



HAL
open science

Transformation de la cellulose en bioproduits : une approche intégrée couplant la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène

Amar Dandach

► To cite this version:

Amar Dandach. Transformation de la cellulose en bioproduits : une approche intégrée couplant la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène. Catalyse. Université de Lyon; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018. Français. NNT : 2018LYSE1129 . tel-03336565

HAL Id: tel-03336565

<https://theses.hal.science/tel-03336565v1>

Submitted on 7 Sep 2021

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1129

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

**Ecole Doctorale 206: Chimie, Procédés, Environnement
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)**

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : Conversion de la biomasse – Sciences environnementales

Soutenue publiquement le 18/07/2018, par :

Amar DANDACH

Transformation de la cellulose en bioproduits : une approche intégrée couplant la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène

Directeurs de Thèse: **Mme ESSAYEM Nadine** et **Mr HAMIEH Tayssir**

Co-Directeurs de Thèse: **Mme CHRIST Lorraine**, **Mme TOUFAILY Joumana** et **Mr KAROUT Ali**

Devant le jury composé de :

Mr ANDRADE SALES Emerson	Professeur, Université Fédérale de Bahia, Brésil	Rapporteur
Mr DUMEGNIL Franck	Professeur, Université Lille 1	Président du jury
Mr DOUMECHE Bastien	Maître de conférences, HDR Université Claude Bernard Lyon1	Examineur
Mr LAUNAY Franck	Professeur, Université Paris 6	Examineur
Mme OLIVIER-BOURBIGOU Hélène	Chef de département IFPEN	Examinatrice
Mme ESSAYEM Nadine	Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1	Directrice de thèse
Mr HAMIEH Tayssir	Professeur, HDR, Université Libanaise	Directeur de thèse
Mme TOUFAILY Joumana	Professeure, HDR, Université Libanaise	Co-directrice de thèse
Mme CHRIST Lorraine	Maître de conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon1	Invitée
Mr KAROUT Ali	Professeur, HDR, Université Libanaise	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur Frédéric FLEURY

Président du Conseil Académique

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Didier REVEL

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

Vice-président de la Commission Recherche

M. Fabrice VALLÉE

Directrice Générale des Services

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Dédié à ma mère et mon père

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYon), dirigé par Madame Catherine Pinel que je remercie pour son accueil chaleureux, précisément au sein de l'équipe de Chimie durable: du fondamental à l'application (CDFA) sous la direction de Madame Nadine Essayem. Cette thèse a été en cotutelle avec l'université libanaise, au sein du laboratoire de matériaux, catalyse, environnement et méthodes analytiques (MCEMA) au Liban sous la direction de Monsieur Tayssir Hamieh.

Ce travail n'a été possible qu'avec le soutien de nombreuses personnes. Je les en remercie.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Madame Nadine Essayem, de m'avoir fait partager son expérience, de la liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié durant ces quatre années. Je la remercie également pour sa patience et pour m'avoir fait confiance pour défendre et réaliser cette thèse. J'adresse également mes remerciements à ma co-directrice Madame Lorraine Christ de la confiance qu'elle m'a témoignée et les nombreuses réflexions qui ont permis de mener à bien ce projet de recherche multidisciplinaire.

Je tiens à remercier également, Madame Joumana Toufaily, Monsieur Tayssir Hamieh et Monsieur Ali Karout, mes encadrants du côté libanais, qui ont su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé.

J'aimerais remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Emerson Andrade Sales du Brésil et Monsieur Franck Dumegnil qui me fait l'honneur de présider le jury. Je remercie également les membres du jury Madame Hélène Olivier-Bourbigou, Monsieur Bastien Doumeche et Monsieur Franck Launay pour le temps qu'ils ont consacré pour pouvoir participer à ce jury de thèse.

Je souhaite aussi remercier les personnels administratifs, techniques et scientifiques de l'institut IRCELYon surtout de l'équipe CDFa et également de MCEMA, pour m'avoir formé aux différentes techniques et pour leur aide dans la réalisation de ce travail et pour leur sympathie.

J'exprime une très grande gratitude à mes chers collègues et amis, merci beaucoup à Chuc pour ses conseils et à Gaby pour l'agréable moment, l'espoir et l'encouragement.

Je remercie également Monsieur Franck Rataboul pour m'avoir formé sur la technique de viscosimétrie et je remercie notamment Madame Marion Eternot pour son aide au laboratoire.

Merci à Quynh, Alexandre, Francis, Diane, Ana-Rita, Rosely, Maxime, Walid, Achraf, Marwa, Hanna, Lama, Samira, Zahra, Sara, Natalia, Lynda pour les moments passés aux labos en discutant et pour les pauses cafés.

Tout ceci ne pourrait être possible sans des moments de décompression. Je remercie les amis libanais, merci à Lina, Mohamad, Amani, liliane, Bilal, Ghassan et Fouad.

Je remercie ma famille d'avoir toujours été présente et de m'avoir soutenue dans mes projets. Maman, Papa grand merci!! Merci également à mes frères, mon petit médecin Moe, Tarek, Hicham, Zahra et à ma petite Yasmina.

Enfin, je ne peux pas oublier mon amour Fawaz, pour ses encouragements et son soutien dans les moments les plus difficiles.

LISTE DES ABREVIATIONS

BDO: 1,2-butanediol
BET: Brunauer-Emmett-Teller
BG: β -glucosidase
BJH: Barret-Joyner-Halenda
CBH: cellobiohydrolase
COT: carbone organique total
DP: degré de polymérisation
DRX: diffractométrie de rayons X
EG: endoglucanase
EG: éthylène glycol
FT-IR: spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
GC-MS: chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
5-HMF: 5-hydroxyméthylfurfural
HPLC: chromatographie liquide à haute performance
IC: chromatographie ionique
ICP-OES: spectroscopie d'émission au plasma
LA: acide lactique
MC: microcristalline
PAD: détecteur à ampérométrie pulsée
PG: propylène glycol
PyH⁺: ions pyridinium
PyL: espèces pyridine liées de manière coordonnée
Qdiff: chaleur différentielle
Rdt: rendement et i: produit
RID: détecteur réfractométrique
TCr: taux de cristallinité

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: ETAT DE L'ART	4
I.1. GENERALITES: LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE (BLC).....	4
I.1.1. Définition, sources et composition	4
I.1.2. Structure des composants de la biomasse BLC	6
I.1.3. Les interactions chimiques entre les composants de la biomasse BLC	7
I.1.4. Une ressource naturelle alternative pour la production d'énergie et de bioproduits.....	8
I.1.5. Procédés thermochimiques de transformation de la biomasse BLC: liquéfaction, pyrolyse, gazéification	10
I.1.6. La cellulose	12
I.2. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE	16
I.2.1. L'intérêt du prétraitement de la biomasse lignocellulosique	16
I.2.2. Les effets secondaires du prétraitement	17
I.2.3. Les différents types du prétraitement de la biomasse lignocellulosique.	18
I.2.4. Conclusion	25
I.3. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES D'INTERET	26
I.3.1. Historique et intérêt de la conversion de la cellulose.....	26
I.3.2. Mécanismes de conversion de la cellulose	27
I.3.3. Les produits principaux issus de la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène	32
I.3.4. Catalyse enzymatique appliquée à la conversion de la cellulose.....	34
I.3.5. Catalyse hybride appliquée à la conversion de la cellulose	41
I.4. LES OBJECTIFS DE LA THESE.....	44

I.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	45
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	60
II.1. MATERIELS.....	60
II.1.1. Celluloses choisies comme substrats modèles.....	60
II.1.2. Autres matériels utilisés et leur provenance	60
II.2. LE PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE	60
II.2.1. Les enzymes utilisées agissant sur la cellulose : nature, origine et activité	61
II.2.2. Equipement et protocole du prétraitement enzymatique	62
II.2.3. Techniques analytiques chromatographiques pour doser les sucres produits.....	63
II.2.4. Techniques de caractérisation de la cellulose résiduelle prétraitée par les enzymes	67
II.3. LE PRETRAITEMENT PAR BROYAGE MECANIQUE	70
II.3.1. Description de l'équipement et du protocole du prétraitement mécanique	70
II.3.2. Les techniques de caractérisation de la cellulose prétraitée par broyage mécanique.....	70
II.4. CATALYSE HETEROGENE.....	70
II.4.1. Synthèse des catalyseurs chimiques	70
II.4.2. Caractérisation des catalyseurs acides de Lewis	72
II.4.3. Test catalytique.....	76
II.5. EXPRESSION DES RESULTATS.....	79
II.6. REFERENCES	82
CHAPITRE III : PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET MECANIQUE DE LA CELLULOSE.....	84
III.1. INTRODUCTION.....	84
III.2. SELECTION ET CHARACTERISATION DES CELLULOSES	84

III.3. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE CELLULOSIQUE.....	85
III.3.1. Prétraitement mécanique	85
III.3.2. Prétraitement enzymatique	88
III.3.3. Comparaison : prétraitement enzymatique vs prétraitement mécanique.....	98
III.4. REFERENCES.....	101
CHAPITRE IV: LES ZIRCONES DOPEES PAR DES METAUX DE TRANSITION	105
IV.1. CHOIX DE CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS, LES ZIRCONES DOPEES	105
IV.2. LEUR SELECTIVITE DANS LA CONVERSION DE LA CELLULOSE EN ACIDE LACTIQUE.....	106
IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION SUR LA SYNTHESE ET LA CARACTERISATION DES ZIRCONES DOPEES	107
IV.3.1. Caractérisation physico-chimique: Analyses élémentaire ICP, DRX, surface spécifique BET et taille des pores	107
IV.3.2. Caractérisation des propriétés acides des Zircons.....	110
IV.4. ACTIVITE CATALYTIQUE DES ZIRCONES DOPEES.....	117
IV.5. ETUDE DES CATALYSEURS BI-FONCTIONNELS A BASE DE Pt DISPERSE SUR ZIRCONES	123
IV.6. STABILITE THERMIQUE DES CATALYSEURS.....	125
IV.7. CONVERSION CATALYTIQUE EN MILIEU ETHANOL	127
IV.7.1. Activité catalytique de différents catalyseurs acides de Lewis dans la conversion de cellulose en milieu éthanol.....	127
IV.7.2. Réactivité des substrats de DP différents en présence de zircone tungstène.....	128
IV.8. EFFET DE CALCINATION	129
IV.9. CONCLUSION.....	132
IV.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

CHAPITRE V: CATALYSE HETEROGENE.....	139
V.1. SPECIFICITE ET CHOIX DES CATALYSEURS.....	139
V.1.1. Différentes familles de catalyseurs, leurs mécanismes supposés et leurs produits de transformation	139
V.1.2. Conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs monofonctionnels acides	145
V.1.3. Conversion de la cellulose en présence des catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide et monofonctionnels métalliques	149
V.2. CONVERSION CATALYTIQUE DE CELLULOSES DE DIFFERENTS DP-COMPARAISON AVEC LE GLUCOSE	151
V.2.1. Tests catalytiques avec des substrats de différents DP à haute température	151
V.2.2. Etudes cinétiques de la conversion catalytique des substrats de différents DP à plus basse température, 190°C	157
V.2.3. Conclusion sur l'influence du DP des celluloses sur l'efficacité de chaque famille de catalyseurs.	170
V.3. CONCLUSION	170
V.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
CHAPITRE VI: CATALYSE HYBRIDE PAR COUPLAGE DE CATALYSES HETEROGENES AVEC UN PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE APPLIQUEE A LA CONVERSION DE LA CELLULOSE	176
VI.1. COMPATIBILITE DES CATALYSEURS HETEROGENES AVEC LE MILIEU TAMPONNE FAVORABLE A L'ACTIVITE ENZYMATIQUE	176
VI.1.1. Catalyseur acide de Lewis.....	176
VI.1.2. Réaction non-catalytique.....	179
VI.1.3. Catalyseur acide de Brønsted.....	184
VI.1.4. Catalyseur métallique.....	185
VI.1.5. Conclusion	187

VI.2. COUPLAGE DU PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET LA CATALYSE HETEROGENE : REACTION EN CASCADE.....	187
VI.2.1. Réaction en Cascade à haute température.....	188
VI.2.2. Réaction en Cascade : Etudes cinétiques à plus basse température...	192
VI.3. CONCLUSION.....	198
VI.4. REFERENCES	199
CONCLUSION GENERALE.....	200
RESUME	203
ABSTRACT.....	203

INTRODUCTION GENERALE

L'exploitation excessive des combustibles fossiles et ses dérivés, ainsi que les problèmes environnementaux associés à leur utilisation, justifient le besoin de chercher des ressources alternatives d'énergies. Une de ces ressources alternatives et renouvelables est la biomasse lignocellulosique qui suscite, jour après jour, un intérêt croissant; puisqu'elle peut être convertie en biocarburants ou en bioproduits. Les recherches portant sur le développement des voies de production de ces molécules plateformes issues de la biomasse lignocellulosique connaissent une croissance fulgurante en raison du potentiel de cette nouvelle économie verte: ces biomolécules sont appliquées dans des domaines divers, des bio-polymères, bio-solvants mais aussi dans les domaines médical, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique et industriel. Ainsi, la biomasse lignocellulosique est considérée comme une ressource alternative de carbone qui n'est pas en compétition avec l'alimentaire contrairement aux ressources comme le sucre ou l'amidon qui sont comestibles. D'ailleurs, l'exploitation de la biomasse présente comme principal avantage d'être une solution aux problèmes environnementaux en diminuant les émissions de gaz à effet de serre du fait de son carbone court.

Cette thèse est une contribution à ce domaine émergeant, elle porte sur le développement d'une voie catalytique nouvelle de conversion de la cellulose. La conversion de la cellulose par catalyse chimique se fait en utilisant des catalyseurs chimiques définis pour favoriser la formation d'une ou de plusieurs molécules cibles. De même, des catalyseurs naturels biologiques sécrétés par des êtres vivants tels que les enzymes des champignons et des bactéries peuvent être utilisés pour catalyser la dépolymérisation de la biomasse en oligomères solubles et en monomères simples. Ainsi, notre objectif principal est alors d'ajouter une étape en amont de la conversion catalytique chimique, une étape du prétraitement enzymatique pour déstructurer la cellulose et pour la rendre plus facilement convertible par catalyse chimique. Cette thèse suit une approche nouvelle et cherche à démontrer le potentiel d'intégrer la catalyse chimique suite à la catalyse biologique dans une voie nouvelle de transformation de la cellulose à deux étapes séquentielles. Donc l'application d'une étape biologique comme un prétraitement de la cellulose permet de fragiliser sa structure récalcitrante dans le but de renforcer l'activité des catalyseurs chimiques pour convertir la cellulose prétraitée et améliorer les rendements en molécules d'intérêt.

