ([MES] = 14 mg.L⁻¹ et turbidité = 2 NTU). Il est suggéré que ces

résultats coïncident avec ceux de Stack *et al.* (2014), les hémicelluloses pourraient avoir tendance à former des substances colloïdales avec une masse moléculaire avoisinant 100 kDa.

En comparaison des chromatogrammes obtenus pour la fraction acceptée et le rétentat, le perméat ne présente plus que 2 signaux avec les MMA les plus faibles (350 Da et 1 kDa). Ainsi, la membrane céramique utilisée est capable de retenir des fragments d'hémicelluloses ayant des MMA d'environ 100 kDa donc inférieures à son seuil de coupure. Les travaux de Delcroix *et al.* (2015) viennent conforter ce résultat. Leur étude a porté sur la filtration de solutions modèles de pentoses dont les masses molaires étaient comprises entre 1,7 et 2 kDa. Les membranes utilisées au cours de cette étude étaient en céramique ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) avec des seuils de coupure allant de 1 à 150 kDa. Il s'avère que pour une solution possédant une salinité identique aux filtrats clairs étudiés ($\approx 10 \text{ mM}_{\text{eq NaCl}}$), les taux de rétention en pentoses obtenus vont de 95 % avec une membrane de 1 kDa à 43 % avec une membrane de 150 kDa. Les auteurs suggèrent que dans ces conditions de faible salinité, les membranes retiennent des pentoses de tailles entre 8 à 50 fois inférieures au seuil de coupure de la membrane. La quantification des hémicelluloses étant globale, il est convenable de dire que le taux de rétention de 57 % est principalement dû aux hémicelluloses de MMA de 100 kDa.

La figure 51 présente la distribution moléculaire de la lignine.

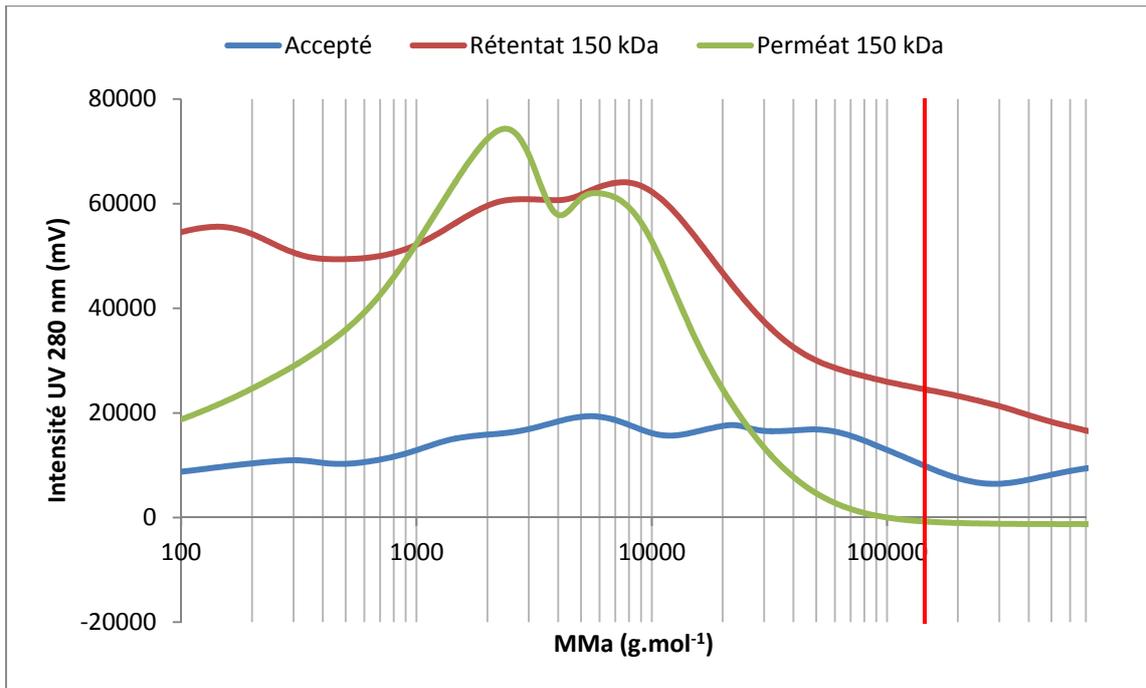


Figure 51 : distribution des MMA de la lignine dans les différentes fractions de l'UF 150 kDa (RV = 87 %)

Le chromatogramme illustrant la distribution des MMA de la lignine au sein du perméat 150 kDa possède 2 pics visibles à 2,5 kDa et 6 kDa. En comparaison, la lignine native aurait une taille d'environ 16 kDa dans le matériau bois (Holtman *et al.*, 2004). Persson et Jonsson (2017) et Thuvander et Jonsson (2016) ont estimé que la lignine soluble avait des MMA comprises entre 0,1 et 6 kDa dans les eaux de TMP. La lignine provenant des filtrats clairs de NSG possède ainsi une répartition de tailles similaires à celles observées dans la littérature. D'autre part, la lignine provenant de NSG est également de taille comparable à la lignine Kraft (0,8 - 10 kDa, tableau 7).

Les deux autres chromatogrammes de la fraction acceptée et rétentat 150 kDa ne révèlent aucun pic notable. Kokol (2002) a constaté ces phénomènes lors d'analyses simultanées de gomme de guar (contenant des galactomannanes) et des colorants (composés polyphénoliques) par détecteur UV et réfractométrie. D'après cette étude, les fragments d'hémicelluloses pourraient créer des interférences sur le capteur UV atténuant la réponse des polyphénols à cause de liaisons covalentes d'hydrogène et d'interactions liées aux forces de Van Der Waals entre les chaînes hydrocarbures. La rétention d'une partie des hémicelluloses par l'UF pourrait donc expliquer l'apparition des signaux sur le chromatogramme du perméat 150 kDa.

3.2. Comportement hydraulique de la membrane 150 kDa

Le fractionnement membranaire en cascade implique que chaque étape de filtration doit produire un volume de perméat le plus conséquent possible pour l'étape suivante. Sur le plan expérimental, cela signifie que la réduction du volume d'alimentation doit être la plus importante possible tout en ayant une diminution limitée de la productivité. Ces deux paramètres, réduction volumique (RV) et flux de perméation (J) sont essentiels pour la transposition du procédé membranaire à plus grande échelle.

3.2.1. Flux de perméation en fonction de la réduction volumique

La figure 52 présente l'évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV pour les filtrats clairs flottés et non flottés. Les mesures de PTM en continue ont montré que les pressions restent constantes tout au long des opérations de concentration avec une précision de $\pm 0,1$ bar. Les manipulations ont été faites au moins trois fois pour chaque filtration.

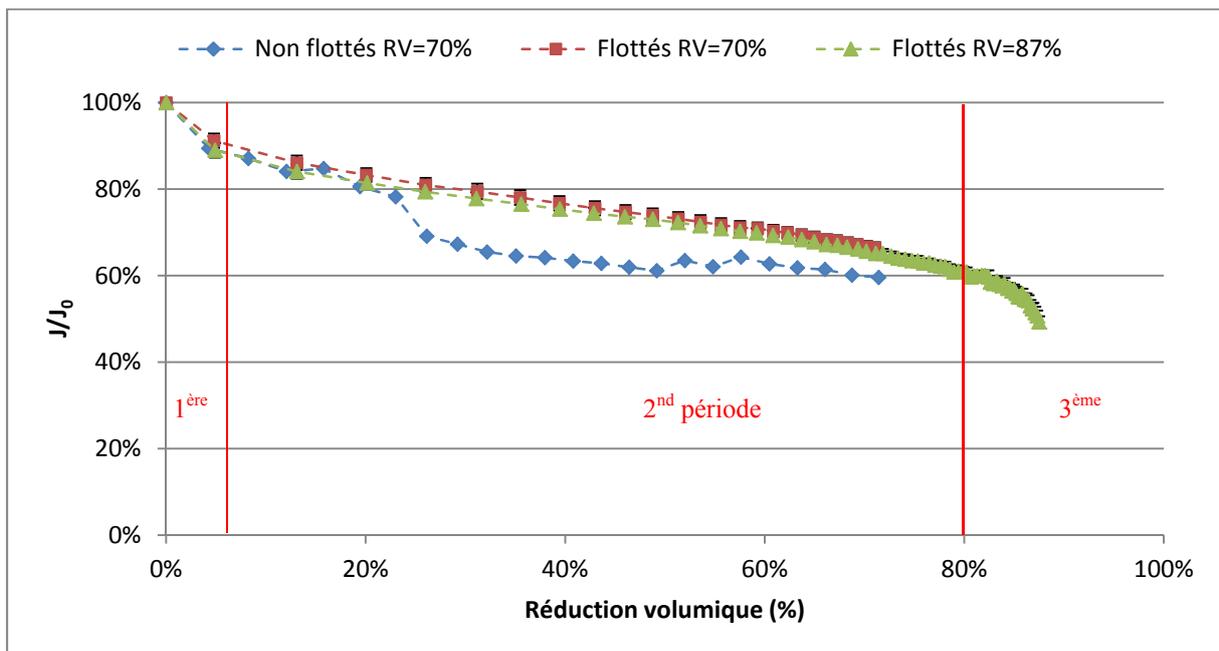


Figure 52 : évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV pour les filtrats clairs flottés ou non flottés (PTM = 2,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s^{-1}) (non flottés RV = 70 % : $n = 2$, $J_0 = 363 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (flottés RV = 70 % : $n = 24$, $J_0 = 398 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (flottés RV = 87 % : $n = 9$, $J_0 = 398 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

L'évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV peut être découpée en 3 périodes. Durant la **1^{ère} période**, la diminution du flux de perméation est assez brutale avec J/J_0 passant de 100 % à 91 % en seulement 2 minutes de filtration (correspondant au passage d'une RV de 0 % à 5 %).

La **2nd période** correspond à une diminution linéaire du flux de perméation lorsque la RV augmente de 5 % à 80 %, cette évolution linéaire est courante lors de filtration tangentielle en mode concentration. A titre d'exemple, elle a été observée par Popovic *et al.* (2009) lors de la filtration de protéines de lait par des membranes céramiques et par Cassano *et al.* (2007) lors de la filtration de jus de kiwi par membrane en PVDF. Durant cette période, il est constaté que la flottation permet une légère amélioration de la productivité (flux de perméation). En effet, l'évolution du rapport J/J_0 obtenue avec les filtrats clairs bruts est très proche de celle obtenue avec les filtrats clairs flottés jusqu'à une RV de 23 %. Au-delà de cette RV, une différence du rapport J/J_0 est observée pour atteindre 12 % au maximum. Cet écart met en évidence le rôle de la flottation pour réduire l'aspect colmatant des filtrats clairs. Un parallèle peut être fait avec le travail de Puro *et al.* (2002, 2011) qui ont identifié les principales matières présentes dans les eaux de CTMP qui pouvaient entraîner le colmatage de membranes hydrophiles d'UF (30 et 50 kDa) telles que des membranes en cellulose régénérée, en PA et en PES. Il s'avère que pour ces 3 types de membrane, les terpènes et les acides gras sont les principaux agents colmatants. Il apparaît que la flottation joue un rôle en amont de l'UF pour maintenir un flux de perméation le plus élevé possible en limitant les phénomènes de colmatage. Son rôle reste cependant limité au vu des résultats.

La **3^{ème} période** correspond aux RV supérieures à 80 % et présente une diminution accélérée du rapport J/J_0 .

3.2.2. Analyse des mécanismes de colmatage

Il existe plusieurs mécanismes de colmatage, qui dans la pratique, sont généralement présents simultanément. Cependant, il est rare que plusieurs mécanismes de colmatage aient une importance égale. L'essentiel est de déterminer celui qui est prépondérant et dans quelles conditions, afin de prendre les mesures aptes à en réduire la cause et/ou l'intensité.

Le modèle des résistances en série, les quantités de matière extraites lors des lavages de membrane et les équations semi-empiriques d'Hermia sont utilisés pour caractériser les mécanismes de colmatage observés au cours de cette étape d'UF. L'étude se focalise sur les données issues des filtrations de filtrats clairs flottés.

3.2.2.1. Résistances hydrauliques

La quantification des résistances hydrauliques est une première étape dans la compréhension des mécanismes de colmatage de la membrane. La figure 53 présente les différentes résistances au transfert à l'issue de l'opération d'UF pour des RV de 70 % et 87 %.

Les résistances des membranes sont constantes et ne sont pas représentés. Le calcul des résistances a été réalisé en normalisant par rapport au litre de perméat filtré.

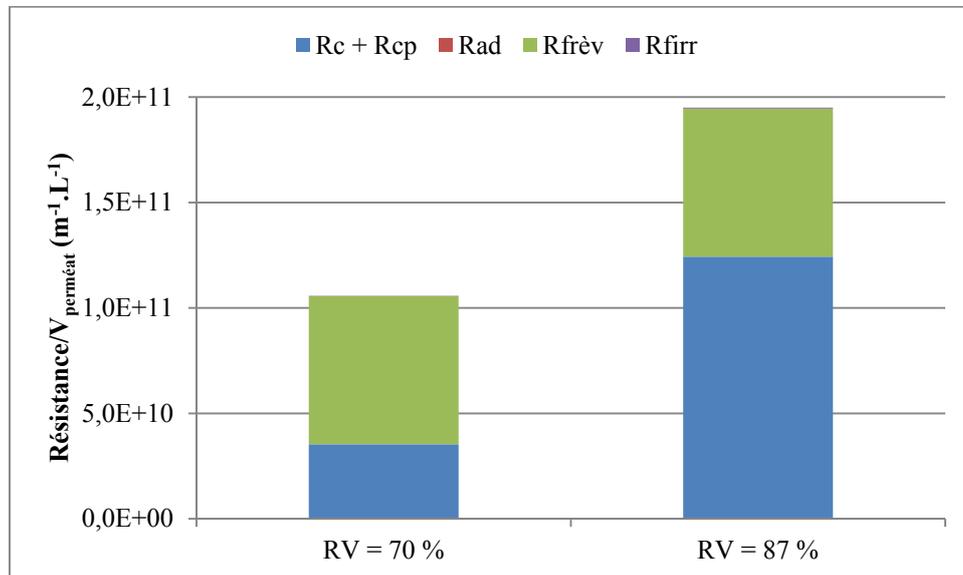


Figure 53 : composition de la résistance du colmatage de l'UF 150 kDa à des RV de 70 % (n = 24) et 87 % (n = 9) (PTM = 2,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹)

Il est observé que la résistance du colmatage ($R_{\text{colmatage}}$) est 1,7 fois plus importante à une RV de 87 % par rapport à une RV de 70 %. Avec l'accroissement de la RV, l'accumulation de composés dans la fraction rétentat accentue la polarisation de concentration et/ou le gâteau de filtration, provoquant l'augmentation de la résistance ($R_c + R_{cp}$) de 33 % à 68 % de la résistance du colmatage.

Une étude expérimentale par mise en contact statique des filtrats clairs et de la membrane durant 24 h a été réalisée. Les mesures de flux à l'eau avant et après la mise en contact ont permis de constater l'absence de différence de perméabilité de la membrane. Ce résultat met en évidence que les phénomènes d'adsorption ne sont pas présents. Cela signifie clairement que la rapidité de la diminution du flux de perméation ayant lieu dans les premiers instants ne peut pas s'expliquer par des phénomènes d'adsorption. La figure 54 illustre le résultat obtenu lors du test d'adsorption ou une diminution nulle du flux a été constatée.

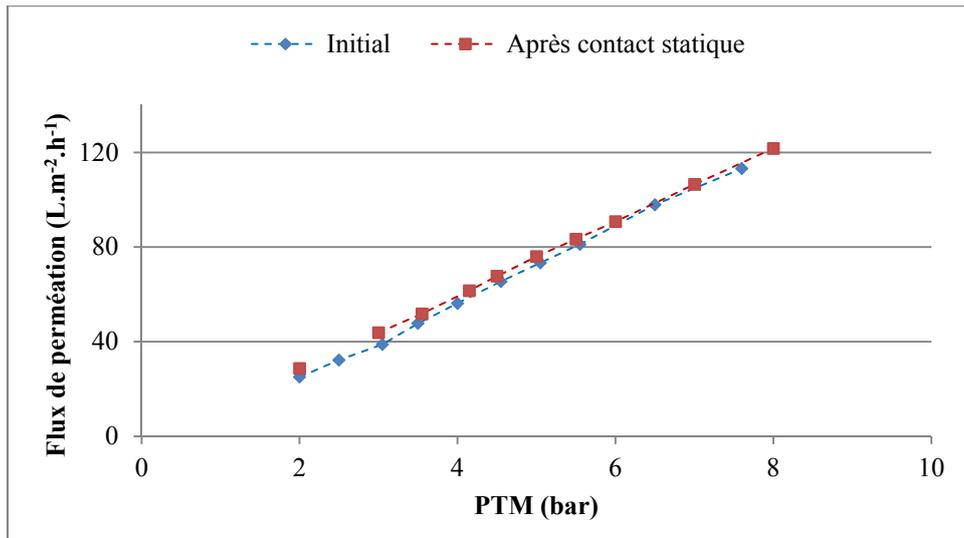


Figure 54 : flux de perméation avant et après mise en contact statique avec des filtrats clairs (cas à pH = 6,2)

Par conséquent, il est considéré que R_{ad} est nulle et que les nettoyages chimiques permettent de définir la résistance réversible $R_{frév}$. Cette dernière possède une valeur constante d'environ $7.10^{10} \text{ m}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ quelle que soit la RV. Il est important de constater que le colmatage irréversible est très faible voir inexistant puisqu'il correspond à moins de 0,3 % de la résistance du colmatage.

Au vue de ces résultats, l'augmentation de la concentration des différentes molécules au voisinage de la membrane conduit à la formation d'un gâteau de filtration et la polarisation de concentration pouvant entraîner la formation d'un gel compact qui réduirait de façon importante le transfert de matière au travers de la membrane. La résistance réversible n'évolue pas entre les deux RV, ce qui prouve que les mécanismes de colmatage qui en dépendent (probablement interne en absence des phénomènes d'adsorption) s'établissent avant. La décomposition des résistances réversibles peut être réalisée en fonction des différentes étapes du lavage chimique. La figure 55 représente la répartition du colmatage réversible à une RV de 87 %.

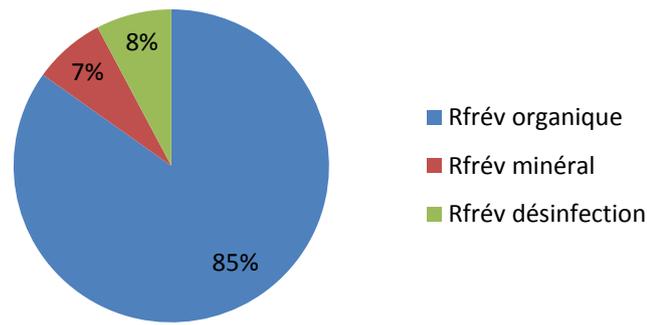


Figure 55 : composition de la résistance réversible lors de l'UF 150 kDa (RV = 87 %)

Le colmatage réversible est constitué en grande partie de matière organique, elle représente 85 % de la résistance réversible. Le colmatage minéral représente 7 % de la résistance réversible. Ce résultat est en accord avec la composition des filtrats clairs puisque le chapitre 3 a montré qu'ils sont principalement constitués de matière organique (87 % dans les filtrats clairs bruts). D'autres auteurs ont également observés ce phénomène. La filtration d'effluents principalement de nature organique par des membranes céramiques entraîne un colmatage réversible relatif à la composition (organique) des eaux filtrées (Sim *et al.*, 2009; Tomaszewska and Białończyk, 2012).

3.2.2.2. Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage

La quantification des hémicelluloses et des polyphénols récupérés lors du rinçage à l'eau puis lors du nettoyage chimique doit permettre de donner approximativement la proportion entre la matière présente à la surface de la membrane (rinçage à l'eau) et la matière piégée au sein des pores de la membrane (lavage chimique). Cette démarche peut donc apporter des éléments complémentaires pour appréhender les phénomènes de colmatages de la membrane 150 kDa. La figure 56 présente les quantités de matière récupérées aux RV de 70 et 87 %.

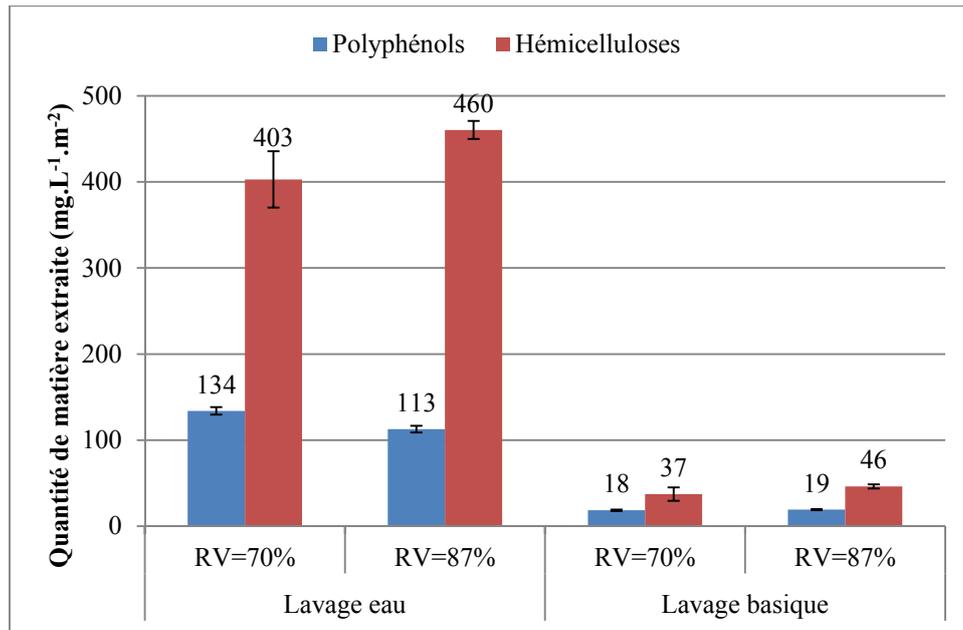


Figure 56 : quantité de matière présente dans les eaux de lavage de l'UF 150 kDa (n = 9)

D'après cette figure, les quantités d'hémicelluloses sont majoritaires à la surface de la membrane 150 kDa et elles augmentent avec la RV, respectivement 403 mg.L⁻¹.m⁻² pour une RV = 70 % et 460 mg.L⁻¹.m⁻² pour une RV = 87 %. Les quantités de polyphénols sont moindres, de l'ordre de 125 mg.L⁻¹.m⁻². Ce résultat est à rapprocher de la diminution du rapport J/J_0 qui est progressive au cours de la 2^{ème} période et plus accentuée au cours de la 3^{ème} période (figure 52). Dans un premier temps, les hémicelluloses s'accumuleraient progressivement au voisinage de la surface membranaire. Après une RV = 70 %, l'augmentation de leur concentration au-delà d'un seuil provoquerait la formation d'un gâteau de filtration ou gel compact qui par conséquent limiterait le transfert de matière au travers de la membrane. D'après la figure 56, les quantités de polyphénols et d'hémicelluloses piégés au sein de la membrane sont nettement inférieures à celles présentes à leur surface. Etant donné la résistance réversible calculée préalablement (de 33 % à 68 % de la résistance du colmatage), cela signifierait que le peu de matière présente au sein des pores de la membrane engendre des résistances importantes.

3.2.2.3. Application de modèles semi-empirique à pression constante

La dernière étape dans l'analyse des mécanismes de colmatage est l'utilisation de modèles semi-empiriques, communément appelé modèles d'Hermia. Les courbes représentant $\ln(1/J)$, $1/J$, $1/J^{0.5}$ et $1/J^2$ en fonction du temps sont présentées sur la figure 57 avec les données des filtrations obtenues jusqu'à une RV de 70 % et 87 %. Ces courbes sont issues des

4 équations d'Hermia pour les opérations d'UF effectuées avec des filtrats clairs flottés. L'exploitation à deux RV va permettre d'observer s'il y a une évolution des mécanismes de colmatage à la fin de la filtration.

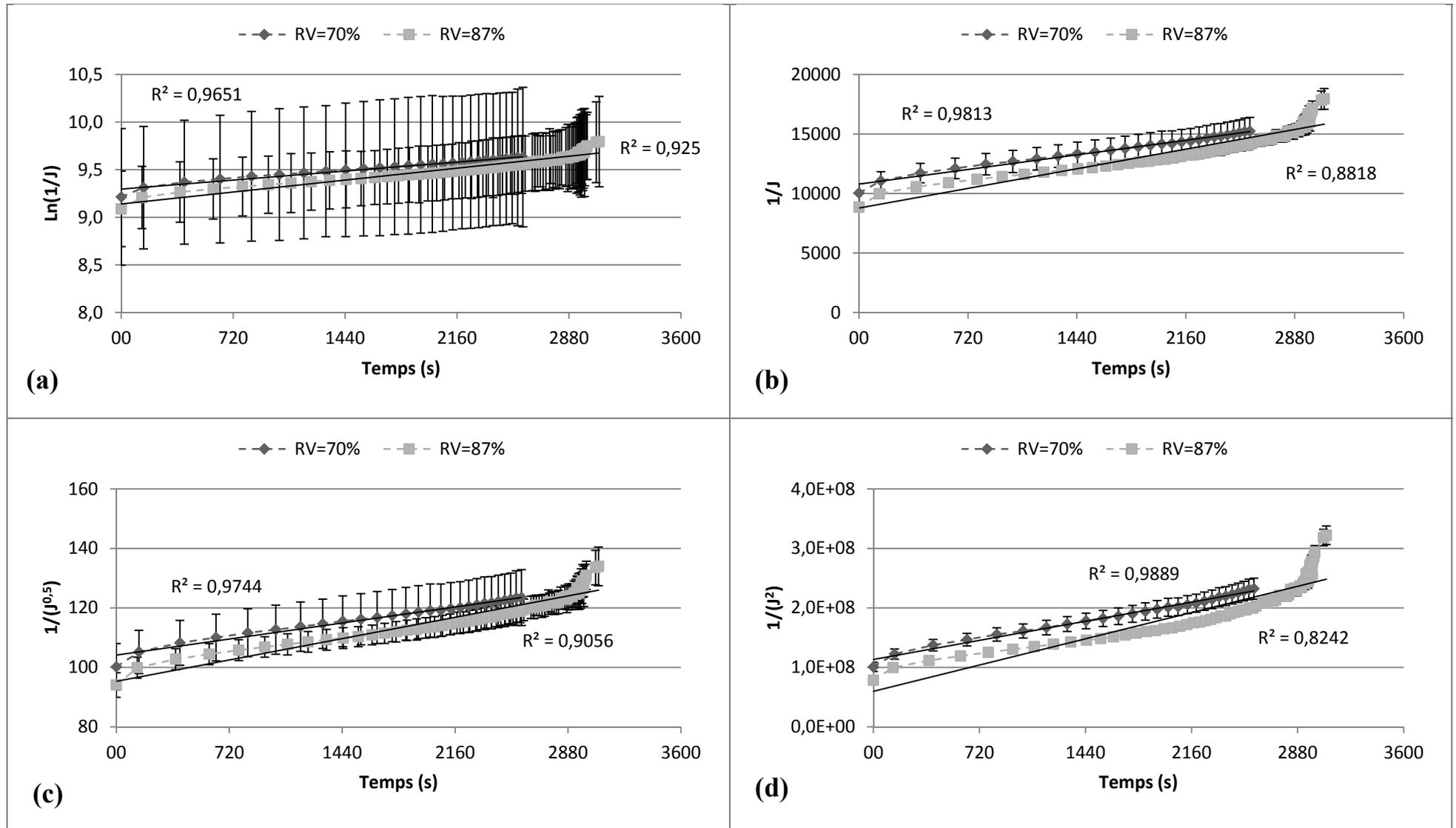


Figure 57 : évolution du flux de perméation lors de l'UF 150 kDa suivant les modèles d'Hermia de blocage complet (a), blocage intermédiaire (b), blocage standard (c) et de formation de gel (d) aux RV de 70 % (n = 24) et 87 % (n = 9) (PTM = 2,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹)

Les régressions linéaires permettent d'obtenir les coefficients de détermination et les équations des droites permettent d'obtenir les constantes d'Hermia (tableau 24).

Tableau 24 : coefficients de détermination et constantes obtenus suivant les modèles d'Hermia lors de l'UF 150 kDa aux RV de 70 % (n = 24) et 87 % (n = 9)

Modèle	Blocage complet (n=2)		Blocage intermédiaire (n=1)		Blocage standard (n=1,5)		Gâteau/gel de filtration (n=0)	
	R ²	Kc (m ⁻¹)	R ²	Ki (m ⁻¹)	R ²	Ks (s ^{-0,5} .m ^{-0,5})	R ²	Kgl (s.m ⁻²)
70%	0,96	0,19	0,98	2460	0,97	10,8	0,99*	6,4.10 ⁷
87%	0,92*	0,25	0,88	3300	0,90	14,3	0,82	8,8.10 ⁷

* : régression avec le R² le plus élevé

Les coefficients de détermination obtenus à la RV de 70 % sont compris entre 0,99 et 0,96 tandis que ceux obtenus à la RV de 87 % sont compris entre 0,92 et 0,82. Lors des filtrations jusqu'à la RV de 87 %, les mécanismes de colmatage s'accroissent voire évoluent. Cela crée une perte de linéarité des modèles, ce qui diminue logiquement les coefficients de détermination (figure 57 à partir de 2880 s de filtration).

L'analyse des coefficients de détermination met en évidence que le modèle de colmatage prédominant lors des filtrations à une RV de 70 % est la formation d'un gâteau/gel avec un R² de 0,99. Cela va à l'encontre des interprétations données grâce à la mesure des résistances en série qui donne une prédominance des colmatages internes. A la RV de 87 %, le colmatage prédominant est un colmatage complet avec un R² de 0,92. Cette interprétation des mécanismes est proche de celle donnée par les résistances en série ou un colmatage de surface est donné prédominant.

La comparaison des constantes d'Hermia (Kc, Ki, Ks et Kgl) peut se faire entre constantes du même modèle. Dans le tableau 24, les 4 constantes d'Hermia obtenues pour une RV de 87 % sont supérieures à celles obtenues pour une RV de 70 %. Vincent Vela *et al.* (2008) utilisent également les modèles d'Hermia pour analyser le colmatage de filtration tangentielle de solution de polyéthylène glycol avec des membranes céramiques. Ils montrent que plus la constante d'Hermia est importante, plus le mécanisme de colmatage est sévère. Dans notre cas, cela signifierait que tous les mécanismes de colmatage s'accroissent en passant d'une RV de 70 % à 87 %. Cependant, l'analyse des résistances en série montre que les

résistances réversibles s'établissent avant d'atteindre une RV de 70 % ce qui n'est pas constaté par les modèles d'Hermia.

Les résultats donnés par ces modèles montrent que son utilisation reste approximative pour le cas d'une UF 150 kDa malgré les domaines d'application validés par la littérature. Il pourrait être opportun de les corriger afin d'obtenir un nouvel outil sur la compréhension des phénomènes de colmatage.

4. Conclusions

La figure 58 présente les taux de rétention des paramètres physico-chimiques et des grandes familles de composés mesurés pour la flottation seule et combinée avec l'UF à la RV de 87%.

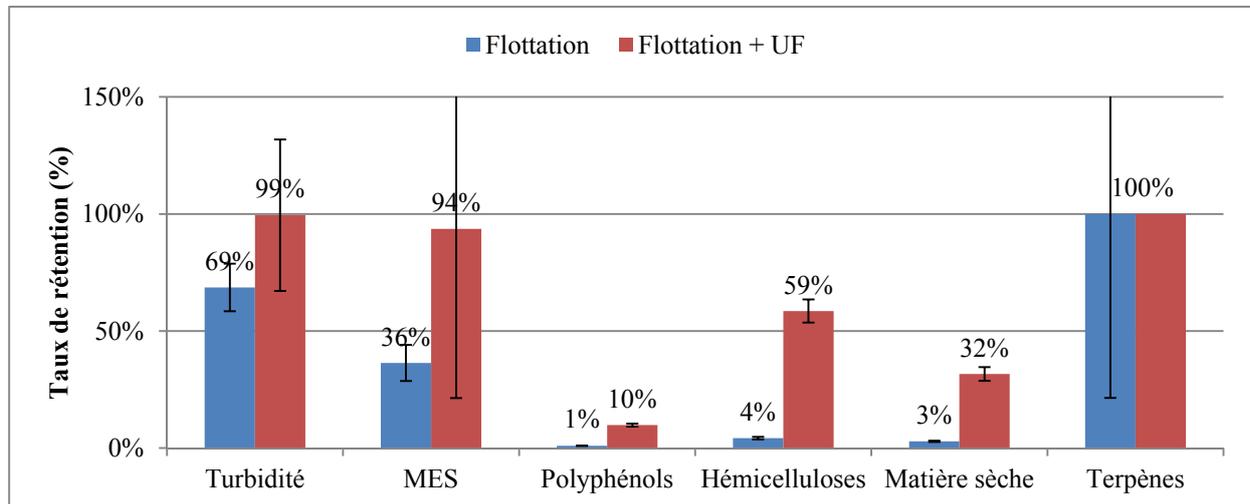


Figure 58 : taux de rétention des différents composés lors de la flottation seule (n = 10) ou couplée avec l'UF 150 kDa (PTM = 2,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹, RV = 87 %, n = 9)

L'association de la flottation et de l'UF permet d'éliminer le caractère colloïdal (turbidité) et les MES des filtrats clairs. Les terpènes sont totalement éliminés des filtrats clairs lors de l'étape de flottation. Le perméat de la membrane 150 kDa a une turbidité de 2 NTU et une concentration en MES de 14 mg.L⁻¹ pour une RV de 87 %. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de cette association (flottation + UF) pour la clarification des filtrats clairs.

Cette clarification est d'autant plus intéressante que son impact sur la rétention des polyphénols (lignine + lignanes) est faible (10 %) quelle que soit la RV de l'étape d'UF. Un résultat plus inattendu est la rétention des hémicelluloses qui augmente avec la RV passant de 48 % à 75 % à des RV de 0 % et 87 %. La membrane 150 kDa aurait donc la propriété de

séparer une partie des hémicelluloses et des polyphénols. Cela est un avantage étant donné que les hémicelluloses possèdent un potentiel de valorisation moins important par rapport aux polyphénols.

L'opération d'UF avec la membrane 150 kDa peut être menée jusqu'à une RV de 87 % permettant ainsi d'obtenir en une seule opération un volume de perméat conséquent pour la suite du fractionnement. Le flux de la membrane 150 kDa à la RV de 87 % est de $200 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ce qui devrait nécessiter une surface de filtration relativement faible comparée aux étapes de NF et un faible surcoût d'exploitation. L'analyse des mécanismes de colmatage a été considérée. Il apparaît que l'accumulation progressive des hémicelluloses au voisinage de la surface membranaire (polarisation de concentration puis formation d'un gâteau de filtration) serait le principal phénomène limitant le transfert de matière. Le blocage des hémicelluloses au sein de la membrane ne serait que secondaire.

Chapitre 5 : Fractionnement des composés polyphénoliques par une filière UF / NF

1. Introduction

L'objectif du fractionnement membranaire à mettre en place est de concentrer les composés polyphénoliques tels que les dérivés de lignine et les extractibles phénoliques issus des eaux du procédé TMP et de les séparer/isoler des autres types de molécules présentes dans ces eaux. Ce chapitre a pour but d'évaluer la pertinence des seuils de coupure 5 kDa, 1 kDa et 300 Da qui ont été sélectionnés préalablement d'après les données de la littérature afin d'obtenir des fractions concentrées et homogènes. Parallèlement au seuil de coupure, l'influence du pH sur la production de fractions enrichies en polyphénols a également été étudiée. En effet, le pH peut avoir de multiples influences sur les performances de la séparation en modifiant par exemple la taille des biopolymères (lignines et hémicelluloses), la charge des membranes et des extractibles solubles. La modification du pH est effectuée sur le perméat 150 kDa afin de conserver les bonnes performances de la membrane 150 kDa et de limiter la quantité de réactifs chimiques à utiliser. Le fractionnement se fait en cascade, c'est-à-dire que les perméats des opérations en amont servent d'alimentation à la filtration avale tandis que les matières retenues sont concentrés dans les rétentats. Dans ce contexte, une comparaison de deux filières : membranes 5 kDa + 1 kDa + 300 Da et membranes 1 kDa + 300 Da, a été considérée de façon à tendre vers une configuration économiquement viable.