Ce manuscrit s'articule alors autour de 6 chapitres. Le premier chapitre détaille l'état de l'art de la biomasse lignocellulosique et les modes de son prétraitement et de sa conversion. Les

chapitres qui suivent, de 2 à 6, présentent les études réalisées et les résultats obtenus tout au long de cette thèse ainsi que les méthodes expérimentales et les techniques d'analyse. En détail, le chapitre 2 (la partie expérimentale) décrit les matériels, les méthodes et les techniques d'analyse utilisées dans le prétraitement de la biomasse et dans la conversion catalytique. Ce chapitre décrit aussi la synthèse des catalyseurs hétérogènes, en examinant leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés acides, suivie par la description du protocole du test catalytique de la liquéfaction hydrothermale de la cellulose. Le chapitre 3 présente des études réalisées sur le prétraitement de la cellulose par les enzymes et les effets de cette biohydrolyse sur la structure de la cellulose et la comparaison de ce prétraitement avec le prétraitement mécanique comme le broyage à boules. Le chapitre 4 concerne l'effet de la nature, le nombre et la force des sites acides de différentes zircons dopées par des éléments de transition dans la transformation de la cellulose en acide lactique. L'influence de la calcination est aussi abordée dans ce chapitre. Le chapitre 5 décrit les mécanismes et les produits issus de la catalyse hétérogène seule sans étape de prétraitement ainsi que l'effet du degré de polymérisation (DP) de la biomasse sur les performances catalytiques de chaque catalyseur. Le chapitre 6 discute la faisabilité de combiner la voie catalytique chimique avec la voie biologique en étudiant l'effet du milieu enzymatique tamponné sur les performances catalytiques de chaque famille de catalyseurs. Ce chapitre est consacré au couplage du prétraitement enzymatique avec la catalyse hétérogène dans une transformation « en cascade », montrant ainsi les limites de mise en œuvre et les bénéfices de cette nouvelle approche pour atteindre le but fixé: améliorer les rendements en bioproduits. Et finalement, une conclusion générale est présentée avec les perspectives pour la suite de ce travail.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

Table des matières du Chapitre I

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	4
I.1. GENERALITES: LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE (BLC).....	4
I.1.1. Définition, sources et composition.....	4
I.1.2. Structure des composants de la biomasse BLC.....	6
I.1.3. Les interactions chimiques entre les composants de la biomasse BLC	7
I.1.4. Une ressource naturelle alternative pour la production d'énergie et de bioproduits .	8
I.1.5. Procédés thermochimiques de transformation de la biomasse BLC: liquéfaction, pyrolyse, gazéification.....	10
I.1.6. La cellulose	12
I.2. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE	16
I.2.1. L'intérêt du prétraitement de la biomasse lignocellulosique	16
I.2.2. Les effets secondaires du prétraitement	17
I.2.3. Les différents types du prétraitement de la biomasse lignocellulosique.....	18
I.2.4. Conclusion.....	25
I.3. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES D'INTERET	26
I.3.1. Historique et intérêt de la conversion de la cellulose.....	26
I.3.2. Mécanismes de conversion de la cellulose.....	27
I.3.3. Les produits principaux issus de la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène.....	32
I.3.4. Catalyse enzymatique appliquée à la conversion de la cellulose	34
I.3.5. Catalyse hybride appliquée à la conversion de la cellulose	41
I.4. LES OBJECTIFS DE LA THESE	44
I.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	45

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1. GENERALITES: LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE (BLC)

I.1.1. Définition, sources et composition

La « biomasse » a été définie comme « tout matériau, à l'exception des combustibles fossiles, qui est un organisme vivant » (ASTM 2002 dans [1]). La biomasse comprend alors tout matériau organique incluant le bois, les herbes, les algues, les résidus agricoles et forestiers, les déchets de menuiserie, les pâtes à papier, les déchets municipaux [2] [3].

En ce qui concerne la biomasse lignocellulosique ou autrement dit d'origine végétale, des milliards de tonnes de résidus des industries agricole et alimentaire ainsi que des déchets municipaux sont annuellement produits, nécessitant un traitement et une gestion. Ces résidus incluent des pailles, des troncs, des tiges, des branches, des feuilles, des pulpes et autres [4] [5] [6].

Historiquement, ce sont les parois cellulaires végétales de ces résidus qui renferment la biomasse lignocellulosique (*Figure I-1*). Cette dernière est constituée principalement de trois bio-polymères: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, ainsi que d'autres composants en faible teneur comme la pectine (un hétéro-polysaccharide), des protéines structurales ou des composés azotés, des minéraux et de l'eau. La teneur de ces trois principaux constituants, cellulose, hémicelluloses et lignine, varie selon le type et la source du matériau que ce soit du bois dur, du bois tendre ou des herbes (*Tableau I-1*) [7] [8]. Généralement, 35 à 50% du poids sec de cette biomasse est constitué de cellulose et cette dernière est le composant qui détermine la structure dense de cette paroi, alors que 20 à 35% du poids sec est constitué d'hémicelluloses et 5 à 30% de la lignine [9] [10] [11]. En composition élémentaire, le bois contient majoritairement du carbone et de l'oxygène (50% et 44% respectivement) et peu d'hydrogène (6%), et des traces d'azote (0,05-0,4%) [12].

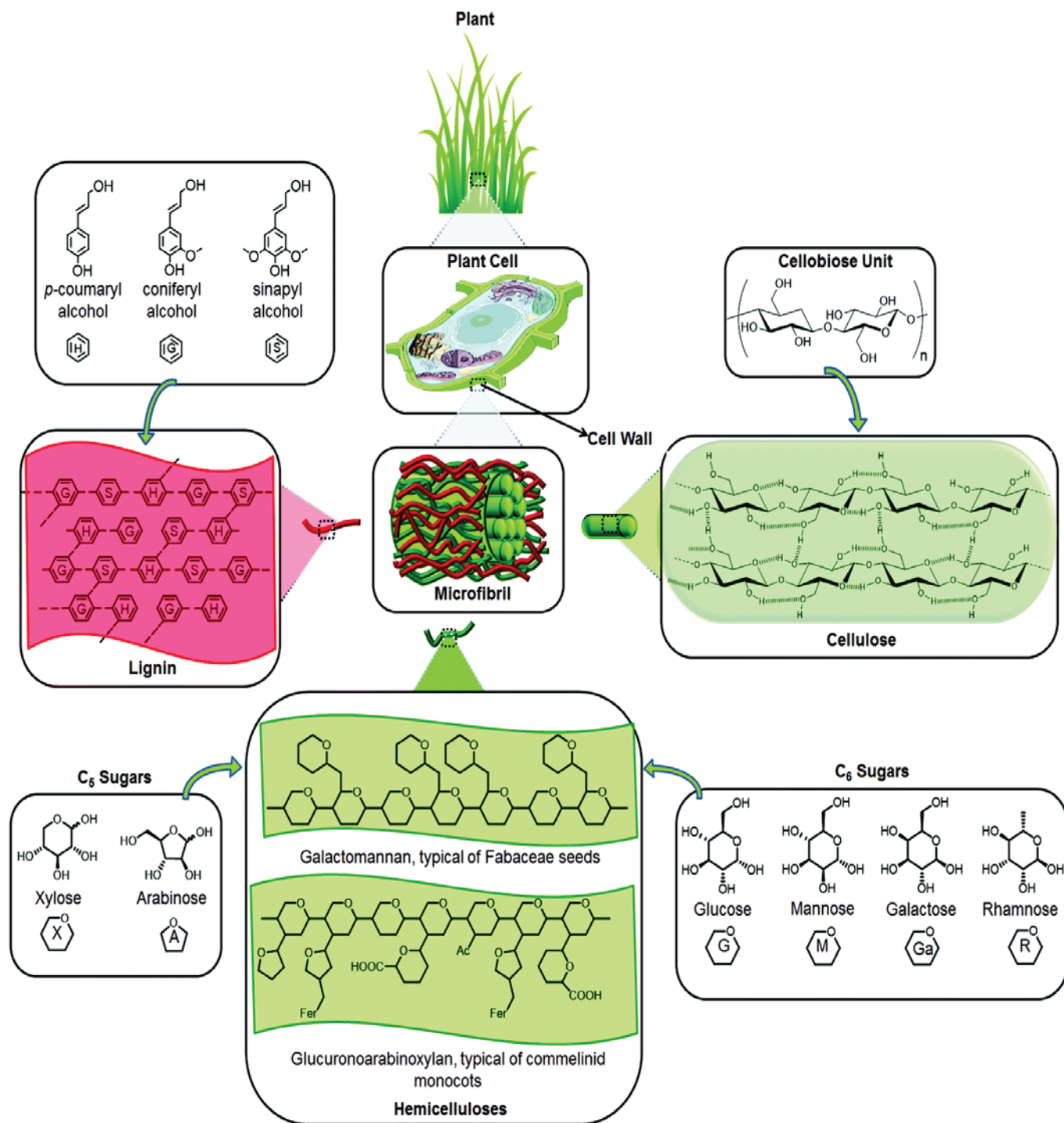


Figure I-1: Constitution de la biomasse lignocellulosique [13].

Tableau I-1: Composition en poids de la biomasse lignocellulosique sèche selon sa source [7] [8].

Composants de la biomasse lignocellulosique	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)
Tiges de feuillus (angiospermes ou hardwoods)	40-55	24-40	18-25
Tiges de résineux (gymnospermes ou softwoods)	45-50	25-35	25-35
Épis de maïs	45	35	15
Graminées	25-40	35-50	10-30
La paille de blé	30	50	15
Feuilles	15-20	80-85	0
Poils de graines de coton	80-95	5-20	0

I.1.2. Structure des composants de la biomasse BLC

I.1.2.1. La cellulose

En 1838, Anselme Payen, un chercheur français a découvert la cellulose et il l'a défini comme un résidu résistant au prétraitement acide et basique des parois végétales [14]. La cellulose est un homo-polymère relativement ordonné et linéaire, formé d'unités de glucose anhydre ou β -D-glucopyranose (appelé aussi unité glucosidique de masse molaire de 162g/mol). La cellulose a comme monomère la cellobiose, un disaccharide, (degré de polymérisation, DP=2), constitué de deux unités glucose reliées par des liaisons β -1,4-glycosidiques d'une manière covalente (*Figure I-2*) et des liaisons hydrogène qui lui offrent une structure tridimensionnelle plus ou moins cristalline (*Figure I-1*).

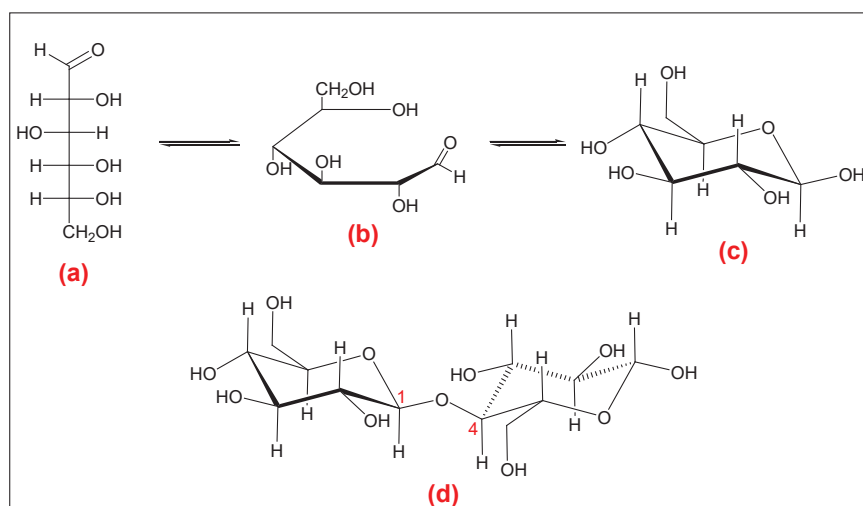


Figure I-2: Représentations de la projection de Fischer ou chaîne ouverte du D-glucose (a), sa structure à cycle ouvert (b), sa forme chaise cyclique (β -D-glucopyranose) (c) et la structure de la cellobiose (d) avec une liaison β -1,4-glycosidique entre les deux unités glucose.

I.1.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéro-polymères tridimensionnels avec peu de régions cristallines, qui contiennent différents monomères de sucres en C5 (xylose et arabinose) et C6 (mannose, galactose, rhamnose et glucose). Elles ont une structure amorphe et un degré de polymérisation (DP) aux alentours de 200. Leurs unités sont reliées par des liaisons β -1,4-glycosidiques au niveau des chaînes principales et par des liaisons β -1,2-, β -1,3- et β -1,6-glycosidiques dans les chaînes latérales (Figure I-1).

I.1.2.3. La lignine

La lignine est un polymère non-linéaire, hétérogène, tridimensionnel complexe, constitué d'unités de phénylpropane (Guaiacylpropane (G), syringylpropane (S), le p-hydroxyphénylpropane (H)) aromatiques et hydrophobes, formé par la polymérisation de leurs précurseurs, les alcools cinnamiques (Figure I-1). Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons covalentes, que ce soient des liaisons éther C-O-C ou bien des liaisons C-C. La lignine agit comme un ciment fournissant la dureté à la paroi cellulaire et la résistance contre l'attaque biologique par des microorganismes ou des insectes.

I.1.3. Les interactions chimiques entre les composants de la biomasse BLC

Les principaux composants de la BLC sont reliés entre eux par différentes liaisons chimiques, dont la liaison hydrogène est la principale liaison intermoléculaire. Les holocelluloses, qui

renferment la cellulose et les hémicelluloses, sont liées par des liaisons glycosidiques et des liaisons hydrogène. Les hémicelluloses sont étroitement liées à la lignine, par des liaisons covalentes, ceci rend difficile la séparation totale de la lignine des hémicelluloses. Alors que les interactions entre la cellulose et la lignine sont des liaisons hydrogène [12].

I.1.4. Une ressource naturelle alternative pour la production d'énergie et de bioproduits

La biomasse lignocellulosique est la ressource renouvelable la plus abondante sur la terre, formée par le processus de photosynthèse qui sert à assimiler le carbone inorganique et à le convertir en composés organiques. Cependant, cette biomasse riche en carbone et oxygène, renferme plus d'oxygène mais moins d'hydrogène et de carbone par rapport aux hydrocarbures d'origine pétrolière (Figure I-3). Donc, convertir la biomasse en biocarburants consiste d'abord en sa dépolymérisation suivie d'une désoxygénation tout en augmentant leur teneur en liaisons carbone-hydrogène. Par contre, dans l'objectif d'obtenir des bioproduits issus de la conversion thermochimique ou biologique (fermentation) de la biomasse, les molécules peuvent garder les mêmes rapports carbone/oxygène que la biomasse elle-même; dont la présence de diverses fonctions oxygénées leur confère des propriétés chimiques et physiques spécifiques.

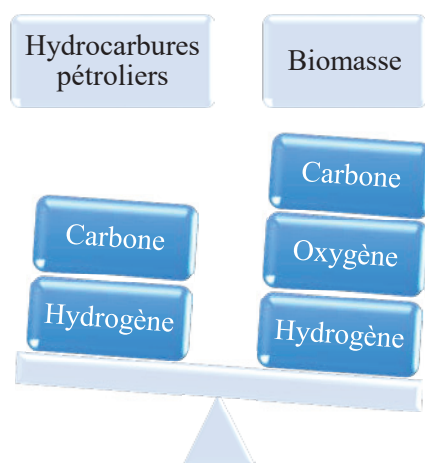


Figure I-3: Schéma montrant la différence en éléments entre la biomasse et le pétrole.

La production annuelle de la biomasse est évaluée à 50 milliards de tonnes selon Sanchez *et al.* en 2008 [15] jusqu'à 220 milliards de tonnes selon Biocore [<http://www.biocore-europe.org>]. A noter que la production annuelle de cellulose seule est estimée à 75 milliards de tonnes [16].

Auparavant, la biomasse lignocellulosique a été utilisée comme source directe d'énergie généralement par combustion directe [17], mais aussi après elle a été transformée en charbon par carbonisation [18]. Cependant, ces dernières années, cette biomasse suscite de plus en plus d'intérêt car elle est considérée comme une ressource alternative prometteuse de carbone; avec un grand potentiel pour produire, d'une manière durable, des biocarburants et des produits chimiques valorisables. Cette biomasse approvisionne déjà, environ 13% de la consommation mondiale totale en énergie [19].

Actuellement, cette ressource est considérée comme une alternative pour compléter voire remplacer à terme les énergies d'origine pétrolière qui sont menacées de s'épuiser à plus ou moins long terme, et sources de tensions régulières depuis les années 1970 date de la 1^{ère} crise du pétrole. Par conséquent, le concept de bio-raffinerie a émergé à l'image des pétro-raffineries. Toute production de biocarburants provenant de ressources en compétition avec l'alimentation, comme par exemple la production du biodiesel (à partir des huiles végétales) ou bien du bioéthanol (par fermentation des sucres issus de l'amidon ou de jus sucrés issus des cannes à sucre ou des betteraves), est appelée biocarburant de 1^{ère} génération. Tandis que la 2^{ème} génération de biocarburants se base sur les ressources non alimentaires telle la biomasse lignocellulosique, bois, déchets agricoles et autres. Cette filière nécessite normalement des étapes multiples: du prétraitement de la biomasse, son hydrolyse, la fermentation, la séparation et la purification des produits ciblés [20]. A noter que la production de biocarburants à partir des lipides contenus dans les algues est dite de 3^{ème} génération. L'Union Européenne a pris la place du troisième producteur mondial de biocarburants à large échelle, après le Brésil et les États-Unis qui convertissent la canne à sucre et le maïs, respectivement, en bioéthanol. En Europe, l'Allemagne est le premier pays producteur, suivi par la France [20].

Cependant, récemment, la conversion directe de la biomasse lignocellulosique en bioproduits valorisables prend un essor marqué, puisqu'elle est une matière première non-alimentaire à fort potentiel, pouvant être converti directement en biocarburants et bioproduits, grâce à sa teneur élevée en carbohydrates qui revient essentiellement à la présence de la fraction cellulosique [21] [22] [23].

I.1.5. Procédés thermochimiques de transformation de la biomasse BLC: liquéfaction, pyrolyse, gazéification

Dans la littérature, on trouve trois procédés thermochimiques principaux de conversion de la biomasse : la liquéfaction, la pyrolyse et la gazéification. Mais plusieurs combinaisons de réactions élémentaires comme l'hydrolyse, l'hydrogénation, l'hydrogénolyse et l'oxydation peuvent avoir lieu lors de ces transformations. La *Figure I-4* compare ces procédés avec leurs conditions de réaction et leurs produits principaux [24]. Notons que la différence principale entre ces techniques est la température réactionnelle qui conditionne la nature des produits obtenus.

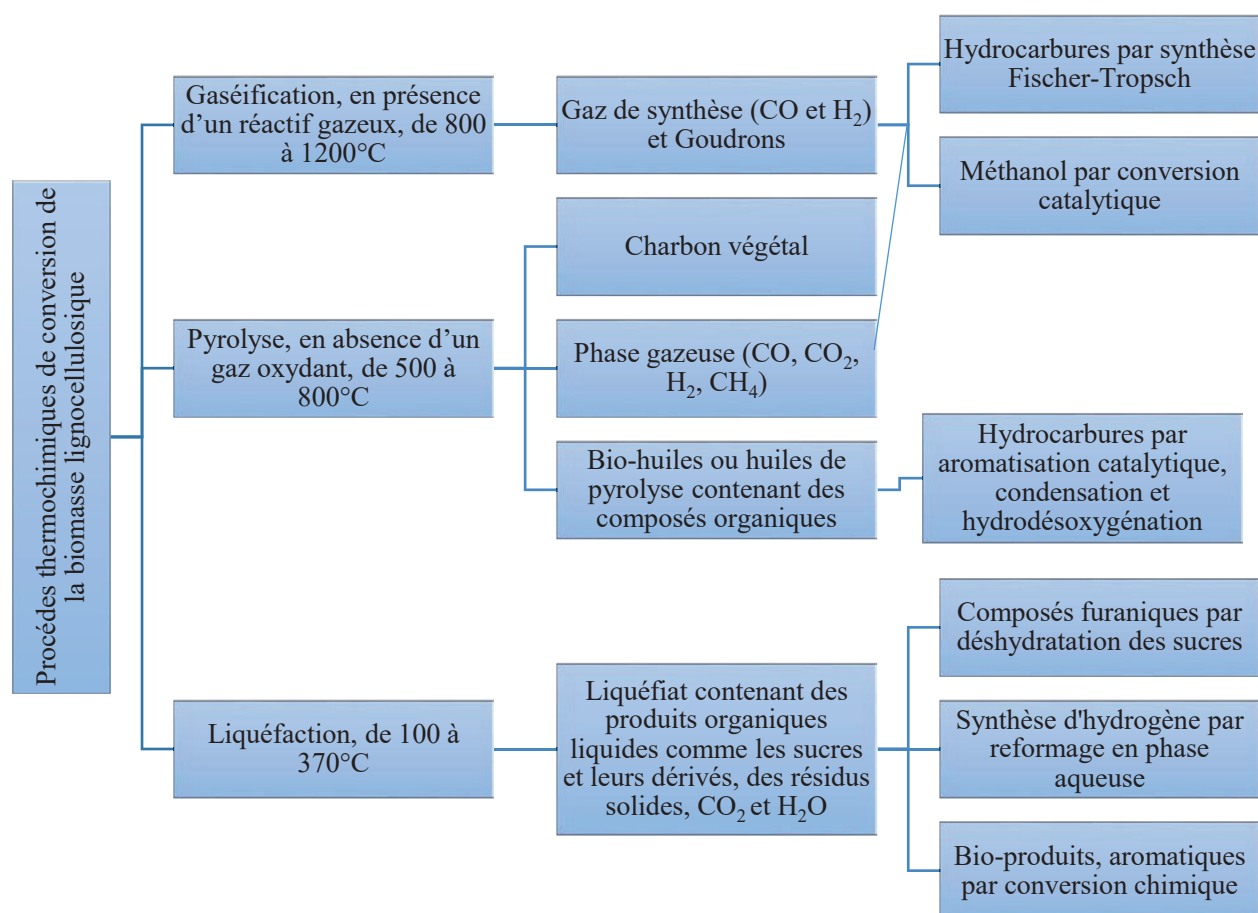


Figure I-4: Les procédés thermochimiques de conversion de la biomasse [24]. (hydrodésoxygénation = échange oxygène / hydrogène sur la chaîne carbonée)

I.1.5.1. Gazéification

Depuis les années 1980, la gazéification de la biomasse a été une source prometteuse d'énergie alternative, permettant la production du gaz de synthèse, un mélange de monoxyde de carbone

et de di-hydrogène [25]. Ce gaz de synthèse peut être ensuite transformé en hydrocarbures ou en méthanol [24]. Généralement, ce processus de gazéification est effectué à une très haute température (aux alentours de 1000°C), et notamment en présence d'un réactif gazeux comme le di-oxygène ou la vapeur d'eau, en présence de catalyseurs à base de métaux nobles ou de métaux de transition supportés, comme le cas des catalyseurs à base de Nickel [21]. Mais la production de goudron et d'hydrocarbures lourds produits représente les principaux inconvénients de ce procédé.

1.1.5.2. Pyrolyse

Des recherches intensives ont été menées pour développer un autre procédé de dégradation thermique de la biomasse en absence d'oxygène, la pyrolyse [26]. Cette technique rapide est principalement conduite en présence de catalyseurs acides ou basiques. Elle aboutit normalement à la formation des bio-huiles ou huiles de pyrolyse qui sont des liquides oxygénés avec des teneurs élevées en eau (~ 40% en poids) et un mélange de produits oxygénés comme les catéchols, les syringols, les guaiacols et autres composés phénoliques, des sucres, des cétones, des aldéhydes, des acides carboxyliques courts et des dérivés furaniques [26]. La pyrolyse de la cellulose seule produit principalement des anhydro-oligomères comme l'anhydro-glucose (ou levoglucosan) par des réactions de condensation et de dépolymérisation des chaînes polysaccharides [27]. Les bio-huiles peuvent se convertir en hydrocarbures par réaction d'aromatisation catalytique, de condensation et d'hydro-désoxygénation [24]. Cependant, ces huiles nécessitent des étapes de stabilisation et de purification parce qu'elles sont des mélanges complexes, ce qui limite la possibilité d'application de ce procédé à l'échelle industrielle.

1.1.5.3. Liquéfaction

La liquéfaction est un des procédés de conversion de la biomasse, qui se fait à températures plus basses que la gazéification et la pyrolyse, jusqu'à 370°C, et à haute pression, jusqu'à 25MPa [22] [28]. Cette technologie produit un liquéfiat, qui est un mélange contenant des produits organiques liquides oxygénés comme les sucres et leurs dérivés, ainsi que des résidus solides, et peu de gaz légers en fonction de la température. Ce procédé consiste à liquéfier la biomasse en produits liquides par différents changements physiques et chimiques: solvolysse ou hydrolyse (dans un milieu organique ou aqueux respectivement), suivi d'une dépolymérisation des polymères, puis d'une transformation thermochimique en unités plus

simples par déshydratation ou décarboxylation. A noter que l'hydrolyse est considérée comme respectueuse de l'environnement puisqu'on utilise de l'eau surchauffée comprimée comme milieu réactionnel, donc, on peut s'affranchir de l'étape de séchage de la biomasse.

I.1.6. La cellulose

I.1.6.1. Caractérisation physico-chimique et structure de la cellulose

La cellulose est un constituant très important dans la biomasse et l'homo-polymère le plus répandu sur le globe terrestre [29]. Entre deux unités adjacentes de ses monomères glucose, on trouve une liaison covalente glycosidique. Le réseau de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires rend les chaînes du polymère orientées en parallèle (*Figure I-5* et *Figure I-6*), formant ainsi des micro-fibrilles de diamètre de 2 à 20nm qui se regroupent en fibres plus grosses, les macro-fibrilles ou fibrilles, de 500nm de diamètre d'environ [30]. Plus les liaisons sont fortes et les chaînes sont bien organisées, plus la cristallinité de la cellulose est élevée (*Figure I-6*); elle varie de 60% dans le cas de la cellulose dite native jusqu'à 90% pour la cellulose dite cristalline. Ce polymère a un haut poids moléculaire et un DP variant de centaines à des dizaines de milliers d'unités, dépendant de l'origine de la cellulose ou bien de son mode de préparation. Par exemple, le DP du coton naturel peut atteindre 15000, mais après traitement par des acides il peut être réduit jusqu'à 1000 unités [31]. A noter que la cellulose commerciale « Avicel » microcristalline, largement utilisée comme cellulose modèle pour des études catalytiques, est traitée par hydrolyse acide et a un DP de 130 ou plus dépendant du degré d'hydrolyse [31].

Toutes ces caractéristiques, en particulier l'existence d'un réseau dense de liaisons hydrogène, rendent la cellulose récalcitrante et insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques classiques [32].

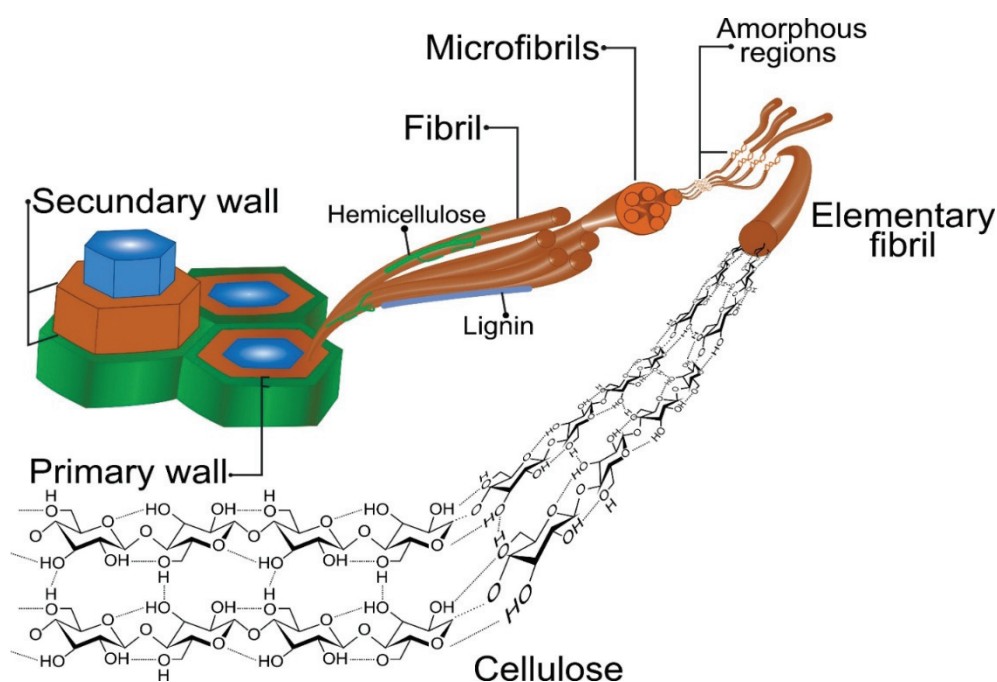


Figure I-5: Structure de cellulose [33].