2. Fractionnement du perméat 150 kDa avec une membrane de 5 kDa

D'après la bibliographie, la membrane 5 kDa a été choisie pour la première étape du fractionnement. Ce seuil de coupure devrait convenir pour une séparation efficace des hémicelluloses et des polyphénols (lignine et lignanes). L'influence du pH est étudiée de façon à optimiser cette séparation en termes de sélectivité et de productivité. Dans un premier temps, il est souhaité identifier les conséquences de la modification du pH sur les caractéristiques physico-chimiques du perméat 150 kDa.

2.1. Caractéristiques physico-chimiques du perméat 150 kDa en fonction du pH

Le perméat 150 kDa est initialement à un pH = 6,2 (communément appelé pH natif). L'ajout de 13 mM d'acide acétique dans ce perméat permet d'obtenir un pH = 4 (communément appelé pH acide) tandis que 2,5 mM d'hydroxyde de sodium suffise pour atteindre un pH = 10 (communément appelé pH basique).

2.1.1. Caractérisation globale du perméat 150 kDa en fonction du pH

Le tableau 25 donne les paramètres physico-chimiques du perméat 150 kDa en fonction du pH.

Tableau 25 : caractéristiques globales des fluides d'alimentation (perméat 150 kDa aux différents pH étudiés)

pH	Polyphénols ($\text{mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Hémicelluloses ($\text{mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Matière sèche ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Turbidité (NTU)	MES ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Conductivité ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
4	540 ± 50	480 ± 40	2750 ± 100	5 ± 1	14 ± 3	1300 ± 25
6,2	640 ± 70	480 ± 40	2580 ± 90	2 ± 1		1100 ± 100
10	690 ± 10	460 ± 90	2600	7 ± 2		1450

Les concentrations en polyphénols (lignine et lignanes), hémicelluloses et matière sèche du perméat 150 kDa ne sont pas influencées par la modification de pH. Aucun trouble ou précipité n'est constaté durant le changement de pH puisque les valeurs de la turbidité et des MES ne varient pas. Cela signifie que la lignine ne précipite pas contrairement à la lignine kraft ou aux lignosulfonates qui ne sont pas solubles sur une large gamme de pH en milieu aqueux (respectivement pH supérieur à 10 ou inférieur à 10) (Björkman, 1956; Laurichesse and Averous, 2014; Wertz *et al.*, 2015). Les variations de conductivité aux pH acide et basique par rapport au pH natif sont certainement dues aux ajouts d'acide acétique et d'hydroxyde de sodium pour modifier le pH.

Une variation de pH peut avoir des effets notables sur la taille des polymères et provoquer une possible dénaturation de la lignine dite native, présente dans les eaux du procédé TMP (Abdelkafi *et al.*, 2011; Prinsen *et al.*, 2013). Des analyses FT-IR-ATR sont réalisées sur la matière sèche provenant du perméat 150 kDa aux différents pH de façon à identifier les possibles changements de structure des polymères natifs. La figure 59 présente les spectres FT-IR-ATR du perméat 150 kDa aux trois pH ciblés sur une gamme allant de 2000 à 800 cm^{-1} .

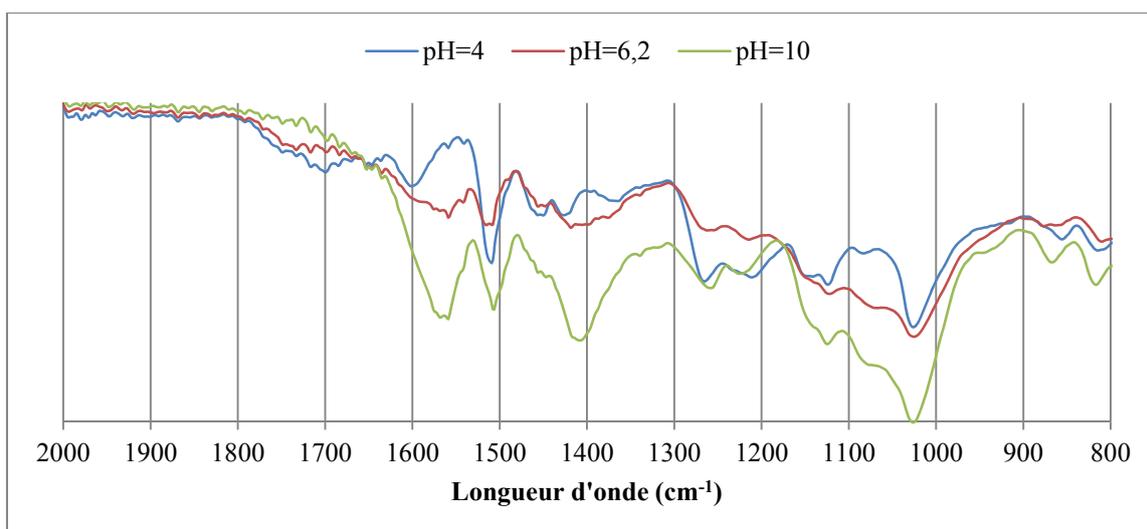


Figure 59 : spectres FT-IR-ATR du perméat de l'UF 150 kDa aux différents pH

Il apparaît qu'il y a peu de différence entre les spectres ce qui signifie que la matière ne subit que peu de transformations et/ou de ruptures de liaison lors du passage à pH acide ou basique. Seules deux différences significatives apparaissent aux environs des longueurs d'onde de 1570 et 1420 cm^{-1} . Ces longueurs d'onde correspondent à la vibration d'élongation (« stretching ») et de déformation (« bending ») des liaisons aromatiques C=C (Xiao *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2006). Elles ne démontrent donc pas une détérioration de la lignine, très peu de variations étant détectables dans la zone des carbonyles 1720-1660 cm^{-1} où il est généralement possible de discriminer les différentes lignines (Derkacheva and Sukhov, 2008).

L'observation par analyse FT-IR-ATR de la quantité de liaisons éther β -O-4 est un bon indicateur structural de la lignine puisqu'elles représentent environ 50 % des liaisons entre unités S, G ou H formant la lignine (Heitner *et al.*, 2010). La gamme de nombres de longueurs d'onde spécifiques à la liaison éther β -O-4 est assez large avec l'ensemble des bandes de liaisons éthers comprises entre 1300 et 1100 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 1981). Cet intervalle ne présente pas de différence significative sur les analyses effectuées, il n'y aurait donc pas de délignification par rupture de liaison éther β -O-4. Cette caractérisation par infrarouge montre que la lignine TMP reste intègre dans les conditions testées qui peuvent être considérées comme douces.

D'autant plus que la littérature fait référence à des conditions opératoires beaucoup plus « dures » pour provoquer la dépolymérisation. En effet, Sturgeon *et al.* (2014) étudient les cinétiques de dépolymérisation en condition acide de lignine organosolv par rupture des liaisons β -O-4. Il apparaît que dans les conditions mises en place dans cette étude (0,2 M

d'acide sulfurique à 150°C), le temps de délignification varie entre 1,1 h et 50 h pour atteindre un rendement de 100 % en fonction des groupements présents sur le cycle aromatique. D'autre part, l'étude de Srinivas *et al.* (2016) a montré des rendements inférieurs à 1 % d'oxydation de la lignine en vanilline dans des conditions alcaline plus dures (17,4 % m/m en NaOH à 180°C durant 15 min avec mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène préalablement).

La dénaturation des hémicelluloses, également présent dans le perméat 150 kDa n'a également pas lieu, *a priori*. En effet, les liaisons β -glycosidique reliant les différentes unités sont présentes en quantité similaire sur les 3 spectres parce qu'il n'y a pas de différence marquée autour de la longueur d'onde de 903 cm^{-1} spécifique à cette liaison (Xiao *et al.*, 2001).

2.1.2. Influence du pH sur la concentration des extractibles phénoliques du perméat 150 kDa

Les extractibles tels que les acides polyphénoliques peuvent être liés aux dérivés de lignine par des liaisons éther et ester (Scalbert *et al.*, 1985). Ces associations lignine – extractibles peuvent réduire la sélectivité du fractionnement. Dans ce contexte, il a été vérifié si les modifications de pH testées pouvaient entraîner une « libération » des extractibles, notamment ceux associés aux dérivées de lignine.

Scalbert *et al.* (1985) ont montré qu'une mise en solution basique (pH = 14) d'un broya de paille permet de rompre les liaisons ester et par la suite qu'une mise en solution acide (pH = 1) brise les liaisons éther. De plus, Sun *et al.* (2002) sont allés plus loin en montrant que des acides phénoliques sont liés par des liaisons éther (à hauteur de 52 - 68 %) et ester (à hauteur de 32 - 48 %) à la lignine de tige de blé, riz, seigle, orge et maïs. Pour quantifier ces liaisons, ils ont effectué une hydrolyse alcaline (saponification) à 1 M en NaOH, 25°C et durant 18 h permettant de cliver les liaisons ester puis des conditions plus dures (4 M en NaOH, 170°C et durant 2h) pour briser les liaisons ester et éther. Ces publications prouvent bien que pour casser l'intégralité des liaisons entre les extractibles phénoliques et les polymères, il faut effectuer une succession d'attaques acide et basique plutôt rude. Cela n'est pas envisageable dans cette étude car cela entrainerait une détérioration des molécules d'intérêts. C'est pour cette raison que l'étude de l'influence du pH sur les concentrations se cantonne à la fourchette 4 – 10. La figure 60 présente les concentrations en extractibles phénoliques déterminées par CPG-SM en fonction du pH.

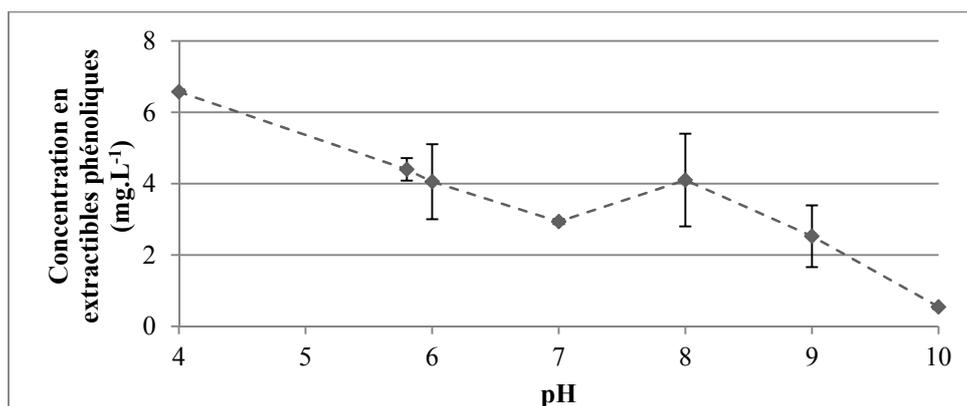


Figure 60 : concentration en extractibles phénoliques en fonction du pH

La concentration en extractibles dans le perméat 150 kDa est de l'ordre de 4 mg.L⁻¹ à pH natif. Cette faible concentration en extractibles phénoliques, par rapport à la concentration moyenne présente dans les filtrats clairs (18 mg.L⁻¹), s'explique principalement par la période de prélèvement, réalisée en juillet, pour cette étude. Il s'agit d'un mois durant lequel le bois contient peu d'extractibles (chapitre 3, paragraphe 4.2.2). La figure 60 montre une augmentation de la concentration de 2,2 mg.L⁻¹ en extractibles phénoliques quand le **pH diminue pour atteindre 4**. L'augmentation du **pH à 10** diminue la quantité en extractibles phénoliques jusqu'à atteindre une concentration de 0,5 ± 0,1 mg.L⁻¹.

Les variations de ces concentrations peuvent s'expliquer par des ruptures des liaisons éther et ester entre les extractibles et les polymères présent dans les filtrats clairs (lignine ou hémicelluloses). Cependant, la quantité de liaisons brisées est faible car elle n'engendre qu'une augmentation de concentration de 2,2 mg.L⁻¹ et qu'elle n'est pas observée sur les spectres FT-IR-ATR (exemple des liaisons C-O des groupements ester indiquant les liens entre la lignine et les acides hydroxycinnamiques à 1169 cm⁻¹) (Sun *et al.*, 2002).

2.1.3. Influence du pH sur la charge électrique du perméat 150 kDa

Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH peuvent permettre de déterminer le mode d'interaction entre la membrane 5 kDa en céramique et les espèces chargées présentes en solution dans le perméat 150 kDa. La figure 61 présente l'évolution du potentiel zêta du perméat 150 kDa en fonction du pH.

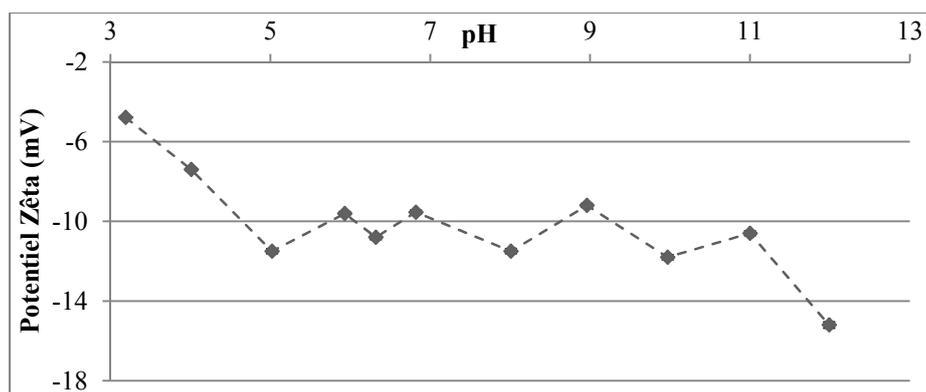


Figure 61 : évolution du potentiel zêta du perméat 150 kDa en fonction du pH

Les valeurs du potentiel restent négatives sur le domaine étudié, - 5 mV à un pH de 3 pour atteindre - 15 mV à un pH de 12. Les valeurs oscillent autour de - 10 mV sur la gamme de pH entre 5 et 11. Cette diminution du potentiel zêta avec l'augmentation du pH peut s'expliquer par la déprotonation des fonctions acides phénoliques et acides carboxyliques de la lignine et des hémicelluloses (Manttari *et al.*, 2015). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. Nuortila-Jokinen *et al.* (1998) observent dans leur étude que les eaux de papeterie Kraft sont chargées négativement en raison des composés solubles provenant du bois. Le potentiel zêta de la lignine de pin est de l'ordre de - 21,5 mV à - 25 mV pour des pH compris entre 4,8 et 6 (Lou *et al.*, 2013; Nakagame *et al.*, 2011). D'autre part, le potentiel zêta des hémicelluloses provenant de bois est de l'ordre de - 40 mV à un pH compris entre 6 et 7 (Uetani and Yano, 2012). Le potentiel zêta du perméat 150 kDa n'atteint pas des valeurs aussi négatives. Cela dépend notamment de la nature et de la quantité de sels présents en solution (Li *et al.*, 2011).

D'après les données de la littérature, les valeurs de potentiel zêta du perméat 150 kDa sont considérées comme faibles, car comprises entre - 30 mV et 30 mV. Les molécules ne subissent que faiblement les interactions électrostatiques des molécules voisines et peuvent s'agglomérer en molécules de plus grande taille (Carneiro-da-Cunha *et al.*, 2011; Hubbe and Rojas, 2008; Malvern Instruments, 2011). Dans cette situation, cela signifie que les forces d'attraction devrait être dominantes sur tout le domaine de pH étudié ($4 < \text{pH} < 10$) par rapport aux répulsions ioniques.

2.1.4. Bilan

La composition physico-chimique du perméat 150 kDa est très faiblement influencée par le pH (tableau 25 et figure 59). Les perméats 150 kDa restent limpides quel que soit le pH,

démontrant l'absence de formation de trouble et de précipité. Le principal changement concerne la concentration en extractibles phénoliques qui augmente pour atteindre une valeur de $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 4$. Il s'agit d'un premier atout pour ce pH. Les méthodes « douces » de modification du pH semblent avoir un faible impact sur la structure des polymères lignocellulosiques des eaux TMP.

2.2. Comportement hydraulique de la membrane 5 kDa

La réduction volumique (RV) et le flux de perméation (J) qui sont essentiels à la transposition du procédé membranaire à plus grande échelle seront étudiés en fonction du pH. Les essais de filtration seront effectués à un pH de 4, 6,2 et de 10 afin de trouver les meilleures conditions de fractionnement avec la membrane 5 kDa.

2.2.1. Flux de perméation de la membrane 5 kDa

La figure 62 montre l'évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV aux différents pH pour la membrane 5 kDa.

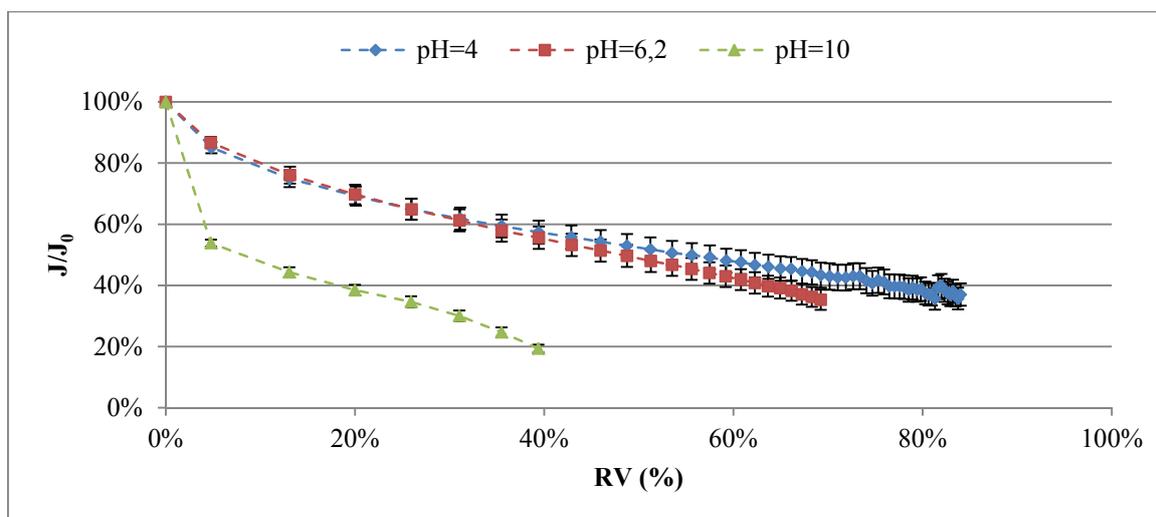


Figure 62 : évolution du rapport J/J_0 du perméat 150 kDa en fonction de la RV pour la membrane 5 kDa aux 3 pH (PTM = 5,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s^{-1}) (pH = 4 : $n = 6$, $J_0 = 215 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (pH = 6,2 : $n = 2$, $J_0 = 240 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (pH = 10 : $n = 2$, $J_0 = 83 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

Les flux de perméation au départ de la filtration varient différemment en fonction du pH. En effet aux pH acide et natif, ils sont autour de $215 - 240 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ tandis qu'à pH basique, il est de seulement $83 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Cette différence de flux initial est probablement due à des phénomènes de polarisation de concentration et/ou d'adsorption ayant lieu à pH basique puisque ces phénomènes peuvent se mettre en place en quelques secondes (temps nécessaire à

la stabilisation du système : PTM et vitesse de recirculation) (Daufin *et al.*, 1998). Sur l'intervalle 0 - 5 % de la RV (correspondant aux premières minutes de la filtration), la diminution des flux est plus importante. Puis les flux décroissent linéairement avec des pentes sensiblement identiques aux trois pH. Ces comportements sont similaires aux deux premières périodes présentées lors de l'évolution des flux en UF 150 kDa. Les résultats les plus favorables sont obtenus à pH acide, où la RV est la plus importante (80 %) et la diminution du rapport J/J_0 (60 %) est la plus faible.

2.2.2. Résistances hydrauliques de la membrane 5 kDa

La figure 63 présente la décomposition des résistances du colmatage pour la membrane 5 kDa à la RV de 40 % pour différents pH.

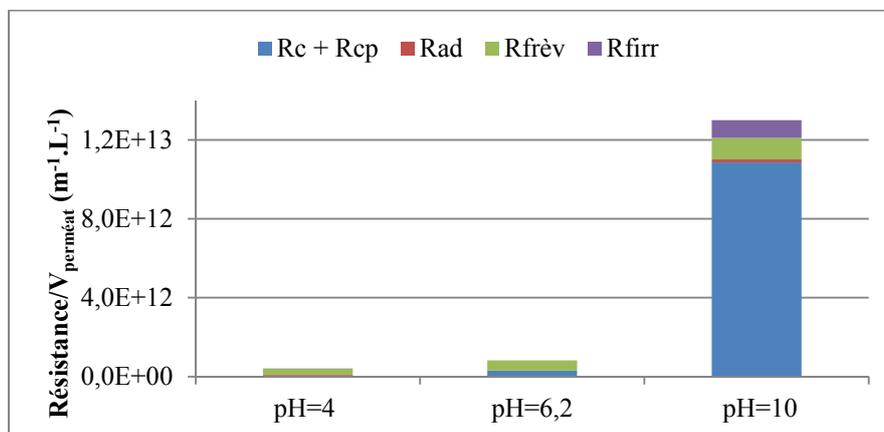


Figure 63 : composition de la résistance du colmatage de l'UF 5 kDa aux différents pH (RV = 40 %) ($n_4 = 6$, $n_{6,2} = 2$, $n_{10} = 2$)

Les **résistances du colmatage** obtenues avec la membrane 5 kDa dépendent du pH et corroborent les résultats obtenus avec l'évolution de J/J_0 en fonction de la RV (figure 62). Ainsi, la résistance du colmatage de la membrane 5 kDa mesurée à pH basique est 15 à 30 fois supérieure aux résistances obtenues aux pH acide et natif. La figure met en évidence que la polarisation de concentration et le gâteau de filtration ($R_c + R_{cp}$) sont les phénomènes prépondérants à pH = 10. Ces deux mécanismes correspondent à 83 % de la résistance du colmatage et sont à l'origine de la forte diminution du flux de perméation.

De la même façon que lors de l'UF 150 kDa, une étude expérimentale par mise en contact statique des filtrats clairs et de la membrane durant 24 h a été réalisée aux différents pH. Les mesures de flux à l'eau avant et après la mise en contact ont permis de constater une faible diminution du flux à l'eau, de 1 % à 3 % en fonction du pH. Ce résultat met en

évidence que les phénomènes d'adsorption sont négligeables. Cela signifie clairement que la rapidité de la diminution du flux de perméation à pH basique ne peut pas s'expliquer par des phénomènes d'adsorption.

Les résistances irréversibles ne sont pas observées aux pH acide et natif. Par contre, elles représentent 7 % de la résistance du colmatage à pH basique ce qui n'est pas un avantage lors d'une utilisation intensive.

La résistance du colmatage de la membrane 5 kDa à pH acide augmente de $4,1.10^{11} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$ à $9,3.10^{11} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$ lorsque la RV passe de 40 % à 85 % mais elle reste inférieure aux résistances constatées aux autres pH (à une RV de 40 %). La résistance liée aux phénomènes de gâteau de filtration et/ou de polarisation de concentration est la seule résistance qui augmente de façon significative lors de l'augmentation de la RV à pH acide. Son augmentation est de l'ordre d'un facteur 10, passant de $5,4.10^{10} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$ à $4,6.10^{11} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$. Il est tout à fait logique que cette résistance soit la plus influencée étant donné que l'augmentation de la RV engendre une augmentation de la concentration de la matière dans l'alimentation.

La succession des nettoyages chimiques permet de constater que le colmatage réversible est à 82 % lié à des composés organiques et 18 % à des composés minéraux. Il apparaît évident que la part de colmatage liée à la matière organique soit la plus importante étant donné que la matière contenue dans les perméats 150 kDa est organique à environ 85 %. Cette répartition du colmatage réversible de la membrane 5 kDa est approximativement identique pour les trois pH testés.

2.2.3. Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage

La figure 64 présente les quantités de matière obtenues à une RV de 40 % aux 3 pH ainsi qu'à une RV plus élevée (70 %) à pH acide.

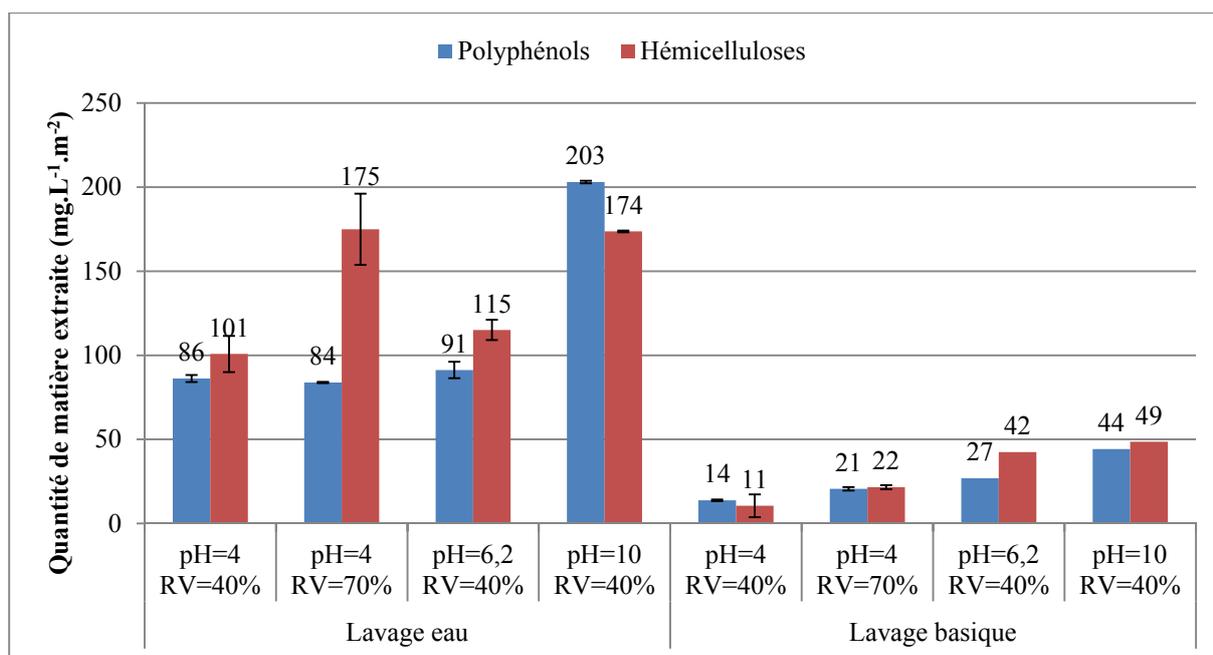


Figure 64 : quantité de matière présente dans les eaux de lavage de l'UF 5 kDa ($n_4 = 6$, $n_{6,2} = 2$, $n_{10} = 2$)

D'après cette figure, les quantités de polyphénols et d'hémicelluloses présentes à la surface de la membrane 5 kDa augmentent avec le pH pour une même RV (40 %). Il apparaît que les quantités de polyphénols et d'hémicelluloses récupérées par le lavage à l'eau semblent avoir un lien étroit avec le colmatage et l'évolution de flux qui en découle à la RV de 40 %. En effet, ces quantités sont proches aux pH acide et natif avec environ 90 mg.L⁻¹.m⁻² en polyphénols et environ 110 mg.L⁻¹.m⁻² en hémicelluloses pour une même diminution du flux (J/J_0) de 45 % (figure 62). La figure 64 montre également que l'augmentation de la RV à pH acide amplifie la concentration d'hémicelluloses à la surface de la membrane, passant de 101 à 175 mg.L⁻¹.m⁻² alors que la concentration en polyphénols reste constante à 84 mg.L⁻¹.m⁻² malgré l'augmentation de la RV. Le dépôt d'hémicelluloses à la surface de la membrane à pH acide semble avoir un impact limité et très progressif sur la diminution du flux de perméation.

La filtration sur une membrane 5 kDa à pH basique (pH = 10) résulte en une augmentation importante des polyphénols (203 mg.L⁻¹.m⁻²) et des hémicelluloses (174 mg.L⁻¹.m⁻²) à la surface de la membrane. Ce résultat est à rapprocher d'une part de la forte diminution du flux de perméation, de 80 %, observée dans ce cas (figure 62) et d'autre part des résistances hydrauliques (figure 63). Les polyphénols et les hémicelluloses s'accumuleraient à la surface de la membrane et formeraient donc un gâteau de filtration important à pH basique. L'accumulation de ces deux familles de molécules à la surface de la membrane semble accentuer la diminution du flux de perméation dès les premiers instants de

la filtration. En absence de phénomènes d'adsorption, cela signifierait que ces molécules obstruent rapidement les pores de la membrane et forment un dépôt de matière compact à sa surface.

D'après la figure 64, les quantités de polyphénols et d'hémicelluloses piégés **au sein de la membrane** augmentent globalement avec le pH. Toutefois, ces quantités de matière sont nettement inférieures à celles présentes à la surface des membranes. Ces quantités de matière suivent l'évolution des résistances réversibles puisqu'elles augmentent avec le pH allant de $3,0 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH acide à $1,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH basique (figure 63). Ainsi, la pénétration au sein des pores de la membrane est plus importante à un pH basique.

2.2.4. Discussion sur le mécanisme de colmatage

Ces résultats mettent en évidence que les mécanismes de colmatage de la membrane sont fortement influencés par le pH du perméat 150 kDa. Les membranes d'UF et de NF ont la particularité d'être des membranes chargées. Elles tiennent cette charge du matériau constituant la couche active ou/et de l'adsorption d'ions présents en solution. D'après la littérature (Benfer *et al.*, 2004; De la Rubia *et al.*, 2006), les membranes céramiques en TiO_2 - ZrO_2 utilisées dans ce travail possèdent un point isoélectrique compris entre 3 et 4. Cela signifie qu'à $\text{pH} = 4$, la charge nette de la membrane peut être considérée comme neutre c'est-à-dire avec autant de charges négatives et positives. En revanche, pour les conditions native ($\text{pH} = 6,2$) et basique ($\text{pH} = 10$), la charge de la membrane est considérée comme négative, entraînant des interactions répulsives entre la surface de la membrane et les espèces chargées en solution (Espinasse, 2003). Ces interactions seraient d'autant plus importantes que le pH augmente. Dans ce contexte, le potentiel zêta des différents fluides (alimentation, rétentat et perméat) a été mesuré en fonction du pH (figure 65).

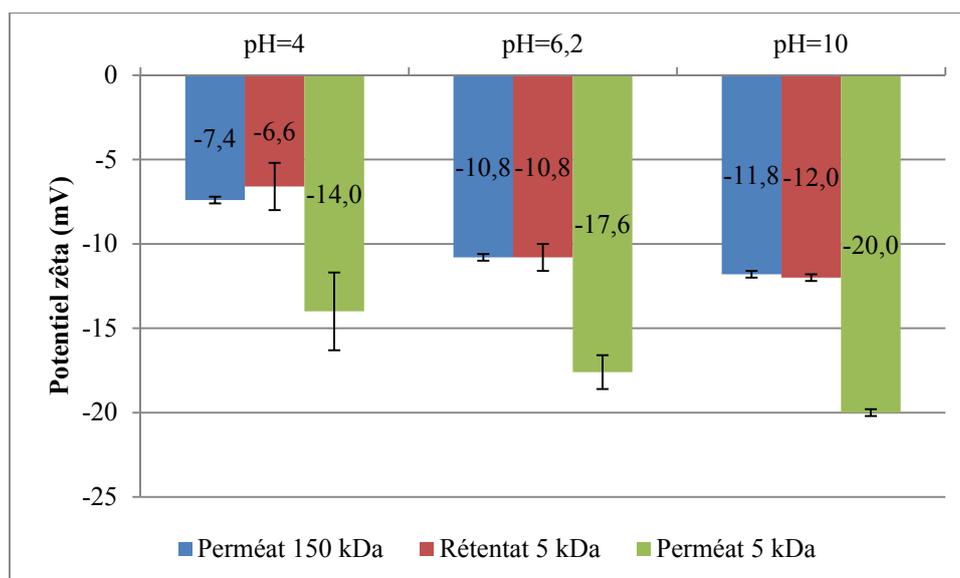


Figure 65 : potentiel zêta des différentes fractions issus des filtrations 5 kDa ($n_4 = 6$, $n_{6,2} = 2$, $n_{10} = 2$)

Le potentiel zêta du perméat 150 kDa est de - 10,8 mV et - 11,8 mV aux pH natif et basique alors qu'il est de - 7,4 mV à pH acide. La charge de l'alimentation reste stable au cours de la filtration puisque l'on constate sur cette figure que les potentiels des perméats 150 kDa et rétentat 5 kDa sont très proches. Il est étonnant de constater que le colmatage de la membrane est d'autant plus important que les charges de surface sont négatives et que les interactions répulsives membrane - solutés prédominent.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises par rapport à ces diverses observations. Vernhet et Moutounet (2002) ont étudié l'implication des polyphénols et polysaccharides du vin sur le colmatage des membranes organiques de MF. Les polyphénols du vin sont essentiellement des tannins condensés. Ces tannins condensés sont composés d'unités de catéchine, épicatechine ou encore gallocatéchine liés aléatoirement par liaison ester leurs donnant des caractéristiques proche de la lignine TMP. Ces auteurs expliquent que les fortes baisses de flux dans les premières minutes de la MF du vin (pH = 3,5) sont attribuées à l'agrégation de composés phénoliques et de polysaccharides à l'entrée des pores et à la surface de la membrane. Dans le cas des eaux de TMP, les tailles de pores de la membrane d'UF utilisée sont de l'ordre de 10 nm et sont nettement inférieures à celles de la membrane de MF de la publication (80 nm) mais le phénomène d'agglomération pourrait également se produire avec les composés polyphénoliques et les hémicelluloses du bois. Au regard de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH, il apparaît que le milieu acide serait plus propice à l'agglomération des molécules que le milieu basique. Angelico *et al.* (2014) ont également

mis en évidence que les composés humiques, qui sont également des structures riches en groupements phénoliques, ont tendance à s'agglomérer en milieu fortement acide (pH = 2). Dans ces conditions, l'agglomération entre les molécules serait favorisée par des interactions hydrophobes. Ainsi, il est possible de suggérer qu'à pH acide, ces familles de molécules formeraient des agrégats volumineux qui resteraient à la surface de la membrane en formant un gâteau peu épais (en raison du balayage de la vitesse d'écoulement) et poreux. Ce dépôt donnerait lieu à une résistance hydraulique faible et à une faible accumulation des composés polyphénoliques et des hémicelluloses à la surface de la membrane notamment grâce à la vitesse de recirculation s'exerçant à sa surface.

A pH natif et basique, les charges de surface de la membrane sont négatives et les interactions répulsives membrane - solutés sont présentes. Cependant, les valeurs de potentiel zêta des rétentats peuvent toujours être considérées comme faibles, car comprises entre - 30 mV et 30 mV. Angelico *et al.* (2014) expliquent que lorsque les charges des substances humiques sont importantes, elles créent une barrière électrostatique bloquant les phénomènes d'agrégation des particules entre elles. Ces substances humiques ont une faible tendance à s'agglomérer à pH basique lorsque le potentiel zêta est de l'ordre de - 32 mV. Il peut être suggéré que les interactions électrostatiques molécules – molécules et molécules – membranes n'auraient qu'une influence secondaire sur le mécanisme de colmatage. De plus, les effets de répulsion électrostatiques s'amenuisent aux concentrations élevées (RV élevée) au profit d'une exclusion purement stérique. L'apport de matière par convection à l'entrée des pores et à la surface de la membrane serait le phénomène qui contrôlerait la diminution du flux de perméation. A pH basique, les interactions électrostatiques interviendraient principalement sur la taille des composés polyphénoliques et des hémicelluloses du bois qui se rapprocheraient de la taille des pores de la membrane 5 kDa. Ainsi, la membrane 5 kDa subirait dans les premiers instants un colmatage de l'entrée des pores (rapide) puis un phénomène d'accumulation de matière à la surface entraînant une diminution progressive du flux. Ces phénomènes expliqueraient la récupération d'une quantité élevée de polyphénols et d'hémicelluloses par lavage à l'eau, la plus forte pénétration des solutés à l'intérieur des pores ainsi que l'absence de phénomènes d'adsorption à pH acide et natif.

En conclusion de cette partie, il apparaît que la filtration à pH basique donne principalement lieu à une forte accumulation de solutés à l'entrée des pores et à la surface de la membrane provoquant une chute rapide et importante du flux de perméation. La filtration à

pH acide donne les meilleurs résultats de productivité et permet aisément d'atteindre une RV de 85 % avec une diminution du flux de perméation de 60 %.

2.3. Rétention de la matière avec la membrane 5 kDa

L'étude du flux de perméation, des résistances et des quantités de matière extraites à la surface et dans la membrane 5 kDa ont permis de constater un effet important du pH sur le transfert de matière. La rétention des solutés par une membrane est le résultat de ce transfert et de l'accumulation des molécules au voisinage de celle-ci (polarisation de concentration, gâteau de filtration,...). Une étude des taux de rétention par famille de composés (MS, polyphénols, hémicelluloses et extractibles phénoliques) est réalisée dans cette nouvelle partie de façon à évaluer la sélectivité de la membrane 5 kDa en fonction du pH. La séparation sera d'autant plus intéressante que les fractions obtenues (perméat et rétentat 5 kDa) seront concentrées et homogènes (même structure, masse moléculaire,...) soient en hémicellulose, en lignines et en extractibles polyphénoliques.