En outre, la cellulose peut être dégradée par catalyses chimique ou enzymatique. Cependant les propriétés structurales de la cellulose affectent significativement le taux de sa conversion. Parmi ces facteurs, la cristallinité demeure le principal facteur puisque le réseau des liaisons hydrogène limite l'adsorption entre la partie interne de la biomasse et la surface du catalyseur solide dans le cas de conversion chimique, et inhibe l'accessibilité des enzymes au substrat dans le cas de l'hydrolyse enzymatique. De plus, le degré de polymérisation (DP) qui conditionne le nombre des extrémités réductrices, est cité dans la littérature comme facteur influençant le taux de conversion de la cellulose [31] [34].

I.1.6.1.i. Le taux de cristallinité de la cellulose

Les liaisons hydrogènes inter et intra-moléculaires déterminent la disposition des chaînes polysaccharidiques de la cellulose, ce qui définit l'existence des régions amorphes avec peu de liaisons H et des régions cristallines bien organisées avec plus de liaisons H (*Figure I-6 (b)*). Les fibres du coton sont considérées comme une cellulose cristalline par excellence, alors que la cellulose broyée est considérée comme amorphe [11]. La cristallinité est directement impliquée dans la réactivité de cellulose. Selon Lynd *et al.* en 2002, le taux d'hydrolyse enzymatique de la cellulose amorphe est beaucoup plus élevé que celui de la cellulose cristalline [31]. De plus, une diminution au niveau de la cristallinité s'accompagne d'une augmentation de la surface de la cellulose. Ce qui peut expliquer l'augmentation du taux

d'hydrolyse avec la diminution de cristallinité par une augmentation de la capacité d'adsorption et de réactivité du substrat.

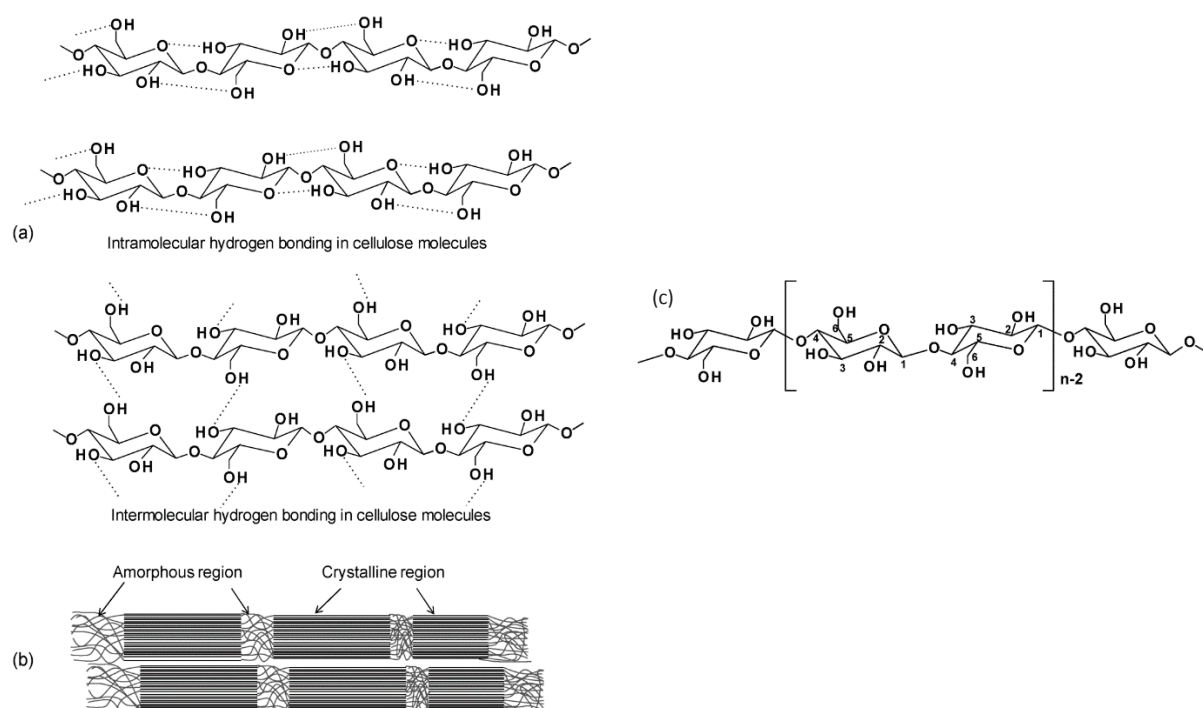


Figure I-6: Le réseau de liaisons hydrogène intra et inter-moléculaire de la cellulose (a), ses régions amorphes et cristallines (b) et illustration du DP=n (c) [35] [36].

1.1.6.1.ii. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose

Le DP représente le nombre des monomères et détermine l'abondance relative des liaisons β -glycosidiques internes et des extrémités réductrices dans la cellulose (Figure I-6). Ainsi ce facteur affecte considérablement la solubilité de la cellulose; les cellodextrines avec un DP entre 2 et 6 sont solubles dans l'eau comme la cellobiose. Alors que les cellodextrines avec un DP plus élevé jusqu'à 13 sont solubles dans l'eau chaude uniquement, celles avec un DP supérieur sont insolubles. Donc plus le DP est élevé, plus la solubilité dans l'eau est faible [34]. D'autre part, un DP plus petit engendre plus d'extrémités libres, et par conséquent une réactivité plus élevée de la cellulose [31].

1.1.6.2. Origines et types de cellulose

La cellulose est principalement extraite du bois et du coton par traitement chimique, que ce soit par des acides ou des bases. Un pourcentage supérieur à 95% correspond à la teneur de la cellulose « pure » qui se trouve dans les fibres du coton dont sa cristallinité est d'environ 70% [12]. Cependant, d'autres sources comme les herbes, les fibres, les bambous et les déchets

provenant de l'agriculture et des forêts (les céréales, les légumes, les fruits, les graines, les tiges de maïs et de canne à sucre, des coques de soja, d'avoine et du riz, des pailles du blé et des pulpes de betterave...) comprennent aussi de la cellulose [37]. A signaler que les bactéries, les champignons et les algues en contiennent également [12].

D'ailleurs, la cellulose peut se trouver sous différents types. La cellulose native par exemple est composée de trois formes cristallines: cellulose I α , cellulose I β et cellulose para-cristalline, ainsi que des formes amorphes. La cellulose I α , est une phase triclinique, mais naturellement instable, elle peut se convertir en cellulose I β thermodynamiquement plus stable. La cellulose I α se trouve essentiellement dans les bactéries et les algues. Alors que la cellulose I β correspond à une phase monoclinique, et c'est la forme dominante dans les plantes supérieures. La cellulose para-cristalline est une forme moins ordonnée que les celluloses I α et I β [38].

Par ailleurs, on peut trouver des celluloses modifiées; la cellulose microcristalline commerciale est dérivée de la dépolymérisation partielle de la cellulose native par hydrolyse acide catalysée par des acides minéraux liquides [39]. La cellulose nanocristalline est une cellulose cristalline sous forme d'aiguilles de 5 à 10nm de diamètre et de longueur comprise entre 300 et 600nm, qui peut être isolée par hydrolyse acide de la cellulose [40]. Le degré de cristallinité dépend du processus d'extraction et de la matière première mais peut atteindre des valeurs supérieures à 90% [41].

D'un autre côté, on peut aussi trouver divers dérivés de la cellulose qui sont produits et fonctionnalisés chimiquement par des réactions d'éthérisation par exemple, par méthylation, carboxyméthylation, cynaoéthylation, hydroxypropylation pour des applications particulières [37]. Par exemple la carboxyméthylcellulose est une cellulose utilisée comme additif alimentaire et laxatif et elle est soluble. Alors que l'éthylcellulose reste insoluble et est utilisée comme additif et liant.

1.1.6.3. Une matière première prometteuse pour synthétiser des produits chimiques et des biocarburants

La cellulose est le constituant à plus fort potentiel dans la biomasse, parce que ce polysaccharide hydrolysable et fermentescible est considéré comme une matière première potentielle pour un vaste spectre des molécules plateformes. D'ailleurs, la cellulose, comme polymère, entre déjà dans des applications très importantes surtout dans la production du papier, des textiles et des fibres. Ces dernières décennies, cette biomasse non alimentaire a

également suscité un intérêt considérable, en plus de ses applications industrielles historiques, comme source renouvelable et compétitive d'énergie, de biocarburants et de bioproduits.

Généralement, la cellulose doit être séparée des autres composants de la biomasse lignocellulosique, les hémicelluloses et la lignine, par une étape de prétraitement. Puis la conversion de la cellulose consiste principalement en une étape de dépolymérisation en oligomères plus simples surtout en glucose. Cette hydrolyse peut se réaliser soit en présence de catalyseurs chimiques ou biologiques. Ensuite, ces sucres solubles produits constituent les intermédiaires clés de la conversion de la cellulose en biocarburants et bioproduits, tels que le bioéthanol et autres molécules chimiques d'intérêt. Mais aussi, ces transformations successives peuvent être catalysées par des catalyseurs chimiques ou biologiques (*Figure I-7*). A signaler que les propriétés structurales de la biomasse, les paramètres opérationnels et les types de catalyseurs sont autant de paramètres qui influencent la sélectivité et les rendements en produits ciblés.

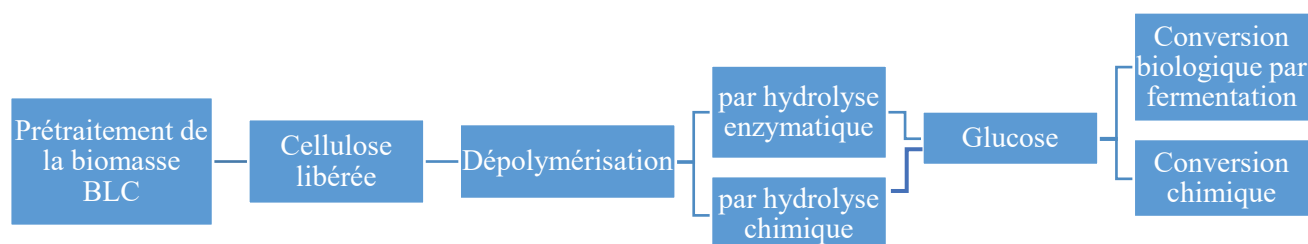


Figure I-7: Schéma des étapes de la conversion de la cellulose.

I.2. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

I.2.1. L'intérêt du prétraitement de la biomasse lignocellulosique

Le prétraitement sert, à la base, à réduire la récalcitrance de la biomasse en libérant la fraction cellulosique. D'après Yang et Wyman (2008), plus généralement, le rôle du prétraitement est de perturber les interactions étroites entre les composants principaux de la paroi cellulaire végétale [42]. Selon Mosier *et al.* en 2005, il sert à rendre la cellulose plus accessible et plus réactive à l'hydrolyse enzymatique en solubilisant les hémicelluloses et la lignine [43]. Alors que Singh *et al.* en 2015 le définit comme toute technique qui apporte des changements chimiques et structuraux de la biomasse afin de surmonter sa récalcitrance [44]. Donc, c'est le fait d'«amorphogéniser» la biomasse selon Coughlan en 1985 [45].

Son but principal est de provoquer une perturbation au niveau de la structure de la biomasse; par augmentation de l'accessibilité à la cellulose en réduisant sa réticulation avec les hémicelluloses et la lignine, en les dégradant, et par modification de la morphologie de la biomasse en réduisant la cristallinité de la cellulose et en augmentant la porosité de la biomasse.

I.2.2. Les effets secondaires du prétraitement

Le prétraitement est une étape clé mais délicate dans la conversion de la biomasse en raison de ses défis techniques et économiques. Une séparation complète de la fraction cellulosique de la lignine semble être irréalisable sans co-production de sous-produits et de déchets inexploitable. En outre, les procédés de prétraitement coûtent très chers; leur coût est un problème important de cette étape qui peut représenter jusqu'à 40% du coût total de la conversion [46]. De plus, la formation des sous-produits dérivés de la biomasse prétraitée, qui inhibent les catalyseurs biologiques de l'étape de conversion, semble être également un important verrou technique du prétraitement [47]. Il faut éviter par exemple lors du prétraitement acide, toute dégradation excessive de la cellulose en 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural) qui pourra ensuite former des acides lévulinique et formique, et éviter la dégradation des xyloses en furfural dans le cas des hémicelluloses, puisque ces molécules peuvent inhiber l'étape de fermentation par *Saccharomyces cerevisiae* [48] [49]. De même, certains composés phénoliques et aromatiques issus de la dégradation de la lignine sont considérés aussi comme des inhibiteurs de fermentation [50] (Figure I-8).

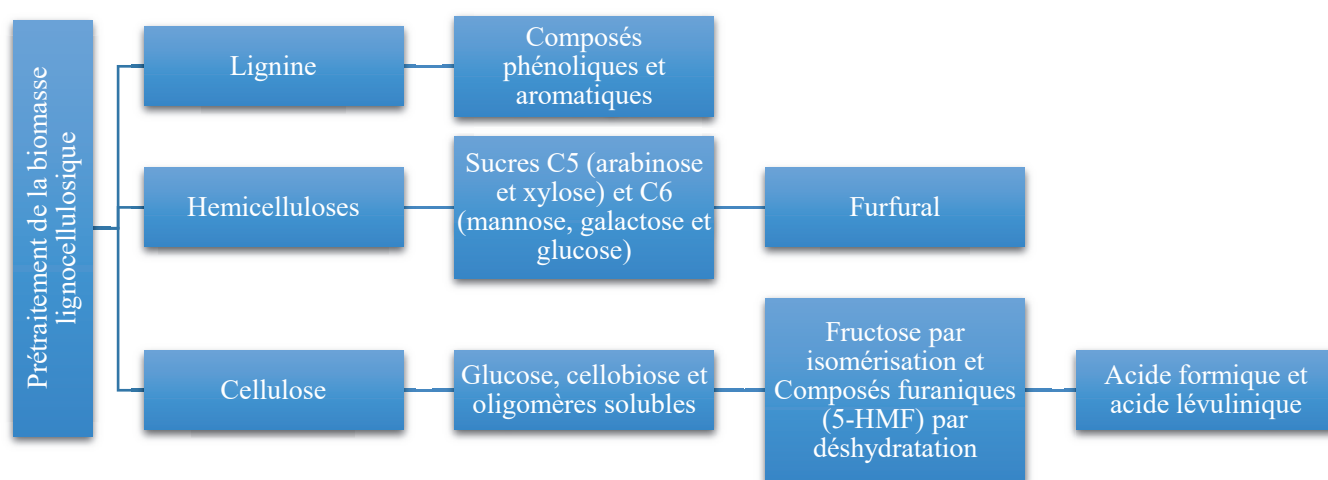


Figure I-8: Les produits inhibiteurs des voies biologiques issus du prétraitement de la biomasse.

I.2.3. Les différents types du prétraitement de la biomasse lignocellulosique

Dans la littérature, les différentes techniques du prétraitement sont décrites ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. Ces procédés sont classifiés en procédés chimiques, physiques, biologiques ou leurs combinaisons. Selon Laser *et al.* en 2009, ils sont principalement regroupés en procédés biochimiques ou thermochimiques [51].

I.2.3.1. Le prétraitement chimique

Ce prétraitement est réalisé par l'application de réactions chimiques afin de perturber la structure de la biomasse. Par exemple, il sert à prétraiter la biomasse par l'eau surchauffée, un acide dilué ou concentré, une base, par ozonolyse, par un solvant organique ou par un procédé oxydatif.

I.2.3.1.a. Prétraitement par l'eau surchauffée

Ce procédé est le plus simple, il sert à utiliser l'eau surchauffée à haute température, jusqu'à 230°C et à haute pression, jusqu'à 5MPa. Selon Bobleter en 1994 et Garrote *et al.* en 1999, les hémicelluloses et la lignine peuvent être solubilisées facilement dans l'eau chaude à la température de 150°C et supérieure à 180°C [52] [53]. Tandis qu'à des températures inférieures à 180°C, les liaisons β -1,4-glycosidiques sont relativement stables [54]. Chimiquement, les groupements hydroxyles de la biomasse ont une forte affinité pour les molécules d'eau, ce qui permettrait le clivage des liaisons hydrogène intrinsèques, en particulier dans la région amorphe [55]. Par contre, l'impact des deux paramètres, température et temps de réaction, affecte énormément la sélectivité et les concentrations en produits. Pour les formes cristallines, les liaisons peuvent résister [56], pour cela l'ajout de catalyseurs chimiques dans ce processus favorise la dépolymérisation de la biomasse. Par exemple, Carrasco *et al.* en 2010 ont constaté que la concentration en xylose augmente après un prétraitement de la bagasse dans l'eau surchauffée à 190°C pendant 5min en présence du catalyseur SO₂ [57].

I.2.3.1.b. Prétraitement par un acide

Ce procédé est le plus répandu et le plus efficace parmi les méthodes de prétraitement. Cette méthode agit surtout sur la solubilisation de la cellulose et des hémicelluloses. Généralement, des acides minéraux tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou bien des acides organiques sont utilisés à haute température pendant un temps de réaction court (>180°C pendant 1 à 5min)

ou à plus basse température pendant une durée plus longue (<120°C pendant 90min) [9]. Mais les principaux défauts de ces méthodes sont la toxicité des acides, la corrosion des équipements ainsi que la formation des sous-produits inhibiteurs comme le furfural, le 5-HMF et les acides carboxyliques ou les dérivés phénoliques. Cependant, cette méthode demeure la plus rentable vu les prix bas des acides utilisés.

I.2.3.1.c. Prétraitement par une base

Le prétraitement par une base est le plus efficace pour délignifier la biomasse et pour accroître l'accessibilité à la cellulose [9]. De même, il favorise la dissociation des liaisons entre les hémicelluloses et la lignine par saponification des liaisons esters, et la libération de la fraction des hémicelluloses [9] [58].

En général, divers hydroxydes comme les hydroxydes de calcium ou de sodium sont les plus utilisés. Contrairement au prétraitement acide, les prétraitements alcalins sont généralement effectués sous des conditions douces de température, mais pendant des temps plus longs de réaction. Malgré les coûts faibles des bases, l'utilisation de grandes quantités d'eau pour éliminer les sels formés de la biomasse semble être nécessaire et représente une réelle limitation.

I.2.3.1.d. Procédés organosolubles

Ces prétraitements consistent en la délignification de la biomasse par un seul ou un mélange de solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol sans ou avec un peu d'eau. Ce procédé permet une élimination complète de la lignine ainsi que la dépolymérisation des hémicelluloses, ce qui favorise l'hydrolyse enzymatique ultérieure de la fraction cellulosique. Normalement, une température élevée est nécessaire dans ce type de prétraitement. Mais parfois, l'ajout d'un catalyseur, comme les acides minéraux ou organiques, peut être couplé [9].

Cependant, les principaux inconvénients de ces procédés sont les coûts élevés des solvants, ce qui nécessite une étape de recyclage indispensable vu leur effet inhibiteur sur l'hydrolyse enzymatique et la fermentation [1]. Podkaminer *et al.*, en 2011, ont montré l'effet inhibiteur de l'éthanol sur la stabilité enzymatique, entraînant une perte d'activité enzymatique de 75% en présence de 80g/L d'éthanol après 4 jours, à 50°C, lors d'une étape de saccharification de la cellulose Avicel par une cellulase commerciale de (Spezyme) à 50°C, suivie d'une étape de

fermentation par une bactérie thermophile (*Thermoanaerobacterium saccharolyticum*) pour produire de l'éthanol.

I.2.3.1.e. Délignification oxydante

Des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'oxygène ou l'air peuvent être aussi appliqués lors du prétraitement de la biomasse. Ces oxydants réagissent avec les cycles aromatiques de la lignine pour les oxyder en acides carboxyliques à une température supérieure à 120°C, sous pression, pendant un intervalle donné de temps. Mais ces oxydants ont un effet négatif sur la fermentation, donc une étape de récupération est nécessaire. De plus, ce procédé peut dégrader la fraction hémicellulosique en monomères tandis que la cellulose reste presque intacte [59]. Le peroxyde d'hydrogène est l'agent oxydant le plus utilisé dans ce procédé. Mais généralement, les coûts élevés de ces oxydants limitent leur application à grande échelle.

Différents composés chimiques comme l'acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone ont été comparés par Silverstein *et al.* en 2007 du point de vue de leur efficacité à prétraiter des tiges de coton pour connaître leurs effets sur l'hydrolyse par des enzymes commerciales Celluclast 1,5L et Novozyme 188. Le meilleur composé testé a été la soude qui a dégradé significativement la lignine à hauteur de 66% (dans une solution à 2% NaOH à 121°C). Cette étape de délignification a favorisé l'hydrolyse de la fraction cellulosique libérée jusqu'à 61%. Tandis que la solution à 2% H₂SO₄ a abouti à libérer totalement la fraction des hémicelluloses, 95% à 121°C, sans permettre l'hydrolyse ultérieure de cette biomasse dont le taux d'hydrolyse n'a pas dépassé 24%. En présence de 2% H₂O₂, une délignification de 30% a eu lieu pendant 30min à 121°C, suivie d'une hydrolyse atteignant 50%. Alors que dans le cas d'ozone, aucun changement n'a été signalé [60].

I.2.3.1.f. Procédés de fabrication de la pâte à papier

Ces méthodes appliquées dans la fabrication de papiers correspondent essentiellement aux procédés de Kraft et sulfites [47] [61]. Dans le procédé Kraft, des bases comme NaOH et Na₂S sont utilisées afin de dégrader la lignine et partiellement les hémicelluloses en liqueur noire, dont cette dernière pourrait être utilisée à des fins chimiques. Alors que le procédé aux sulfites consiste à utiliser un mélange aqueux de bisulfite (HSO₃⁻) et de sulfite (SO₃²⁻) pour dégrader les hémicelluloses en liqueur riche en hexoses qui pourrait être fermentée en éthanol.

I.2.3.1.g. Prétraitement par des liquides ioniques

Le prétraitement de la biomasse par des liquides ioniques est aussi cité dans la littérature et son application suscite un certain intérêt ces dernières années. Ces solvants sont des sels liquides à température ambiante ou à température plus basse à cause de leurs faibles liaisons moléculaires [62]. Ils sont constitués d'un anion inorganique et d'un cation organique; les sels d'imidazolium sont les plus utilisés. Ils sont considérés comme des solvants très polaires, thermiquement stables, dotés d'une aptitude à dissoudre la lignine ainsi que la cellulose puisqu'ils entrent en compétition pour former des liaisons hydrogène avec les composants de la biomasse. Les coûts élevés de ces solvants sont rédhibitoires pour leur application à l'échelle industrielle.

Morrison *et al.* 2016 ont comparé différents procédés de prétraitement utilisant des liquides ioniques et ils ont trouvé que le couplage de plusieurs procédés améliore les rendements d'hydrolyse par rapport à l'utilisation d'un seul traitement. Pour cela, ils ont couplé le traitement par liquides ioniques, à ceux par une base puis par un acide dans le cas des tiges de maïs pour avoir des meilleurs rendements d'hydrolyse par la suite [63].

I.2.3.2. Le prétraitement physique

Ce procédé est en premier lieu réalisé par broyage, souvent au moyen d'un broyeur à boules à l'échelle du laboratoire ou bien par ultrasonication. Il sert à réduire la taille des particules tout en augmentant le rapport surface/volume, ou bien en réduisant le nombre des liaisons hydrogène de la structure cristalline de la cellulose.

I.2.3.2.a. Broyage mécanique

Cette méthode sert à réduire efficacement la cristallinité de la cellulose et le degré de polymérisation et permet la diminution de la taille des particules jusqu'à 0,2mm selon l'intensité et le temps du broyage. D'autre part, il permet d'augmenter la surface et la porosité de la biomasse, [64]. On peut trouver différents types de broyage comme le broyage au moyen de deux cylindres, à marteau, vibratoire ou à boules [65]. Cependant le broyage nécessite un grand apport d'énergie, ce qui explique les coûts élevés de cette technique et sa rentabilité limitée.

Par ailleurs, Yu et Wu (2010) ont montré l'effet du prétraitement mécanique sur la cellulose dans le cas d'une conversion chimique. Ils ont trouvé que le broyage à boules réduit significativement la taille des particules de la biomasse ainsi que sa cristallinité. Ceci a favorisé

d'une part son hydrolyse dans l'eau surchauffée, et d'autre part son rôle dans la distribution des oligomères issues de l'hydrolyse [66].

I.2.3.2.b. Extrusion mécanique

L'extrusion sert à broyer la biomasse à une température supérieure à 300°C, tout en amorphisant la cellulose et en produisant des gaz et du char (produits solides carbonés). Cependant, cette méthode n'est pas rentable industriellement vu ses coûts élevés [67].

I.2.3.2.c. Micro-ondes

Cette méthode consiste à émettre des irradiations par micro-ondes sur la biomasse lignocellulosique. Elle demande peu d'énergie et de temps. Elle est sélective avec peu ou pas de sous-produits formés mais elle a besoin d'équipement spécifique. Cependant, le couplage de cette méthode avec des réactifs alcalins permet une décomposition efficace de la biomasse [68].

I.2.3.2.d. Ultrasonication

Cette méthode sert à modifier la structure morphologique de la biomasse, en provoquant des ruptures au niveau de la cellulose et des hémicelluloses, améliorant ainsi leur exposition aux enzymes. L'efficacité de cette technique dépend essentiellement de la fréquence des ultrasons et à sa durée [69].

I.2.3.2.e. Champ électrique pulsé

Cette technique consiste à créer un champ électrique pulsé et rapide à haute tension, variant de 5 à 20kV/cm, pendant quelques millisecondes dans la biomasse, provoquant un éclatement soudain [70].

I.2.3.3. Le prétraitement biologique

Dans la nature, on trouve une large gamme des microorganismes capables de dégrader la biomasse lignocellulosique. Les liaisons glycosidiques des holocelluloses (cellulose et hémicelluloses) peuvent être hydrolysées par des enzymes hydrolases secrétées par différents microbes mais il n'y a que les champignons de pourriture blanche (*Phanerochaete chrysosporium* par exemple) qui sont capables de dégrader la lignine. Ces mycètes sont naturellement présents dans l'humus ou les débris végétaux morts couvrant le sol. Ils sont

capables de sécréter des enzymes extracellulaires, les ligninases qui sont regroupées en peroxydases (lignine peroxydases et manganèse peroxydases) et oxydases (laccases) [71]. Les peroxydases et les oxydases ont besoin de peroxyde d'hydrogène et d'oxygène respectivement pour oxyder les unités phénoliques et non-phénoliques de la lignine, tout en formant des radicaux libres, et libérant par conséquent la fraction des polysaccharides. Parmi les microorganismes qui dégradent la cellulose et les hémicelluloses, on trouve des bactéries anaérobies et des champignons comme ceux dans la pourriture brune qui se trouvent naturellement dans l'humus.

Selon la littérature, la dépolymérisation de la lignine ainsi que celle des hémicelluloses semblent être relativement simples, vu leur composition chimique et leur structure plus ou moins amorphe, alors que la cellulose résiste à une dégradation.

D'ailleurs, les chercheurs ont utilisé ces catalyseurs naturels comme prétraitement biologique; probablement le procédé le plus sélectif, le plus efficace et le plus respectueux de l'environnement. Il consiste de fait à utiliser des enzymes provenant des microorganismes, pour dégrader les hémicelluloses et la lignine afin de libérer la fraction cellulosique [72]. Les points forts de ce prétraitement sont sa sélectivité élevée, ses conditions réactionnelles douces qui ne demandent pas beaucoup d'énergie (comme par exemple une température inférieure à 60°C), mais qui nécessitent des temps de réaction plus longs, ce qui limite aussi son application à l'échelle industrielle [9].

Des prétraitements biologiques ont été réalisés par Banerjee *et al.* en 2017 sur les déchets de feuilles d'ananas riches en holocelluloses. Ils ont prétraité la biomasse par des laccases de *Lentinus sp.* et par des xylanases pour dégrader la lignine et les hémicelluloses respectivement. Les enzymes délignifiantes ont permis de dégrader 81% de la lignine, et de libérer la fraction hydrolysable, ce qui favorise la production des sucres réducteurs et la synthèse de bioéthanol [73].

1.2.3.4. Les combinaisons de prétraitements

Comme chaque type de prétraitement peut avoir ses défauts, une combinaison entre deux différentes méthodes semble être une solution. La dégradation biologique couplée avec d'autres procédés physiques ou chimiques semble être efficace pour surmonter la lenteur de la voie biologique par exemple. En outre, une combinaison entre des réactions chimiques et des traitements mécaniques peut avoir lieu ; comme l'explosion à la vapeur catalysée en présence

d'un acide ou d'une base, ou l'explosion par CO₂ ou l'explosion par l'ammoniac (AFEX) et autres.