2.3.1. Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols

Le tableau 26 et la figure 66 présentent respectivement les concentrations et rétentions en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche obtenues avec la membrane 5 kDa en fonction des pH.

Tableau 26 : concentrations des différentes fractions obtenues lors de l'UF 5 kDa (PTM = 5,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (n₄ = 6, n_{6,2} = 2, n₁₀ = 2)

pH	RV	Fraction	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Hémicelluloses (mg _{eq G} .L ⁻¹)	Matière sèche (mg.L ⁻¹)
4	-	Perméat 150 kDa	540 ± 50	480 ± 40	2750 ± 100
	70 %	Rétentat 5 kDa	870 ± 40	1330 ± 70	5100 ± 440
		Perméat 5 kDa	460 ± 50	210 ± 50	2000 ± 130
	85 %	Rétentat 5 kDa	960 ± 60	2180 ± 150	7750 ± 650
		Perméat 5 kDa	420 ± 20	130 ± 30	1800 ± 100
6,2	70 %	Perméat 150 kDa	640 ± 70	480 ± 40	2580 ± 90
		Rétentat 5 kDa	920 ± 20	1720 ± 70	4300 ± 280
		Perméat 5 kDa	460 ± 10	280 ± 2	1540 ± 30
10	40 %	Perméat 150 kDa	690 ± 10	460 ± 90	2600 ± 200
		Rétentat 5 kDa	780 ± 110	660 ± 30	3300 ± 340
		Perméat 5 kDa	200 ± 80	140 ± 30	1250 ± 240

Les concentrations en composés du perméat 150 kDa sont différentes en fonction des expérimentations et mettent en évidence l'effet de saisonnalité.

Les mesures de conductivité donnent des valeurs proches dans les différentes fractions quel que soit le pH avec environ $1300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $1150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans les perméats 150 kDa, rétentats 5 kDa et perméats 5 kDa respectivement. La membrane 5 kDa a peu d'influence sur la rétention des électrolytes ($< 10 \%$).

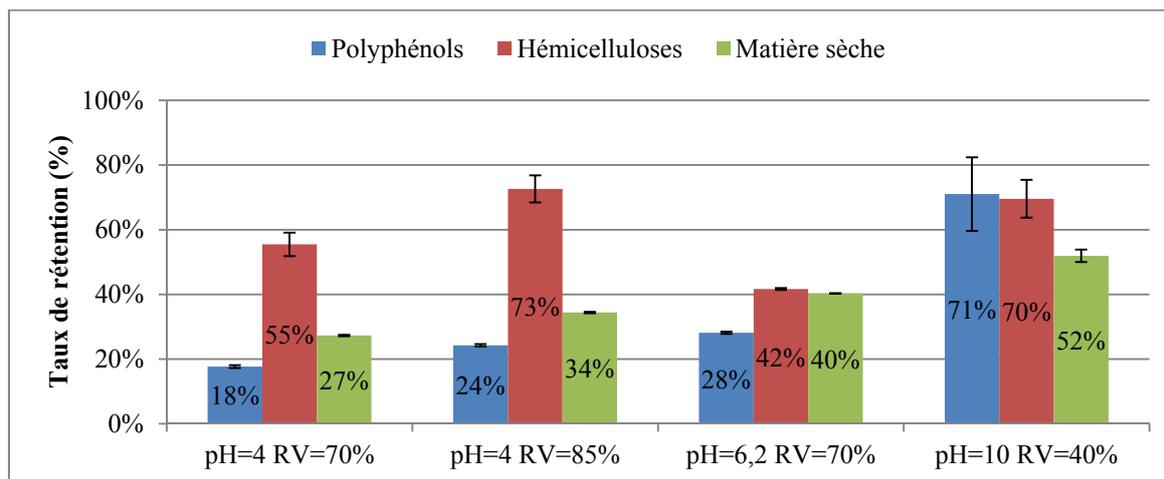


Figure 66 : taux de rétention en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche lors de l'UF 5 kDa (PTM = 5,5 bar, vitesse de circulation $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) ($n_4 = 6$, $n_{6,2} = 2$, $n_{10} = 2$)

La concentration des matières sèches dans le rétentat 5 kDa est seulement de $3300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH basique. Cette faible concentration dans le rétentat s'explique principalement par l'arrêt prématuré de la filtration à une RV de 40 %, provoqué par une diminution rapide de 80 % du flux. Il en résulte que le taux de rétention de la matière sèche à pH = 10 est de l'ordre de 50 %. Le faible volume de perméat récolté et la faible concentration de matière sèche dans le perméat constituent des points limitant pour la filtration à pH basique. De plus, les hémicelluloses et les polyphénols se voient fortement retenus à environ 70 % par la membrane 5 kDa. Cette rétention est probablement influencée par la couche de gâteau compact à la surface de la membrane mis en évidence par l'analyse des résistances hydrauliques (figure 63). Il n'y a donc pas de sélectivité entre ces composés et ils participent activement au colmatage de la membrane.

Les pH acide et natif donnent des résultats plus attractifs. Les expériences en mode concentration ont pu être menées jusqu'à une RV de 70 %, voire 85 % pour le pH acide. La comparaison des résultats est effectuée pour une RV de 70 %. Les concentrations des matières

sèches dans le rétentat 5 kDa sont de 5100 mg.L⁻¹ à pH = 4 et 4300 mg.L⁻¹ à pH = 6,2. Parallèlement, il est intéressant d'observer une augmentation du taux de rétention de la matière sèche de 27 % à 40 % lorsque le pH passe de 4 à 6,2. L'augmentation du pH pour une RV de 70 % a un impact plus important sur la rétention de la matière. L'accumulation de solutés à la surface de la membrane provoque une diminution plus importante du transfert de matière à pH = 6,2 et accentue la rétention de la matière. Par comparaison, Persson *et al.* (2010) observent des taux de rétention de la MS de 43 % lors de la filtration d'eau de TMP à l'aide d'une membrane 5 kDa en PES à un pH de 4,3 et une RV de 99 %. En suggérant que les taux de rétention de la MS augmentent avec la RV au-delà de 85 %, il pourrait être suggéré que les résultats présentés (27 % à RV = 70 % puis 34 % à 85 %) se rapprochent de ceux de cette étude (43 % à RV = 99 %).

Les taux de rétention en **hémicelluloses** sont de 55 % à pH = 4 et 42 % à pH = 6,2. Ces taux de rétention sont relativement élevés et permettent d'obtenir des concentrations dans le rétentat 5 kDa comprises entre 1330 et 1720 mg_{eq G}.L⁻¹ (initialement, la concentration en hémicelluloses est de l'ordre de 480 mg.L⁻¹). Il est toutefois intéressant de noter que la rétention des hémicelluloses à pH natif est plus élevée qu'à pH acide contrairement à ce qui était attendu et constaté pour les autres familles de composés. Les seules références bibliographiques permettant de confronter les résultats de rétention d'hémicelluloses de TMP sont les travaux menés par Persson *et al.* (2010) (pH = 4,3) et Thuvander et Jonsson (2016) (pH non mentionné). Ils rapportent des taux de rétention compris entre 61 % et 94 % mais ces rétentions concernent l'association d'une filtration grossière (diamètres de pores compris entre 1 mm et 0,04 µm) à une membrane organique de seuil de coupure de 5 kDa. Par comparaison, les taux de rétention en hémicelluloses pour les étapes d'UF (150 kDa et 5 kDa) sont compris entre 88 % et 76 % pour les pH de 4 et 6,2 respectivement. Il s'avère donc que les résultats exposés corroborent ceux de la littérature.

Ces taux de rétention en hémicelluloses sont d'autant plus intéressants lorsqu'ils sont comparés aux taux de rétention des polyphénols (figure 66), respectivement 18 % à pH = 4 et 28 % à pH = 6,2. Ainsi, les hémicelluloses n'empêchent pas le transfert de la lignine et des lignanes permettant une sélectivité entre ces deux familles de solutés à pH acide.

Dans ce contexte, la distribution des hémicelluloses est étudiée en fonction de leur MMA pour les fractions générées par la filtration 5 kDa à pH acide (figure 67).

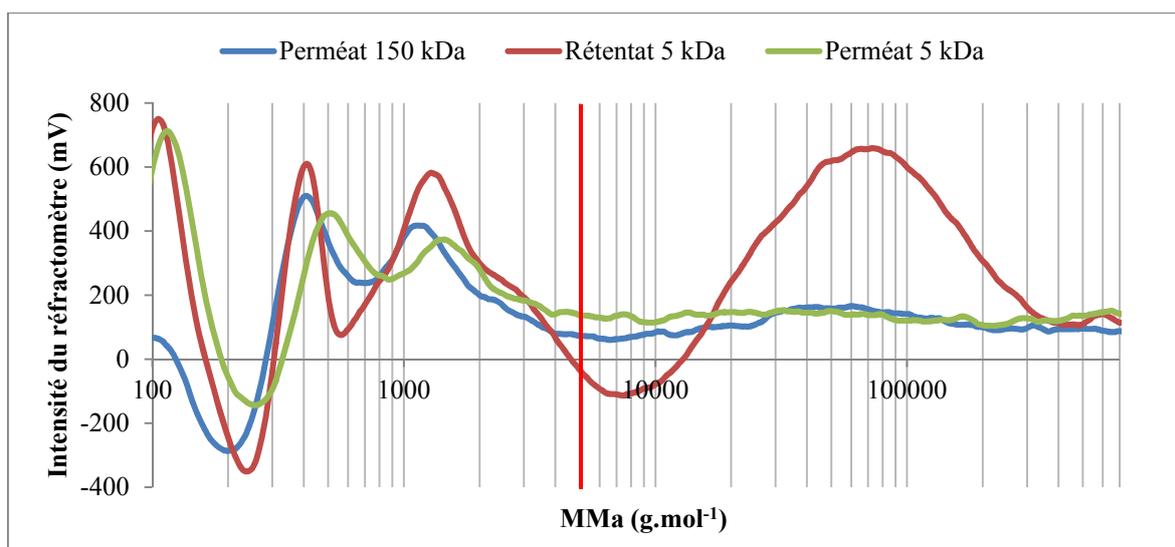


Figure 67 : distribution de masses molaires apparentes des hémicelluloses dans les différentes fractions de l'UF 5 kDa à pH = 4 et RV = 85 %

Dans le perméat 150 kDa (alimentation), le chromatogramme des hémicelluloses possède une structure bimodale avec des pics à 400 Da et 1 kDa. La filtration avec la membrane 5 kDa entraîne une modification des populations d'hémicelluloses dans le rétentat. Un signal très important apparaît dans le rétentat 5 kDa pour une masse moléculaire de 100 kDa, cela signifierait que la rétention des hémicelluloses engendrerait la formation de structures de hautes masses moléculaires.

Une étude statistique menée par Carneiro-da-Cunha *et al.* (2011) sur la taille des polysaccharides (dont certains sont des glucomannanes biosourcés provenant de graine) a montré que la concentration est un facteur influençant leur taille. Une variation de concentration entre 2 et 6 g.L⁻¹ engendre l'agglomération de polysaccharides. Ce phénomène est causé par l'abondance de groupements hydroxyles créant des liaisons hydrogènes entre ces polymères. Cela semble être le phénomène observé sur le chromatogramme du rétentat 5 kDa avec le signal à 100 kDa. Une concentration en hémicelluloses d'environ 2200 mg_{eq} G.L⁻¹ serait alors une concentration suffisamment importante pour engendrer ces agrégats. Leur taille n'est cependant pas assez importante pour faire évoluer la turbidité des filtrats clairs. Ces agglomérats sont retenus par la membrane 5 kDa, aucun signal à 100 kDa n'est visible pour le perméat 5 kDa. Ce phénomène justifierait le taux de rétention important obtenue (73 %) à pH acide car les fragments d'hémicelluloses de grandes tailles représentent une grande partie des monomères dosés (méthode de dosage à l'Anthrone). Les pics d'intensité inférieure au seuil de coupure sont toujours présents dans le perméat 5 kDa.

Les résultats d'analyses par HPLC-SEC confirment les interprétations avancées pour expliquer la chute du flux de perméation lors de la filtration à pH acide. Des structures volumineuses d'hémicelluloses se formeraient dans le rétentat 5 kDa avec une masse moléculaire de l'ordre de 100 kDa. Ces agglomérats possèdent globalement une masse molaire 20 fois supérieure au seuil de coupure de la membrane. Ils resteraient à la surface de la membrane avec peu de possibilité de rentrer à l'intérieur des pores. Les agglomérats d'hémicelluloses formeraient un gâteau peu épais et poreux en raison du balayage de la surface membranaire par le fluide. Ce gâteau de filtration n'entraînerait qu'un colmatage superficiel.

2.3.2. Rétention des composés polyphénoliques

Le tableau 27 et la figure 68 présentent les concentrations en polyphénols, lignanes et lignine en amont et en aval de la membrane 5 kDa aux différents pH étudiés ainsi que les taux de rétentions respectifs.

Tableau 27 : concentrations en composés polyphénoliques des différentes fractions obtenues lors de l'UF 5 kDa (PTM = 5,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (n₄ = 6, n_{6,2} = 2, n₁₀ = 2)

pH	RV	Fraction	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Lignine (mg.L ⁻¹)	Lignanes (mg _{eq AC} .L ⁻¹)
4	70 %	Perméat 150 kDa	540 ± 50	470 ± 20	110 ± 60
		Rétentat 5 kDa	870 ± 40	770 ± 50	90 ± 60
		Perméat 5 kDa	460 ± 50	360 ± 40	90 ± 40
	85 %	Perméat 150 kDa	540 ± 50	480 ± 20	40 ± 3
		Rétentat 5 kDa	960 ± 60	950 ± 60	12 ± 3
		Perméat 5 kDa	420 ± 20	390 ± 30	28 ± 10
6,2	70 %	Perméat 150 kDa	640 ± 70	550 ± 1	30 ± 14
		Rétentat 5 kDa	920 ± 20	860 ± 1	60 ± 20
		Perméat 5 kDa	460 ± 10	450 ± 10	10 ± 2
10	40 %	Perméat 150 kDa	690 ± 10	670 ± 10	18 ± 3
		Rétentat 5 kDa	780 ± 110	760 ± 80	20 ± 10
		Perméat 5 kDa	200 ± 80	170 ± 70	10 ± 10

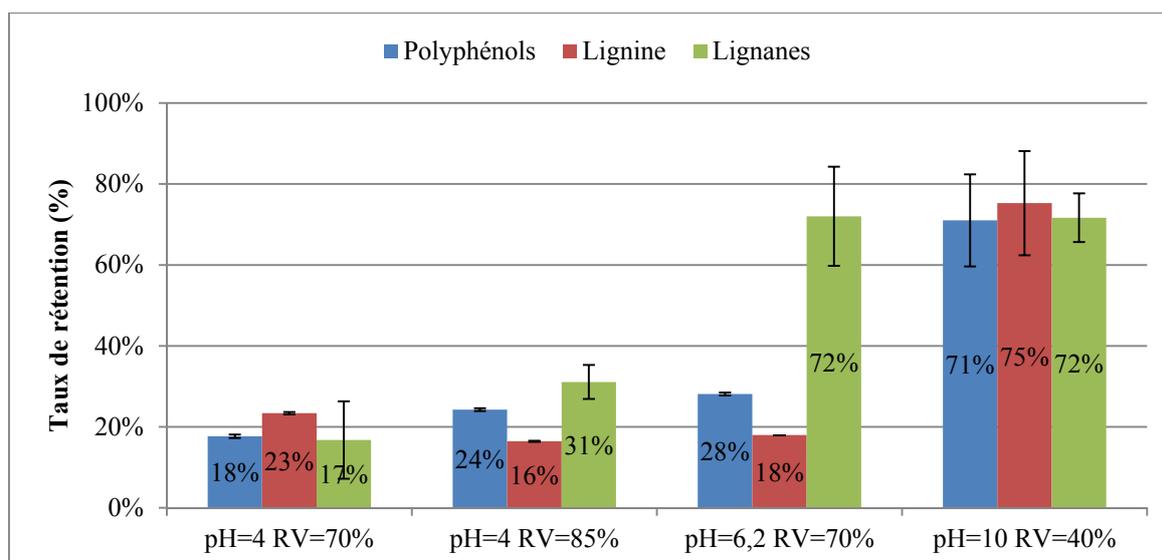


Figure 68 : taux de rétention en polyphénols, lignine et lignanes lors de l'UF 5 kDa (PTM = 5,5 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (n₄ = 6, n_{6,2} = 2, n₁₀ = 2)

Les concentrations des perméats 5 kDa aux pH acide et natif sont proches en polyphénols et en lignine. Les faibles concentrations obtenues dans le perméat à **pH basique** s'expliquent également par l'arrêt prématuré de la filtration à une RV de 40 %, provoqué par un colmatage de la membrane.

Les taux de rétention des composés polyphénoliques et plus précisément de la lignine et des lignanes suivent la même tendance à **pH acide** (RV de 70 %) avec une rétention de l'ordre de 23 % et 17 %. L'accumulation de matière à la surface de la membrane ne semble pas perturber le transfert des composés polyphénoliques au travers de celle-ci. Les taux de rétention en lignine obtenus lors des filtrations sont en accord avec les résultats de la littérature qui donne des taux de rétention en lignine TMP compris entre 2 % et 30 % lors de filtration par des membranes 5 kDa en PS et PE à des RV de 98 - 99 % et des pH compris entre 4,3 et 4,7 (Persson and Jonsson, 2010; Persson *et al.*, 2010; Thuvander and Jonsson, 2016).

Parallèlement, une analyse par HPLC-SEC a été utilisée pour déterminer la MMA des fractions de lignine obtenues avec la membrane 5 kDa à pH acide et pour une RV = 85 %. Les analyses de l'alimentation, du perméat et du rétentat en fin de filtration (figure 69) font toujours apparaître une lignine avec une distribution de masses molaires bimodale.

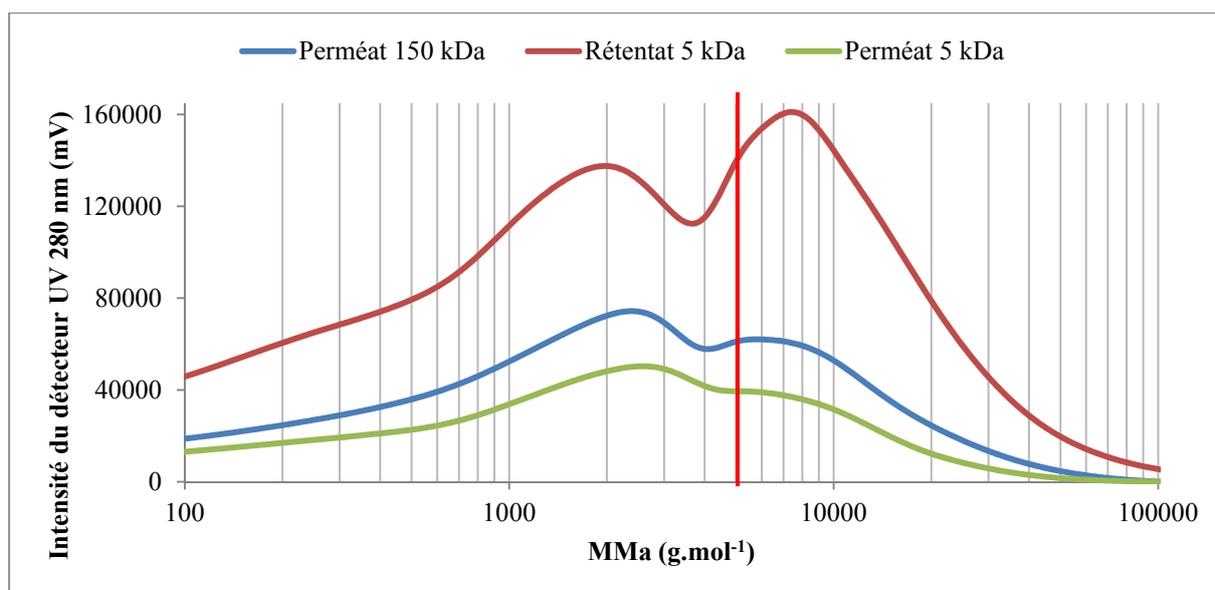


Figure 69 : distribution de masses molaires apparentes de la lignine dans les différentes fractions de l'UF 5 kDa à pH = 4 et RV = 85 %

Les chromatogrammes des fractions de lignine possèdent deux pics d'intensité significative à environ 2,5 kDa et 6 kDa. Ces deux pics de forte intensité corroborent les travaux de Persson et Jonsson (2017) et Thuvander et Jonsson (2016) puisque qu'ils affirment que la lignine TMP possède des masses moléculaires comprises entre 0,1 et 6 kDa. La comparaison des chromatogrammes met en évidence que la membrane céramique 5 kDa n'effectue pas une séparation sélective entre la fraction de lignine ayant une masse moléculaire moyenne de 2,5 kDa et celle ayant une masse moléculaire de 6 kDa. Il peut être supposé que les fractions de lignine prennent une configuration spatiale qui leur permet de passer au travers des pores de la membrane à pH acide. Dans la littérature, il est couramment mentionné que des polymères ou protéines prennent une configuration non linéaire (dite « bobine ») pour expliquer des faibles taux de rétention en milieu acide (Revchuk and (Mel) Suffet, 2009). Ces résultats mettent clairement en évidence que la membrane 5 kDa ne possède pas le même comportement entre les hémicelluloses et la lignine. La formation d'agrégats volumineux d'hémicelluloses avec une masse molaire 20 fois supérieure au seuil de coupure permet à la membrane d'être sélective vis-à-vis des hémicelluloses ce qui n'est pas le cas pour les fractions de lignines.

La figure 68 montre que les taux de rétention de la lignine et des lignanes ne suivent plus la même tendance à **pH natif**. En effet, la rétention des lignanes est maximale avec une valeur de 72 % tandis que la rétention de la lignine reste faible avec 18 %. Ces résultats

montrent que ces deux familles de composés ne possèdent donc pas le même comportement vis-à-vis de la membrane à ce pH. Ce résultat est d'autant plus étonnant en connaissant la distribution des masses molaires moyenne des fractions de lignine (autour de 2,5 et 6 kDa d'après la figure 69) par rapport aux lignanes (autour de 450 Da). Il peut être suggéré que les fractions de lignine à pH natif soient toujours dans une configuration spatiale qui leur permet de passer au travers des pores de la membrane comme observé à pH acide.

Les phénomènes influençant la rétention des lignanes sont à identifier. Orsa *et al.* (1997) ont montré que pour des pH variant de 4,5 à 6,7, la dissolution des lignanes en phase aqueuse est quasi immédiate. Cela met en évidence que le pH n'a pas d'impact sur l'hydrophobicité de cette famille de molécules.

La déprotonation progressive des fonctions hydroxyles des fractions de lignine et des lignanes explique en partie l'augmentation du potentiel zêta des fluides d'alimentations en fonction du pH (figure 65) et donnerait lieu à un accroissement progressif des répulsions électrostatiques molécules – molécules et molécules – membranes. Le potentiel zêta du perméat 150 kDa est de - 10,8 mV et - 11,8 mV aux pH natif et basique.

Le potentiel zêta de la lignine de pin est de l'ordre de - 25 mV pour un pH = 6 (Lou *et al.*, 2013; Nakagame *et al.*, 2011). Bellona et Drewes (2005) et Bellona *et al.* (2004) expliquent qu'un monomère est davantage retenu en NF que sa forme polymérisée en raison de sa densité de charge et des fortes répulsions électrostatiques membrane – monomère qui en découlent. En supposant que les lignanes se rapprocheraient d'un polymère à deux noyaux aromatiques et la lignine d'un polymère possédant davantage de noyaux, cela signifierait que la densité de charge influencerait fortement la rétention des lignanes à pH natif (72 %) contrairement à celle de la lignine.

Puro *et al.* (2011) ont effectué l'unique étude qui mentionne la filtration d'extractibles par procédé membranaire et cela sur des eaux de CTMP à un pH proche des filtrats clairs. Lors de cette étude, les taux de rétention en lignanes sont de 50 - 55 % pour une membrane 30 kDa en RC et de 70 - 85 % pour une membrane 30 kDa en PES alors que leurs masses moléculaires ne dépassent pas 450 Da. Cependant, aucune interprétation des phénomènes en jeu n'est apportée dans la publication.

La figure 70 récapitule les phénomènes dirigeant la rétention des principales familles de composés en fonction du pH de filtration.

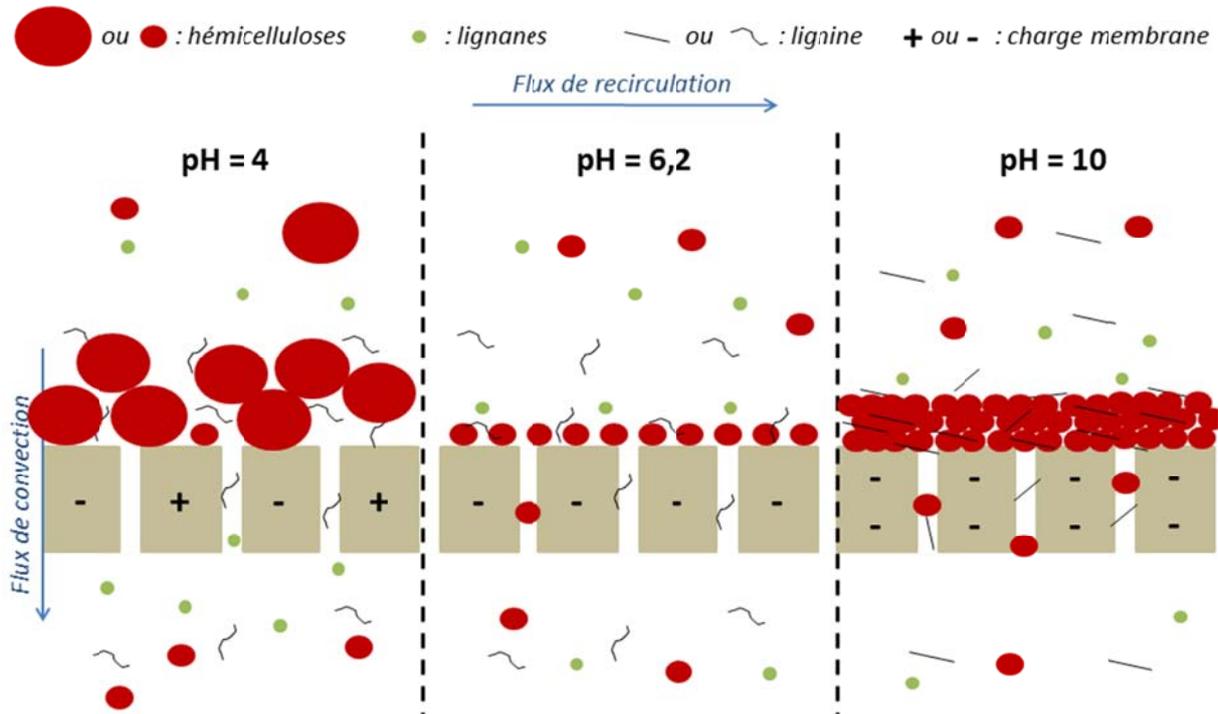


Figure 70 : schéma de principe des mécanismes de rétention ayant lieu lors de l'UF 5 kDa aux différents pH

Cette schématisation représente les pores de la surface membranaire ainsi que ses charges, approximativement équilibrées à pH acide vers une charge fortement négative à pH basique. A **pH acide**, les hémicelluloses retenues par agglomération forment un gâteau de filtration poreux n'empêchant pas le passage de la lignine en configuration « bobine » et des lignanes. Cependant, des fragments de lignine sont tout de même présents dans ce gâteau. A **pH natif**, les hémicelluloses ne sont plus agglomérées n'y gonflées. Elles forment tout de même un gâteau de filtration avec la lignine dans sa configuration « bobine » et cela dans des proportions équivalentes au pH acide. D'autre part, les lignanes sont retenus par leur sensibilité aux interactions électrostatiques les empêchant de traverser les pores de la membrane. A **pH basique**, le gâteau de filtration formé par les hémicelluloses et la lignine est plus important et plus compact qu'à pH acide. Cela engendre une diminution importante du flux de perméation et une augmentation de la rétention de ces familles de composés. Les lignanes subissent toujours une rétention importante par répulsion électrostatique. Enfin, la lignine est retenue à cause du gâteau de filtration et des interactions électrostatiques. Il pourrait également être supposé qu'elle perd sa capacité à prendre une configuration géométrique avantageuse lui permettant de passer facilement dans les pores de la membrane au détriment d'une configuration rectiligne liée aux charges de ces fonctions.

Les comportements des différentes familles de molécules vis-à-vis de la membrane 5 kDa ont été proposés pour les différents pH testés. Le choix du pH n'est pas orienté par la rétention en hémicelluloses mais plutôt par les rétentions en polyphénols. La membrane 5 kDa n'avait pas pour objectif de retenir les lignanes. Ainsi, les filtrations aux pH natif et basique ne semblent pas envisageables. La filtration à pH acide est alors préférée. Cependant, bien qu'elle n'effectue pas une forte rétention en lignanes et en lignine, elle ne permet pas d'effectuer une sélectivité entre ces familles de composés. La filtration sur membrane 5 kDa à pH acide ne propose donc pas un fractionnement satisfaisant.

3. Evaluation d'une membrane 1 kDa dans le fractionnement de la matière

A la suite de la membrane 5 kDa, une membrane 1 kDa du même matériau et de même géométrie est installée de façon à compléter la filière de fractionnement des substances polyphénoliques. L'ajout d'une étape membranaire à l'échelle industrielle a de fortes conséquences sur le coût d'exploitation. Il est donc nécessaire que cette étape soit pertinente c'est-à-dire que les fractions produites soient vraiment complémentaires (différentes) de l'étape précédente. Dans le cas contraire, un choix sera à faire entre les deux membranes de façon à simplifier la filière. Dans ce contexte, les performances de la membrane 1 kDa sont évaluées par rapport à 4 fluides d'alimentation : le perméat 150 kDa et le perméat 5 kDa aux pH acide et natif (figure 71). Au regard des résultats obtenus précédemment en milieu basique, l'évaluation de la filtration sur cette membrane 1 kDa n'est pas effectuée à pH = 10.

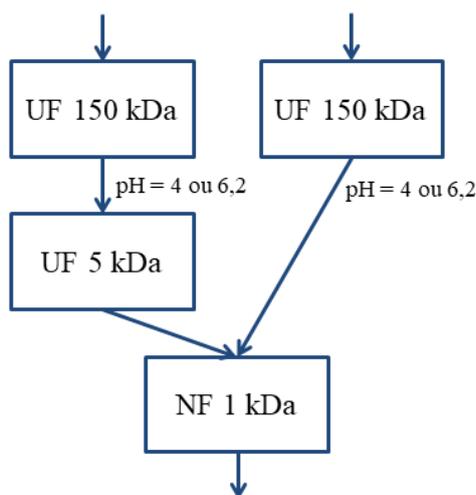


Figure 71 : alimentations évaluées lors de la NF 1 kDa

3.1. Caractéristiques physico-chimiques des différents fluides d'alimentation

Le tableau 28 présente les caractéristiques globales des alimentations fractionnées par la membrane 1 kDa.

Tableau 28 : caractéristiques globales des fluides d'alimentation de la NF 1 kDa

Fraction	pH	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Hémicelluloses (mg _{eq G} .L ⁻¹)	Matière sèche (mg.L ⁻¹)	Turbidité (NTU)	MES (mg.L ⁻¹)	Potentiel zêta (mV)
Perméat 150 kDa	4	540 ± 50	480 ± 40	2750 ± 100	5 ± 1	14 ± 3	- 7,4 ± 0,6
	6,2	640 ± 70	480 ± 40	2580 ± 90	2 ± 1		- 10,8 ± 0,2
Perméat 5 kDa	4	420 ± 20	130 ± 30	1800 ± 100	0,55 ± 0,05	0	- 11,1 ± 2,6
	6,2	460 ± 10	280 ± 2	1540 ± 30	2 ± 1		- 17,6 ± 1,0

Il apparaît logique que les concentrations en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche soient plus importantes dans les perméats 150 kDa que dans les perméats 5 kDa. La modification du pH n'influence pas la composition des différentes alimentations. Les différences visibles dans ce tableau sont liées soit à la prise d'échantillon initiale (saisonnalité) ou aux étapes de filtration précédentes. Par contre, le potentiel zêta est de - 7,4 et - 11,1 mV à pH acide comparé au pH natif ou il est plus élevé avec - 10,8 et - 17,6 mV pour les perméats 150 et 5 kDa respectivement.

3.2. Comportement hydraulique de la membrane 1 kDa.

L'étude des comportements hydrauliques de la membrane 1 kDa pour les différentes alimentations suit le même plan que pour la membrane 5 kDa étudiée précédemment.

3.2.1. Flux de perméation de la membrane 1 kDa

La figure 72 présente l'évolution des flux pour les 4 alimentations évaluées lors de la filtration sur membrane 1 kDa.

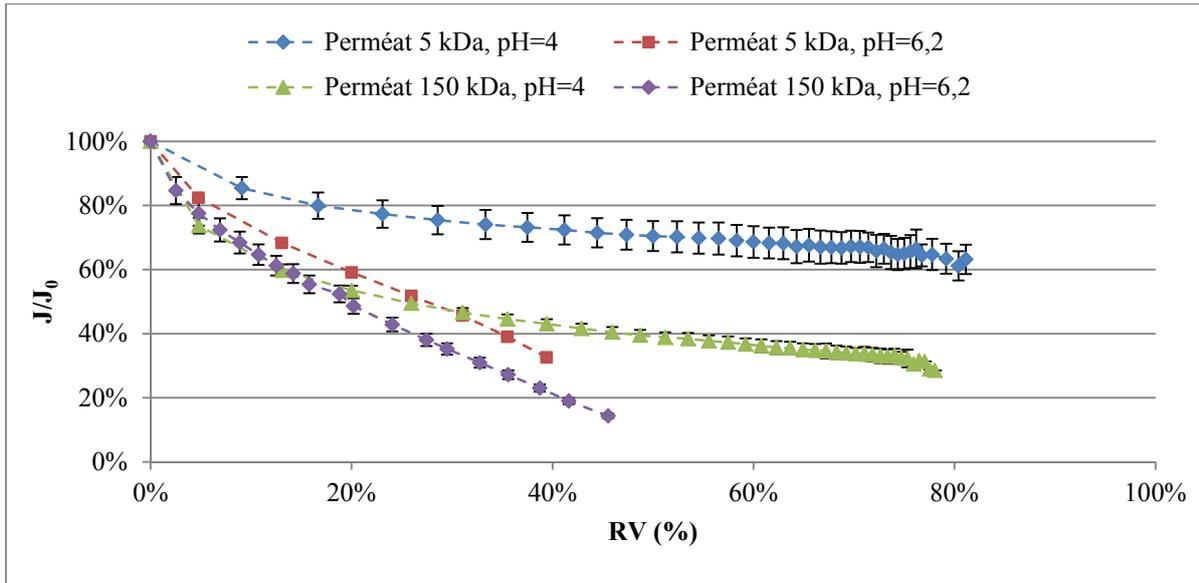


Figure 72 : évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV pour la NF 1 kDa lors de la filtration de 4 alimentations différentes (PTM = 6,4 bar, vitesse de circulation 5 m.s^{-1}) (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3, $J_0 = 210 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3, $J_0 = 110 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2, $J_0 = 117 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (perméat 150 kDa pH = 6,2 : n = 2, $J_0 = 87 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

La comparaison des flux obtenus en fonction des perméats utilisés (perméats 150 kDa et 5 kDa) montre une faible différence dans le cas des filtrations à **pH natif** avec une forte diminution sans établissement d'un palier. Les flux de perméation décroissent rapidement jusqu'à atteindre un rapport J/J_0 de 33 % et de 20 % pour une RV de 40 % lors des filtrations effectués avec les perméats 5 kDa et 150 kDa respectivement. Ces filtrations n'ont pas pu être menées à leur terme ce qui souligne un colmatage important.

En revanche, lors des filtrations à **pH acide**, des RV de 80 % peuvent être obtenues avec des flux en fin de filtration de 30 % et 63 % avec des perméats 150 kDa et 5 kDa respectivement. Cette différence de flux est causée par des mécanismes de colmatage vraisemblablement plus prononcés durant la filtration du perméat 150 kDa car les filtrats clairs sont davantage chargés avec 2500 mg.L^{-1} de matière sèche contre 1800 mg.L^{-1} avec le perméat 5 kDa.