I.2.3.3.a. L'explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur se réalise en passant une vapeur à haute pression (de 0,7 à 4,8MPa) dans un réacteur fermé ou continu contenant la biomasse à haute température de 160 à 260°C (l'auto-hydrolyse de la biomasse). Puis une réduction en pression (la force mécanique) provoque une décompression explosive de la biomasse dégradant ensuite la lignine et les hémicelluloses, où les conditions de prétraitement changent le taux de dégradation [9]. Des catalyseurs chimiques, acides ou basiques, peuvent être ajoutés pour améliorer l'efficacité de ce prétraitement [74]. Cependant, des produits inhibiteurs issus de la dégradation de la lignine et d'hémicelluloses peuvent se former à haute température [1].

I.2.3.3.b. L'explosion par CO₂

L'explosion par CO₂ consiste à injecter du dioxyde de carbone en condition supercritique à haute pression dans un réacteur fermé suivi d'une décompression explosive. De plus, des chercheurs ont utilisé l'acide carbonique, autrement dit du CO₂ dissout dans l'eau, comme catalyseur acide remplaçant les acides minéraux, mais le coût de ce prétraitement reste légèrement le plus élevé [75].

I.2.3.3.c. L'explosion par l'ammoniac AFEX

Egalement, l'ammoniac liquide à haute pression (supérieure à 3MPa) interagit avec la biomasse sèche à une température proche de 90°C, pendant un intervalle de temps court ne dépassant pas une heure [76]. Ensuite la pression est réduite, éliminant la lignine et les hémicelluloses. De même, le coût de l'ammoniac est l'inconvénient de ce procédé [10].

De plus, d'autres méthodes impliquant l'ammoniac sont aussi utilisées dans le prétraitement de la biomasse, comme la percolation par recyclage de l'ammoniac (ARP) et le trempage dans l'ammoniac (SAA).

L'ARP est réalisé dans des réacteurs continus remplis préalablement de biomasse, et la solution alcaline passe dans le réacteur légèrement pressurisé à haute température [77]. La solution après la réaction est ensuite filtrée, le résidu solide contient alors la fraction de cellulose, alors

que l'hydrolysat renferme la lignine dégradée et des sucres issus de l'hémicellulose ainsi que l'ammoniac pour être réutilisé.

Le SAA est l'un des principaux procédés utilisés pour la délignification de la biomasse à basse température [78]. Il suffit de faire tremper la biomasse sans agitation dans la solution d'ammoniac de 30% maximum et à une température qui ne dépasse pas 100°C pendant quelques heures à quelques jours. Une étape de filtration suit la réaction pour séparer le solide de la solution alcaline contenant la fraction dissoute de lignine et d'hémicelluloses.

I.2.4. Conclusion

Ainsi, le prétraitement de la biomasse lignocellulosique est appliqué dans le but de rendre la fraction hydrolysable ou convertissable « la cellulose » plus accessible aux catalyseurs utilisés dans une deuxième étape de conversion, que ce soit des catalyseurs enzymatiques dans le cas de la bioconversion en bioéthanol par exemple ou bien aux catalyseurs chimiques dans le cas d'une conversion chimique (*Figure I-9*). La sélection de la méthode de prétraitement est très liée à la composition de la biomasse [79]. Mais dans le cas d'une biomasse lignocellulosique brute, le prétraitement doit séparer la lignine des autres composants et hydrolyser les hémicelluloses, afin de libérer la fraction cellulosique, tout en évitant la formation des sous-produits inhibiteurs des biocatalyseurs et en respectant la rentabilité économique du procédé. Ceci permet ensuite de réaliser la conversion biologique ou chimique de la BLC en produits de valeur ajoutée de façon plus efficace.

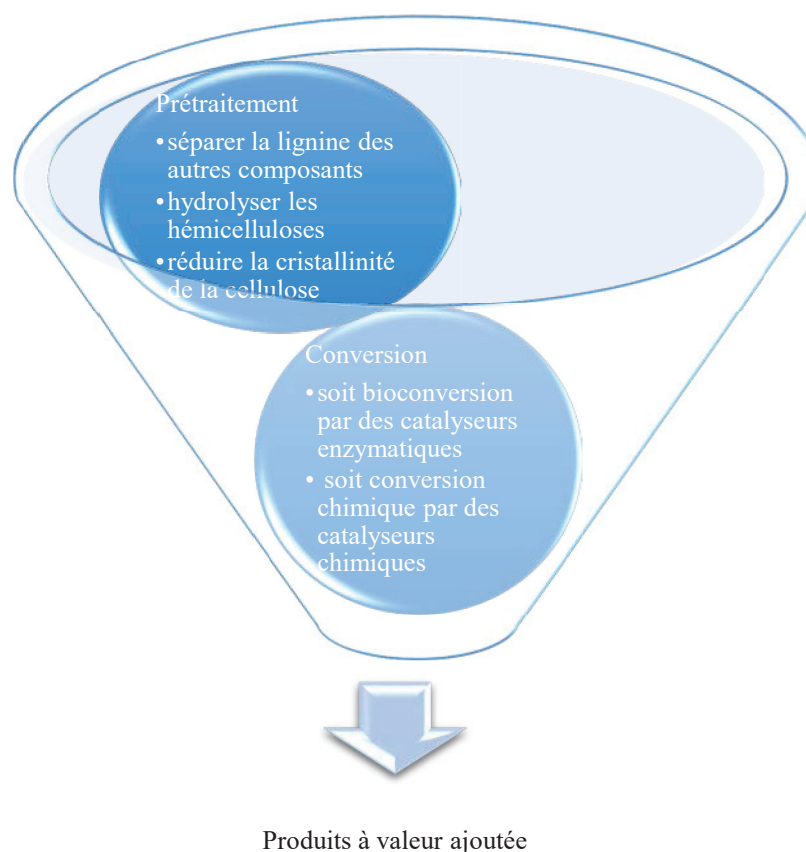


Figure I-9: Schéma représentant le but du prétraitement de la biomasse.

I.3. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES D'INTERET

I.3.1. Historique et intérêt de la conversion de la cellulose

Historiquement, l'exploitation de la cellulose a débuté dans les industries du textile et du papier [80]. Au cours du temps, l'exploitation de cette biomasse s'est élargie pour entrer dans des procédés de fermentation et de catalyse comme source de saccharides [31]. A côté de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose, une autre approche est basée sur la conversion thermochimique directe de la cellulose en produits chimiques et biocarburants [81]. Récemment, un très grand nombre de travaux porte sur la conversion catalytique de la cellulose en molécules plateformes en utilisant des catalyseurs homogènes ou hétérogènes [82] [83] [84] [85] [86]. Les travaux de cette étude doctorale portent sur la catalyse hétérogène seulement, puisque les catalyseurs solides, présentent l'avantage sur leurs homologues homogènes, d'être facilement séparés du milieu réactionnel et recyclés après la réaction pour être réutilisés de nouveau. Par rapport à une catalyse homogène, cette voie est généralement moins efficace

puisque le contact entre le catalyseur solide et la cellulose insoluble ou ses oligosaccharides solubilisés progressivement en cours de réaction est limité, ce qui rend l'hydrolyse plus lente [87]. Le Tableau I-2 montre certaines études faites au sein du laboratoire IRCELyon sur la conversion de la biomasse par catalyse hétérogène.

Tableau I-2: Certaines études faites au sein du laboratoire IRCELyon sur la conversion de la biomasse par catalyse hétérogène.

Catalyseurs	Conditions réactionnelles	Sélectivités (%C)	Références
6% Re-2%Pd/TiO ₂	5% d'acide succinique dans l'eau, 1g du catalyseur, 160°C, 15MPa	83% Butanediol	Ly <i>et al.</i> , 2012
Re-2% Pd/Charbon actif	15g d'acide succinique, 85g d'eau, 1g du catalyseur, 160°C, 15MPa	66% Butanediol	Minh <i>et al.</i> , 2010
0,3%Rh/ Charbon actif	Glycérol dans sulfolane, 5% H ₂ WO ₄ , 8 MPa, 180°C	38% 1,3-Propanediol	Chaminand <i>et al.</i> , 2004
2% Pt/AlW	1,6 g de cellulose, 0,65 g du catalyseur, 190°C, 5MPa, 24h	40% acétol et 29% PG	Chambon <i>et al.</i> , 2013
Ru /Al-MCM-48	Cellobiose, 180°C, 5MPa H ₂ , 7min	82% sorbitol	Romero <i>et al.</i> , 2018
AlSiO (Si/Al = 18)	0,2g de Glucose dans THF (6ml)/ H ₂ O-NaCl (2ml), 0,2g du catalyseur, 160°C, 1,5h	69% 5-HMF	Li <i>et al.</i> , 2016

I.3.2. Mécanismes de conversion de la cellulose

La cellulose est considérée comme un matériau résistant à l'hydrolyse à cause de son réseau de liaisons hydrogène, de sa cristallinité et de son poids moléculaire élevé. Cependant, l'hydrolyse de ce polymère est la transformation la plus utilisée. Elle peut être réalisée par voie chimique ou biologique. Pour la voie chimique, en conditions hydrothermales sous-critique ou supercritiques ou bien dans des solvants organiques, des catalyseurs homogènes ou hétérogènes, avec des propriétés acides, basiques ou métalliques peuvent être impliqués. Pour la catalyse biologique, des enzymes libres ou immobilisées peuvent être concernées.

En conditions hydrothermales, l'hydrolyse des liaisons glycosidiques de ses régions amorphes, nécessite une température d'environ 150°C, alors que la partie cristalline commencerait à se dissocier à une température supérieure de 180°C [88].

L'hydrolyse de la cellulose consiste donc à perturber efficacement le réseau des liaisons hydrogène et à hydrolyser ses liaisons β -1,4-glycosidiques. Ceci affecte significativement ses propriétés physico-chimiques surtout son degré de polymérisation (DP) et sa cristallinité, ainsi que la formation de nouveaux groupements fonctionnels peut avoir lieu [89].

1.3.2.1. Hydrolyse

Le mécanisme d'hydrolyse de la cellulose est généralement initié par un acide et comporte deux étapes:

1. la première étape qui s'appelle la saccharification ou la dépolymérisation de la biomasse par hydrolyse sélective en sucres simples (surtout en glucose et cellobiose) et en oligomères solubles.
2. la conversion ultérieure des sucres produits en divers intermédiaires et molécules valorisables plus petites.

1.3.2.1.a. Hydrolyse non catalytique ou sans ajout de catalyseurs hétérogènes

Dans le cadre de la liquéfaction de la cellulose en conditions hydrothermales, on entend par hydrolyse non catalytique de la cellulose une réaction dans laquelle les cations hydroniums (H_3O^+) et les anions hydroxyles (OH^-) issus de l'autoprotolyse des molécules d'eau surchauffée réagissent avec la cellulose. Le processus peut être décrit de la façon suivante: les ions H^+ protonent l'oxygène des liaisons β -1,4-glycosidiques qui s'hydrolysent en formant un carbocation cyclique [90]. Puis les molécules d'eau réagissent avec ce carbocation pour former le glucose. Cette réaction est promue essentiellement par les protons générés dans l'eau surchauffée autrement dit c'est une réaction catalysée par les sites acides de Brønsted du milieu.

La transformation « non-catalytique » en conditions hydrothermales de la biomasse lignocellulosique dans des conditions sous-critique et supercritiques peut produire directement des saccharides solubles en premier lieu [91]. Mais des réactions successives de déshydratation et décarboxylation peuvent avoir lieu en fonction de la température et de la durée de l'hydrolyse, ce qui engendre des molécules plateformes moins oxygénées ou plus courtes comme le 5-HMF [92], l'acide formique, l'acide lévulinique [93] ou l'acide lactique [94].

L'eau est alors considérée comme un catalyseur homogène de la réaction catalytique, qui affecte considérablement la rupture des liaisons glycosidiques et des liaisons hydrogène de la cellulose.

I.3.2.1.b. Hydrolyse par des catalyseurs hétérogènes acides

Cette dernière décennie, la catalyse hétérogène appliquée à la conversion de la biomasse a suscité de plus en plus de recherches. Ceci s'explique par le fait que les catalyseurs acides hétérogènes présentent des avantages par rapport à la catalyse homogène: ils peuvent être manipulés sans risque, ils ne posent, en principe, pas de problème de corrosion contrairement aux acides liquides (surtout les acides minéraux forts) et ils peuvent être mis en œuvre dans des réacteurs continus et peuvent être recyclés.

Cette catalyse acide hétérogène inclut des acides de Lewis ou de Brønsted [84] [94] [95] [96], tels que:

- a) les matériaux carbonés ou la silice mésoporeuse modifiée par des fonctions acides comme $-SO_3H$
- b) les zéolithes sous forme protonique comme H-ZSM-5, H-Beta...
- c) les oxydes de métaux de transition
- d) les hétéropolyacides : $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ et leurs sels insolubles
- e) les résines acides comme la résine Amberlyst-15...

Le Tableau I-3 montre certaines études faites sur la conversion de la biomasse par catalyseurs acides hétérogènes.

Tableau I-3: Certaines études faites sur la conversion de la biomasse par catalyseurs acides hétérogènes.

Catalyseurs	Conditions réactionnelles	Rendement (%C)	Références
Matériau carboné fonctionnalisé par SO ₃ H	Cellulose microcristalline (25mg), catalyseur (0,3g), eau (0,7g), 100°C, 3h.	4% de glucose et 64% de β- 1,4 glucane	[97]
Carbone/silice fonctionnalisé par SO ₃ H	Cellulose microcristalline dans l'eau, 180°C, 12h	52% d'acide lévulinique	[98]
H-ZSM-5	Cellulose microcristalline (0,16g), catalyseur (0,068g) dans l'eau (20mL), 190°C, 24h	4% de glucose	[99]
Amberlyst-15	Cellulose microcristalline dans un liquide ionique ([C ₄ MIM]Cl), 100°C, 5h	25% de glucose	[100]
10%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Cellulose dans l'eau, 200°C, 6h	25% d'acide lactique	[84]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Cellulose dans l'eau, 180°C, 2h	45% de glucose	[86]
Charbon actif-SO ₃ H	Cellulose broyée (45mg) dans 5mL de l'eau, 50mg catalyseur, 150°C, 24h	41% de glucose	[102]
HNbMoO ₆	Cellulose microcristalline (0,1g), 0,2g du catalyseur dans 5 ml d'eau, 100°C, 15h	21% de glucose	[103]
Oxyde de graphène réduit (RGO- Fe ₃ O ₄)	Cellulose microcristalline, 150°C, 5h	28% de glucose	[104]

Dans la littérature, les catalyseurs solides acides de Brønsted sont les plus décrits dans la conversion de la cellulose [86] [97] [101]. Récemment, il a été montré que les catalyseurs solides avec une acidité de Lewis modérée sont aussi très efficaces dans l'hydrolyse de la cellulose [86]. Shimizu *et al.* (2009) ont étudié différents catalyseurs acides, parmi eux des hétéropolyacides, des sels de métaux de transition et des acides minéraux. Ils ont trouvé que les catalyseurs acides forts de Brønsted, que ce soient des acides minéraux ou des hétéropolyacides, sont les plus efficaces dans l'hydrolyse des liaisons glycosidiques de la cellobiose et de la cellulose en glucose et en oligomères solubles. Mais ils ont observé que

$H_3PW_{12}O_{40}$ et $Sn_{0.75}PW_{12}O_{40}$ ont donné un rendement plus élevé en glucose que H_2SO_4 à partir de cellulose. Ils ont suggéré que l'activité catalytique augmente avec la force acide des catalyseurs. Par rapport aux acides de Lewis, ils ont remarqué que le taux d'hydrolyse de la cellulose est corrélé à la force d'acidité de Lewis mais que les catalyseurs avec une acidité de Lewis modérée favorisent la sélectivité en sucres réducteurs [86].