3.2.2. Résistances hydrauliques de la membrane 1 kDa

La figure 73 présente la composition de la résistance du colmatage de la membrane 1 kDa pour les 4 alimentations dans leurs conditions opératoires (vitesse de recirculation = 5 m.s^{-1} ; température = 60°C ; PTM = 6,4 bar à pH acide et 5,5 bar à pH natif). La comparaison est effectuée à la RV de 40 %.

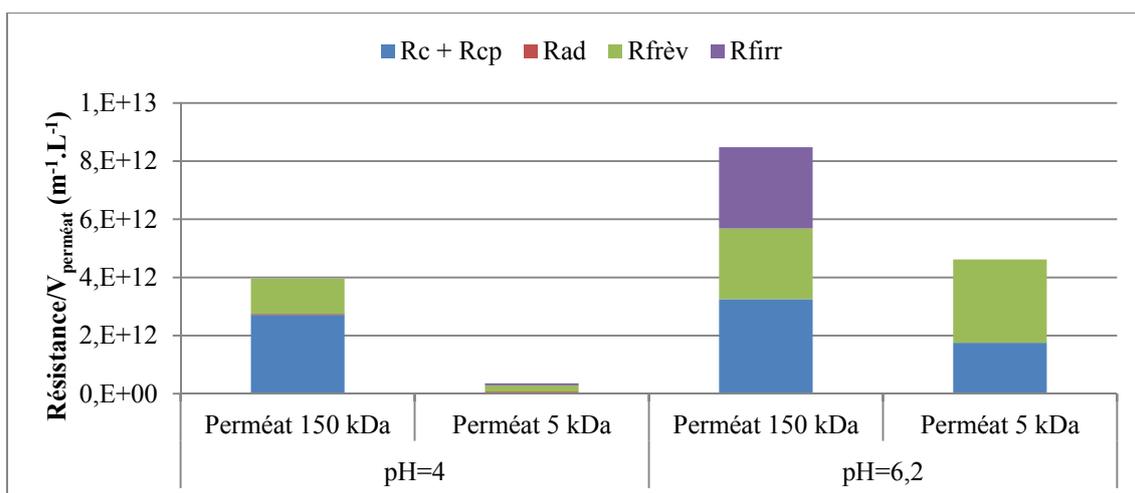


Figure 73 : composition de la résistance du colmatage de la NF 1 kDa pour les différentes alimentations aux pH de 4 et 6,2 (RV = 40 %) (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2) (perméat 150 kDa pH = 6,2 n = 2)

Les résistances du colmatage obtenues avec la membrane 1 kDa dépendent du pH et de l'alimentation. Les résistances au transfert sont plus faibles à pH acide quelle que soit l'alimentation. Lors de la **filtration du perméat 5 kDa** à pH acide, la résistance hydraulique résultante est 13 fois inférieure à celle obtenue à pH natif. Cette différence est en accord avec la chute importante constatée sur l'évolution des flux en fonction de la RV (figure 72). La résistance hydraulique globale à pH natif est composée à 63 % d'une résistance réversible ($R_{frév} = 2,9.10^{12} \text{ m}^{-1}.L^{-1}$) et à 39 % d'une résistance liée à l'accumulation de solutés à la surface de la membrane ($R_c + R_{cp} = 1,7.10^{12} \text{ m}^{-1}.L^{-1}$). La résistance réversible pourrait s'expliquer par la pénétration de solutés de masses molaires proches du seuil de coupure de la membrane au sein des pores. Ces solutés sont probablement des hémicelluloses et/ou des fragments de lignine car cette résistance réversible est constituée à 90 % de composés organiques. Un lavage chimique (succession de nettoyages basique, acide puis de désinfection) est nécessaire pour les enlever. Une étude expérimentale par mise en contact statique du perméat 5 kDa et de la membrane 1 kDa durant 24 h a été réalisée à pH acide et natif. Les mesures de flux à l'eau avant et après la mise en contact ont permis de constater que **les phénomènes d'adsorption sont négligeables**, comme pour la membrane 5 kDa.

La filtration du perméat 150 kDa entraîne une résistance hydraulique globale plus importante de la membrane 1 kDa que lors de la filtration du perméat 5 kDa quel que soit le pH. Lors de la filtration du perméat 150 kDa à pH natif, la résistance du colmatage résultante est nettement supérieure à celle obtenue à pH acide, environ 2 fois plus importante. Cette

résistance est composée, quasi-équitablement, d'une résistance liée à des colmatages externes ($R_c + R_{cp}$), internes ($R_{frév}$) et irréversibles (R_{firr}) représentant 38 %, 29 % et 33 % de la résistance du colmatage respectivement. La résistance irréversible à pH natif est loin d'être un avantage lors d'une utilisation intensive.

Au vu de ce résultat non satisfaisant, il a été décidé d'écarter la filtration du perméat 150 kDa avec la membrane 1 kDa à pH natif.

3.2.3. Quantités de matière présentes dans les eaux de lavage

La quantification des hémicelluloses et des polyphénols récupérés lors du rinçage à l'eau puis lors du nettoyage chimique a été réalisée de la même façon que pour la membrane 5 kDa. La figure 74 présente les quantités de matière obtenues à une RV de 40 % aux 2 pH.

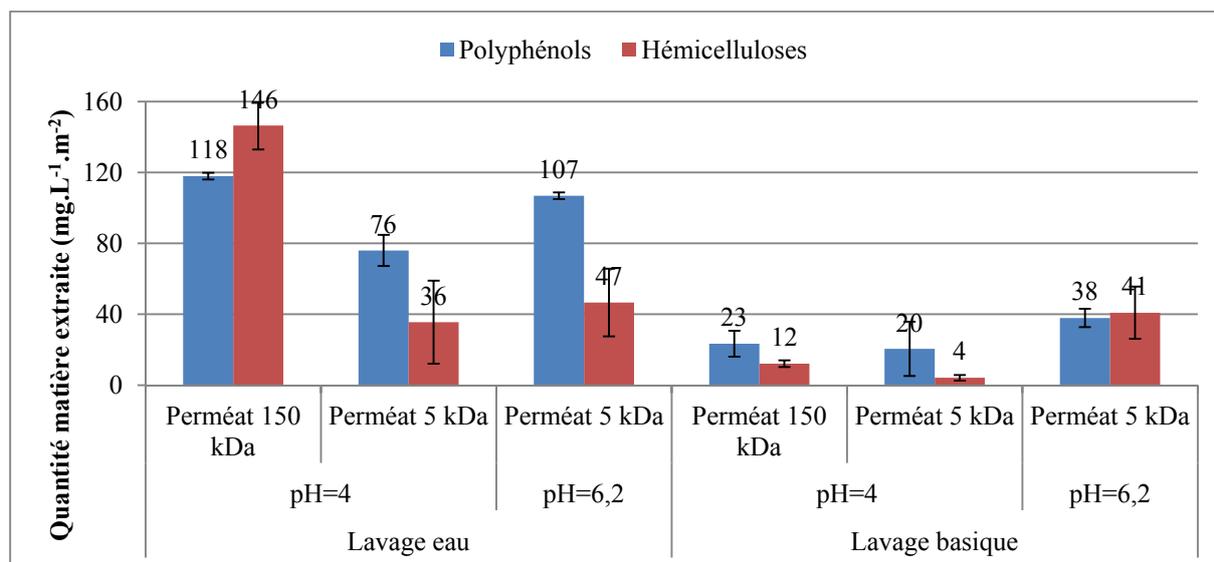


Figure 74 : quantités de matière présentes dans les eaux de lavage de la NF 1 kDa (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2)

D'après cette figure, les quantités de matière récupérées à la surface des membranes suivent le même ordre croissant que les valeurs des résistances de surfaces ($R_c + R_{cp}$). Les quantités de polyphénols et d'hémicelluloses présentes à la surface de la membrane 1 kDa dépendent de l'alimentation et du pH. Il apparaît que les quantités de solutés récupérées sur la membrane 1 kDa par le lavage à l'eau lors de la filtration du perméat 150 kDa à pH acide sont les plus importantes avec 118 et 146 $\text{mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ces quantités sont relativement proches de celles retrouvées sur la membrane 5 kDa à pH acide pour une RV identique avec 86 et 101 $\text{mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (figure 64). L'augmentation des quantités entre ces 2 filtrations est probablement

causée par la diminution du seuil de coupure de la membrane puisque les concentrations en polyphénols et en hémicelluloses dans l'alimentation sont identiques (correspondant au perméat 150 kDa à pH acide). Il peut être suggéré que le dépôt d'hémicelluloses et de polyphénols à la surface de la membrane est à l'origine des fortes diminutions du flux de perméation qui sont de 60 % et de 70 % lors des filtrations par membrane 5 kDa et 1 kDa respectivement à des RV identiques. Pour le perméat 5 kDa, il est intéressant de constater que la quantité de polyphénols récupérée est plus importante quand le pH augmente et qu'elle est toujours nettement plus importante que celle des hémicelluloses. En effet, la membrane 5 kDa a retenu une grande partie des hémicelluloses avec des taux de rétention de 73 % à pH = 4 et 42 % à pH = 6,2.

De la même façon, les quantités de **matière extraites de l'intérieur des membranes** 1 kDa suivent le même ordre croissant que les résistances liées aux colmatages interne ($R_{frév}$). Ces quantités sont toutefois nettement inférieures aux quantités présentes sur la surface. A pH acide, les quantités de polyphénols sont d'environ $20 \text{ mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$ quel que soit l'alimentation tandis que les quantités d'hémicelluloses sont de $12 \text{ mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$ avec le perméat 150 kDa et de $4 \text{ mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$ avec le perméat 5 kDa. La résistance réversible est 6 fois plus importante avec le perméat 150 kDa. Ainsi, la quantité d'hémicelluloses présente à l'intérieur des membranes 1 kDa peut avoir une grande importance sur les résistances au transfert. Cette observation semble également se confirmer avec les quantités présentes dans la membrane à pH natif. La quantité d'hémicelluloses est d'environ $40 \text{ mg.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et la résistance réversible est la plus importante avec $2,9.10^{12} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$.

3.3.Rétention de la matière avec la membrane 1 kDa

3.3.1. Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols

Le tableau 29 présente les concentrations en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche dans les différentes fractions générées par les filtrations sur membrane 1 kDa.

Tableau 29 : concentrations des différentes fractions obtenues lors de la NF 1 kDa (PTM = 6,4 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2)

Alimentation	pH	RV	Fraction	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Hémicelluloses (mg _{eq G} .L ⁻¹)	Matière sèche (mg.L ⁻¹)
Perméat 150 kDa	4	80 %	Perméat 150 kDa	540 ± 50	480 ± 40	2750 ± 100
			Rétentat 1 kDa	1400 ± 20	1850 ± 100	7800 ± 700
			Perméat 1 kDa	400 ± 100	160 ± 60	1900 ± 300
Perméat 5 kDa			Perméat 5 kDa	460 ± 50	210 ± 50	2000 ± 130
			Rétentat 1 kDa	840 ± 1	380 ± 110	3300 ± 400
			Perméat 1 kDa	370 ± 60	80 ± 2	1500 ± 250
Perméat 5 kDa	6,2	40 %	Perméat 5 kDa	460 ± 10	280 ± 2	1540 ± 30
			Rétentat 1 kDa	720 ± 10	500 ± 10	2000
			Perméat 1 kDa	260 ± 2	90 ± 10	840

Le taux de rétention des électrolytes est inférieur à 10 % quel que soit le pH (soit une rétention identique à l'opération de filtration 5 kDa).

La figure 75 présente les taux de rétention en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche obtenus lors de la filtration sur membrane 1 kDa. Les RV correspondantes sont indiquées dans le tableau ci-dessus. Si la membrane 5 kDa est utilisée en amont de la membrane 1 kDa, les taux de rétention sont présentés pour les deux filtrations cumulées afin de pouvoir les comparer.

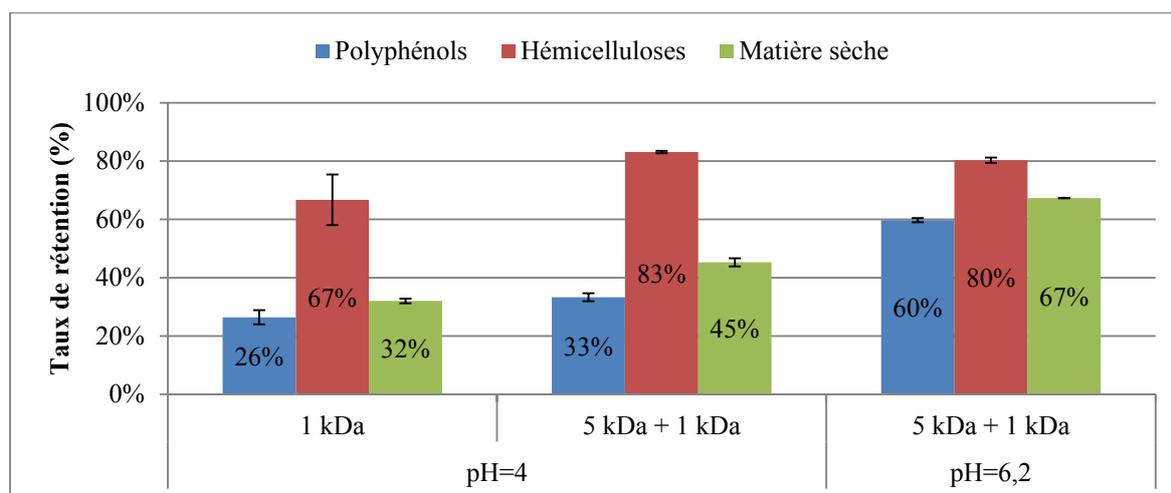


Figure 75 : taux de rétention en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche lors de la NF 1 kDa (PTM = 6,4 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2)

Les taux de rétention en **matière sèche** sont de 45 % et 67 % lors de l'utilisation des membranes 5 kDa et 1 kDa en série aux pH acide et natif respectivement. En comparaison, la membrane 5 kDa seule permet de retenir 34 % et 40 % de la matière sèche aux mêmes pH (figure 68). Ainsi, l'ajout d'une opération de filtration permet d'augmenter la rétention de 10 et 25 % supplémentaire selon le pH. L'utilisation des deux membranes en série apporte une augmentation limitée de la rétention, notamment à pH acide. Parallèlement, il est intéressant de constater que la membrane 1 kDa (sans filtration 5 kDa au préalable) donne les mêmes performances de rétention de la matière sèche que la membrane 5 kDa seule à pH acide puisque les taux de rétention sont respectivement de 32 % (RV = 80 %) et 34 % (RV = 85 %).

L'utilisation des membranes 5 kDa et 1 kDa en série permet d'obtenir des taux de rétention en **hémicelluloses** de l'ordre de 80 %, indépendamment du pH. Ce taux de rétention est supérieur d'environ 10 % à celui obtenu avec les membranes 1 kDa ou 5 kDa seules. Dans ces cas, les taux de rétention en hémicelluloses sont similaires avec 67 % (RV = 80 %) et de 73 % (RV = 85 %) respectivement. Ces résultats de rétention, en plus de ceux présentés précédemment sur le comportement hydraulique (quantités de matière extraite proche, phénomène de colmatage prédominant identique,...), mettent en évidence que la membrane 1 kDa a un comportement proche de la membrane 5 kDa. Ces taux de rétention en hémicelluloses sont d'autant plus intéressants lorsqu'ils sont comparés aux taux de rétention des polyphénols avec la membrane 5 kDa ou 1 kDa. Les taux de rétention en polyphénols sont restés plutôt constants aux environ de 25 à 30 % pour un pH acide. Ainsi, il existe toujours la même sélectivité entre ces deux familles de solutés. L'utilisation de ratios [hémicelluloses]/[MS] permet de voir la sélectivité entre les différentes filières. Ainsi, ces ratios sont similaires dans les rétentats 5 kDa et 1 kDa lorsque ces opérations sont seules avec 28 % et 24 % respectivement. Par contre, ce ratio est seulement de 12 % pour le rétentat 1 kDa quand cette filtration est à la suite de la membrane 5 kDa ce qui va de pair avec la faible augmentation du taux de rétention.

Les hémicelluloses présentes dans le perméat 150 kDa sont à une concentration de $1850 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ et le profil initial de la répartition des masses molaires est présenté sur la figure 67. Les hémicelluloses possèdent une masse moléculaire apparente comprise entre 0,1 et 100 kDa avec des pics d'intensité à 350 Da et 1 kDa. Le comportement similaire des deux membranes laissent suggérer que la filtration du perméat 150 kDa directement avec la membrane 1 kDa à pH acide (sans filtration préalable avec la membrane 5 kDa), pourrait

également donner lieu à des phénomènes d'agglomération des hémicelluloses similaires à ceux observés avec la membrane 5 kDa (Carneiro-da-Cunha *et al.*, 2011). Il n'a malheureusement pas pu être vérifié que la masse moléculaire moyenne de ces agglomérats soit également de 100 kDa.

Une analyse par HPLC-SEC a été effectuée sur les fractions générées par la filtration 1 kDa et préalablement filtré par la membrane 5 kDa (perméat 5 kDa, rétentat 1 kDa et perméat 1 kDa). Cette analyse doit permettre d'identifier le comportement des hémicelluloses présents dans le rétentat 1 kDa avec des masses moléculaires plus petites et des concentrations plus faibles, de l'ordre de 380 et 500 mg_{eq} G.L⁻¹. Ces analyses ont été réalisées seulement au pH acide de façon à pouvoir les comparer avec celles de la figure 67. La figure 76 montre la répartition des hémicelluloses en fonction de leur MMA.

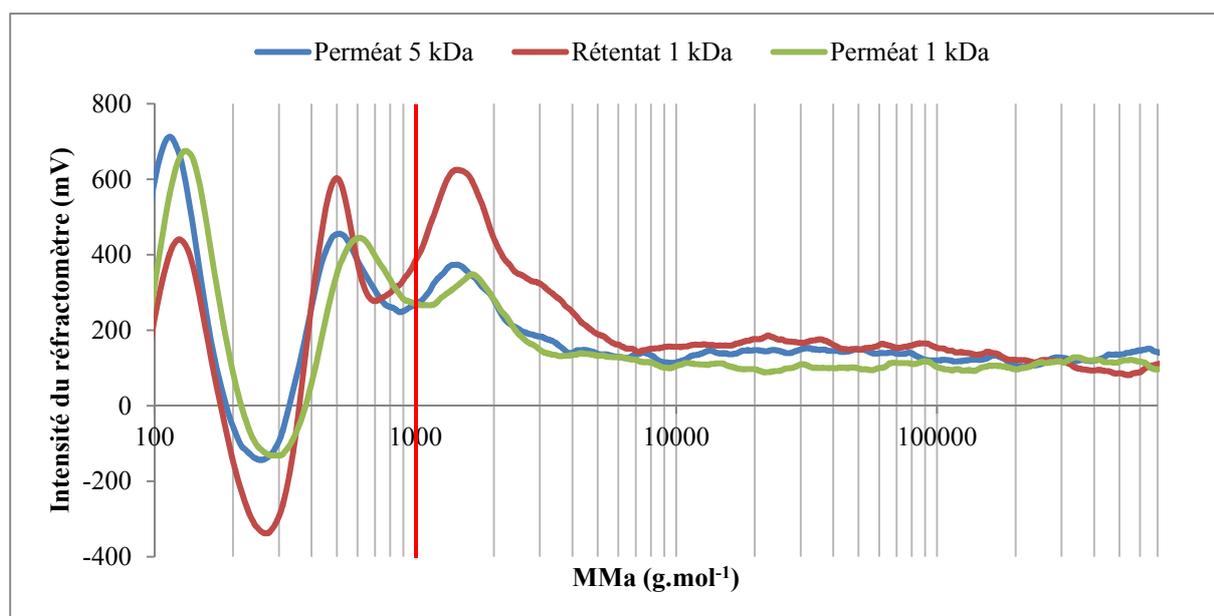


Figure 76 : distribution de masses molaires apparentes des hémicelluloses dans les différentes fractions de la NF 1 kDa à une RV de 80 %

Le profil chromatographique du perméat 5 kDa (comme alimentation) montre que les hémicelluloses se répartissent en trois pics de masses molaires apparentes de 150 Da, 500 Da et 1500 Da. Cette distribution est similaire à celle observée au préalable lors de l'étude avec la membrane 5 kDa (figure 67). En premier lieu, ce chromatogramme montre que la membrane 1 kDa ne semble pas être capable d'effectuer une sélectivité autour de son seuil de coupure et ainsi de ne pas retenir la population d'hémicelluloses possédant des masses moléculaires supérieures à 1 kDa. Ceci pourrait expliquer la faible augmentation du taux de rétention avec

l'utilisation des membranes 5 kDa et 1 kDa en série. De plus, le profil obtenu avec le rétentat 1 kDa met en évidence qu'aucune population avec une masse moléculaire apparente de 100 kDa n'apparaît au cours de la concentration, contrairement à ce qui avait été observé dans le rétentat de la membrane 5 kDa (figure 67). Ainsi, les hémicelluloses possédant des masses moléculaires plus petites et des concentrations plus faibles, de l'ordre de $380 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le rétentat 1 kDa contre $2180 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le rétentat 5 kDa, n'auraient pas tendance à s'agglomérer.

Cette différence de comportement à l'agglomération pourrait expliquer la différence des flux de perméation obtenus avec la membrane 1 kDa. La diminution des flux de perméation est respectivement de 60 % et de 40 % entre le perméat 150 kDa et le perméat 5 kDa (figure 72). L'utilisation de la membrane 5 kDa en amont de la membrane 1 kDa élimine une fraction importante d'hémicelluloses. Les hémicelluloses restantes avec des masses moléculaires et des concentrations plus faibles n'auraient pas la capacité de s'agglomérer. La quantité d'hémicellulose que l'on récupère sur la membrane 1 kDa après un lavage à l'eau est de l'ordre de $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et négligeable après un lavage basique (figure 74). La membrane 5 kDa améliore alors les performances de productivité de la membrane 1 kDa.

Cependant, l'ajout de cette étape se justifie-t-elle au vue des résultats de rétention ?

L'utilisation du perméat 150 kDa directement sur la membrane 1 kDa engendrerait la formation d'agglomérats dans le rétentat 1 kDa avec des masses moléculaires nettement supérieures au seuil de coupure de la membrane. Ceux-ci resteraient à la surface de la membrane avec peu de possibilités de rentrer à l'intérieur des pores. La quantité d'hémicelluloses récupérée sur la membrane après un lavage à l'eau est de l'ordre de $146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ après un lavage basique (figure 74). Ces quantités sont respectivement de l'ordre de $175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le cas de la membrane 5 kDa (figure 64). Ce gâteau de filtration constitué de « gros » agglomérats d'hémicelluloses conduirait à une stabilisation du flux de perméation au cours de la concentration (figure 72) et n'entraînerait qu'un colmatage superficiel et réversible au vue des résistances hydrauliques (figure 73).

3.3.2. Rétention des composés polyphénoliques

Le tableau 30 et la figure 77 présentent les concentrations et les taux de rétention en polyphénols, lignine et lignanes.

Tableau 30 : concentrations en polyphénols des différentes fractions obtenues lors de la NF 1 kDa (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2)

Alimentation	pH	RV	Fraction	Polyphénols (mg _{eq AG} .L ⁻¹)	Lignine (mg.L ⁻¹)	Lignanes (mg _{eq AC} .L ⁻¹)
Perméat 150 kDa	4	80 %	Perméat 150 kDa	540 ± 50	480 ± 20	40 ± 3
			Rétentat 1 kDa	1400 ± 20	1330 ± 20	60 ± 40
			Perméat 1 kDa	400 ± 100	290 ± 130	41 ± 5
Perméat 5 kDa			Perméat 5 kDa	460 ± 50	420 ± 50	30 ± 30
			Rétentat 1 kDa	840 ± 1	780 ± 5	60 ± 3
			Perméat 1 kDa	370 ± 60	350 ± 80	20 ± 15
Perméat 5 kDa	6,2	40 %	Perméat 5 kDa	460 ± 10	460	10
			Rétentat 1 kDa	720 ± 10	710	13
			Perméat 1 kDa	260 ± 2	250	4

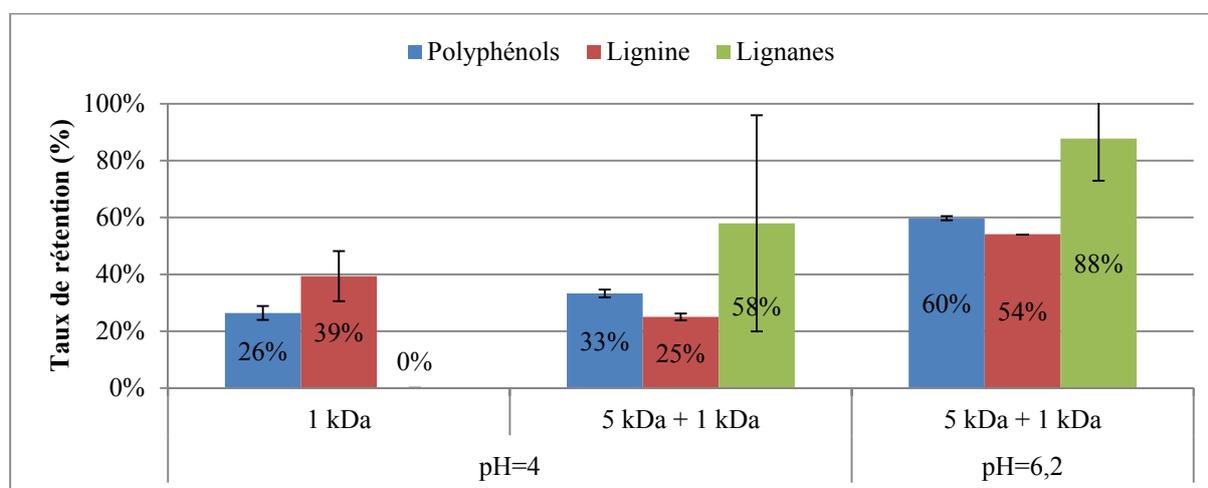


Figure 77 : taux de rétention en polyphénols, lignine et lignanes lors de la NF 1 kDa (PTM = 6,4 bar, vitesse de circulation 5 m.s⁻¹) (perméat 5 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 150 kDa pH = 4 : n = 3) (perméat 5 kDa pH = 6,2 : n = 2)

L'utilisation des membranes 1 kDa et 5 kDa en série pour la filtration du perméat 150 kDa permet d'obtenir des taux de rétention en **polyphénols** de 33 % à pH acide et de 60 % à pH natif. Par comparaison aux taux de rétention obtenus avec la membrane 5 kDa seule, l'augmentation de ces taux de rétention est important à pH natif, passant de 28 % à 60 % mais faible à pH acide, passant de 24 % à 33 % (figure 68).

La figure 77 met également en évidence que l'utilisation de la **membrane 1 kDa seule à pH acide** pour la filtration du perméat 150 kDa permet d'obtenir un taux de rétention de 26

% en polyphénols à une RV de 80 %, soit une rétention égale à la membrane 5 kDa seule dans les mêmes conditions. La membrane 5 kDa ne serait alors pas nécessaire pour améliorer la séparation des polyphénols par rapport aux autres familles de molécules. De même que pour les hémicelluloses, le ratio [polyphénols]/[MS] permet de voir la sélectivité entre les différentes filières. En effet, le ratio [polyphénols]/[MS] du rétentat 5 kDa est de 12 % alors que celui du rétentat 1 kDa (seule) est de 18 %. Ces polyphénols sont principalement constitués des fractions de lignine et de lignanes. Il est intéressant de constater que la membrane 1 kDa seule ne retient nullement les **lignanes** à pH acide contrairement à la membrane 5 kDa où le taux de rétention était de l'ordre de 31 % pour une RV = 85 %. La forte rétention des lignanes lors de la filtration du perméat 150 kDa par la membrane 5 kDa à pH natif (72 %) est légèrement amplifiée avec l'utilisation des membranes 5 kDa et 1 kDa en série permettant d'atteindre un taux de 88 %. Paradoxalement, la membrane avec le seuil de coupure le plus élevé (entre 1 kDa et 5 kDa) serait le principal obstacle au passage des lignanes.

Enfin, la figure 77 montre que **la rétention de la lignine** est de 39 %, avec la membrane 1 kDa seule, c'est à dire une rétention supérieure à celle obtenue dans les mêmes conditions avec les membranes 5 kDa et 1 kDa mise en série (25 %). Pour rappel, le taux de rétention obtenu avec la membrane 5 kDa était de 16 % pour une RV = 85 % (figure 68).

Les travaux de la littérature sur le comportement physico-chimique des hémicelluloses et des fractions de lignine mettent en évidence que la masse moléculaire et la concentration des molécules sont des caractéristiques fortement impliquées dans les phénomènes d'agglomérations. Les différents seuils de coupure utilisés et le fonctionnement en mode de concentration ont donc un impact direct sur ces deux caractéristiques. Précédemment, il avait été mis en évidence que l'agglomération des hémicelluloses se faisait différemment dans le cas d'une seule membrane (5 kDa ou 1 kDa) par rapport à une succession de membranes 5 et 1 kDa. Ceci pourrait également s'appliquer lors de la filtration de la lignine. Riou *et al.* (2002) ont étudié l'agrégation des tannins condensés présent dans le vin. La comparaison avec la situation présente est possible étant donné que les propriétés du milieu sont proches (phase aqueuse, pH = 3,5 et présence de polysaccharides) et la structure des tannins condensés peut se rapprocher de la lignine TMP (chapitre 4, paragraphe 2.2.3). Les auteurs de cette étude font une distinction entre les tannins peu polymérisés (5 monomères) pouvant être assimilés à la lignine présente dans le perméat 5 kDa et les tannins avec un degré de polymérisation

supérieur (11 monomères) qui se rapprocheraient de la lignine du perméat 150 kDa. La première famille de tannins peu polymérisés aurait une faible tendance à s'agglomérer lorsque la concentration est inférieure à 1 g.L^{-1} ($[\text{lignine}]_{\text{rétentat 1 kDa après 5 kDa}} = 780 \text{ mg}_{\text{eq AG.L}^{-1}}$). Les tannins passeraient d'une taille de 200 nm à 300 nm. Par contre, la seconde famille de tannins lorsque la concentration est supérieure à 1 g.L^{-1} ($[\text{lignine}]_{\text{rétentat 1 kDa sans 5 kDa}} = 1330 \text{ mg}_{\text{eq AG.L}^{-1}}$) aurait une forte tendance à s'agglomérer et doubler leur taille pour atteindre un diamètre de 1000 nm. Il est suggéré dans cette étude que l'agrégation se ferait par attraction des interactions hydrophobes et serait donc favorisée en milieu acide.

Dans ce contexte, il a été effectué une analyse par HPLC-SEC sur les fractions de lignine générées par la filtration 1 kDa à pH acide et préalablement filtré par la membrane 5 kDa (perméat 5 kDa, rétentat 1 kDa et perméat 1 kDa).

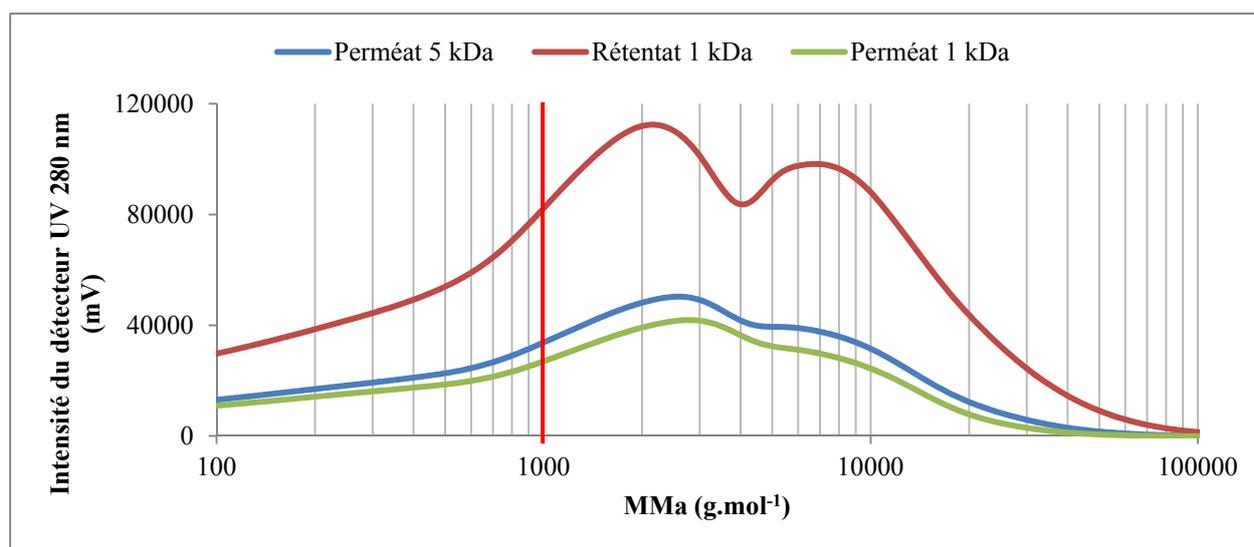


Figure 78 : distribution de masses molaires apparentes de la lignine dans les différentes fractions de la NF 1 kDa à une RV de 80 %

Le chromatogramme est similaire à celui obtenu à l'issue de la filtration du perméat 150 kDa avec la membrane 5 kDa (figure 69). Les fractions de lignine possèdent deux pics d'intensités significatives à environ 2,5 kDa et 6 kDa. Le chromatogramme montre que la membrane céramique 1 kDa (à la suite de la membrane 5 kDa) n'est pas sélective autour de son seuil de coupure. La majeure partie des fractions de lignine qui passe au travers de la membrane 5 kDa traverse également la membrane 1 kDa. Le taux de rétention des polyphénols est seulement de 33 % pour les membranes 5 kDa et 1 kDa en série à pH acide quand la membrane 5 kDa seule en retient déjà 24 % (figure 77). Aucune des deux

populations majeures n'est retenue par la membrane. Ainsi, l'utilisation successive de ces deux membranes apporte peu d'amélioration.

Il semble donc que la filtration 1 kDa seule permette l'agrégation des hémicelluloses et de la lignine, ce qui accentue la formation d'un gâteau de filtration poreux n'empêchant pas le passage des lignanes au travers de la membrane puisque leur rétention est nulle (figure 79).

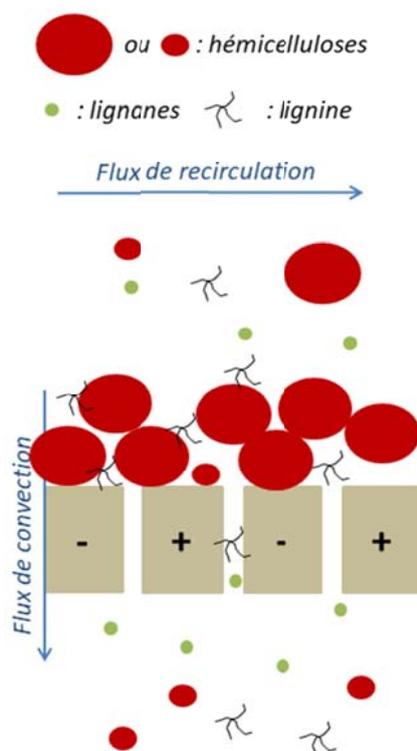


Figure 79 : schéma de principe des mécanismes de rétention ayant lieu lors de la NF 1 kDa seule à pH = 4

Les phénomènes de colmatage sont alors principalement externes ce qui valide les observations faites sur les résistances (figure 73) et les quantités de matière présentes à la surface de la membrane (figure 74).

3.4.Choix de la filière de fractionnement 5 kDa et/ou 1 kDa

Les paragraphes précédents ont permis d'évaluer les productivités et les performances de séparations des composés présents dans les filtrats clairs suivant différents pH et combinaisons de membrane. Les phénomènes de colmatage sont inévitables. Cependant, leurs compréhensions ont permis de les maîtriser et de les minimiser. Pour effectuer un choix de filière de fractionnement, il faut que ces étapes permettent : 1) d'obtenir une fraction riche en lignine, 2) d'obtenir une fraction appauvrie en hémicelluloses dans les rétentats, 3) de limiter

la concentration en lignanes dans les rétentats et 4) d'être économiquement viable lors d'une exploitation industrielle. Pour ce dernier point, il est fait à ce stage l'hypothèse qu'une filière proposant une productivité importante et/ou un minimum d'opérations unitaires est économiquement viable.

Aux vues des résultats précédents, la filtration à pH acide est privilégiée car elle permet de maintenir une productivité importante en ne créant principalement que des colmatages externes tout en obtenant des rétentions en composés pertinentes. Afin de choisir entre les différentes filières membranaires possibles à pH acide, le tableau 31 donne les grandeurs pertinentes en termes de comportement hydraulique, de rétention et de caractéristiques des fractions obtenues afin de choisir la filière de fractionnement la plus appropriée. Toutes ces filières sont comparées à une alimentation identique correspondant au perméat 150 kDa.

Tableau 31 : récapitulatif des grandeurs pertinentes pour le choix de la filière de fractionnement 5 kDa et/ou 1 kDa

Filières	5 kDa	1 kDa	5 kDa + 1 kDa
Diminution des flux à une RV de 80 %	60 %	70 %	60 % et 35 %
Flux à une RV de 80 % (L.m⁻².h⁻¹)	110	40	110 et 140
Résistances du colmatage (m⁻¹)	9,3.10 ¹¹	4,0.10 ¹²	9,3.10 ¹¹ et 3,5.10 ¹¹
Fraction de résistances liées aux colmatages externes	50 %	69 %	50 % et 11 %
Ratio [polyphénols]/[MS] dans le rétentat	12 %	18 %	12 % et 26 %
Ratio [hémicelluloses]/[MS] dans le rétentat	28 %	24 %	28 % et 12 %
Rétention en lignanes	31 %	0 %	58 %

Les erreurs sur les ratios sont inférieures à 2 %.

Ce tableau montre que la diminution de flux et la résistance hydraulique liée au colmatage sont plus importantes lors de la filtration par la membrane 1 kDa seule avec 70 % et 4,0.10¹² m⁻¹ respectivement. Cependant, cette diminution du flux est relativement proche de celle obtenue avec la membrane 5 kDa seule (60 %). De plus, le colmatage de la membrane 1 kDa correspond à 69 % à un mécanisme externe favorisé par l'agglomération des hémicelluloses et de la lignine et pouvant ainsi être éliminé facilement. D'autre part, la mise en série des deux membranes donne des résultats identiques pour la membrane 5 kDa et des colmatages moins prépondérants pour la membrane 1 kDa puisqu'une partie des composés sont éliminés par la membrane 5 kDa en amont.

Le rétentat de filtration 5 kDa possède un ratio [hémicelluloses]/[MS] de 28 % et [polyphénols]/[MS] de 12 %. Par contre, les résultats du rétentat 1 kDa en aval de cette filtration 5 kDa sont inversés puisque les polyphénols possèdent un ratio supérieur avec 26 % et les hémicelluloses de 12 %. Bien que la filtration des eaux TMP sur cette membrane 1 kDa donne de bons résultats, elle possède des concentrations en polyphénols ne dépassant pas les $1000 \text{ mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ratios en polyphénols et hémicelluloses dans les rétentats de la filtration 1 kDa seule à pH acide sont respectivement de 18 % et 24 %. Ces derniers sont relativement proches et génèrent un rétentat possédant une concentration en polyphénols de $1400 \text{ mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$ tout en maintenant un colmatage limité grâce aux agrégats. Il est important de signaler la rétention nulle en lignanes qui représente une donnée primordiale dans le choix de la filière. Enfin, le perméat 1 kDa possède un ratio de 22 % en polyphénols et de 8 % seulement en hémicelluloses. Cette caractéristique est particulièrement favorable à l'obtention d'un rétentat 300 Da concentré en polyphénols et notamment en lignanes sans posséder une concentration importante en hémicelluloses. A partir de l'ensemble de ces observations, il est décidé que les étapes de filtration 5 kDa et 1 kDa (issus de la littérature) seront remplacées par une filtration 1 kDa seule à pH acide.

4. Evaluation d'une membrane 300 Da dans le fractionnement de la matière

La membrane 300 Da est l'étape finale du fractionnement. Elle est effectuée à l'aide d'une membrane organique en polyamide (PA) à géométrie spiralée. Lors des paragraphes précédent, il a été démontré que l'utilisation de la membrane 1 kDa à pH acide permet de limiter fortement l'apport en hémicelluloses, de réduire plus modérément celui en lignine sans pour autant éliminer les lignanes. L'objectif de la membrane 300 Da est de concentrer cette famille de composés dans son rétentat et de produire un perméat qui pourrait être réutilisé comme eau de procédé.

Le pH acide étant défini comme le pH adéquat, les résultats de la filtration 300 Da sont présentés uniquement à ce pH.

4.1. Comportement hydraulique de la membrane 300 Da

L'étude du comportement hydraulique utilise les mêmes outils que ceux utilisés sur les membranes céramiques afin de caractériser les mécanismes de colmatage. La figure 80 présente l'évolution du flux au cours de la filtration 300 Da.

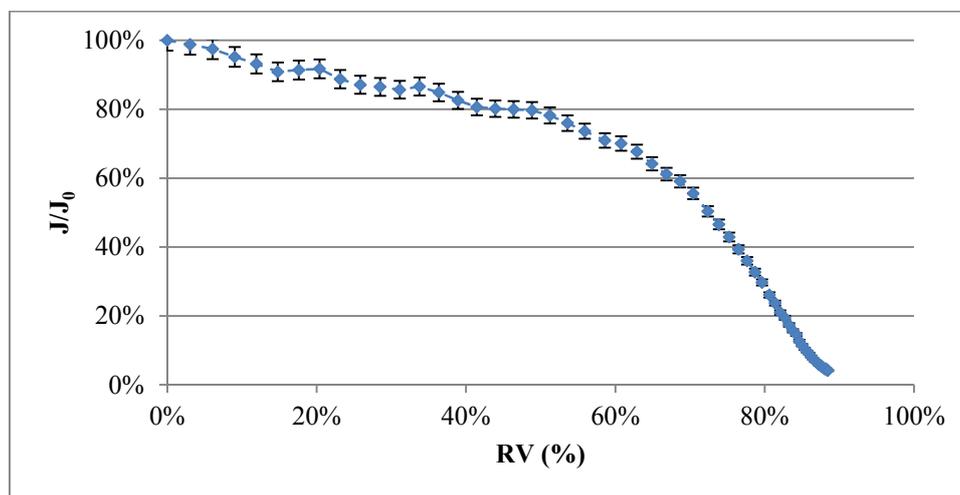


Figure 80 : évolution du rapport J/J_0 en fonction de la RV lors de la NF 300 Da (pH = 4, PTM = 6 bar, vitesse de circulation 1 m.s^{-1}) ($n = 2$, $J_0 = 44 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

Cette figure montre que l'évolution du rapport J/J_0 est très différent de ce qui a été observé au préalable pour les membranes céramiques étudiées (membranes 150 kDa, 5 kDa et 1 kDa). Dans un premier temps, la diminution du flux est plutôt linéaire et constante jusqu'à atteindre une diminution de 30 % à une RV de 60 %. Le flux de perméation à ce niveau de concentration est de l'ordre de $30 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il a été démontré par Jose Lopez-Munoz *et al.* (2009) et Violleau *et al.* (2005) qu'une membrane de nanofiltration en PA présente de meilleures performances de productivité à pH acide dû à un changement de configuration du polymère de surface augmentant la taille de ces pores. Au-delà de cette RV, la diminution du flux de perméation est beaucoup plus accentuée pour atteindre une réduction de 90 % à la RV de 87 %. Ce changement de pente montre une évolution dans les mécanismes de colmatage.

L'étude des **résistances hydrauliques** a permis de déterminer que la résistance globale au transfert est de $1,5.10^{13} \text{ m}^{-1}.\text{L}^{-1}$ à pH acide en fin de filtration (RV = 87 %). Cette résistance est approximativement 3 fois plus importante que celle observée lors de la filtration 1 kDa dans des conditions légèrement différentes (RV = 80 %, PTM = 6,4 bar). Cette résistance hydraulique est constituée à 99 % de colmatage déposé par des mécanismes externes ($R_c + R_{cp}$) tels que l'accumulation de soluté à la surface de la membrane et confirme

l'hypothèse émise avec l'évolution des flux. L'étude de l'adsorption statique n'a pas été effectuée sur la membrane organique pour éviter de la détériorer. Les résistances liées à l'adsorption et/ou aux phénomènes réversibles sont associées ($R_{ad} + R_{frév}$) et s'avèrent être négligeables (1 %). La résistance liée aux colmatages irréversibles ne représente qu'une part inférieure à 0,1 %.

Ces mécanismes de colmatage, principalement externes, peuvent être dus à une importante différence de taille entre les composés à filtrer et la taille des pores de cette membrane. Les analyses HPLC-SEC sur le perméat 1 kDa (figure 76 et figure 78) ont montré que les composés possèdent une MMA de 1,5 kDa (hémicelluloses) ou 7 kDa (lignine). D'autre part, Violleau *et al.* (2005) ont montré que les composés organiques naturels hydrophiles créent des colmatages de surface sur des membranes en PA contrairement aux matières naturels hydrophobes qui créent davantage de colmatage interne lors de NF. En effet, Hurwitz *et al.* (2010) ont montré qu'une membrane en PA est hydrophobe avec un angle de contact d'environ 70 degré dans les conditions de pH et de force ionique des filtrats clairs. Ainsi, le colmatage interne par des composés hydrophobes a lieu par affinité tandis que le colmatage de surface a lieu par interaction hydrophile – hydrophobe entre les solutés et la membrane. Les analyses par CPG-SM ont montré que depuis l'étape de filtration 150 kDa, la matière présente dans les filtrats clairs est uniquement constituée de composés hydrophiles puisque les acides gras et résiniques ont été éliminés. Cela favorisant ainsi le phénomène de colmatage de surface.

Les lavages à l'eau ont été également réalisés de façon à quantifier les hémicelluloses et les polyphénols présents à la surface de la membrane (figure 81).

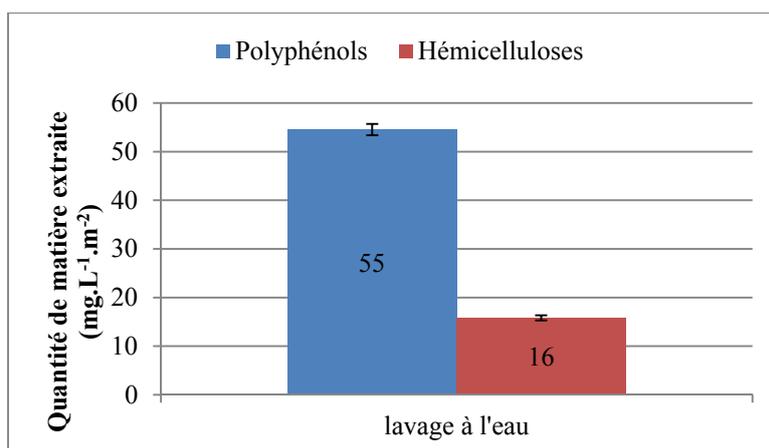


Figure 81 : quantité de matière présente dans les eaux de lavage de la NF 300 Da (n = 2)

Le lavage à l'eau permet de récupérer environ 3 fois plus de polyphénols que d'hémicelluloses. Une large part des hémicelluloses a été retenue lors des étapes précédentes de filtration des filtrats clairs. Le perméat 1 kDa contient $400 \text{ mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$ de polyphénols contre seulement $160 \text{ mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hémicelluloses. Ce résultat met en évidence que le dépôt de solutés à la surface de la membrane est principalement constitué de polyphénols.

A l'issue de cette étude sur le mécanisme de colmatage de la membrane 300 Da, il peut être suggéré que l'accumulation de solutés, principalement de la lignine, au voisinage de la membrane donne lieu dans un premier temps à une diminution progressive du flux de perméation au fur et à mesure que la concentration augmente. Au-delà d'une RV de 60 %, il est possible que cette accumulation devienne si importante que le dépôt des polyphénols (fractions de lignines) forme une couche/un gel compact qui bloque complètement le transfert de matière au travers de la membrane.

4.2. Rétention de la matière avec la membrane 300 Da

Une étude des taux de rétention est réalisée dans cette nouvelle partie, principalement de façon à évaluer la capacité de la membrane 300 Da à retenir les lignanes et à produire un perméat qui pourrait être réutilisé comme eau de procédé.

4.2.1. Rétention de la matière sèche, des hémicelluloses et des polyphénols

Le tableau 32 présente les concentrations des différentes fractions obtenues par la filtration 300 Da à pH acide.

Tableau 32 : concentrations et conductivité des différentes fractions obtenues lors de la NF 300 Da (n = 2)

Fraction	Polyphénols ($\text{mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Hémicelluloses ($\text{mg}_{\text{eq G}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Matière sèche ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Conductivité ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Perméat 1 kDa	400 ± 100	160 ± 60	1900 ± 300	1040 ± 10
Rétentat 300 Da	3790 ± 40	1750 ± 30	14000	4430
Perméat 300 Da	39 ± 1	5 ± 1	500	410

Les mesures de conductivité montrent que la membrane 300 Da est capable de retenir une proportion non négligeable d'électrolytes. Cette rétention de sels était attendue puisque son seuil de coupure est proche du domaine de l'OI et cette membrane permet d'obtenir une rétention de 96 % en MgSO_4 d'après les données constructeurs (GE Power & Water.). Lors de la filtration, les sels se concentrent dans le rétentat de 9 à 37 $\text{mM}_{\text{eq NaCl}}$ environ (correspondant approximativement à 0,05 % et 0,2 % en masse de la phase aqueuse). Une solution constituée de 3 % en masse de NaCl peut engendrer une contre-pression osmotique correspondante à 50 % de la PTM appliquée en OI (Aimar and Bacchin, 2016). En comparaison, les faibles teneurs en sels et pressions appliquées lors de la filtration 300 Da n'engendrent pas de contre-pression osmotique importante.

La figure 82 rappelle les taux de rétention obtenus lors de la filtration 1 kDa et présente ceux obtenus avec les filtrations 1 kDa et 300 Da mise en série.

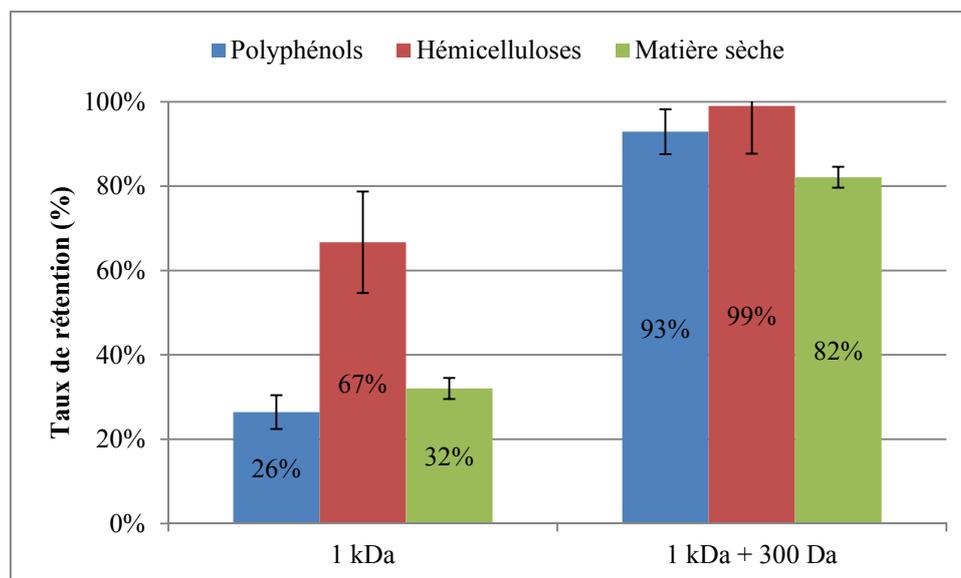


Figure 82 : taux de rétention en polyphénols, hémicelluloses et matière sèche lors de la NF 300 Da (pH = 4, PTM = 6 bar, vitesse de circulation $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) (n = 2)

La filtration 300 Da permet d'augmenter les taux de rétention des familles de composés au-delà de 80 % de rétention garantissant ainsi des concentrations importantes dans les rétentats 300 Da. La quantité de **matière sèche** dans le rétentat est alors de 14 g.L^{-1} pour une RV de 87 %. Cette concentration est importante et explique aisément la forte diminution du flux en fin de filtration par un dépôt de solutés à la surface de la membrane.

Les **hémicelluloses** sont retenues à 67 % lors de la filtration 1 kDa et à 99 % lors des filtrations 1 kDa et 300 Da mises en série ce qui permet d'obtenir une concentration de $1750 \text{ mg}_{\text{eq G.L}^{-1}}$ dans le rétentat 300 Da. La figure 83 montre les résultats des analyses par HPLC-SEC des fractions générées par la filtration 300 Da.

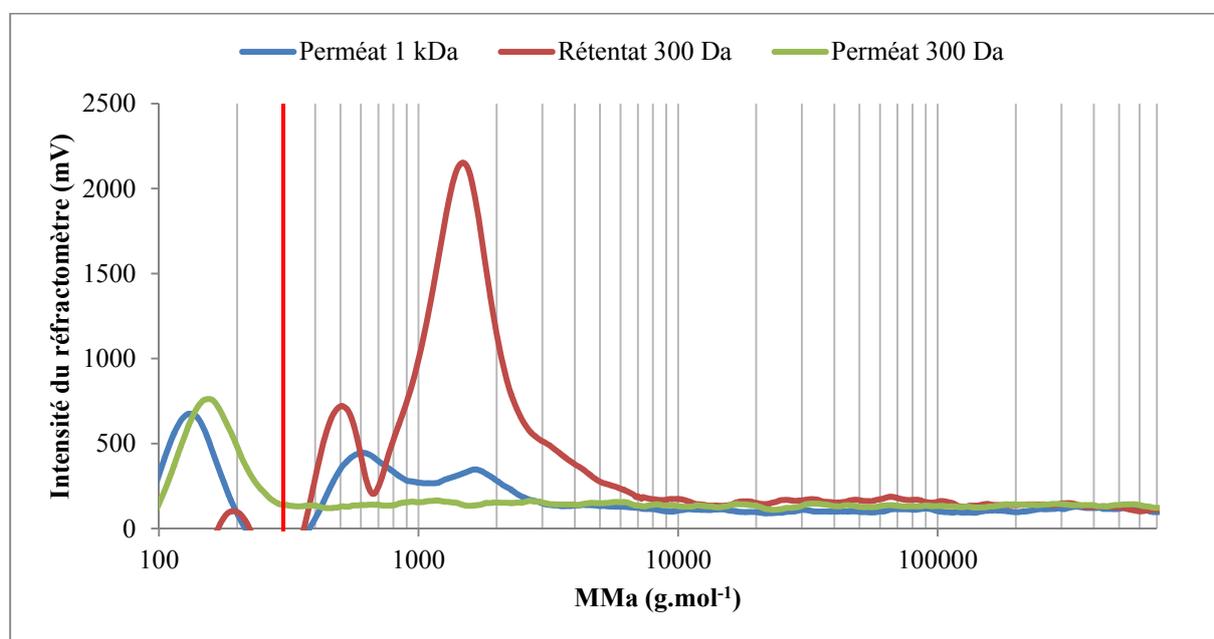


Figure 83 : distribution de masses molaires apparentes des hémicelluloses dans les différentes fractions de la NF 300 Da à une RV de 87 %

Les chromatogrammes des perméats 1 kDa et 300 Da montrent que la membrane est capable de faire une sélectivité autour de son seuil de coupure puisque seul le pic d'intensité inférieur à 300 Da est présent dans le perméat 300 Da. Le chromatogramme du rétentat 300 Da présente des pics à des MMA identiques à celles obtenues dans le rétentat 1 kDa, autour de 500 Da et 1500 Da.

Les **polyphénols** sont davantage retenus avec la membrane 300 Da (rétention 1 kDa + 300 Da de 93 %) qu'avec la membrane 1 kDa seule (26 %). Persson *et al.* (2010) font

référence à des membranes de 5 kDa et de 300 Da en PES (pH de 4,3) pour fractionner des eaux de TMP. Les rétentions cumulées obtenues sont de 100 % en hémicelluloses et de 94 % en matière sèche. Ainsi, les taux de rétention obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus ici (1 kDa + 300 Da). La membrane 300 Da retient l'ensemble des hémicelluloses et des polyphénols. Ce résultat met donc en évidence une faible sélectivité entre les hémicelluloses encore présents en solution et les polyphénols lors de la filtration 300 Da. La membrane 1 kDa joue donc un rôle essentiel dans le fractionnement de la matière présent dans les eaux de TMP. Elle permet de retenir une forte fraction des hémicelluloses et d'améliorer le ratio [polyphénols]/[MS] du rétentat 300 kDa. En effet, ce ratio est de 27 % dans le rétentat 300 Da alors qu'il est de seulement 18 % dans le rétentat 1 kDa. L'effet inverse est observé pour le ratio [hémicelluloses]/[MS] puisqu'il est de 12 % dans le rétentat 300 Da et de 14 % dans le rétentat 1 kDa.

4.2.2. Rétention des composés polyphénoliques

Le tableau 33 et la figure 84 présentent les concentrations et taux de rétention en composés phénoliques présents dans les différentes fractions issues de la filtration 300 Da.

Tableau 33 : concentrations en polyphénols des différentes fractions obtenues lors de la NF 300 Da (n = 2)

Fraction	Polyphénols ($\text{mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Lignine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Lignanes ($\text{mg}_{\text{eq AC}} \cdot \text{L}^{-1}$)
Perméat 1 kDa	400 ± 100	290 ± 70	41 ± 5
Rétentat 300 Da	3790 ± 40	2700 ± 400	1100 ± 400
Perméat 300 Da	39 ± 1	37 ± 2	2,0 ± 0,6

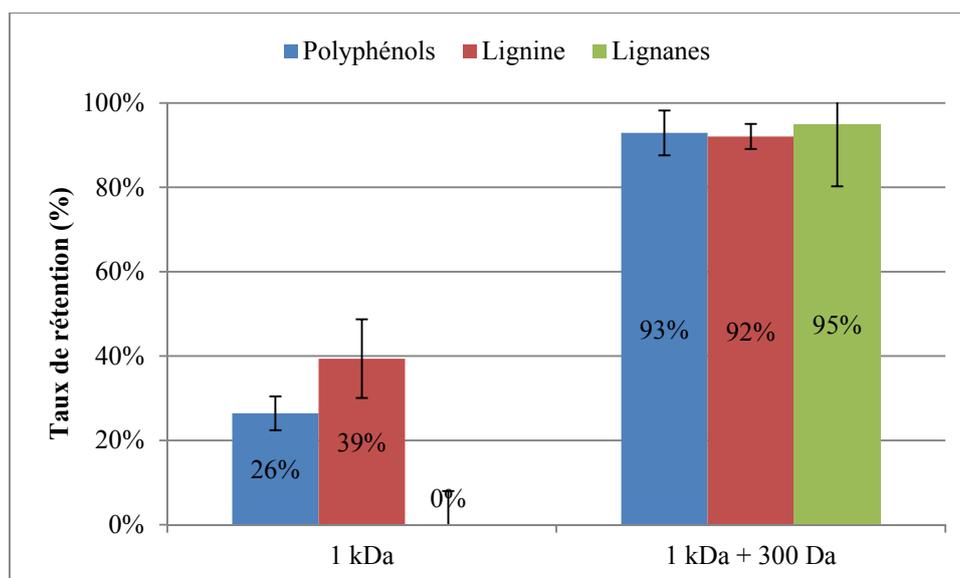


Figure 84 : taux de rétention en polyphénols, lignine et lignanes lors de la NF 300 Da (pH = 4, PTM = 6 bar, vitesse de circulation 1 m.s⁻¹) (n = 2)

La membrane 300 Da a une forte capacité à retenir les polyphénols. Le taux de rétention est de 93 % pour une RV de 87 % et permet d'obtenir la concentration globale en polyphénols de 3,8 g_{eq AG}.L⁻¹ dans le rétentat. Les taux de rétention en **lignine et lignanes** sont respectivement de 92 % et 95 %. Ainsi, la lignine atteint une concentration massique de 2700 mg.L⁻¹ dans le rétentat 300 Da. Les lignanes constituent une partie non négligeable des polyphénols dans cette même fraction. Il représente 29 % de cette famille de composés avec 1100 mg_{eq AC}.L⁻¹ alors qu'il représentait à peine 2 % dans les filtrats clairs bruts. Par comparaison, les concentrations de la lignine et des lignanes étaient respectivement de 1300 mg.L⁻¹ et 60 mg_{eq AC}.L⁻¹ dans le rétentat 1 kDa.

Il est intéressant de constater qu'il n'est pas nécessaire de descendre trop bas en seuil de coupure pour la rétention de ces lignanes qui possèdent une masse moléculaire autour de 350 g.mol⁻¹. Cassano *et al.* (2017) ont montré que des membranes en PA avec un seuil de coupure de 300 Da sont capables de retenir la molécule de pyrogallol à pH 5,5 avec un taux de rétention compris entre 71 % à 96 % bien que la masse moléculaire de ce composé soit de 126 g.mol⁻¹.

La figure 85 présente les résultats des analyses HPLC-SEC des lignines présentes dans les fractions générées par la filtration 300 Da.

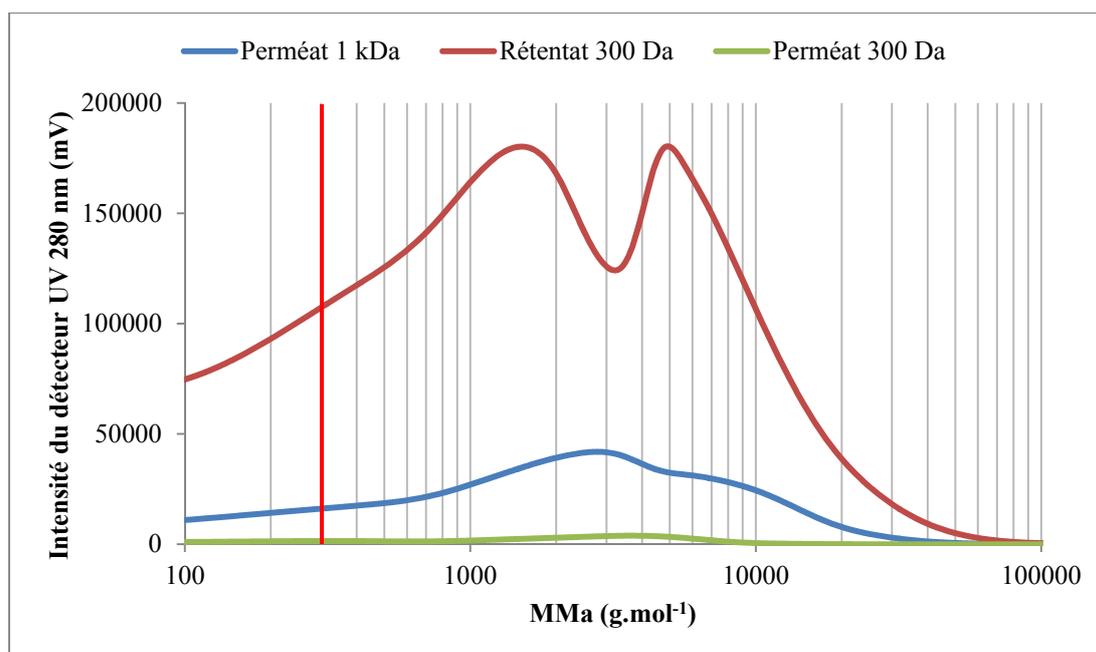


Figure 85 : distribution de masses molaires apparentes de la lignine dans les différentes fractions de la NF 300 Da à une RV de 87 %

Le chromatogramme du perméat 300 Da présente des intensités de signaux faibles montrant la faible teneur en lignine de cette fraction, avec seulement 37 mg.L^{-1} . Au contraire, l'intensité du rétentat 300 Da est importante avec des pics aux MMA de 1,5 et 5 kDa et ne présentant pas de modification de configuration liée à un phénomène d'aggrégation. Ainsi, les caractéristiques de la lignine présente dans les rétentats 1 kDa et 300 Da sont similaires. De plus, Riou *et al.* (2002) l'avait mentionné, les polyphénols faiblement polymérisés (comme ceux présent dans le perméat 1 kDa) ne peuvent s'agglomérer quel que soit leur concentration.

Les **perméats 300 Da** contiennent peu de matière puisque leurs concentrations en polyphénols n'excèdent pas $39 \text{ mg}_{\text{eq AG}}.\text{L}^{-1}$, $5 \text{ mg}_{\text{eq G}}.\text{L}^{-1}$ en hémicelluloses, 500 mg.L^{-1} en matière sèche et une conductivité de $410 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$. Les composés traversant cette membrane ne peuvent être que des composés phénoliques constitués d'un seul cycle aromatique, des monosaccharides et des sels dissous. La conductivité est proche de celle des eaux de gravière ($380 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) d'où sont prélevées les eaux industrielles. Une étude plus approfondie reliant les qualités de la pâte à papier et de cette eau (DCO,...) pourra dire si elle peut être réutilisée dans le processus de fabrication.

5. Conclusions

L'étape de fractionnement des composés polyphénoliques nécessite, d'après la littérature, trois étapes de filtration à différents seuils de coupure : 5 kDa, 1 kDa et 300 Da en série. L'évaluation de ces seuils de coupure a été effectuée pour différents pH afin d'optimiser les performances membranaires au niveau hydraulique et les rétentions sans pour autant chercher à modifier les composés d'intérêts contenus dans les filtrats clairs clarifiés pour conserver leur caractère « natif ».

L'utilisation d'un pH acide de 4 permet ainsi d'améliorer les performances hydrauliques des différentes membranes. Il est ainsi possible d'éliminer la membrane 5 kDa lors du fractionnement pour n'utiliser que les membranes 1 kDa et 300 Da en série. Ainsi, les lignines sont concentrés dans le rétentat 1 kDa avec un FC de 2 par rapport aux filtrats clairs bruts. De plus, le taux de rétention en lignanes de 0 % lors de cette étape permet de grandement les concentrer lors de la filtration 300 Da et d'atteindre un FC de 60 par rapport aux filtrats clairs bruts.

La figure 86 présente la filière de clarification et de fractionnement mise en place pour séparer l'ensemble des familles de molécules présentes dans les filtrats clairs.

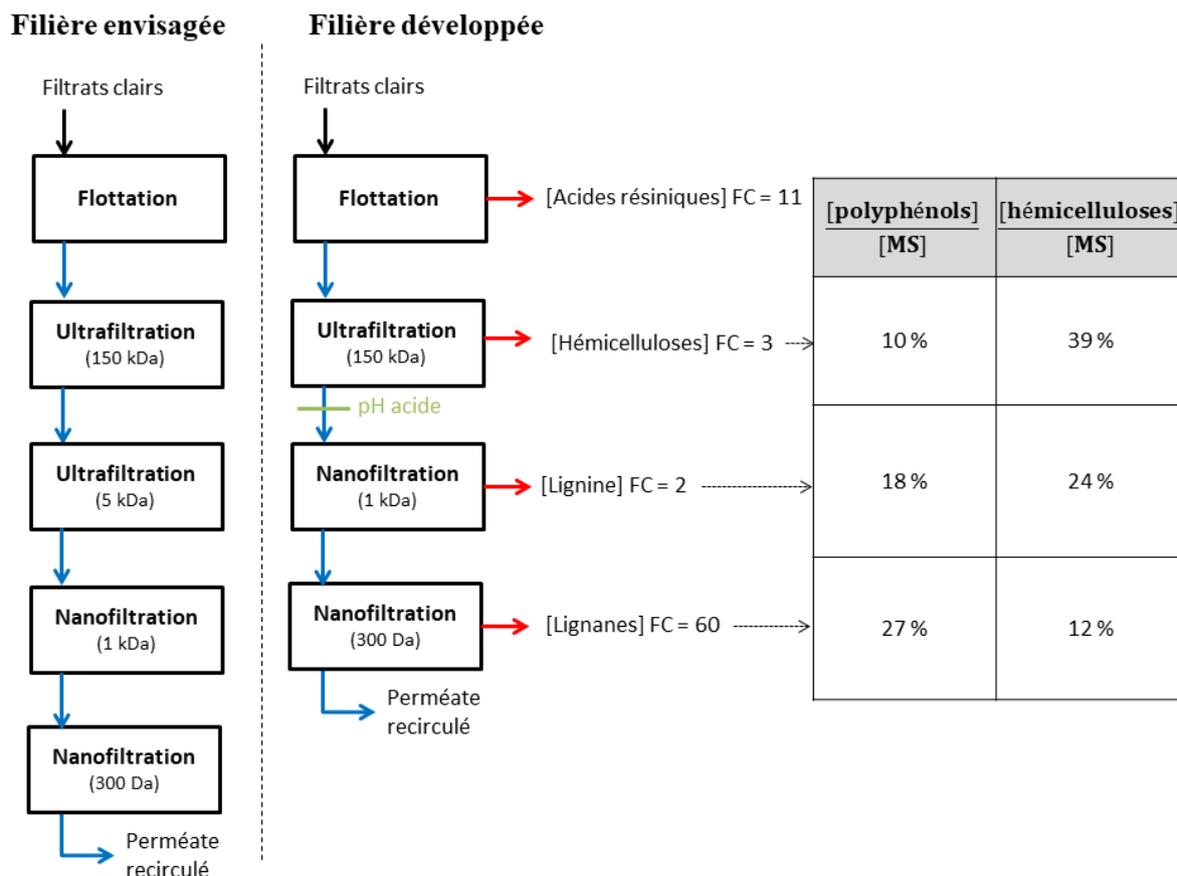


Figure 86 : filière de clarification et de fractionnement envisagée et développée avec les familles de molécules possédant le FC le plus important ainsi que les ratios obtenus dans les rétentats

Cette figure montre bien qu'au cours des étapes de séparation, les rétentats s'appauvrissent en hémicelluloses tandis qu'au contraire ils s'enrichissent en polyphénols. Les quatre fractions ainsi générées (surnageant et 3 rétentats) permettent de séparer et concentrer les quatre familles de composés et d'obtenir des FC compris entre 2 et 60 par rapport aux concentrations initialement présente dans les filtrats clairs.

Chapitre 6 : Etude de faisabilité à grande échelle de la filière de fractionnement

1. Introduction

Le but de ce chapitre 6 est de réaliser une étude technico-économique pour deux installations mixtes UF / NF permettant de délivrer après déshydratation par évapo-concentration et atomisation environ 10 ou 100 kg MS.mois⁻¹ issus des rétentats d'intérêt 1 kDa et 300 Da. Le schéma ci-dessous résume la démarche adoptée. Cette gamme de production mensuelle a été sélectionnée afin de satisfaire les besoins des futurs partenaires intéressés par les fractions produites. Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une évaluation par la responsable recherche et développement de l'entreprise Eurodia (spécialité dans le dimensionnement, la construction, la mise en service et la maintenance d'installation notamment membranaire) qui a estimé la démarche très intéressante.

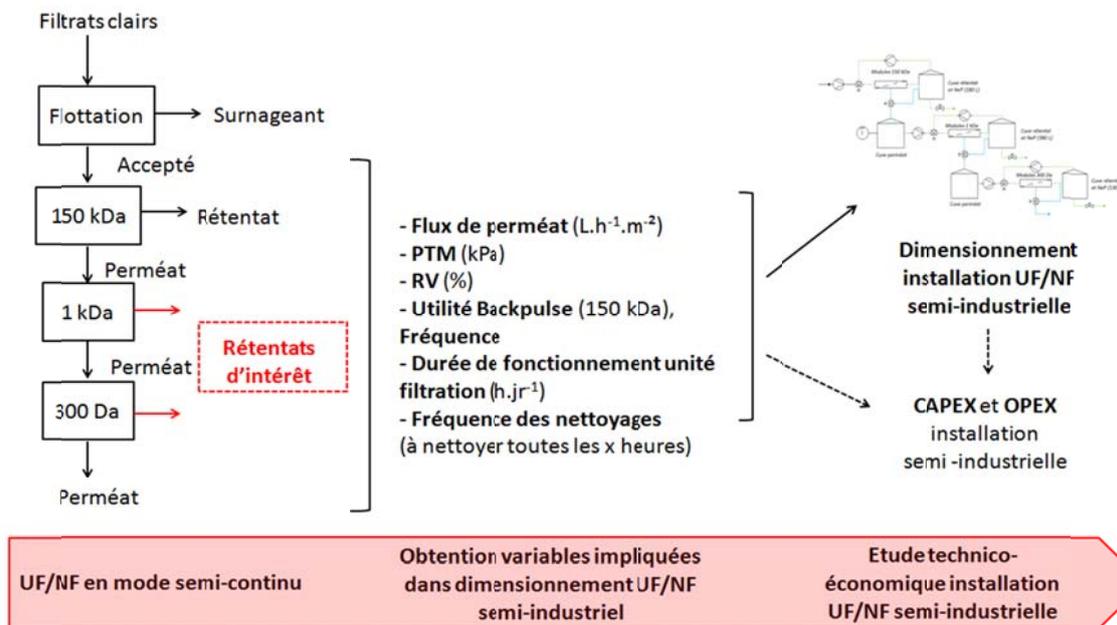


Figure 87 : méthode mise en œuvre pour la réalisation d'une étude technico-économique sur une installation UF/NF semi-industrielle

L'unité mixte UF / NF de laboratoire est utilisée en mode semi-continu afin d'obtenir sur plusieurs heures de filtration les variables nécessaires au dimensionnement des installations semi-industrielles. Ces données compilées avec celles obtenues lors du dimensionnement permettent de calculer les CAPEX et OPEX de ces deux dispositifs.