I.3.2.1.c. Hydrolyse par une base

Généralement l'hydrolyse alcaline de la biomasse est réalisée pour libérer la fraction cellulosique d'une biomasse lignocellulosique brute [9]. Cependant, certains catalyseurs basiques solides ont été testés dans la conversion de la cellulose, mais ils n'ont pas montré de bonne activité dans ce type de réaction [105]. A noter qu'une température supérieure à $170^\circ C$ est recommandée pour hydrolyser les liaisons β -1,4-glycosidiques dans des conditions basiques. La sélectivité en glucose reste assez faible par comparaison à l'hydrolyse acide, alors que les produits principaux à haute température sont des acides acétique et lactique.

Cependant un couplage de l'hydrolyse de la cellulose en présence des catalyseurs solides basiques comme $Ca(OH)_2$ et La_2O_3 , avec une fonction hydrogénante en présence de métaux de nobles et d'hydrogène, montre une amélioration de la conversion et de la formation sélective de polyols [106].

Récemment, Guarin *et al.* en 2018 ont réussi à synthétiser des catalyseurs de type hydrotalcites efficaces dans la conversion de la cellulose grâce à leurs propriétés basiques. Ils ont converti 28% de la cellulose en acides lactique, acétique, formique et glycolique à $180^\circ C$, après 1h de réaction en utilisant un réacteur micro-ondes en présence du catalyseur hydrotalcite. Cette conversion est expliquée par une hydrolyse basique suivie des réactions rétro-aldoliques, permettant la formation des différents acides organiques [107].

I.3.2.2. Hydrogénation et Hydrogénolyse

Les catalyseurs métalliques à base de métaux nobles comme Ru, Pd, Pt, Rh favorisent, sous H_2 , l'hydrogénation des liaisons $C=C$ ou $C=O$ à des températures modérées [108] ou le clivage sélectif des liaisons $C-C$ ou $C-O$ mais à température plus élevée, jusqu'à $230^\circ C$ [109]. En 2006, Fukuoka et Dhepe ont testé un catalyseur métallique supporté ($Pt/\gamma-Al_2O_3$) dans l'hydrogénation de la cellulose sous conditions réductrices de 5MPa H_2 , donnant comme

produits principaux le sorbitol, avec un rendement de 25% et son isomère, le mannitol (rendement = 6%) [99].

Cependant le catalyseur métallique à base d'alumine a montré une mauvaise stabilité hydrothermale en raison de sa réhydratation en bohémite $Al_2O(OH)$, ce qui provoque une diminution de ses performances catalytiques [110]. Par contre, un charbon actif utilisé comme support d'un métal noble, semble être un catalyseur plus stable; Kobayashi *et al.* en 2011 ont réussi à produire 50% de sorbitol à partir d'une cellulose broyée mécaniquement [111].

Récemment, une étude comparative entre les performances catalytiques d'un catalyseur métallique monofonctionnel (Ru sur charbon actif) et un autre catalyseur bi-fonctionnel métal-acide (Ru et hétéropolyacide sur charbon actif) a été réalisée dans la conversion de la cellulose broyée mécaniquement. Les chercheurs ont trouvé que le catalyseur bi-fonctionnel (Ru associé à l'acide tungsto-phosphorique) catalyse l'hydrolyse acide de la cellulose et favoriserait le clivage C-C du glucose et du fructose en propylène glycol (de rendement de 10%) et éthylène glycol (de rendement de 25%) grâce à la fonction métallique du Ru, par réactions d'hydrogénolyse pendant 5h à 205°C [112].

1.3.2.3. Oxydation

Les catalyseurs métalliques ainsi que les oxydes de métaux de transition permettent l'oxydation sélective des sucres en présence de dioxygène que ce soit dans un milieu aqueux ou organique [113]. Tan *et al.* ont étudié l'oxydation de la cellobiose au moyen d'un catalyseur à base d'or dispersé sur nanotubes de carbone et ils ont atteint 81% de conversion de la cellobiose et 68% de rendement en acide gluconique comme produit principal [114].

1.3.3. Les produits principaux issus de la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène

En conditions acides, les principaux produits de l'hydrolyse de la cellulose sont généralement les sucres réducteurs en premier lieu, dont le glucose est le principal produit issu de la cellulose [91] [115]. Mais ces sucres subissent des transformations successives en molécules plus petites via des réactions de déshydratation catalysées par des acides formant ainsi des composés furaniques comme le 5-HMF, et, suite à une réhydratation, aux acides lévulinique et formique [116]. Le mécanisme proposé pour la production du 5-HMF à partir de glucose issu de

l'hydrolyse de la cellulose comprend l'isomérisation du glucose en fructose, suivie par la déshydratation du fructose en 5-HMF [117].

Tandis que dans des conditions alcalines, les acides lactique et acétique deviennent les produits principaux [118] [119].

Par ailleurs, les sucres peuvent se convertir en sucre-alcools tels que le sorbitol ou le mannitol via des réactions d'hydrogénation [111], ou d'hydrogénolyse en glycérol, propylène glycol (PG) et éthylène glycol (EG) [112].

La *Figure I-10* montre les produits principaux issus de la conversion de la cellulose par différentes catalyses chimiques.

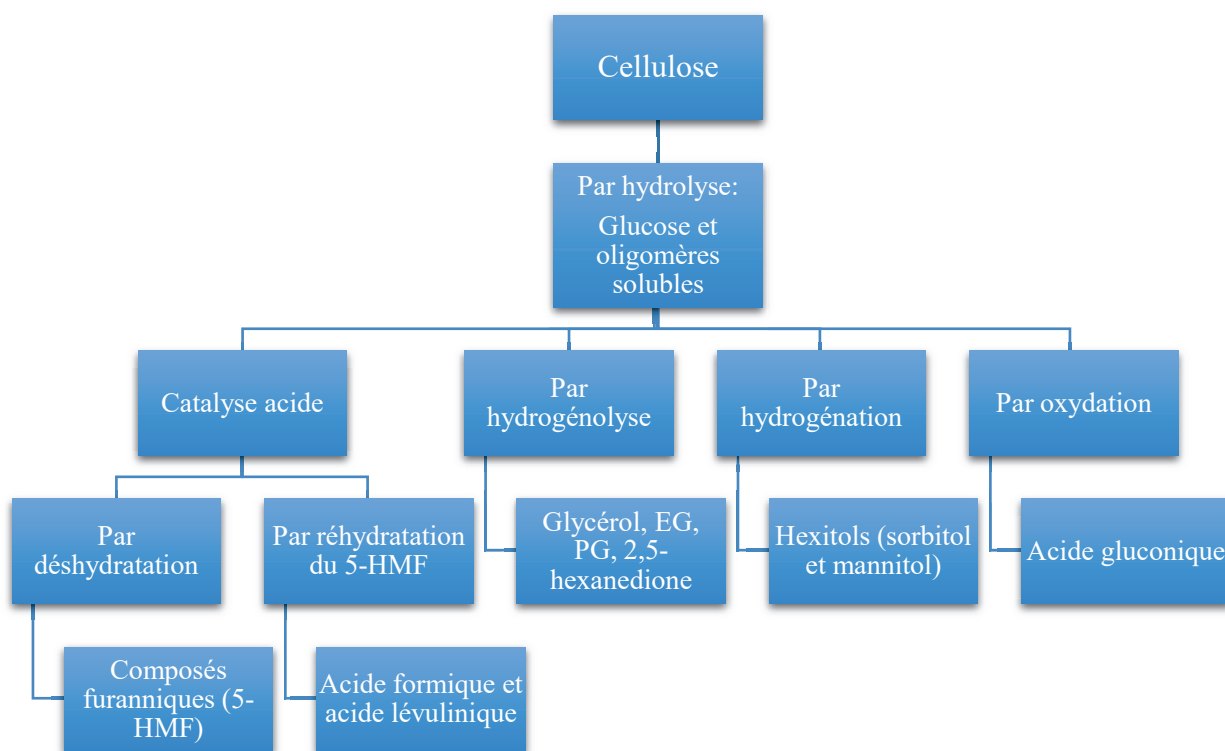


Figure I-10: Les produits principaux issus de la conversion de la cellulose en milieu aqueux par différentes catalyses chimiques.

A signaler que le 5-HMF (5-hydroxyméthylfurfural) reste un produit majeur dérivé de la biomasse lignocellulosique selon le ministère de l'Énergie des États-Unis [120]. En effet, cette molécule plateforme présente un très fort potentiel, elle est l'intermédiaire clé donnant accès au monomère biosourcé, l'acide 2,5-furanedicarboxylique, pour la fabrication des polymères renouvelables [121].

L'acide lactique est un acide carboxylique hydroxylé, de formule brute $C_3H_6O_3$. Cet acide carboxylique est produit essentiellement par la fermentation microbienne des sucres. Il peut aussi être formé par la conversion chimique de la biomasse. Cette molécule plateforme entre dans diverses applications industrielles: alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, solvants biosourcés et dans la synthèse de polymère biodégradable, l'acide polylactique.

Le propane-1,2-diol (PG) est aussi dérivé de l'acide lactique, avec ses deux groupes hydroxyles. C'est un liquide visqueux hydrosoluble, non toxique et non volatil à température ambiante. Il est largement utilisé dans l'industrie cosmétique, l'alimentation, et dans la production de polyesters et d'antigels.

Par contre, les rendements et la sélectivité en produits sont affectés par les conditions réactionnelles, la nature des solvants, le type de catalyseurs appliqués et leur activité dans chaque processus. Ainsi, les chercheurs s'efforcent à développer des catalyseurs solides capables de convertir sélectivement la biomasse en produits valorisables.

I.3.4. Catalyse enzymatique appliquée à la conversion de la cellulose

Par définition, les enzymes sont des protéines produites par des organismes vivants, et elles peuvent être classées en différentes familles. Selon la classification numérique par l'Union internationale de biochimie et de biologie moléculaire (IUBMB), les cellulases (les enzymes dégradant la cellulose) sont des hydrolases avec la nomenclature EC 3 « Enzyme Commission numbers ». Les hydrolases sont des catalyseurs naturels permettant généralement la dégradation des grosses molécules en molécules plus petites. Les cellulases appartiennent à la famille des glycosidases avec le code EC 3.2.1 qui hydrolysent les liaisons β -1,4-glycosidiques.

I.3.4.1. Les cellulases : types, mode d'action et produits obtenus

Les cellulases se trouvent dans des bactéries dites cellulolytiques comme le cas des bactéries aérobies et anaérobies du sol et à l'intérieur des intestins des ruminants, ainsi que dans quelques espèces fongiques tels que les champignons de pourriture brune; comme par exemple *Trichoderma reesei*, qui est une espèce connue produisant un cocktail très efficace de cellulases, qui permet la dégradation totale de la cellulose et qui est largement utilisé dans la biotechnologie, la bioconversion de la biomasse, la production du vin, l'industrie textile, et le blanchiment du papier [122]. Ainsi, l'hydrolyse enzymatique est utilisée à l'échelle industrielle et cette étape est nommée saccharification. Cette étape est normalement suivie d'une étape de

fermentation principalement pour produire du bioéthanol. Avec l'avancée des recherches, il est maintenant possible de réaliser les deux étapes simultanément, sans une phase de séparation dans un processus appelé SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation). Le verrou de cette méthode est de trouver des conditions opérationnelles convenables pour les deux étapes.

Les cellulases fongiques secrétées par les champignons sont extracellulaires, libres et formées de 3 parties (*Figure I-11*) :

1. le module de liaison aux saccharides (carbohydrate-binding module ou CBM) qui permet l'adsorption de l'enzyme à la cellulose
2. le site catalytique (catalytic domain ou CD) fonctionnant différemment selon sa morphologie qui peut être sous forme de poche, crevasse, ou tunnel, et qui est le lieu de la réaction enzymatique.
3. un peptide liant les deux premiers modules (linker domain LD).

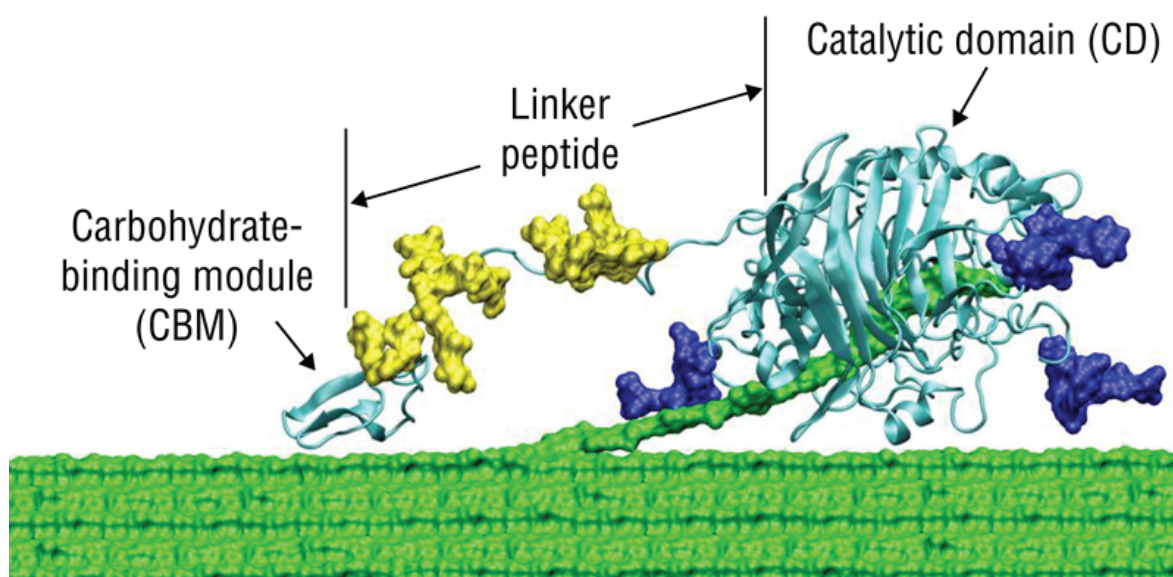


Figure I-11: Structure de cellulase fongique [123] [National Renewable Energy Laboratory].