2. Etude du pilote de séparation membranaire en mode semi-continu

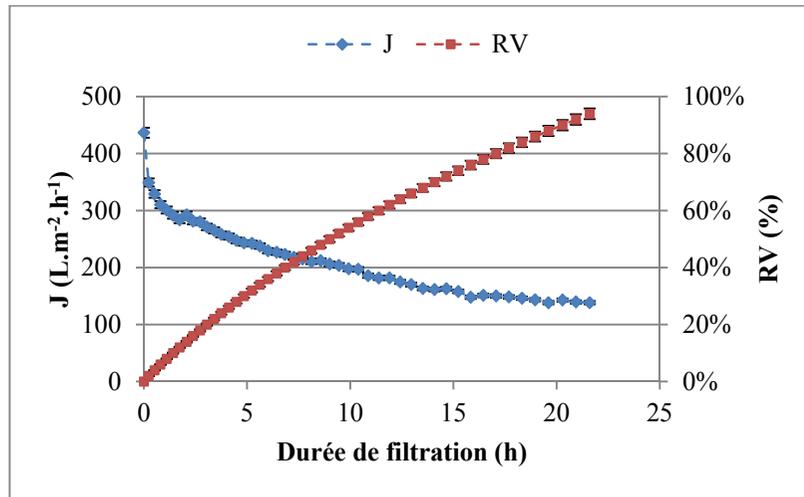
2.1. Comportement hydraulique des membranes en mode semi-continu

2.1.1. Flux de perméation des différentes membranes

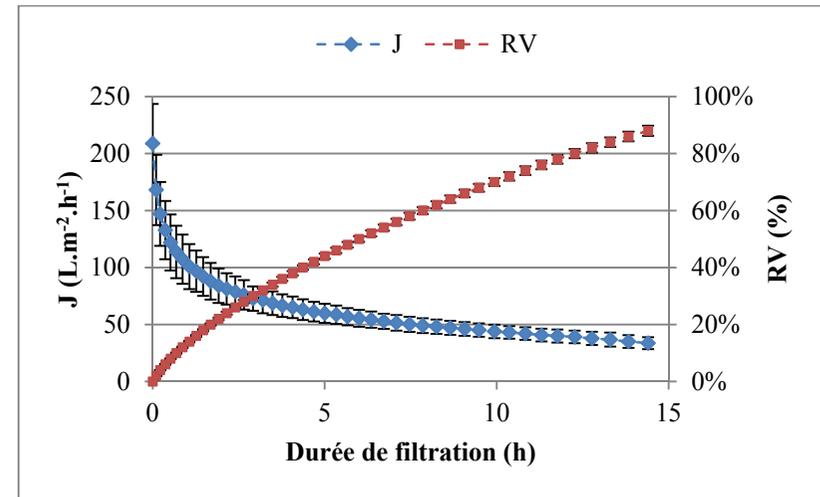
Le flux de perméat initial de l'UF 150 kDa (figure 88, (a)) de $440 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ décroît de 69 % pour atteindre une RV de 94 % avec un flux de perméat de $138 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ après 22 h de filtration. L'évolution du flux de perméat 150 kDa en fonction du temps peut être divisé en trois zones distinctes. La perte de flux est très importante initialement avec un flux à $300 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ après une heure de filtration. Cette chute est due à la mise en place d'une obstruction des pores par des molécules solubles qui prennent place quand la membrane est mise en contact avec la solution sous pression (Alventosa-deLara *et al.*, 2014). La seconde partie jusqu'à une RV de 74 % et un temps de filtration de 15 h correspond à une baisse beaucoup plus modérée du flux avec une perte d'environ $10 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ par heure de filtration. Un rétrécissement progressif de la taille des pores se met en place à cause de molécules ayant des masses moléculaires largement supérieures au seuil de coupure de la membrane d'UF (MES, turbidité). Enfin la troisième période correspond à la mise en place d'un flux quasi stable avec seulement une diminution de flux de $3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ par heure de filtration. Le volume initial de 1400 L ayant été filtré, il n'a pas été possible de continuer la filtration plus longtemps. Afin de définir la fréquence de nettoyage, il a été décidé de stopper la filtration dès que la valeur de flux de perméat atteindrait 10 % du flux initial. Si l'hypothèse d'un maintien de la perte de flux à $3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ par heure de filtration est faite, la filtration sur l'UF 150 kDa peut se prolonger encore 32 h avant d'atteindre le flux seuil de $44 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Ainsi un nettoyage en place (NeT) doit être effectué toutes les 54 h.

La filtration sur la membrane NF 1 kDa a duré approximativement 15 h (figure 88, (b)). Le flux initial était de $210 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et a atteint au terme de la filtration une valeur de $30 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à une RV de 88 %. Durant la première heure de filtration, le flux baisse à 48 % de la valeur initiale. Cette chute est principalement due à la mise en place d'un colmatage externe par les MES encore présentes dans le perméat 150 kDa (correspondant à 10 % des MES initialement présentes dans les filtrats clairs). Puis une perte de flux plus minime ($3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ par heure de filtration) s'effectue sur le reste de la filtration et est liée aux dépôts des hémicelluloses et de la lignine.

(a)



(b)



(c)

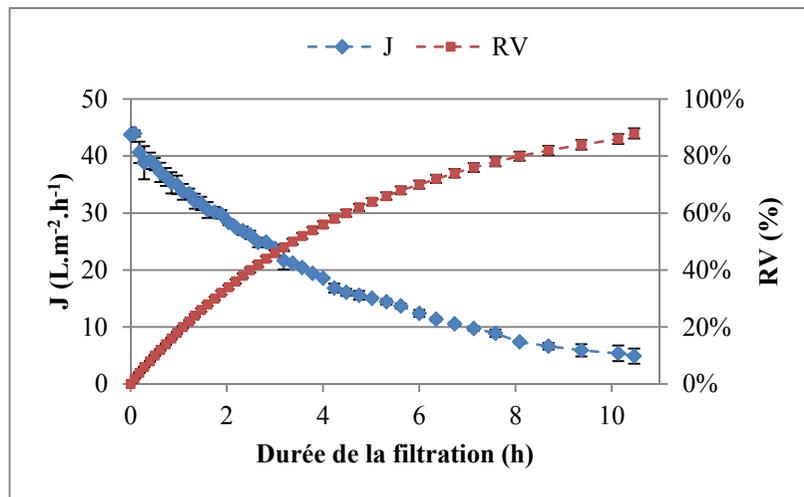


Figure 88 : évolution de J et de la RV en fonction de la durée de filtration pour (a) la membrane 150 kDa sans backpulse à une PTM de 2,5 bar \pm 0,1 bar (n = 1), (b) pour la membrane 1 kDa à une PTM de 6,4 bar \pm 0,1 bar (n = 3), (c) pour la membrane 300 Da à une PTM de 6,0 bar \pm 0,1 bar (n = 2)

En faisant les mêmes hypothèses d'évolution de flux en fonction du temps, la filtration 1 kDa peut se poursuivre encore 5 h avant d'atteindre 10 % du flux initial. Cela permet de définir une fréquence de nettoyage de 19 h.

Enfin avec un flux initial de $44 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ la NF 300 Da a duré 10,5 h pour atteindre une RV de 88 % avec un flux final faible à $5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (figure 88, (c)). Le colmatage de la 300 Da est de nature externe et à 99 % lié à la formation d'un gâteau en surface et aux phénomènes de polarisation de concentration. Un nettoyage en place (NeP) sera effectué toutes les 11 h de filtration sur la NF 300 Da.

2.1.2. Influence du backpulse sur le flux de perméation de l'UF 150 kDa

Avec la mise en place d'un système de backpulse, il est possible d'obtenir un meilleur flux de perméat pour l'UF 150 kDa. La figure 89 permet de calculer sur la gamme de RV testée que le gain en flux de perméat moyen est de 23 % avec backpulse.

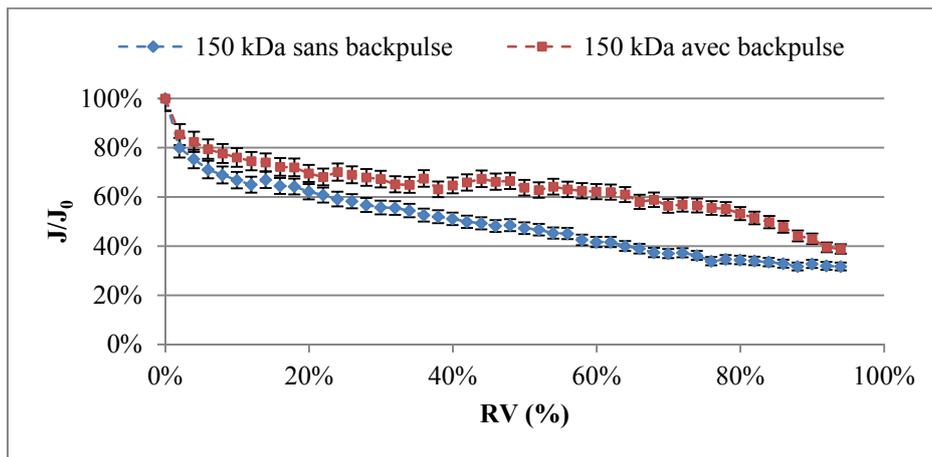


Figure 89 : Influence des rétrolavages par backpulse (fréquence de 0,1 s toutes les 60 s) sur l'évolution du flux de perméat de l'UF 150 kDa

L'utilisation du backpulse semble pertinente pour maintenir une bonne productivité de l'UF. Cependant une seule fréquence a été testée. Afin de conclure quant à l'utilité de réaliser un rétrolavage par backpulse d'autres paramètres caractérisant ce rétrolavage doivent être évalués tels que la durée de celui-ci, son amplitude et sa fréquence (Head and Bird, 2013). De plus, les résultats de flux de perméat doivent être exploités par rapport aux informations caractérisant le colmatage membranaire. En effet le rétrolavage implique un changement directionnel périodique du flux de perméat qui va faire bouger et décoller les dépôts faiblement liés qui obstruent les pores et les particules formant un gâteau à la surface de la

membrane. Ces différents éléments via la forte recirculation appliquée au voisinage de la membrane vont retourner dans l'alimentation (Fadael *et al.*, 2007).

2.1.3. Résistances hydrauliques des différentes membranes en mode semi-continu

La répartition des résistances hydrauliques pour les trois membranes composant la filière est représentée en figure 90.

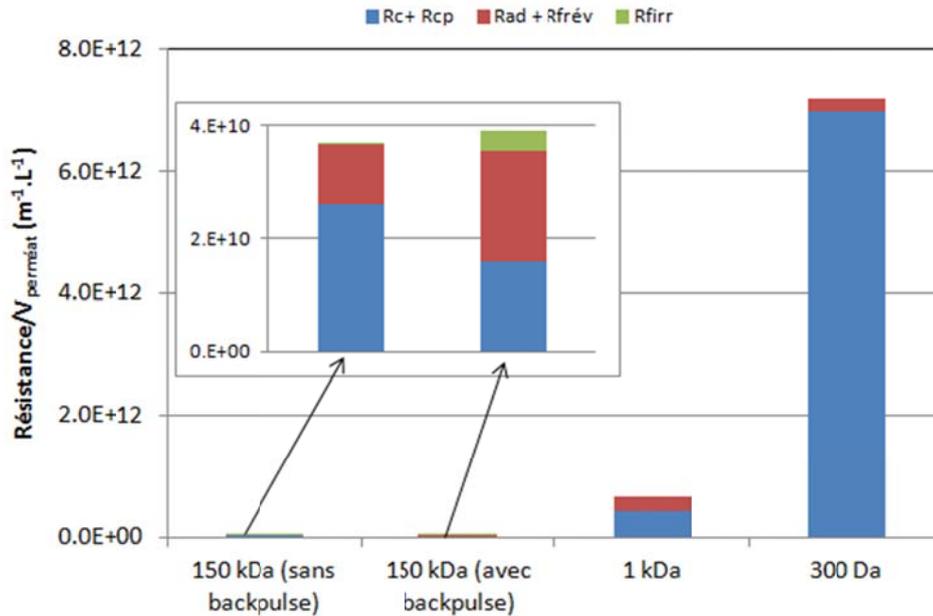


Figure 90 : répartition des résistances hydrauliques associées aux membranes de l'UF 150 kDa (avec et sans backpulse), NF 1 kDa et NF 300 Da après filtration en mode semi-continu ($n_{150} = 1$, $n_{150 \text{ backpulse}} = 1$, $n_1 = 3$, $n_{300} = 2$)

Pour l'UF 150 kDa, les résistances hydrauliques ont été mesurées avec et sans backpulse. Elles sont toutes les deux du même ordre de grandeur $3,8.10^{10} \text{ m}^{-1}.L^{-1}$. Cependant alors que cette résistance hydraulique n'est composée qu'à 1 % par du colmatage irréversible lors d'une utilisation sans backpulse, la partie irréversible du colmatage est responsable de 10 % de la résistance hydraulique lorsque la filtration se déroule avec backpulse. Head et Bird (2013) ont montré que l'utilisation du rétrolavage, lors de la filtration d'isolats de protéines laitières, peut compacter une partie du colmatage des membranes le rendant ainsi irréversible alors qu'il était réversible. Ce phénomène peut avoir lieu du côté rétentat de la membrane mais également du côté perméat à cause du flux à contre-courant. Ainsi d'après ces résultats, le rétrolavage ne sera pas pris en compte dans l'étude technico-économique de l'installation mixte d'UF/NF à l'échelle semi industrielle. Une étude complète sur le rétrolavage de la membrane d'UF doit d'abord être réalisée. Les résistances hydrauliques totales associées à

l'UF 150 kDa sans backpulse et aux NF 1 kDa et 300 Da sont quasiment exclusivement composées de résistances associées à :

- la polarisation de concentration et à la formation d'un gâteau de filtration qui s'éliminent par un rinçage à l'eau.
- des phénomènes d'adsorption et de colmatage réversible qui s'amenuisent par une procédure de lavages chimiques.

L'absence de colmatage irréversible est un réel atout pour la filière membranaire développée et grâce aux protocoles de lavage mis en place, la durée de vie des membranes sera allongée.

2.2. Réention des composés polyphénoliques en mode semi-continu

Durant les différentes filtrations en mode semi-continu, des cinétiques donnant l'évolution des concentrations en polyphénols et en matière sèche dans les compartiments réténtat et perméat ont été effectuées en fonction de la RV (tableau 43, tableau 44 et tableau 45 présentés en annexe). Le tableau 34 donne les concentrations en polyphénols dans chaque réténtat et perméat à la RV maximale testée en mode semi-continu.

Les cinétiques réalisées sur le réténtat et le perméat de l'UF 150 kDa montrent que les concentrations en polyphénols sont stables au cours du temps avec des valeurs proches de celles données dans le tableau 34. En effet, seulement 1 % des polyphénols sont retenus par l'UF en mode semi-continue. Pour L'UF il n'est donc pas nécessaire de rechercher la filtration à une RV spécifique étant donné que le but est uniquement de clarifier l'eau de procédé.

Tableau 34 : concentrations en polyphénols et matière sèche des différentes fractions obtenues lors de la filtration en semi-continu ($n_{150} = 1$, $n_1 = 3$, $n_{300} = 2$)

RV	Fraction	Polyphénols ($\text{mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Matière sèche ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Lignanes ($\text{mg}_{\text{eq AC}} \cdot \text{L}^{-1}$)	Lignine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
-	Acceptée flottation	650 ± 10	3670 ± 110	-	-
94 %	Réténtat 150 kDa	830 ± 30	13000 ± 4000	-	-
	Perméat 150 kDa	640 ± 15	2650 ± 200	-	-
88 %	Réténtat 1 kDa	1750 ± 50	11000 ± 700	70 ± 20	1700 ± 70
	Perméat 1 kDa	270 ± 10	1360 ± 200	-	-
88 %	Réténtat 300 Da	1800 ± 150	7400 ± 600	1050 ± 70	800 ± 200
	Perméat 300 Da	35 ± 4	670 ± 100	-	-

D'après les cinétiques en fonction de la RV, les concentrations en polyphénols dans les perméats 1 kDa et 300 Da sont constantes et correspondent aux valeurs mentionnées dans le tableau 34. Par contre avec l'accroissement de la RV, les concentrations en polyphénols dans les rétentats 1 kDa et 300 Da augmentent (tableau 44 et tableau 45). A la RV maximale de 88 % qui est obtenue pour les filtrations sur NF 1 kDa et 300 Da des concentrations en polyphénols approximativement égales à $1800 \text{ mg}_{\text{eq AG}} \cdot \text{L}^{-1}$ sont mesurées. La NF 1 kDa permet de retenir un peu moins de 60 % des polyphénols (figure 91). Le rétentat d'intérêt 1 kDa est composé, à cette RV finale, de $70 \text{ mg}_{\text{eq AC}} \cdot \text{L}^{-1}$ de lignanes et de $1700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de lignine. Ainsi, 96 % des polyphénols se trouvant dans le rétentat 1 kDa semblent être de la lignine (figure 92). Le choix de placer la membrane 1 kDa après l'UF dans les conditions sélectionnées permet une réelle sélectivité sur la lignine par rapport aux autres types de polyphénols présents.

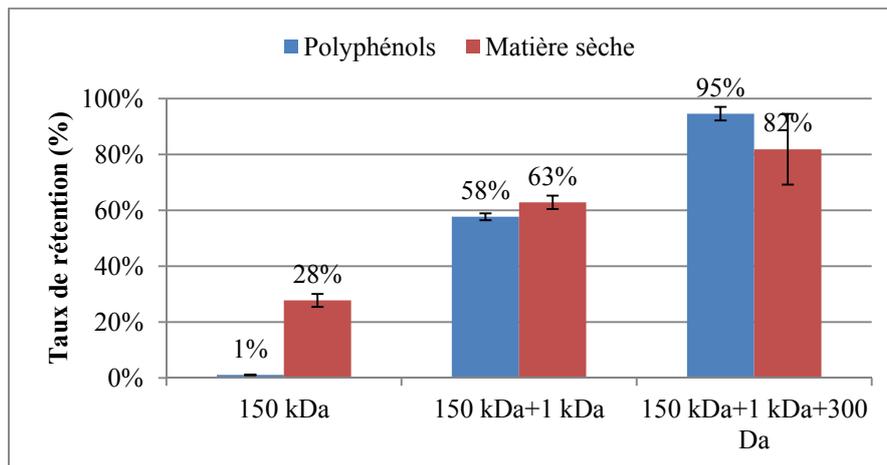


Figure 91 : taux de rétention en polyphénols et matière sèche lors des filtrations en semi-continu ($n_{150} = 1$, $n_1 = 3$, $n_{300} = 2$)

Après la NF 300 Da, seulement 5 % des polyphénols se retrouvent dans le perméat 300 Da qui est réinjecté dans le procédé papetier. A une RV de 88 %, le rétentat 300 Da se compose de $1050 \text{ mg}_{\text{eq AC}} \cdot \text{L}^{-1}$ de lignanes (58 % des polyphénols) et $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de lignine (42 % des polyphénols).

Les concentrations en polyphénols augmentant avec la RV dans les rétentats d'intérêt 1 kDa et 300 Da, les étages 1 kDa et 300 Da de l'installation semi-industrielle dimensionnée ci-après fonctionneront à la RV maximale testée de 88 %.

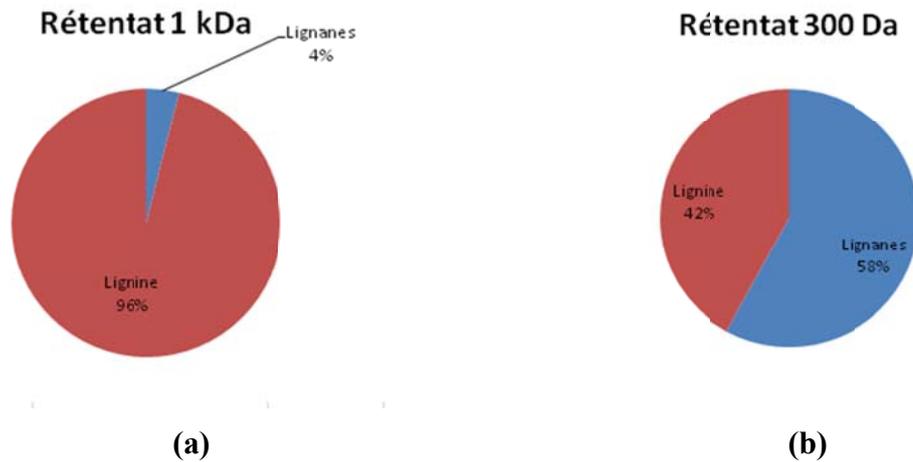


Figure 92 : répartition des polyphénols dans les rétentats (a) 1 kDa et (b) 300 Da

L'étude pilote en mode semi continu a permis de récolter les données nécessaires pour le dimensionnement d'une installation à l'échelle semi-industrielle fonctionnant en continu. L'ensemble des paramètres sont rassemblés dans le tableau 35 et le tableau 36. Les flux moyens de perméat du tableau 35 ont été déterminés à partir de l'aire sous les courbes de flux de la figure 88. Ils ont permis de calculer les flux moyens de perméat annuels du tableau 36 en tenant compte du nombre d'arrêts prévus pour le nettoyage des membranes. Le lavage basique est effectué à la fin de chaque filtration alors que le lavage acide est effectué à une fréquence d'environ 1 nettoyage par semaine étant donné que le colmatage des membranes est essentiellement organique.

Les fractions obtenues de rétentat 1 kDa et 300 Da par cette étude de filtration en semi-continu ont été évapo-concentrées puis atomisées afin de pouvoir simplifier leur transport et faciliter leur conservation. Les meilleurs rendements obtenus pour ces deux opérations unitaires sont d'environ 70 % par opération.

Tableau 35 : paramètres utilisés pour le dimensionnement d'une installation mixte UF/NF semi-industrielle

Paramètres	Valeurs déterminées
Temps de séjour dans la cellule de flottation (h)	0,33
Mode de fonctionnement	Continu (comprenant la filtration et les nettoyages)
150 kDa	
Durée d'une filtration 150 kDa entre chaque nettoyage	54 h
Flux moyen durant la filtration 150 kDa	135 L.m ⁻² .h ⁻¹
Concentration en MS dans le rétentat	13 g.L ⁻¹
Concentration en MS dans le perméat	2,6 g.L ⁻¹
1 kDa	
Durée d'une filtration 1 kDa entre chaque nettoyage	19 h
Flux moyen durant la filtration 1 kDa	52 L.m ⁻² .h ⁻¹
RV souhaitée	88 %
Concentration en MS dans le rétentat à la RV souhaitée	11 g.L ⁻¹
Concentration en MS dans le perméat à la RV souhaitée	1,4 g.L ⁻¹
300 Da	
Durée d'une filtration 300 Da entre chaque nettoyage	11 h
Flux moyen durant la filtration 300 Da	17 L.m ⁻² .h ⁻¹
RV souhaitée	88 %
Concentration en MS dans le rétentat à la RV souhaitée	7,4 g.L ⁻¹
Concentration en MS dans le perméat à la RV souhaitée	0,7 g.L ⁻¹
Nettoyages	
Durée d'un nettoyage basique	2 h
Durée d'un nettoyage acide	1,5 h

Tableau 36 : durées de filtration, fréquence de nettoyage et flux moyen des différentes membranes en mode continu

Paramètres	Valeurs déterminées	Abréviations
150 kDa		
Durée de filtration	8390 h.an ⁻¹	
Durée de nettoyage	370 h.an ⁻¹	
Fréquence des nettoyages basiques	156 par an	Fréq _b
Fréquence des nettoyages acides	39 par an	Fréq _a
Flux moyen de la filtration en prenant en compte les temps d'arrêt	130 L.m ⁻² .h ⁻¹	
1 kDa		
Durée de filtration	7860 h.an ⁻¹	
Durée de nettoyage	900 h.an ⁻¹	
Fréquence des nettoyages basiques	414 par an	Fréq _b
Fréquence des nettoyages acides	46 par an	Fréq _a
Flux moyen de la filtration en prenant en compte les temps d'arrêt	46,7 L.m ⁻² .h ⁻¹	
300 Da		
Durée de filtration	7350 h.an ⁻¹	
Durée de nettoyage	1410 h.an ⁻¹	
Fréquence des nettoyages basiques	672 par an	Fréq _b
Fréquence des nettoyages acides	42 par an	Fréq _a
Flux moyen de la filtration en prenant en compte les temps d'arrêt	14,3 L.m ⁻² .h ⁻¹	

3. Etude technico-économique de l'unité mixte UF/NF à l'échelle semi-industrielle

3.1. Dimensionnement d'installations mixtes UF/NF

La réalisation des bilans (équation 19) en matière sèche sur chacun des trois types de membrane a permis d'estimer la surface membranaire à mettre en place pour chaque étage de filtration afin d'obtenir les quantités mensuelles de matière sèche souhaitées (10 ou 100 kg.mois⁻¹) provenant du rétentat 1 kDa et du rétentat 300 Da.

Équation 19 : détermination de la surface membranaire en fonctionnement continu (Daufin *et al.*, 1998)

$$A_m = \frac{Q_{alim}}{J} * \left(1 - \frac{C_{alim} - C_{perm}}{C_{rét} - C_{perm}} \right)$$

Les surfaces calculées ont ensuite été comparées aux surfaces et configurations disponibles chez le fabricant Orelis pour les membranes céramiques 150 et 1 kDa (Orelis Environnement.) et GE Power & Water pour les membranes 300 Da (GE Power & Water.). Les surfaces mentionnées dans le tableau 37 correspondent donc aux surfaces disponibles chez les constructeurs qui sont les plus proches de celles obtenues par les bilans de matières. Par cette méthode il est ainsi aisé d'accéder au prix des différents modules membranaires installés.

Avec ces surfaces réellement développées, les débits volumiques des différents étages ont été recalculés et sont présentés sur la figure 93. Dans cette configuration les débits massiques de matière sèche des rétentats 1 kDa et 300 Da déshydratés sont respectivement de 16,6 et 10,3 kg_{MS}.mois⁻¹ dans le cas d'une production basse souhaitée à environ 10 kg.mois⁻¹ et de 208 et 114 kg_{MS}.mois⁻¹ dans le cas d'une production haute souhaitée à environ 100 kg.mois⁻¹.

Pour avoir la production massique minimale souhaitée pour la fraction issue du rétentat 300 Da, une surproduction de la fraction issue du rétentat 1 kDa est inévitable.

Tableau 37 : surfaces, configurations membranaires et quantités de matière produites

Paramètres	Production (10 kg.mois ⁻¹)	Production (100 kg.mois ⁻¹)	Abréviations
Flottation			
Débit d'alimentation (L.h ⁻¹)	172	1090	
Volume de la cellule de flottation (L)	57	360	
UF 150 kDa			
Configuration privilégiée	1 module de 3 membranes	1 module de 19 membranes	
Surface membranaire (m ²)	0,75	4,75	A _{m150}
NF 1 kDa			
Configuration privilégiée	1 module de 3 membranes	1 module de 37 membranes	
Surface membranaire (m ²)	0,75	9,25	A _{m1}
NF 300 Da			
Configuration privilégiée et surface membranaire développée (m ²)	1 module avec une membrane de 2 m ²	1 module avec une membrane de 26,4 m ²	A _{m300}
Récapitulatif			
Surface totale (m ²)	3,5	40,4	A _m
Quantité produite dans le rétentat 1 kDa (kg _{MS} .mois ⁻¹)	33,9	425	
Quantité produite dans le rétentat 300 Da (kg _{MS} .mois ⁻¹)	21,2	233	
Quantité produite de rétentat 1 kDa déshydraté (kg _{MS} .mois ⁻¹)	16,6	208	
Quantité produite de rétentat 300 Da déshydraté (kg _{MS} .mois ⁻¹)	10,3	114	

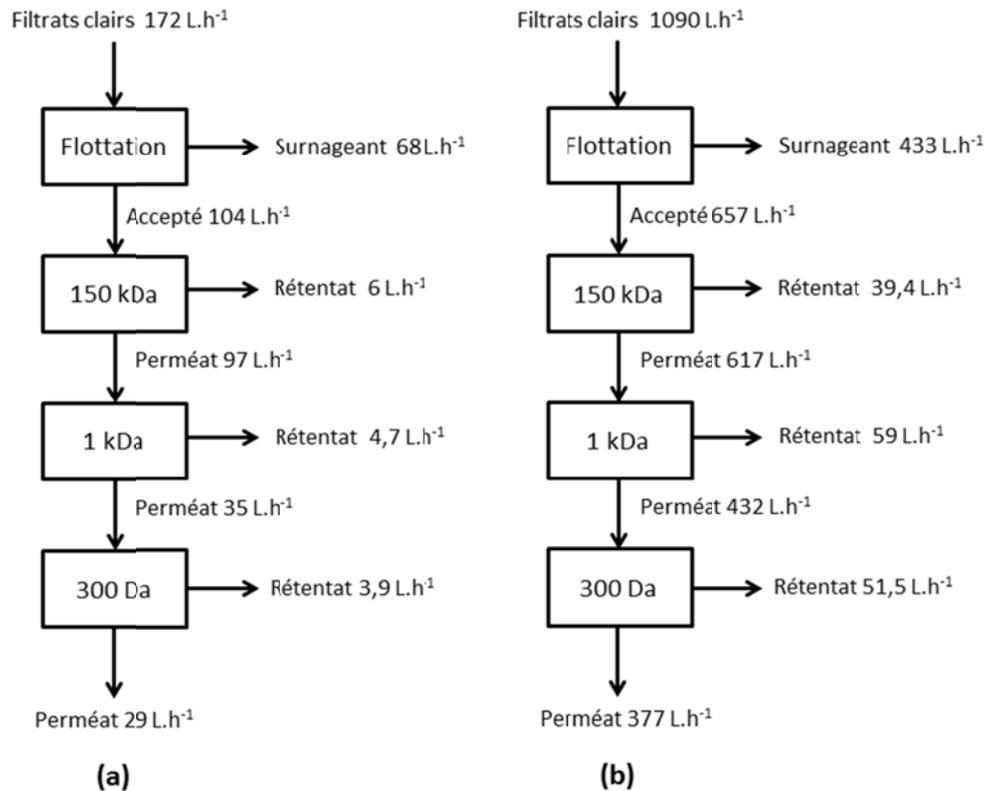


Figure 93 : débits volumiques générés pour une production mensuelle par fraction d'environ (a) 10 kg.mois⁻¹ et (b) 100 kg.mois⁻¹

Le schéma P&ID de l'installation membranaire est représenté sur la figure 94. Avec la mise en place des surfaces membranaires calculées dans le tableau 37, ce dispositif permettra d'atteindre les objectifs de production mensuelle. Afin de réduire les dépenses énergétiques, chaque module membranaire est équipé d'une pompe de gavage et d'une pompe de recirculation dont les débits sont calculés dans le tableau 38. Une cuve de NeP est prévue en amont de chaque module membranaire. Le rétentat de la membrane 150 kDa est renvoyé vers les filtrats clairs générés au sein du procédé TMP. Etant donné que les filtrations sur membrane 150, 1 kDa et 300 Da n'ont pas les mêmes durées, des cuves sont mises en place pour collecter le perméat 150 et 1 kDa pendant la durée du nettoyage de la membrane respectivement en aval des deux membranes citées. Le perméat 300 Da peut être recyclé au sein de l'usine papetière.

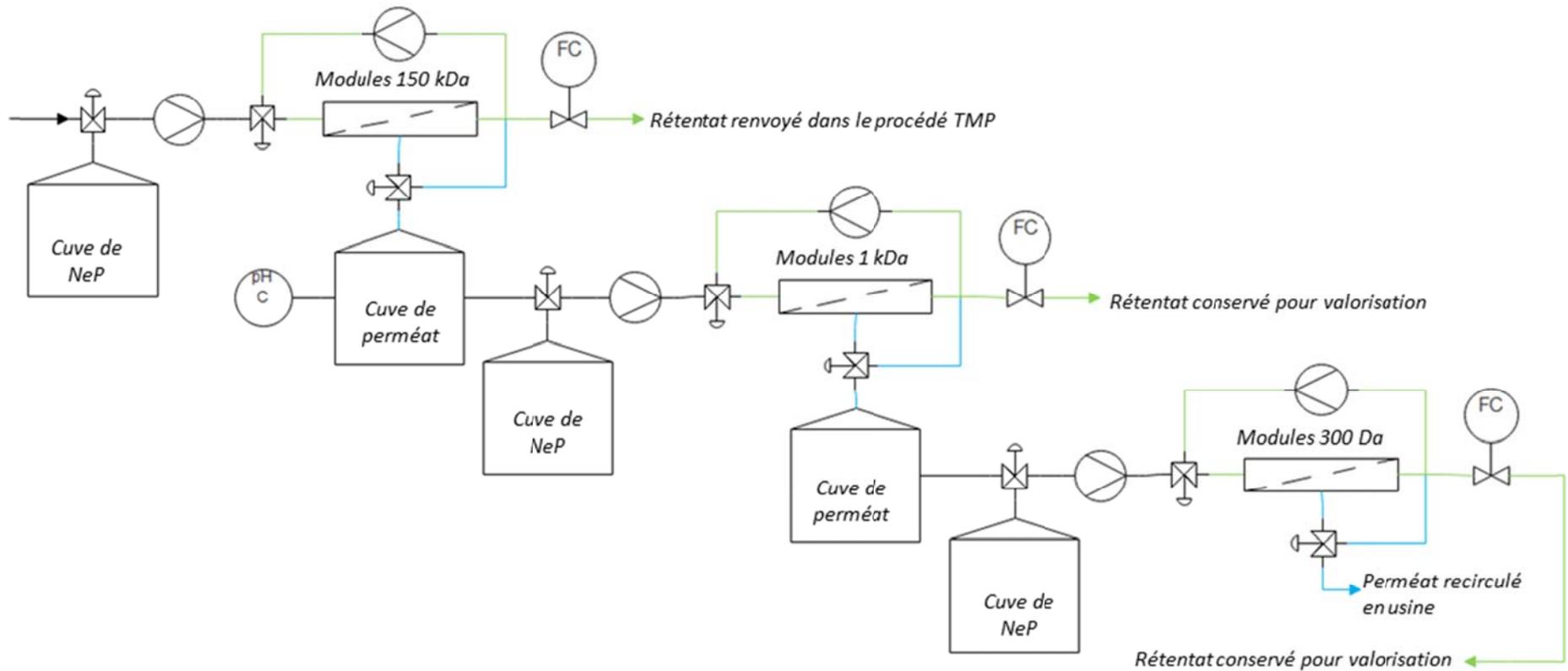


Figure 94 : schéma P&ID de l'installation membranaire (canalisation de rétentat en vert, canalisation de perméat en bleu)

Tableau 38 : débit des pompes nécessaires à l'installation

Production souhaitée	10 kg.mois ⁻¹	100 kg.mois ⁻¹	Abréviations
UF 150 kDa			
Pompe de gavage (m ³ .h ⁻¹)	0,104	0,657	Q _{alim}
Pompe de recirculation (m ³ .h ⁻¹)	10	63	Q ₁₅₀
Pression entrée 150 kDa (kPa)	325		P ₁₅₀
UF 1 kDa			
Pompe de gavage (m ³ .h ⁻¹)	0,097	0,617	Q _{alim1}
Pompe de circulation (m ³ .h ⁻¹)	10	122	Q ₁
Pression entrée 1 kDa (kPa)	715		P ₁
UF 300 Da			
Pompe de gavage (m ³ .h ⁻¹)	0,035	0,432	Q _{alim300}
Pompe de circulation (m ³ .h ⁻¹)	0,4	5,1	Q ₃₀₀
Pression entrée 300 Da (kPa)	620		P ₃₀₀

3.2. Evaluation économique des installations dimensionnées

Les différentes hypothèses de coût concernant les membranes et les lavages chimiques ont été obtenues par les différents fournisseurs contactés au cours de la thèse. Le coût de l'électricité mentionné est celui auquel NSG le perçoit auprès d'EDF et celui de l'eau permutée correspond à l'utilisation de leur générateur d'eau. Ces différents paramètres (tableau 39) ainsi que ceux obtenus lors du dimensionnement ont permis de calculer une valeur du coût d'investissement (CAPEX pour CApital EXpenditure) et du coût opérationnel (OPEX pour OPérational EXpenditure) pour chaque installation. La figure 95 schématise les interactions entre les différentes grandeurs présentées dans le tableau 39, tableau 40 et tableau 41 afin d'exécuter le modèle économique et donc de calculer les CAPEX et OPEX pour les deux tailles d'installations considérées.

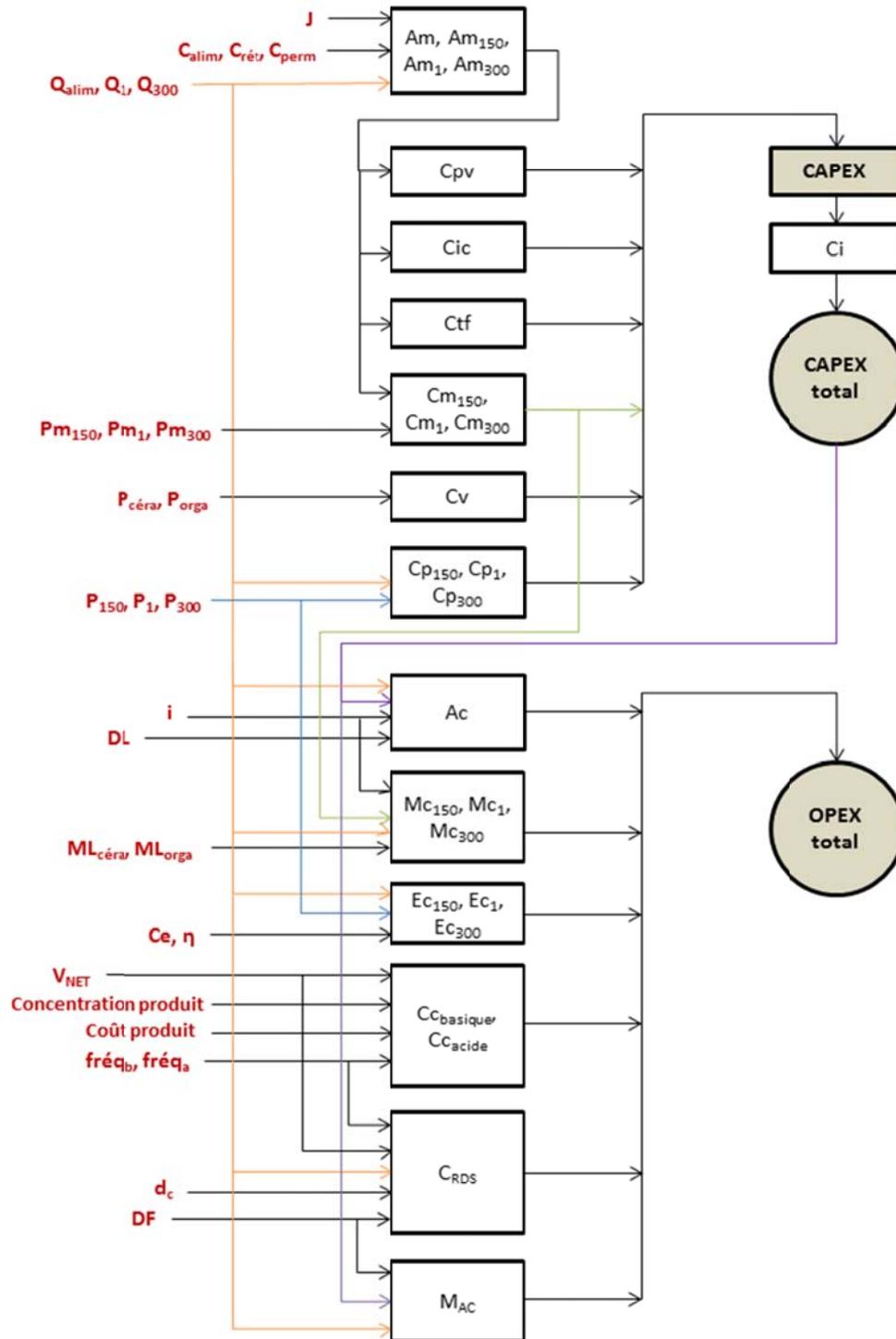


Figure 95 : représentation schématique de la mise en œuvre du modèle économique utilisé (Suárez *et al.*, 2015)

Ainsi le CAPEX pour une installation semi-industrielle (tableau 40) délivrant les quantités de rétentats 1 kDa et 300 Da suffisantes à la production d'au moins d'10 kg.mois⁻¹ de chaque fraction est d'environ 55 k€. Le CAPEX pour la production d'au moins 100 kg.mois⁻¹ est d'environ 208 k€. Ces CAPEX sont sans doute légèrement sous-estimés car les coûts liés à l'automatisation des installations ne sont pas pris en compte.

Tableau 39 : hypothèses de l'étude technico-économique

Production souhaitée	10 kg.mois ⁻¹	100 kg.mois ⁻¹	Abréviations
Paramètres	Grandeur		
Coût d'achat et de transport des filtrats clairs (€.m ⁻³)	0		
Conversion en 1996 (USD/€) ⁽¹⁾	0,81		Conv
Facteur d'inflation des coûts ⁽²⁾	1,5		CEPCI
Coût des membranes 150 kDa (€.m ⁻²)	940		P _{m150}
Coût des membranes 1 kDa (€.m ⁻²)	1470		P _{m1}
Coût des membranes 300 Da (€.m ⁻²)	385		P _{m300}
Coût d'un module céramique (k€)	2 (pour 3 membranes)	10 (pour 19 membranes) 15 (pour 37 membranes)	P _{céra}
Coût d'un module organique (k€)	0,2 (pour 2 m ²)	1,2 (pour 26,4 m ²)	P _{orga}
Taux d'intérêt (%) ⁽¹⁾	7		i
Durée de vie de l'installation (an) ⁽¹⁾	15		DL
Durée de fonctionnement (h.an ⁻¹)	8760 (fonctionnement continue)		DF
Durée de vie des membranes céramiques (an)	5		ML _{céra}
Durée de vie des membranes organiques (an)	3		ML _{orga}
Coût de l'électricité (€.Wh ⁻¹)	5.10 ⁻⁵		Ce
Rendement énergétique des pompes (%)	70		η
Volume de la cuve de NeP pour membrane 150 kDa (m ³)	0,08	0,38	V _{NET}
Volume de la cuve de NeP pour membrane 1 kDa (m ³)	0,08	0,74	
Volume de la cuve de NeP pour membrane 300 Da (m ³)	0,01	0,13	
Concentration en NaOH (kg.m ⁻³)	15		
Coût NaOH (€.kg ⁻¹)	2,3		
Concentration en SDS (kg.m ⁻³)	0,75		
Coût SDS (€.kg ⁻¹)	35,2		
Concentration en RoClean L403® et L211® (L.m ⁻³)	20		V _{Roclean}
Coût RoClean L403® et L211® (€.L ⁻¹)	4,5		P _{Roclean}
Coût de l'eau permutée (€.m ⁻³)	0,12		dc
Volume d'eau de rinçage (m ³)	4 fois le volume des cuves de NeP		

(1) (Suárez *et al.*, 2015)(2) *chemical engineer plant cost index : estimation du coefficient pour l'année 2017* (Mignard, 2014)

Tableau 40 : estimation du CAPEX des installations (Suárez *et al.*, 2015)

Coûts	Equations	Production souhaitée	
		10 kg.mois ⁻¹	100 kg.mois ⁻¹
		Résultats (k€)	
Coût d'investissement des tuyaux et vannes (C_{pv})	$C_{pv} = 5962,13 * Am^{0,42} * conv * CEPCI$	12,3	34,3
Coût d'investissement des instruments et contrôleurs (C_{ic})	$C_{ic} = 1445,5 * Am^{0,66} * conv * CEPCI$	4,0	20,1
Coût d'investissement des réservoirs et structure (C_{tf})	$C_{tf} = 3047,21 * Am^{0,53} * conv * CEPCI$	7,2	26,3
Coût d'investissement des membranes 150 kDa (C_{m150})	$C_{m150} = Am150 * Pm150$	0,7	4,4
Coût d'investissement des membranes 1 kDa (C_{m1})	$C_{m1} = Am1 * Pm1$	1,1	13,6
Coût d'investissement des membranes 300 Da (C_{m300})	$C_{m300} = Am300 * Pm300$	0,8	10,1
Coût d'investissement des modules membranaires (C_v)	$C_v = \sum nbre\ module * Pc\ era + nbre\ module * Porga$	4,2	26,2
Coût d'investissement pompe pour 150 kDa (C_{p150})	$C_{p150} = 622,59 * (Q150 * P150)^{0,39} * conv * CEPCI$	4,8	9,9
Coût d'investissement pompe pour 1 kDa (C_{p1})	$C_{p1} = 622,59 * (Q1 * P1)^{0,39} * conv * CEPCI$	5,8	13,1
Coût d'investissement pompe pour 300 Da (C_{p300})	$C_{p300} = 622,59 * (Q300 * P300)^{0,39} * conv * CEPCI$	3,0	8,1
Coût de l'installation (C_i)	$C_i = 0,25 * somme\ des\ coûts\ d'investissement$	10,9	41,6
CAPEX total		54,8	207,8

Tableau 41 : estimation de l'OPEX des installations (Suárez *et al.*, 2015)

Coûts	Equations	Production souhaitée	
		10 kg.mois ⁻¹	100 kg.mois ⁻¹
		Résultats (€.m ⁻³ .an ⁻¹)	
Coût d'amortissement (A_c)	$A_c = \frac{i * (1 - i)^{DL}}{(1 + i)^{DL} - 1} * CAPEX$ $A_c = \frac{DF * Qalim}{DF * Qalim}$	6,6	4,0
Coût de remplacement des membranes 150 kDa (M_{c150})	$M_{c150} = \frac{i}{(1 + i)^{MLcéra} - 1} * Cm150$ $M_{c150} = \frac{DF * Qalim}{DF * Qalim}$	0,1	0,1
Coût de remplacement des membranes 1 kDa (M_{c1})	$M_{c1} = \frac{i}{(1 + i)^{MLcéra} - 1} * Cm1$ $M_{c1} = \frac{DF * Qalim}{DF * Qalim}$	0,2	0,4
Coût de remplacement des membranes 300 Da (M_{c300})	$M_{c300} = \frac{i}{(1 + i)^{MLorga} - 1} * Cm300$ $M_{c300} = \frac{DF * Qalim}{DF * Qalim}$	0,3	0,5
Coût énergétique membranes 150 kDa (E_{c150})	$E_{c150} = \frac{Q150}{3600} * P150 * 1000 * Ce$ $E_{c150} = \frac{\eta * Q150}{\eta * Q150}$	6.10 ⁻³	
Coût énergétique membranes 1 kDa (E_{c1})	$E_{c1} = \frac{Q1}{3600} * P1 * 1000 * Ce$ $E_{c1} = \frac{\eta * Q1}{\eta * Q1}$	14.10 ⁻³	
Coût énergétique membranes 300 Da (E_{c300})	$E_{c300} = \frac{Q300}{3600} * P300 * 1000 * Ce$ $E_{c300} = \frac{\eta * Q300}{\eta * Q300}$	12.10 ⁻³	
Coût des nettoyages basiques ($C_{c\text{basique}}$)	$C_{c\text{basique}} = \frac{1}{DF * Qalim} * \sum (V_{NET} * Fréqb) * \left(\sum \text{Coût produit} * \text{Concentration produit} \right)$	2,9	4,6
Coût des nettoyages acides ($C_{c\text{acide}}$)	$C_{c\text{acide}} = \frac{1}{DF * Qalim} * \sum (V_{NET} * Fréqa) * \left(\sum V_{RoClean} * P_{RoClean} \right)$	0,7	0,8
Coût des rinçages à l'eau ($CRDS$)	$CRDS = \frac{dc * [\sum (V_{NET} * 4 * Fréqb) + \sum (V_{NET} * 4 * Fréqa)]}{DF * Qalim}$	0,03	0,04
Coût de maintenance (M_{Ac})	$M_{Ac} = \frac{0,02 * CAPEX}{DF * Qalim}$	1,2	0,7
OPEX total		12,1	11,3

L'OPEX de ces deux installations rassemble les coûts liés à la demande énergétique des différents appareillages, l'amortissement de l'installation, la maintenance, le coût des nettoyages en place et le coût de remplacement des différentes membranes (tableau 41). L'OPEX rapporté au mètre cube filtré est équivalent pour les deux systèmes dimensionnés à environ $37 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{an}^{-1}$. Etant donné que les volumes filtrés sont plus importants pour l'installation prévoyant de délivrer au moins $100 \text{ kg} \cdot \text{mois}^{-1}$, un OPEX annuel de $213 \text{ k€} \cdot \text{an}^{-1}$ est obtenu pour la grande installation et de $34 \text{ k€} \cdot \text{an}^{-1}$ pour la petite (tableau 42). Si l'OPEX est exprimé en un coût au kilo déshydraté produit, l'OPEX de la petite installation correspond à deux fois celui de la grande installation.

Les valeurs du CAPEX et de l'OPEX permettent d'envisager un coût de production de la matière. Ce coût dépend du retour sur investissement souhaité (Roda, 2017) et peut être déterminé par l'équation suivante.

Équation 20 : détermination du coût de production de la matière

$$CP = \frac{1}{M_{annuelle}} * \left(OPEX \text{ total} * V_{annuel} + \frac{CAPEX \text{ total}}{RI} \right)$$

M_{annuelle} : quantité de matière produite annuellement (kg)
V_{annuel} : volume de filtrats clairs utilisé annuellement (m³)
RI : retour sur investissement (an)

Le tableau 42 estime le coût de production des fractions rétentats 1 kDa et 300 Da. Avec un retour sur investissement d'un an (scénario 1), le coût de production des fractions en sortie du dispositif de filtration membranaire est d'environ 280 et de 110 $\text{€} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour respectivement la petite et la grande installation. Avec un retour sur investissement de 3 ans (scénario 2) ces coûts de production baissent à environ 160 $\text{€} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour la petite installation et 70 $\text{€} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour la grande.

Tableau 42 : estimation des coûts de production des matières générées

Production souhaitée	10 kg.mois ⁻¹	100 kg.mois ⁻¹
Paramètres	Valeurs	
OPEX (k€.an ⁻¹)	11	64,9
m _{production} (kg.an ⁻¹)	323	3864
OPEX (€.kg ⁻¹)	34	17
Scénario 1		
Retour sur investissement initial (an)	1	
CAPEX (€.kg ⁻¹)	170	54
Coût de production de la matière (€.kg ⁻¹)	204	71
Scénario 2		
Retour sur investissement initial (an)	3	
CAPEX (€.kg ⁻¹)	57	18
Coût de production de la matière (€.kg ⁻¹)	91	35

Cette estimation ne concerne que les installations mixtes UF/NF pour la production de fractions liquides. A ce stade de l'étude, il n'est pas encore possible de savoir s'il les fractions peuvent être valorisées directement dans cet état ou s'il est nécessaire de les transformer en poudre. Dans ce dernier cas, il faudrait également dimensionner la taille et le coût de l'utilisation d'un évapo-condensateur et d'un atomisateur pour faire passer la matière présente dans les rétentats 1 kDa et 300 Da d'un état liquide à l'état solide (sous forme de poudre). Cependant, les études d'optimisation de ces opérations unitaires ne sont pas assez complètes pour permettre d'effectuer ce calcul.

4. Conclusions

Cette dernière partie de l'étude de la filtration membranaire des filtrats clairs permet de confronter les résultats obtenus en mode semi-ouvert (des chapitres précédents) sur un fonctionnement semi-continu permettant de filtrer des volumes plus importants. Les filtrations en mode semi-continu permettent de constater que les membranes ont des comportements hydrauliques et de rétention proche du mode semi-ouvert. Dans un même temps, cela permet de récolter des variables indispensables à un dimensionnement semi-industriel.

Les deux dimensionnements effectués, afin de générer au minima 10 ou 100 kg_{MS}.mois⁻¹, permettent de produire de la matière entre 70 et 280 €.kg⁻¹ (coût de la filtration membranaire). En comparaison, la lignine kraft isolé par UF à un coût de production compris entre 30 et 60 €.tonne⁻¹ (Jonsson and Wallberg, 2009). La différence est importante. En l'état, la lignine kraft a uniquement une valorisation énergétique ou doit subir une désulfuration pour

pouvoir être valorisé d'une autre façon. La lignine TMP produite est utilisable dans l'état et pour des applications de niche à haute valeur ajoutée qui justifie sa différence de coût de production.

Conclusions générales et perspectives

1. Conclusions générales

La diversification des sources de revenus de l'industrie papetière en France est un enjeu majeur pour la compétitivité de ce secteur d'activité. Depuis quelques années dans les papeteries, une mutation s'opère pour se rapprocher du concept de bioraffinerie. Si de nombreux co-produits ont trouvé leurs applications, la valorisation des eaux de procédés reste marginale ou au stade de la recherche notamment pour les eaux issues du procédé TMP. Pourtant ces eaux contiennent différentes familles de molécules valorisables et notamment la lignine et les lignanes. Dans l'objectif de récupérer des fractions riches en ces deux familles de composés, une filière de fractionnement a été évaluée. La technologie proposée pour cette filière de valorisation utilise la flottation suivie d'une cascade de filtrations membranaires avec des seuils de coupure de 150 kDa, 5 kDa, 1 kDa et 300 Da.

L'étude des circuits hydrauliques du procédé TMP du papetier partenaire (Norske Skog, Golbey) sur les trois années d'étude ont permis d'identifier la pertinence du point de prélèvement appelé « filtrats clairs ». En effet, la constance de ces caractéristiques, sa nature peu colmatante lors des essais de filtration membranaire (par rapport aux autres points de prélèvement) et sa grande disponibilité en terme de volume en font l'eau de procédé la plus viable. Les méthodes analytiques ont permis de constater la présence d'hémicelluloses, de terpènes et surtout de composés polyphénoliques. En effet, ces polyphénols correspondent à des fragments de lignine et des molécules de la famille des lignanes. Leurs propriétés et applications en cours de développement en font les molécules possédant le potentiel de valorisation le plus important et oriente les opérations de séparation de façon à produire deux fractions enrichies bien différenciées.

Les premières étapes de la séparation correspondent à la clarification et ont pour objectif d'éliminer le maximum de composés non valorisables avant le fractionnement. Ces opérations correspondent à une flottation puis une UF à l'aide d'une membrane de 150 kDa. Ce choix est issu de la revue bibliographique. Il apparaît qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer de modification physico-chimique de la matière pour séparer efficacement les composés. A l'issue de ces deux opérations, la quasi-totalité des MES et des composés générant la turbidité sont éliminés (avec 94 % et 99 % de rétentions respectives). Les hémicelluloses sont également en grande partie retenues avec 59 % de rétention grâce à une faible salinité des filtrats clairs favorisant leurs rétentions par une membrane en céramique. Les polyphénols ne sont retenus qu'à hauteur de 10 % ce qui permet de les conserver pour les étapes de

fractionnement. La sélectivité que crée ces étapes de clarification permet d'épurer et d'éviter un colmatage plus important sur les étapes de NF. A noter que les terpènes, composés plutôt hydrophobes, sont également éliminés en totalité des eaux de procédé grâce au couplage flottation, UF 150 kDa. Dans ces conditions, l'UF 150 kDa est principalement colmatée par un gâteau composé de MES et d'hémicelluloses agglomérées.

Les étapes suivantes correspondent au fractionnement de la matière par filtration sur membrane 5 kDa, 1 kDa puis 300 Da. D'après la littérature, ces filtrations devraient permettre de séparer les hémicelluloses, la lignine et les lignanes. Cependant, la filtration 150 kDa mise en amont a déjà permis d'éliminer une bonne partie des hémicelluloses. L'utilité de ces filtrations est donc à remettre en cause. D'autre part, une modification du pH des filtrats clairs est évaluée lors de la filtration sur membrane 5 kDa. Cette modification du pH pourrait permettre d'augmenter la productivité et également de modifier la sélectivité de cette filtration. Il en résulte qu'une modification du pH natif 6,2 vers un pH basique de 10 engendre des phénomènes de colmatage plus importants par bouchage de l'entrée des pores dans les premiers instants puis un phénomène d'accumulation de matière à la surface entraînant une diminution progressive du flux. Les interactions répulsives entre la surface de la membrane et les espèces chargées en solution ne sont que secondaire. D'autre part, une modification vers un pH acide de 4 maintient la productivité de cette filtration par rapport à une filtration effectuée à pH natif. Cependant, la sélectivité de cette filtration à pH acide est augmentée avec une rétention de 24 % en polyphénols et de 73 % en hémicelluloses à une RV de 85 %. La filtration 5 kDa effectue une sélectivité entre les hémicelluloses et les polyphénols et produit un rétentat qui ne présente pas de spécificités particulières par rapport au rétentat 150 kDa. Sa présence au sein de la filière est donc remise en cause.

L'évaluation de la membrane 1 kDa seule ou à la suite de la membrane 5 kDa à pH acide est effectuée. Il apparaît que l'utilisation de la membrane 1 kDa seule maintient la sélectivité entre les hémicelluloses et les polyphénols qui a été observé avec la membrane 5 kDa. Cependant, cette filtration permet de retenir la lignine à hauteur de 39 % de rétention alors que les lignanes ne sont pas retenus. L'accumulation de matière à la surface de la membrane composée pour moitié par des fragments d'hémicelluloses et pour l'autre moitié par des composés phénoliques donne lieu à des phénomènes de colmatage modérés. Ce colmatage engendre une diminution de 70 % du flux à la RV de 80 %. Le choix de la filière se porte alors vers une simplification et l'utilisation uniquement de la membrane 1 kDa à pH acide. Par la suite, la filtration 300 Da est utilisée afin de retenir l'ensemble des polyphénols

restant en solution et correspondant aux fragments de lignine de petite taille et aux lignanes. 93 % des polyphénols sont retenus permettant ainsi d'obtenir un rétentat 300 Da contenant environ 2700 mg.L⁻¹ de lignine et 1100 mg_{eq AC}.L⁻¹ de lignanes. Le colmatage de cette membrane est principalement constitué de polyphénols accumulés en surface de la 300 Da.

Par la suite, une étude de faisabilité de la filière à l'échelle semi-industrielle ainsi qu'une étude technico-économique sont effectuées. La modification du mode de filtration de semi-ouvert à semi-continu a permis de filtrer des volumes jusqu'à 16 fois plus importants et de collecter suffisamment de données afin de proposer un dimensionnement précis. Deux tailles d'installations semi-industrielles sont présentées produisant environ 10 kg_{MS}.mois⁻¹ ou 100 kg_{MS}.mois⁻¹ sous forme de poudre déshydratée obtenue par évapo-concentration puis atomisation. Ces installations déploient des surfaces totales de filtration de 3,5 et 40,4 m² permettant de traiter en continue respectivement 172 L.h⁻¹ et 1090 L.h⁻¹ de filtrats clairs. L'étude technico-économique de ces dispositifs, prenant en compte leur installation et exploitation, permet d'estimer un coût de production de la matière compris entre 70 et 280 €.kg⁻¹ hors évapo-concentration et atomisation. Les fractions rétentats 1 kDa et 300 Da générées par cette étude ont été expédiées à différentes entreprises des secteurs cosmétique et phytosanitaire. Elles sont actuellement en cours d'évaluation selon des critères spécifiques à ces deux secteurs industriels.

La figure ci-dessous récapitule les problématiques et les solutions apportées afin de valoriser les polyphénols des eaux de papeterie.

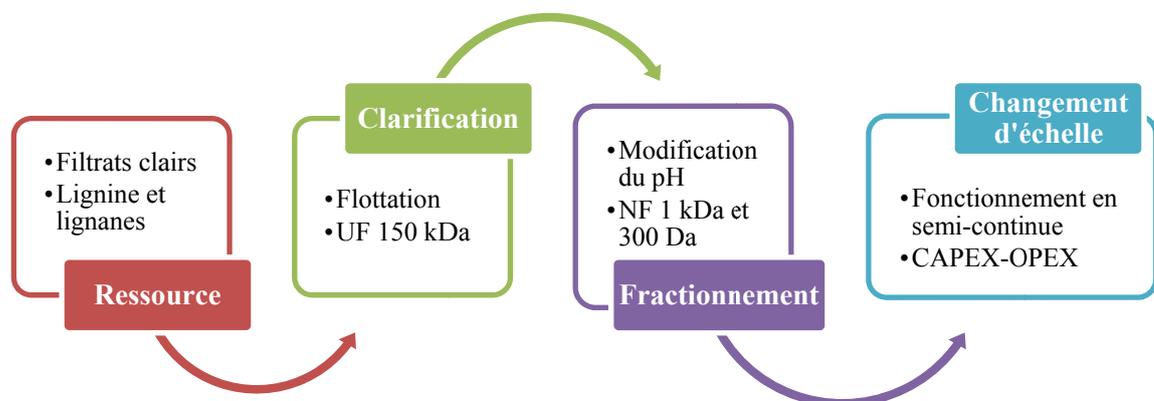


Figure 96 : problématiques soulevées et solutions apportées durant les travaux de cette thèse

2. Perspectives

Les perspectives sont nombreuses étant donné que ce travail de thèse correspond à une première approche de la valorisation de cette matière première que sont les eaux TMP. Elles sont séparées en deux catégories : les perspectives pouvant apporter des informations sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la flottation et des filtrations et des perspectives plus appliquées afin de permettre une meilleure production des extraits.

2.1. Pistes d'amélioration pour une meilleure compréhension des phénomènes

- Les travaux de cette thèse soulèvent un certain nombre de questions sur les mécanismes de transfert de matière et les phénomènes de colmatage ayant lieu avec les filtrats clairs. La multitude des solutés et la variabilité en fonction des saisons illustrent la complexité de ces filtrats clairs et expliquent en partie les difficultés d'interpréter les phénomènes ayant lieu. Afin d'approfondir la compréhension et identifier l'influence qu'ont les biomolécules, il serait intéressant d'effectuer les opérations de séparation avec des solutions modèles préparées en laboratoire et possédant une composition proche des filtrats clairs. Notamment une étude pourrait être menée afin de comprendre l'influence du pH sur la modification de taille des hémicelluloses qui est suspectée dans la variation de rétention de la lignine et des lignanes avec la membrane 5 kDa. Sur une large gamme de pH, les hémicelluloses purifiées d'une solution pourraient être séparées par centrifugation à l'aide de cellules d'ultrafiltration Amicon™ de différents seuils de coupure.
- Un approfondissement de la structure et de la composition de la fraction de lignine obtenue dans le rétentat 1 kDa peut également être effectué afin de comparer cette lignine native des autres lignines obtenues par des procédés chimiques et mieux connues à ce jour. Pour cela, des outils d'analyses complémentaires comme la RMN 2D ou la pyrolyse-CPG-SM peuvent être utilisés afin de connaître la quantité des unités G, H et S, la nature des liaisons entre ces unités ainsi que les groupements fonctionnels présents. L'ensemble de ces outils permettraient de faire une comparaison entre différentes sources de lignine comme Constant *et al.* (2016) ont déjà effectué. D'autre part, ces outils peuvent également permettre d'identifier la présence de liaison covalente entre les hémicelluloses et la lignine extraite et également de vérifier que les opérations d'évapo-concentration et d'atomisation ne modifient ou ne détériorent pas la structure de ces molécules.

2.2. Pistes d'amélioration pour la production des extraits

- Les travaux de cette thèse se sont orientés vers les composés ayant le potentiel de valorisation le plus important aux détriments d'autres biomolécules. Afin de valoriser l'ensemble de ces molécules, des études sur le surnageant de la flottation ainsi que le rétentat 150 kDa peuvent permettre de valoriser respectivement les terpènes et les fragments d'hémicelluloses.
- Sur le procédé de séparation mis en place, certaines conditions opératoires sont encore à optimiser. En effet, l'utilisation du backpulse lors de la filtration 150 kDa n'a pas été retenue car n'augmentant pas la productivité de cette étape de séparation. Cependant, une étude plus approfondie de ces paramètres (intervalles de rétro-lavage et pressions appliquée) pourrait permettre d'augmenter cette productivité. D'autre part, une étude plus approfondie des conditions opératoires des étapes d'évapo-concentration et d'atomisation peuvent permettre d'augmenter les rendements actuels (70 % de la matière pour chaque étape). Cette optimisation doit être faite conjointement avec les outils d'analyses complémentaires proposés (RMN 2D et pyrolyse-CPG-SM).
- Le choix des procédés de séparation utilisés pour purifier les fragments de lignine et des lignanes permettent difficilement d'atteindre une pureté supérieure à celle obtenue ici. Une pureté plus importante en lignine ou en lignanes pourrait être obtenue à la suite d'une extraction. Le CO₂ supercritique pourrait être une piste à cette extraction étant donné qu'il est considéré comme un solvant vert et peu coûteux à l'utilisation (Benaissi, 2013) contrairement à l'extraction au MTBE des extractibles effectué dans l'étude de Pranovich *et al.* (2005). La chromatographie de partage centrifuge (CPC) pourrait également être une perspective à l'obtention de fractions plus pure car elle est utilisée sur un grand nombre de produits naturels pour des applications en agroalimentaire, cosmétique ou pharmaceutique (Fernandez, 2016).
- Selon l'attrait des fractions envoyées aux entreprises cosmétique et phytosanitaire, une installation semi-industrielle répondant aux dimensionnements effectués dans le chapitre 6 de cette thèse pourrait être installée sur le site de NSG afin de générer suffisamment de matière pour introduire ces fractions dans la fabrication de produits commercialisables. Cependant, l'étude concernant les caractéristiques des filtrats clairs a mis en évidence que

la saisonnalité joue un rôle important sur la concentration des extraits. Les extraits doivent être caractérisés en fonction des saisons pour anticiper toute variation et garantir ainsi un produit de composition constante.

- La transposition d'une telle filière de valorisation des composés dans les eaux de procédé d'une autre usine du même groupe est une perspective industrielle concrète. En effet, une telle source de revenue est intéressante quel que soit l'implantation de l'usine de fabrication de pâte à papier. Pour cela, il serait nécessaire d'effectuer dans un premier temps une évaluation de la ressource afin d'observer de possibles différences avec l'usine située à Golbey. En effet, les différences de méthode de fabrication de la pâte à papier et des essences de bois utilisés peuvent avoir une influence sur la composition de ces eaux de procédé.

Bibliographie

- Abdelkafi, F., Ammar, H., Rousseau, B., Tessier, M., El Gharbi, R., and Fradet, A. (2011). Structural analysis of alfa grass (*Stipa tenacissima* L.) lignin obtained by acetic acid/formic acid delignification. *Biomacromolecules* 12, 3895–3902.
- Adler, E. (1977). Lignin chemistry—past, present and future. *Wood Sci. Technol.* 11, 169–218.
- Adlercreutz, H. (2017). Chapter 14: Human health and phytoestrogens. In *Reproductive and Developmental Toxicology*, (Ramesh C. Gupta), p. 98.
- Aimar, P., and Bacchin, P. (2016). Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : mécanismes de transfert. *Techniques de l'ingénieur*.
- Al-Rudainy, B., Galbe, M., and Wallberg, O. (2017). Influence of prefiltration on membrane performance during isolation of lignin-carbohydrate complexes from spent sulfite liquor. *Sep. Purif. Technol.* 187, 380–388.
- Alshebani, A. (2008). Développement de membranes céramiques pour la séparation des gaz : fibres creuses et composites mésoporeux de nouvelle génération. PhD thesis. Université de Lyon 1.
- Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Zuriaga-Agusti, E., Alcaina-Miranda, M.I., and Iborra-Clar, M.I. (2014). Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt. *Sep. Purif. Technol.* 129, 96–105.
- An, Y.-X., Li, N., Wu, H., Lou, W.-Y., and Zong, M.-H. (2015). Changes in the Structure and the Thermal Properties of Kraft Lignin during Its Dissolution in Cholinium Ionic Liquids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 2951–2958.
- Andersson, A., Persson, T., Zacchi, G., Stalbrand, H., and Jonsson, A.-S. (2007). Comparison of diafiltration and size-exclusion chromatography to recover hemicelluloses from process water from thermomechanical pulping of spruce. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 137, 971–983.
- Angelico, R., Ceglie, A., He, J.-Z., Liu, Y.-R., Palumbo, G., and Colombo, C. (2014). Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with Ferrihydrite. *Chemosphere* 99, 239–247.

- Area, M., Felissia, F., Venica, A., and Valade, J.L. (2000). Upgrading spent liquors from NSSC process: II. Lignosulfonates and hemicelluloses molecular weight distributions. *Cellul. Chem. Technol.* *34*, 525–535.
- Arkell, A., Olsson, J., and Wallberg, O. (2014). Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration. *Chem. Eng. Res. Des.* *92*, 1792–1800.
- Arrêté du 3 avril 2000 (2000). Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière | Legifrance.
- Avista Technologies. RoClean L211. High pH RO Membrane Cleaner - Liquid.
- Avista Technologies. RoClean L403. Low pH RO Membrane Cleaner - Liquid.
- Baker, D.A., and Rials, T.G. (2013). Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* *130*, 713–728.
- Belleville, M.-P. (2012). Applications des procédés membranaires dans les Industries Alimentaires. Potentialités des procédés membranaires.
- Bellona, C., and Drewes, J.E. (2005). The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *J. Membr. Sci.* *249*, 227–234.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., and Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—A literature review. *Water Res.* *38*, 2795–2809.
- Benaissi, K. (2013). Le CO₂ supercritique appliqué à l'extraction végétale. *Techniques de l'ingénieur*.
- Benfer, S., Arki, P., and Tomandl, G. (2004). Ceramic membranes for filtration applications - Preparation and characterization. *Adv. Eng. Mater.* *6*, 495–500.
- Beril Gönder, Z., Arayici, S., and Barlas, H. (2011). Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.* *76*, 292–302.

- Bhattacharya, P.K., Todi, R.K., Tiwari, M., Bhattacharjee, C., Bhattacharjee, S., and Datta, S. (2005). Studies on ultrafiltration of spent sulfite liquor using various membranes for the recovery of lignosulphonates. *Desalination* 174, 287–297.
- Björkman, A. (1956). Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. *Sven Papperstidn* 59, 477–485.
- Boerjan, W., Ralph, J., and Baucher, M. (2003). Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 54, 519–546.
- Borsani, R., and Rebagliati, S. (2005). Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies. *Desalination* 182, 29–37.
- Bouxin, F. (2011). Solvolyse des lignines : production de synthons aromatiques de faibles masses. PhD thesis. Université de Reims Champagne - Ardenne.
- Brião, V.B., and Tavares, C.R.G. (2012). Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. *Braz. J. Chem. Eng.* 29, 393–407.
- Brito Mariano, R.G., Da Silva, C.M., Couri, S., Nogueira, R.I., and Freitas, S.P. (2011). Partition of Free Fatty Acids in Deacidification of Macauba Pulp Oil by Liquid-Liquid Extraction using Ethanol/Water as Solvent. *Diffus. Solids Liq. VI Pts 1 2 3/2–3/5*, 554–559.
- Brodin, I. (2009). Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins. *Fibre and Polymer Technology*.
- Carneiro-da-Cunha, M.G., Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., and Vicente, A.A. (2011). Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. *Carbohydr. Polym.* 85, 522–528.
- Cassano, A., Donato, L., and Drioli, E. (2007). Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. *J. Food Eng.* 79, 613–621.
- Cassano, A., De Luca, G., Conidi, C., and Drioli, E. (2017). Effect of polyphenols-membrane interactions on the performance of membrane-based processes. A review. *Coord. Chem. Rev.* 351, 45–75.

Celhay, C. (2013). Fractionnement de coproduits de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de peuplier (*Populus tremula*) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante : procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi-vis et étude des conditions subcritiques. PhD thesis. Institut national polytechnique de Toulouse.

Chanforan, C. (2010). Stabilité de microconstituants de la tomate (composés phénoliques, caroténoïdes, vitamines C et E) au cours des procédés de transformation : études en systèmes modèles, mise au point d'un modèle stoechio-cinétique et validation pour l'étape unitaire de préparation de sauce tomate. PhD thesis. Université d'Avignon.

Chebil, L., Humeau, C., Anthoni, J., Dehez, F., Engasser, J.-M., and Ghoul, M. (2007). Solubility of Flavonoids in Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1552–1556.

Chen, G.-Q., and Patel, M.K. (2012). Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review. *Chem. Rev.* 112, 2082–2099.

Chen, P., Zhong, Z., Liu, F., and Xing, W. (2015). Cleaning ceramic membranes used in treating desizing wastewater with a complex-surfactant SDBS-assisted method. *Desalination* 365, 25–35.

Co, M., Koskela, P., Eklund-Åkergren, P., Srinivas, K., W. King, J., R. Sjöberg, P.J., and Turner, C. (2009). Pressurized liquid extraction of betulin and antioxidants from birch bark. *Green Chem.* 11, 668–674.

Collin, S., and Crouzet, J. (2011). Polyphénols et procédés: Transformation des polyphénols au travers des procédés appliqués à l'agro-alimentaire (TEC & TOC Editions).

Conde, E., Hemming, J., Smeds, A., Diaz Reinoso, B., Moure, A., Willför, S., Dominguez, H., and Parajo, J.C. (2013). Extraction of low-molar-mass phenolics and lipophilic compounds from *Pinus pinaster* wood with compressed CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 81, 193–199.

Constant, S., Wienk, H.L.J., Frissen, A.E., de Peinder, P., Boelens, R., van Es, D.S., Grisel, R.J.H., Weckhuysen, B.M., Huijgen, W.J.J., Gosselink, R.J.A., et al. (2016). New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chem.* 18, 2651–2665.

COPACEL (2014a). Rapport statistique 2013 de l'industrie papetière Française.

COPACEL (2014b). Rapport annuel 2013.

COPACEL (2017). Bilan 2016 et perspectives 2017 de l'industrie papetière française.

Da Silva Perez, D., Huber, P., Janodet, A., Soranzo, A., Guillemain, A., Schelcher, M., and Petit-Conil, M. (2011). Impact of the extraction conditions and wood species on the chemical composition of hemicelluloses. *ATIP Assoc. Tech. Ind. Papet.* 65, 14–20.

Daufin, G., René, F., and Aimar, P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire (TEC & TOC Editions).

De Angelis, L., and de Cortalezzi, M.M.F. (2013). Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling. *Sep. Purif. Technol.* 118, 762–775.

De Cherisey, H. (2015). Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France. Rapport d'étude ADEME.

De la Rubia, Á., Rodríguez, M., and Prats, D. (2006). pH, Ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with TiO₂/ZrO₂ membranes. *Sep. Purif. Technol.* 52, 325–331.

Decloux, M., Tatoud, L., and Dornier, M. (2000). Essais de faisabilité en filtration tangentielle et stratégie de dimensionnement d'une unité industrielle. *Ind. Aliment. Agric.* 117, 59–68.

Delcroix, C., Bonnet, J.-P., Etienne, M., and Moulin, P. (2015). Influence of ionic strength on membrane selectivity during the ultrafiltration of sulfated pentasaccharides. *Carbohydr. Polym.* 116, 243–248.

Derkacheva, O., and Sukhov, D. (2008). Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. *Macromol. Symp.* 265, 61–68.

Dong, L., Liu, M., Chen, A., Wang, Y., and Sun, D. (2013). Solubilities of quercetin in three β -cyclodextrin derivative solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* 177, 204–208.

- Dong, W., Yu, S., Deng, Y., and Pan, T. (2016). Screening of lignan patterns in Schisandra species using ultrasonic assisted temperature switch ionic liquid microextraction followed by UPLC-MS/MS analysis. *J. Chromatogr. B-Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* *1008*, 45–49.
- DuBois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., and Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* *28*, 350–356.
- Dubreuil, M.F.S., Servaes, K., Ormerod, D., Van Houtven, D., Porto-Carrero, W., Vandezande, P., Vanermen, G., and Buekenhoudt, A. (2017). Selective membrane separation technology for biomass valorization towards bio-aromatics. *Sep. Purif. Technol.* *178*, 56–65.
- Ebrahimi, M., Busse, N., Kerker, S., Schmitz, O., Hilpert, M., and Czermak, P. (2015). Treatment of the Bleaching Effluent from Sulfite Pulp Production by Ceramic Membrane Filtration. *Membranes* *6*, 7.
- Ekman, R. (1976). Analysis of Lignans in Norway Spruce by Combined Gas-Chromatography - Mass-Spectrometry. *Holzforschung* *30*, 79–85.
- Ekman, R., and Holmbom, B. (1989). Analysis by gas chromatography of the wood extractives in pulp and paper water samples from mechanical pulping of spruce. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* *4*, 16–24.
- El Hage, R., Brosse, N., Chrusciel, L., Sanchez, C., Sannigrahi, P., and Ragauskas, A. (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.* *94*, 1632–1638.
- Espinasse, B. (2003). Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage. PhD thesis. Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Fadael, H., Tabaei, S.R., and Roostaazad, R. (2007). Comparative assessment of the efficiencies of gas sparging and back-flushing to improve yeast microfiltration using tubular ceramic membranes. *Desalination* *217*, 93–99.
- Fernandez, X. (2016). Compléments alimentaires à base de plantes-approche analytique. *Techniques de l'ingénieur*.
- García-Molina, V., Lyko, S., Esplugas, S., Wintgens, T., and Melin, T. (2006). Ultrafiltration of aqueous solutions containing organic polymers. *Desalination* *189*, 110–118.

- Ge, Y., Dababneh, F., and Li, L. (2017). Economic Evaluation of Lignocellulosic Biofuel Manufacturing Considering Integrated Lignin Waste Conversion to Hydrocarbon Fuels. *Procedia Manuf.* *10*, 112–122.
- GE Power & Water. DL Series. Fact Sheet. Industrial High Flow Nanofiltration Elements. Water & Process Technologies.
- GE Power & Water. DL Series. Fact Sheet. Layer Membrane Morphology. Water & Process Technologies.
- Gendron, S., Ricard, M., Ben, Y., Dorris, G., Yim, C., and Smith, G. (2012). Impacts of whitewater flotation on the operation of a line producing newsprint from TMP. 2012 TAPPI PEERS Conf. Build. Sustain. Future 673–692.
- Giummarella, N., Zhang, L., Henriksson, G., and Lawoko, M. (2016). Structural features of mildly fractionated lignin carbohydrate complexes (LCC) from spruce. *Rsc Adv.* *6*, 42120–42131.
- Guizard, C. (2000). Guide de la nanofiltration. Les cahier du CFM n°1.
- Hagiopol, C., and Johnston, J.W. (2011). *Chemistry of Modern Papermaking* (CRC Press).
- Hansen, N.M.L., and Plackett, D. (2008). Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules* *9*, 1493–1505.
- Hartman, J., Albertsson, A.-C., and Sjöberg, J. (2006). Surface- and Bulk-Modified Galactoglucomannan Hemicellulose Films and Film Laminates for Versatile Oxygen Barriers. *Biomacromolecules* *7*, 1983–1989.
- Head, L.E., and Bird, M.R. (2013). Backwashing of Tubular Ceramic Microfilters Fouled with Milk Protein Isolate Feeds. *J. Food Process Eng.* *36*, 228–240.
- Heitner, C., Dimmel, D., and Schmidt, J. (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (CRC Press).
- Hermia, J. (1982). Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application To Power-law Non-newtonian Fluids. *Inst. Chem. Eng. Trans.* *60*, 183.

Holtman, K.M., Chang, H.M., and Kadla, J.F. (2004). Solution-state nuclear magnetic resonance study of the similarities between milled wood lignin and cellulolytic enzyme lignin. *J. Agric. Food Chem.* *52*, 720–726.

Hu, T.Q. (2002). *Chemical modification, properties and usage of lignin* (Springer US).

Huang, T.-L., Lin, J.C.-T., Chyau, C.-C., Lin, K.-L., and Chang, C.-M.J. (2013). Purification of lignans from *Schisandra chinensis* fruit by using column fractionation and supercritical antisolvent precipitation. *J. Chromatogr. A* *1282*, 27–37.

Hubbe, M.A., and Rojas, O.J. (2008). Colloidal stability and aggregation of lignocellulosis materials in aqueous suspension: a review. *BioResources* *3*, 1419–1491.

Humpert, D., Ebrahimi, M., and Czermak, P. (2016). Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A Review. *Membranes* *6*, 42.

Hurwitz, G., Guillen, G.R., and Hoek, E.M.V. (2010). Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements. *J. Membr. Sci.* *349*, 349–357.

Isikgor, F.H., and Becer, C.R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* *6*, 4497–4559.

Jonsson, A.-S., and Wallberg, O. (2009). Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination* *237*, 254–267.

Jonsson, A.-S., Nordin, A.-K., and Wallberg, O. (2008). Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* *86*, 1271–1280.

Jose Lopez-Munoz, M., Sotto, A., Arsuaga, J.M., and Van der Bruggen, B. (2009). Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* *66*, 194–201.

Jyske, T., Laakso, T., Latva-Maenpaa, H., Tapanila, T., and Saranpaa, P. (2014). Yield of stilbene glucosides from the bark of young and old Norway spruce stems. *Biomass Bioenergy* *71*, 216–227.

- Kaya, Y., Gönder, Z., Vergili, I., and Barlas, H. (2010). The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis. *Desalination* 250, 150–157.
- Kebbi-Benkeder, Z., Colin, F., Dumarçay, S., and Gérardin, P. (2014). Quantification and characterization of knotwood extractives of 12 European softwood and hardwood species. *Ann. For. Sci.* 72, 277–284.
- Kemppainen, K., Siika-aho, M., Pattathil, S., Giovando, S., and Kruus, K. (2014). Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. *Ind. Crops Prod.* 52, 158–168.
- Kevlich, N.S., Shofner, M.L., and Nair, S. (2017). Membranes for Kraft black liquor concentration and chemical recovery: Current progress, challenges, and opportunities. *Sep. Sci. Technol.* 52, 1070–1094.
- Keyoumu, A., Sjö Dahl, R., Henriksson, G., Ek, M., Gellerstedt, G., and Lindström, M.E. (2004). Continuous nano- and ultra-filtration of kraft pulping black liquor with ceramic filters: A method for lowering the load on the recovery boiler while generating valuable side-products. *Ind. Crops Prod.* 20, 143–150.
- Khuwijitjaru, P., Adachi, S., and Matsuno, R. (2002). Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 66, 1723–1726.
- Kisonen, V., Xu, C., Bollström, R., Hartman, J., Rautkoski, H., Nurmi, M., Hemming, J., Eklund, P., and Willför, S. (2014). O-acetyl galactoglucomannan esters for barrier coatings. *Cellulose* 21, 4497–4509.
- Kokol, V. (2002). Interactions between polysaccharide polymer thickener and bifunctional bireactive dye in the presence of nonionic surfactants. Part 2. Investigation of interactions using SEC method. *Carbohydr. Polym.* 50, 237–247.
- Kostamo, A., Holmbom, B., and Kukkonen, J.V.K. (2004). Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Res.* 38, 972–982.

- Kotlyar, M., Fuhrman, S., Ableson, A., and Somogyi, R. (2002). Spearman Correlation Identifies Statistically Significant Gene Expression Clusters in Spinal Cord Development and Injury. *Neurochem. Res.* *27*, 1133–1140.
- Krawczyk, H., and Jonsson, A.-S. (2011). Separation of dispersed substances and galactoglucomannan in thermomechanical pulp process water by microfiltration. *Sep. Purif. Technol.* *79*, 43–49.
- Krogell, J., Korotkova, E., Eranen, K., Pranovich, A., Salmi, T., Murzin, D., and Willfor, S. (2013). Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor - Effects of wood particle size. *Bioresour. Technol.* *143*, 212–220.
- Laurichesse, S., and Averous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* *39*, 1266–1290.
- Lehmonen, J., Houni, J., Raiskinmaki, P., Vahasalo, L., and Gronroos, A. (2009). The Effects of pH on the Accumulation of Fines, Dissolved and Colloidal Substances in the Short Circulation of Papermaking. *J. Pulp Pap. Sci.* *35*, 46–52.
- Lesage-Meessen, L., Delattre, M., Haon, M., Thibault, J.F., Ceccaldi, B.C., Brunerie, P., and Asther, M. (1996). A two-step bioconversion process for vanillin production from ferulic acid combining *Aspergillus niger* and *Pycnoporus cinnabarinus*. *J. Biotechnol.* *50*, 107–113.
- Lesage-Meessen, L., Haon, M., Delattre, M., Thibault, J.F., Ceccaldi, B.C., and Asther, M. (1997). An attempt to channel the transformation of vanillic acid into vanillin by controlling methoxyhydroquinone formation in *Pycnoporus cinnabarinus* with cellobiose. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *47*, 393–397.
- Li, S., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Le Clech, P., Lu, J., Kemperman, A.J.B., Amy, G.L., and van Dijk, J.C. (2011). Fouling control mechanisms of demineralized water backwash: Reduction of charge screening and calcium bridging effects. *Water Res.* *45*, 6289–6300.
- Liu, G., Liu, Y., Ni, J., Shi, H., and Qian, Y. (2004). Treatability of kraft spent liquor by microfiltration and ultrafiltration. *Desalination* *160*, 131–141.

- Lou, H., Zhu, J.Y., Lan, T.Q., Lai, H., and Qiu, X. (2013). pH-Induced Lignin Surface Modification to Reduce Nonspecific Cellulase Binding and Enhance Enzymatic Saccharification of Lignocelluloses. *ChemSusChem* 6, 919–927.
- Lou, S.-N., Lin, Y.-S., Hsu, Y.-S., Chiu, E.-M., and Ho, C.-T. (2014). Soluble and insoluble phenolic compounds and antioxidant activity of immature calamondin affected by solvents and heat treatment. *Food Chem.* 161, 246–253.
- Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Vol.II - Solid/Liquid Interfaces* (Academic Press).
- MacNeil, D., Sundberg, A., Vahasalo, L., and Holmbom, B. (2011). Effect of Calcium on the Phase Distribution of Resin and Fatty Acids in Pitch Emulsions. *J. Dispers. Sci. Technol.* 32, 269–276.
- Malvern Instruments (2011). Zeta Potential theory. Chapter 16. Zetasizer nano Series.
- Manttari, M., Lahti, J., Hatakka, H., Louhi-Kultanen, M., and Kallioinen, M. (2015). Separation phenomena in UF and NF in the recovery of organic acids from kraft black liquor. *J. Membr. Sci.* 490, 84–91.
- Martín, A., Martínez, F., Malfeito, J., Palacio, L., Prádanos, P., and Hernández, A. (2003). Zeta potential of membranes as a function of pH: Optimization of isoelectric point evaluation. *J. Membr. Sci.* 213, 225–230.
- Mazur, W.M., Duke, J.A., Wahala, K., Rasku, S., and Adlercreutz, H. (1998). Isoflavonoids and lignans in legumes: Nutritional and health aspects in humans. *J. Nutr. Biochem.* 9, 193–200.
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., and Yang, F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512.
- Michon, C. (2011). *Devenir de l'arsenic dans une papeterie : étude de cas*. PhD thesis. Institut national polytechnique de Lorraine.
- Mignard, D. (2014). Correlating the chemical engineering plant cost index with macro-economic indicators. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 285–294.

- Mortha, G., and Dupont, A.-L. (2016). Chimie des procédés de fabrication des pâtes lignocellulosiques écrués. Techniques de l'ingénieur.
- Mota, F.L., Queimada, A.J., Pinho, S.P., and Macedo, E.A. (2008). Aqueous Solubility of Some Natural Phenolic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* *47*, 5182–5189.
- Nakagame, S., Chandra, R.P., Kadla, J.F., and Saddler, J.N. (2011). The isolation, characterization and effect of lignin isolated from steam pretreated Douglas-fir on the enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresour. Technol.* *102*, 4507–4517.
- Niemelä, K., Tamminen, T., and Ohra-aho, T. (2007). Black liquor components as potential raw materials. (Durban, South Africa), p.
- Ning, D., Fu, Y., and Pan, Z. (2016). Separation and Purification of Three Main Lignans from the Anti-Inflammatory Extract of *Lillicium Difengpi* by High-Speed Counter-Current Chromatography. In *Proceedings of the 2016 2nd International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering (Aeece 2016)*, (Singapore: Atlantis Press), pp. 40–45.
- NNFCC (2011). Renewable chemicals factsheet – Lignin. Consulté le 11/10/2017.
- Nuopponen, M., Willfor, S., Jaaskelainen, A.S., Sundberg, A., and Vuorinen, T. (2004). A UV resonance Raman (UVRR) spectroscopic study on the extractable compounds of Scots pine (*Pinus sylvestris*) wood Part I: Lipophilic compounds. *Spectrochim. Acta Part -Mol. Biomol. Spectrosc.* *60*, 2953–2961.
- Nuortila-Jokinen, J., Kuparinen, A., and Nyström, M. (1998). Tailoring an economical membrane process for internal purification in the paper industry. *Desalination* *119*, 11–19.
- Ochando-Pulido, J.M., Verardo, V., Segura-Carretero, A., and Martinez-Ferez, A. (2015). Analysis of the concentration polarization and fouling dynamic resistances under reverse osmosis membrane treatment of olive mill wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.* *31*, 132–141.
- Orelis Environnement. Consulté le 23/10/2017. <http://www.orelis-environnement.com/produits/membranes-kleansep-146/>.
- Orsa, F., and Holmbom, B. (1994). A Convenient Method for the Determination of Wood Extractives in Papermaking Process Waters and Effluents. *J. Pulp Pap. Sci.* *20*, 361–365.

- Orsa, F., Holmbom, B., and Thornton, J. (1997). Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water. *Wood Sci. Technol.* *31*, 279–290.
- Palo, R. (1984). Distribution of Birch (*Betula* Spp), Willow (*Salix* Spp), and Poplar (*Populus* Spp) Secondary Metabolites and Their Potential Role as Chemical Defense Against Herbivores. *J. Chem. Ecol.* *10*, 499–520.
- Palo, R.T., Sunnerheim, K., and Theander, O. (1985). Seasonal variation of phenols, crude protein and cell wall content of birch (*Betula pendula*) in relation to ruminant in vitro digestibility. *Oecologia* *65*, 314–318.
- Parr, A.J., and Bolwell, G.P. (2000). Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. *J. Sci. Food Agric.* *80*, 985–1012.
- Pateraki, C., Ladakis, D., Stragier, L., Verstraete, W., Kookos, I., Papanikolaou, S., and Koutinas, A. (2016). Pretreatment of spent sulphite liquor via ultrafiltration and nanofiltration for bio-based succinic acid production. *J. Biotechnol.* *233*, 95–105.
- Peng, G.M., and Roberts, J.C. (2000). Solubility and toxicity of resin acids. *Water Res.* *34*, 2779–2785.
- Perez-Galvez, R., Guadix, E.M., Berge, J.-P., and Guadix, A. (2011). Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor. *J. Membr. Sci.* *384*, 142–148.
- Persson, T., and Jonsson, A.-S. (2010). Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water-Influence of operating conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* *88*, 1548–1554.
- Persson, T., and Jonsson, A.-S. (2017). Characterization of hemicelluloses in process streams in thermomechanical and chemi-thermomechanical pulp mills. *J. Wood Chem. Technol.* *37*, 184–190.
- Persson, T., Nordin, A.-K., Zacchi, G., and Jönsson, A.-S. (2007). Economic evaluation of isolation of hemicelluloses from process streams from thermomechanical pulping of spruce. *Appl. Biochem. Biotechnol.* *137–140*, 741–752.

- Persson, T., Krawczyk, H., Nordin, A.-K., and Jonsson, A.-S. (2010). Fractionation of process water in thermomechanical pulp mills. *Bioresour. Technol.* *101*, 3884–3892.
- Polari, L., Ojansivu, P., Mäkelä, S., Eckerman, C., Holmbom, B., and Salminen, S. (2012). Galactoglucomannan Extracted from Spruce (*Picea abies*) as a Carbohydrate Source for Probiotic Bacteria. *J. Agric. Food Chem.* *60*, 11037–11043.
- Pontié, M., and Larchet, C. (2008). *Membranes et Electrochimie. Les Cahiers du CFM n°4.*
- Popovic, S., Milanovic, S., Ilicic, M., Djuric, M., and Tekic, M. (2009). Flux recovery of tubular ceramic membranes fouled with whey proteins. *Desalination* *249*, 293–300.
- Pranovich, A.V., Holmbom, B., and Sjöholm, R. (1994). Characterization of dissolved lignins in thermomechanical pulp suspensions. (Stockholm, Sweden), pp. 219–222.
- Pranovich, A.V., Reunanen, M., Sjöholm, R., and Holmbom, B. (2005). Dissolved lignin and other aromatic substances in thermomechanical pulp waters. *J. Wood Chem. Technol.* *25*, 109–132.
- Prinsen, P., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Liitiä, T., Tamminen, T., Colodette, J.L., Berbis, M.Á., Jiménez-Barbero, J., Martínez, Á.T., and Río, J.C. del (2013). Modification of the Lignin Structure during Alkaline Delignification of Eucalyptus Wood by Kraft, Soda-AQ, and Soda-O₂ Cooking. *Ind. Eng. Chem. Res.* *52*, 15702–15712.
- Pritchard, J., Walden, R., and Oikari, A. (1991). Dehydroabiatic Acid, a Major Anionic Contaminant of Pulp-Mill Effluent, Reduces Both Active Para-Aminohippurate Transport and Passive Membrane-Permeability in Isolated Renal Membranes. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* *259*, 156–163.
- Proestos, C., Sereli, D., and Komaitis, M. (2006). Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS. *Food Chem.* *95*, 44–52.
- Puro, L., Tanninen, J., and Nystrom, M. (2002). Analyses of organic foulants in membranes fouled by pulp and paper mill effluent using solid-liquid extraction. *Desalination* *143*, 1–9.
- Puro, L., Kallioinen, M., Maenttaeri, M., and Nystroem, M. (2011). Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water. *J. Membr. Sci.* *368*, 150–158.

- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., et al. (2014). Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* 344, 1246843.
- Rebecchi, S., Pinelli, D., Bertin, L., Zama, F., Fava, F., and Frascari, D. (2016). Volatile fatty acids recovery from the effluent of an acidogenic digestion process fed with grape pomace by adsorption on ion exchange resins. *Chem. Eng. J.* 306, 629–639.
- Remigy, J.-C., and Desclaux, S. (2007). Filtration membranaire (OI, NF, UF)- Présentation des membranes et modules. *Techniques de l'ingénieur*.
- Revchuk, A.D., and (Mel) Suffet, I.H. (2009). Ultrafiltration separation of aquatic natural organic matter: Chemical probes for quality assurance. *Water Res.* 43, 3685–3692.
- Richardson, D. (2014). Extractives/Process chemistry research in Australasia - A summary of significant factors affecting pitch deposition and extractives management (Norske Skog).
- Riou, V., Vernhet, A., Doco, T., and Moutounet, M. (2002). Aggregation of grape seed tannins in model wine — effect of wine polysaccharides. *Food Hydrocoll.* 16, 17–23.
- Roda, J.-M. (2017). La bioraffinerie dans l'économie circulaire des territoires (Pluribois, Mont de Marsan).
- Rowell, R.M. (2012). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition* (Boca Raton: CRC Press).
- Royer, M., Houde, R., and Stevanovic, T. (2011). Potentiel de développement lié aux extractibles forestiers (Université de Laval, Québec).
- Ruiz, R., and Ehrman, T. (1996). Dilute acid hydrolysis procedure for determination of total sugars in the liquid fraction of process samples. *Laboratoire Analytical Procedure*.
- Saukkonen, E. (2014). Effects of the partial removal of wood hemicelluloses on the properties of kraft pulp. PhD thesis. Lappeenranta University of Technology.
- Scalbert, A., Monties, B., Lallemand, J.-Y., Guittet, E., and Rolando, C. (1985). Ether linkage between phenolic acids and lignin fractions from wheat straw. *Phytochemistry* 24, 1359–1362.

- Schropfer, M., and Meyer, M. (2016). Investigations Towards the Binding Mechanisms of Vegetable Tanning Agents to Collagen. *Res. J. Phytochem.* *10*, 58–66.
- Sigma Aldrich. BSA Product Specification. Consulté le 23/10/2017. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/bsa.pdf.
- Silva, F., Figueiras, A., Gallardo, E., Nerín, C., and Domingues, F.C. (2014). Strategies to improve the solubility and stability of stilbene antioxidants: A comparative study between cyclodextrins and bile acids. *Food Chem.* *145*, 115–125.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morrill, T.C. (1981). *Spectrometric identification of organic compounds* (Wiley).
- Sim, L., Shu, L., Jegatheesan, V., and Phong, D.D. (2009). Effect of Operating Parameters and Cleaning on the Performance of Ceramic Membranes Treating Partially Clarified Sugar Cane Juice. *Sep. Sci. Technol.* *44*, 3506–3537.
- Singleton, V.L., Orthofer, R., and Lamuela-Raventos, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Oxid. Antioxid. Pt A* *299*, 152–178.
- Sjöström, J., and Reunanen, M. (1990). Characterization of lignin and carbohydrates dissolved in groundwood pulping by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* *17*, 305–318.
- Smeds, A.I., Ceskova, I., Eklund, P.C., and Willfor, S.M. (2012). Identification of new lignans in Norway spruce knotwood extracts. *Holzforschung* *66*, 553–567.
- Souza, C.P.F., Ferreira, C.F., de Souza, E.H., Neto, A.R.S., Marconcini, J.M., da Silva Ledo, C.A., and Souza, F.V.D. (2017). Genetic diversity and ISSR marker association with the quality of pineapple fiber for use in industry. *Ind. Crops Prod.* *104*, 263–268.
- Srinivas, K., Oliveira, F. de C., Teller, P.J., Goncalves, A.R., Helms, G.L., and Ahring, B.K. (2016). Oxidative degradation of biorefinery lignin obtained after pretreatment of forest residues of Douglas Fir. *Bioresour. Technol.* *221*, 394–404.

Stack, K., Lee, R., Richardson, D., Lewis, T., and Garnier, G. (2014). Complex formation and stability of colloidal wood resin pitch suspensions with hemicellulose polymers. *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.* *441*, 101–108.

Stevenson, F.J. (1995). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. (John Wiley & Sons).

Sturgeon, M.R., Kim, S., Lawrence, K., Paton, R.S., Chmely, S.C., Nimlos, M., Foust, T.D., and Beckham, G.T. (2014). A Mechanistic Investigation of Acid-Catalyzed Cleavage of Aryl-Ether Linkages: Implications for Lignin Depolymerization in Acidic Environments. *Acc Sustain. Chem. Eng.* *2*, 472–485.

Su, W., Chen, C., Zhu, Y., Yang, W., and Dai, H. (2015). Fouling Characteristics of Dissolved Organic Matter in Papermaking Process Water on Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes. *BioResources* *10*, 5906–5919.

Suárez, A., Fernández, P., Ramón Iglesias, J., Iglesias, E., and Riera, F.A. (2015). Cost assessment of membrane processes: A practical example in the dairy wastewater reclamation by reverse osmosis. *J. Membr. Sci.* *493*, 389–402.

Sun, R., Sun, X.F., Wang, S.Q., Zhu, W., and Wang, X.Y. (2002). Ester and ether linkages between hydroxycinnamic acids and lignins from wheat, rice, rye, and barley straws, maize stems, and fast-growing poplar wood. *Ind. Crops Prod.* *15*, 179–188.

Sundberg, A., Strand, A., Vaehaesalo, L., and Holmbom, B. (2009). Phase Distribution of Resin and Fatty Acids in Colloidal Wood Pitch Emulsions at Different pH-Levels. *J. Dispers. Sci. Technol.* *30*, 912–919.

Svensson, S. (2008). Minimizing the sulphur content in Kraft lignin. PhD thesis. Mälardalen University.

Szymczyk, A., Pierre, A., Reggiani, J.C., and Pagetti, J. (1997). Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements. *J. Membr. Sci.* *134*, 59–66.

- Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J.C., and Pagetti, J. (1998). Comparison of two electrokinetic methods – electroosmosis and streaming potential – to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* *143*, 189–195.
- Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., and Örså, F. (1994). Polysaccharides Dissolved from Norway Spruce in Thermomechanical Pulping and Peroxide Bleaching. *J. Wood Chem. Technol.* *14*, 159–175.
- Thuvander, J., and Jonsson, A.-S. (2016). Extraction of galactoglucomannan from thermomechanical pulp mill process water by microfiltration and ultrafiltration-Influence of microfiltration membrane pore size on ultrafiltration performance. *Chem. Eng. Res. Des.* *105*, 171–176.
- Tomaszewska, M., and Białończyk, L. (2012). The chemical cleaning of ceramic membrane used in UF. *Pol. J. Chem. Technol.* *14*, 105–109.
- Trouy-Triboulot, M.-C., and Triboulot, P. (2012). Matériau bois - Structure et caractéristiques. *Techniques de l'ingénieur*.
- Ucar, M.B. (2005). A Comparative Study on the Chemical Composition of the Oriental Spruce Woods (Emphasis Picea) from Planted and Natural Forests. *Chem. Nat. Compd.* *41*, 494.
- Uetani, K., and Yano, H. (2012). Zeta Potential Time Dependence Reveals the Swelling Dynamics of Wood Cellulose Nanofibrils. *Langmuir* *28*, 818–827.
- Uraki, Y., Usukura, Y., Kishimoto, T., and Ubukata, M. (2006). Amphiphilicity of a lignin-carbohydrate complex. *Holzforschung* *60*, 659–664.
- Vernhet, A., and Moutounet, M. (2002). Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties. *J. Membr. Sci.* *201*, 103–122.
- Vincent Vela, M.C., Alvarez Blanco, S., Lora Garcia, J., and Bergantinos Rodriguez, E. (2008). Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Sep. Purif. Technol.* *62*, 489–498.

- Vincent Vela, M.C., Álvarez Blanco, S., Lora García, J., and Bergantiños Rodríguez, E. (2009). Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. *Chem. Eng. J.* *149*, 232–241.
- Violleau, D., Essis-Tome, H., Habarou, H., Croué, J.P., and Pontié, M. (2005). Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach. *Desalination* *173*, 223–238.
- Voepel, J., Sjöberg, J., Reif, M., Albertsson, A.-C., Hultin, U.-K., and Gasslander, U. (2009). Drug diffusion in neutral and ionic hydrogels assembled from acetylated galactoglucomannan. *J. Appl. Polym. Sci.* *112*, 2401–2412.
- Wallberg, O., Jonsson, A.S., and Wimmerstedt, R. (2003). Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. *Desalination* *156*, 145–153.
- Wang, P., Liu, Y., Chen, T., Xu, W., You, J., Liu, Y., and Li, Y. (2013a). One-step Separation and Purification of Three Lignans and One Flavonol from *Sinopodophyllum emodi* by Medium-pressure Liquid Chromatography and High-speed Counter-current Chromatography. *Phytochem. Anal.* *24*, 603–607.
- Wang, Y.-F., Xu, Z.-K., Yang, D.-H., Yao, H.-Y., Ku, B.-S., Ma, X.-Q., Wang, C.-Z., Liu, S.-L., and Cai, S.-Q. (2013b). The antidepressant effect of secoisolariciresinol, a lignan-type phytoestrogen constituent of flaxseed, on ovariectomized mice. *J. Nat. Med.* *67*, 222–227.
- Wertz, J.-L., Richel, A., and Gérin, P. (2015). Molécules issues de la valorisation de la lignine. *ValBiom*.
- Whetten, R.W., MacKay, J.J., and Sederoff, R.R. (1998). Recent advances in understanding lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* *49*, 585–609.
- Willför, S.M., Ahotupa, M.O., Hemming, J.E., Reunanen, M.H.T., Eklund, P.C., Sjöholm, R.E., Eckerman, C.S.E., Pohjamo, S.P., and Holmbom, B.R. (2003). Antioxidant Activity of Knotwood Extractives and Phenolic Compounds of Selected Tree Species. *J. Agric. Food Chem.* *51*, 7600–7606.
- Willfor, S.M., Smeds, A.I., and Holmbom, B.R. (2006). Chromatographic analysis of lignans. *J. Chromatogr. A* *1112*, 64–77.

- Wong, D.W.S. (2009). Structure and Action Mechanism of Ligninolytic Enzymes. *Appl. Biochem. Biotechnol.* *157*, 174–209.
- Xiao, B., Sun, X.F., and Sun, R. (2001). Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polym. Degrad. Stab.* *74*, 307–319.
- Xu, F., Sun, J.-X., Sun, R., Fowler, P., and Baird, M.S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Ind. Crops Prod.* *23*, 180–193.
- Zabkova, M., da Silva, E.A.B., and Rodrigues, A.E. (2007). Recovery of vanillin from lignin/vanillin mixture by using tubular ceramic ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* *301*, 221–237.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., and Weckhuysen, B.M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* *110*, 3552–3599.
- Zasadowski, D., Hedenström, E., Edlund, H., and Norgren, M. (2012). Removal of lipophilic extractives and manganese ions from Spruce TMP waters in a customized flotation cell. *BioResources* *7*, 2376–2392.
- Zasadowski, D., Yang, J., Edlund, H., and Norgren, M. (2014). Antisolvent precipitation of water-soluble hemicelluloses from TMP process water. *Carbohydr. Polym.* *113*, 411–419.
- Zhu, L., Li, B., Liu, X., Huang, G., and Meng, X. (2015). Purification of six lignans from the stems of *Schisandra chinensis* by using high-speed counter-current chromatography combined with preparative high-performance liquid chromatography. *Food Chem.* *186*, 146–152.

Annexes

Concentrations en matière sèche et polyphénols durant les essais de semi-continue

Les tableaux ci-dessous donnent les concentrations en matière sèche obtenus durant le fractionnement en semi-continue. C'est à partir de ces données qu'ont été effectués les dimensionnements.

Tableau 43 : récapitulatif des données permettant le dimensionnement de la UF 150 kDa

RV	Matière sèche (g.L ⁻¹)		Polyphénols (g _{eq AG} .L ⁻¹)		J (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	C _{rétenant}	C _{perméat}	C _{rétenant}	C _{perméat}	
0 %	9,3	2,6	0,61	0,60	437
7 %	10,7		0,70		310
15 %	11,5		0,75		292
20 %	11,8		0,77		271
27 %	11,9		0,78		254
31 %	11,9		0,78		243
43 %	12,4		0,81		218
54 %	13,0		0,85		198
73 %	13,0		0,85		163
94 %	13,0		0,85		138

Tableau 44 : récapitulatif des données permettant le dimensionnement de la NF 1 kDa

RV	Matière sèche (g.L ⁻¹)		Polyphénols (g _{eq AG} .L ⁻¹)		J (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	C _{rétenant}	C _{perméat}	C _{rétenant}	C _{perméat}	
0 %	2,6	1,4	0,60	0,28	209
18 %	4,4		0,71		92
25 %	5,1		0,82		81
33 %	5,8		0,94		71
40 %	6,4		1,04		63
47 %	7,0		1,14		59
61 %	8,5		1,38		49
73 %	9,8		1,58		43
88 %	11,0		1,78		34

Tableau 45 : récapitulatif des données permettant le dimensionnement de l'NF 300 Da

RV	Matière sèche (g.L ⁻¹)		Polyphénols (g _{eq AG} .L ⁻¹)		J (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	C _{rétenant}	C _{perméat}	C _{rétenant}	C _{perméat}	
0 %	1,4	0,7	0,27	0,04	44
18 %	1,6		0,40		35
33 %	2,9		0,71		30
46 %	4,0		0,98		24
56 %	4,9		1,19		19
63 %	5,5		1,35		16
77 %	6,7		1,64		10
88 %	7,4		1,81		5

Ce travail de thèse s'inscrit dans une dynamique d'écologie industrielle autour du secteur papetier. L'objectif est la valorisation de biomolécules issues des eaux du procédé thermomécanique de fabrication de pâte à papier. La séparation des familles de biomolécules doit permettre de générer plusieurs fractions ayant un intérêt pour l'industrie cosmétique et phytosanitaire. Les terpènes, hémicelluloses, lignine et lignanes ont été identifiés dans ces eaux. Cependant, le choix s'est porté sur la valorisation de la lignine et des lignanes pour des raisons de sélectivité et de valeur ajoutée. La flottation et la filtration par membrane 150 kDa permettent d'effectuer une clarification par élimination de 100 % des terpènes et de 59 % des hémicelluloses. Le fractionnement de la lignine et des lignanes est effectué avec des membranes de 1 kDa et 300 Da à pH 4 pour obtenir deux rétentats contenant respectivement 96 % de lignine et 58 % de lignanes par rapport aux polyphénols totaux. Une étude technico-économique de faisabilité de la filière de séparation est réalisée à l'échelle semi-industrielle.

Mots-clés : bioraffinage, filtration membranaire, dimensionnement, biomolécules, industrie papetière, valorisation.

This thesis work is part of a dynamic industrial ecology around the paper industry. The objective is the valorization of biomolecules coming from thermomechanical process waters of manufacture of paper pulp. The separation of biomolecule's families must allow generate several fractions having an interest for cosmetic and phytosanitary industry. Terpenes, hemicelluloses, lignin and lignans have been identified in these waters. However, the choice has worn on the valorization of lignin and lignans for reasons of selectivity and added value. Flotation and 150 kDa membrane filtration allow for clarification by removal of 100% of terpenes and 59% of hemicelluloses. Fractionation of the lignin and lignans is carried out with membranes of 1 kDa and 300 Da at pH 4 to obtain two retentates containing respectively 96% of lignin and 58% of lignans relative to the total polyphenols. A technical-economic study of feasibility of separation process is carried out on semi-industrial scale.

Keys words: biorefinery, membrane filtration, sizing, biomolecules, paper industry, valorization.