En général, les cellulases fongiques sont classifiées en trois types selon la morphologie de leur site catalytique et par conséquent selon leur mode d'action. Ces cellulases travaillent en synergie et leurs rôles respectifs sont détaillés ci-dessous (*Figure I-12*):

- **EG** ou Endo- β -1,4-glucanases (EC 3.2.1.4) avec un site actif en forme crevasse : elles agissent d'une manière aléatoire sur les microfibrilles de cellulose où elles peuvent attaquer les liaisons glycosidiques internes du polymère tout en libérant des chaînes polysaccharidiques plus courtes et diminuant ainsi le DP rapidement [124]. Elles sont

alors responsables d'initier la réaction d'hydrolyse et de générer des nouvelles extrémités d'attaque pour les CBH (Cellobiohydrolases) [125]. Cependant, l'impact du DP de la cellulose sur le taux de génération des extrémités libres par les endoglucanases n'est pas encore décrit dans la littérature [31]. Ces enzymes agissent préférentiellement sur la partie amorphe.

- **CBH** ou Cellobiohydrolases (EC 3.2.1.91 ou exocellulases) avec un site actif en forme de tunnel : elles agissent sur la partie cristalline résiduelle et attaquent les extrémités des chaînes générées par EG (soient les extrémités réductrices (CBH I) ou non réductrices (CBH II)), et les coupent d'une manière progressive en cellodextrines dont la cellobiose. L'hydrolyse se propage tout au long de la chaîne et l'enzyme y reste attachée en se déplaçant [126]. Ce qui diminue ainsi le DP mais seulement d'une manière progressive [124]. Selon Wood en 1985, ces enzymes agissent de préférence sur les substrats avec un DP faible; puisqu'elles agissent sur les extrémités. Plus le DP décroît, plus des extrémités sont disponibles [127]. Cependant l'accumulation de cellobiose est considérée comme un inhibiteur pour ces enzymes (CBH), qui se dégrade par BG (β -glucosidases).
- **BG** ou les β -glucosidases (EC 3.2.1.21) avec un site actif en forme poche, elles hydrolysent la cellobiose à partir de son extrémité non-réductrice pour libérer des monomères de glucose [128].

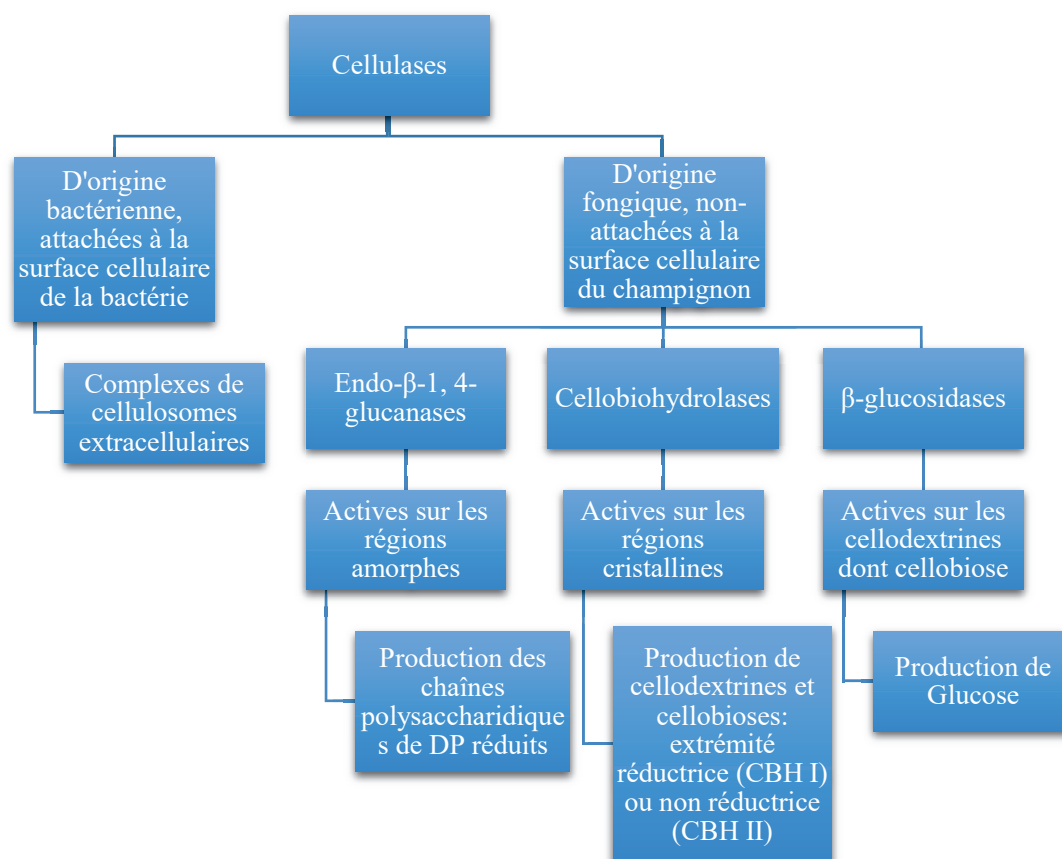


Figure I-12: Les cellulases : types, mode d'action et produits obtenus.

Par ailleurs, les bactéries secrètent des complexes à multi-enzymes extracellulaires, appelés cellulosomes qui contiennent des endo et exocellulases, des hémicellulases, et d'autres enzymes non cellulolytiques. La cellulosome est formée d'une protéine centrale non catalytique liée d'une part à la surface cellulaire de la bactérie et d'autre part aux sous-unités catalytiques [129] [130].

1.3.4.2. Hydrolyse enzymatique : Mécanisme et facteurs limitants

Les processus d'hydrolyse de la cellulose en sucres simples appliqués à l'échelle industrielle sont plutôt thermochimiques ou thermomécaniques. Cependant, l'hydrolyse enzymatique suscite beaucoup d'intérêt vu ses conditions opérationnelles relativement douces. Les enzymes fonctionnent à température faible (aux alentours de 40°C) et à un pH légèrement acide (entre 4 et 5,5) et les produits formés sont strictement du glucose et des cellodextrines sans formation de sous-produits contrairement aux autres processus non-biologiques [131].

La biomasse lignocellulosique doit être prétraitée pour libérer la fraction cellulosique hydrolysable des hémicelluloses et de la lignine qui l'entourent et la protègent contre l'attaque

enzymatique. De plus les enzymes cellulases peuvent s'adsorber fortement sur les hémicelluloses et la lignine, ce qui interfère avec leur activité enzymatique sur la cellulose [31].

Une fois la cellulose accessible, chaque type d'enzymes hydrolyse les liaisons glycosidiques de la cellulose selon son propre mode d'action. Il est bien connu que les parties amorphes de la cellulose sont les cibles principales de l'attaque enzymatique [132]. En comparant l'action des cellulases fongiques sur la cellulose amorphe par rapport à la cellulose cristalline, il a été constaté que le taux d'hydrolyse de la cellulose amorphe est de 3 à 30 fois plus élevé que celui de la cellulose cristalline [133]. Par conséquent, les régions amorphes de la cellulose partiellement cristalline sont d'abord hydrolysées par les enzymes, laissant les régions cristallines s'hydrolyser à la suite, ce qui conduit ainsi à une augmentation du taux de cristallinité de la cellulose résiduelle et explique la baisse de la vitesse d'hydrolyse [134]. Mais selon Sinnott en 1998, les exocellulases peuvent attaquer les régions cristallines de la cellulose [135], alors que les endoglucanases attaquent de préférence les régions amorphes et sont moins actives sur celles cristallines [136], tout en réduisant le DP des chaînes polysaccharidiques. Wayman *et al.* en 2005 rapportent que l'hydrolyse des liaisons β -glycosidiques des régions cristallines de la cellulose est beaucoup plus difficile que celle des liaisons α -glycosidiques amorphes de l'amidon [137]. Les chercheurs ont toujours remarqué une réduction de la vitesse d'hydrolyse lors d'incubations et ils ont expliqué cette diminution par la déplétion et la digestion des régions amorphes les plus réactives [138].

Le mécanisme d'hydrolyse enzymatique comprend plusieurs étapes (*Figure I-11*):

1. Adsorption de l'enzyme sur la cellulose par le domaine de liaison CBM
2. Formation du complexe cellulase-cellulose
3. Hydrolyse de la liaison et déplacement de l'enzyme
4. Désorption de l'enzyme de son substrat

La réaction d'hydrolyse enzymatique se réalise selon un mécanisme de catalyse acide qui nécessite un milieu aqueux au pH entre 4 et 5,5 [139]. Normalement un milieu tamponné acide est préféré pour maintenir le pH au niveau optimal pour l'enzyme. L'activité enzymatique peut être optimisée en ajustant les conditions opérationnelles : pH, température et rapport enzyme/cellulose.

Chimiquement, deux types de mécanisme peuvent avoir lieu : mécanisme de rétention et mécanisme d'inversion de configuration du carbone anomérique du saccharide sujet à l'hydrolyse. Ces deux mécanismes impliquent généralement deux groupements carboxyliques de deux acides aminés des sites actifs de l'enzyme cellulase, dont l'un de ces acides aminés agit comme un acide donneur du proton et l'autre joue le rôle de nucléophile ou base.

Le mécanisme de rétention implique un double déplacement (ou deux inversions successives) avec rétention ou conservation de la configuration β du carbone anomérique. L'hydrolyse commence par la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique par catalyse acide impliquant un groupement carboxylique de l'enzyme, suivi par la substitution nucléophile simultanée par un autre groupement carboxylique qui joue le rôle d'une base, formant ainsi un intermédiaire enzyme-glycosylé. Ensuite, cet intermédiaire active la substitution nucléophile par une molécule d'eau, ce qui aboutit à son hydrolyse et à la libération du sucre (*Figure I-13 (a)*) [135].

Par son nom, le mécanisme d'inversion modifie la configuration du saccharide sujet à l'hydrolyse vers sa configuration α . Ce mécanisme est aussi basé sur la protonation de l'oxygène glycosidique mais avec une seule substitution nucléophile par la molécule d'eau et libérant un sucre de configuration opposée (*Figure I-13 (b)*) [135].

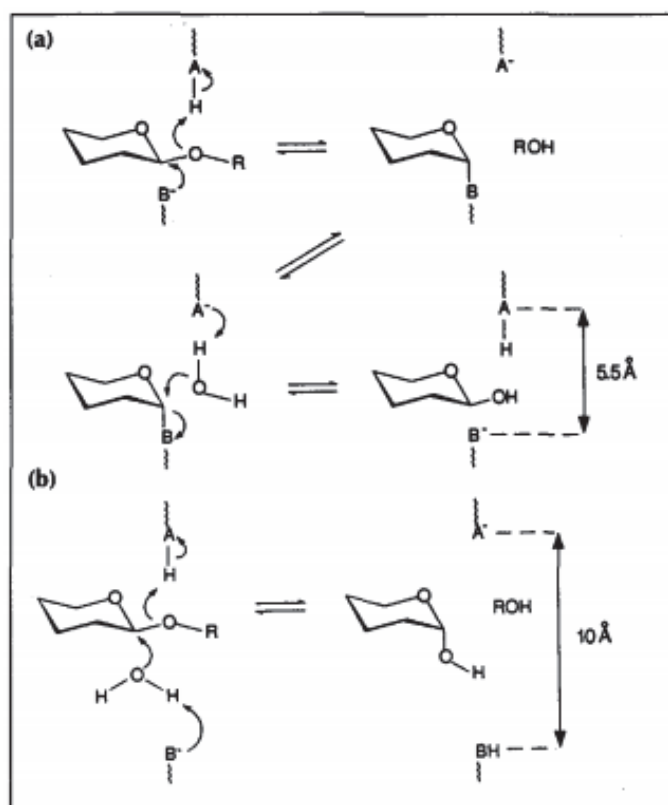


Figure I-13: Les deux mécanismes majeurs de l'hydrolyse enzymatique des liaisons glycosidiques : mécanisme de rétention (a) et mécanisme d'inversion (b) [140].

Les recherches scientifiques sur l'hydrolyse enzymatique de la cellulose ont évolué énormément ces dernières années, afin de produire essentiellement du glucose qui peut à son tour se convertir en molécules plateformes comme le bioéthanol.

L'hydrolyse enzymatique sert ainsi à dépolymériser la cellulose tout en réduisant son DP, et à diminuer sa cristallinité par la dissociation des liaisons hydrogène de ses parties cristallines et par les rendre amorphes [111].

Les facteurs de l'hydrolyse enzymatique

Malgré sa sélectivité élevée en produits et ses conditions réactionnelles relativement douces et la non-formation de sous-produits comme dans le cas des réactions thermo-chimiques, l'hydrolyse enzymatique a plusieurs facteurs limitants. D'ailleurs, à côté des facteurs externes affectant l'activité enzymatique des cellulases (comme la présence de la lignine et les hémicelluloses), divers facteurs liés à la cellulose elle-même et à ses produits peuvent influencer l'hydrolyse comme la cellobiose [129] [141], ajoutons ceux qui sont liés à la stabilité

de enzymes comme température et pH, sans oublier de noter qu'un grand nombre de recherches porte sur les enzymes thermostables.

Les propriétés de la cellulose :

Les propriétés structurales de la cellulose peuvent fortement affecter le taux d'hydrolyse dont la cristallinité et le degré de polymérisation semblent être les plus importants. Selon Chang et Holtzapfle (2000), le taux de cristallinité est le facteur le plus important agissant sur le taux d'hydrolyse enzymatique [58]. Ainsi, on a déjà mentionné que la cellulose amorphe, ou sa partie amorphe, est plus réactive que celle cristalline [31]. Selon Hall *et al.* en 2010, une cellulose cristalline comporte des chaînes polysaccharidiques étroitement liées les unes aux autres, laissant peu d'espace pour que les enzymes initient son hydrolyse [132].

La stabilité des enzymes :

Les caractéristiques liées aux enzymes au niveau de leur désactivation et leur inhibition sont des facteurs limitants de l'hydrolyse enzymatique. L'exigence d'une bonne optimisation des conditions d'incubation, telles que le pH et la température ainsi que la sensibilité des enzymes à certains produits inhibiteurs comme la cellobiose, affecte énormément le taux d'hydrolyse. Un autre facteur est la capacité d'adsorption des cellulases sur la cellulose: la quantité d'enzymes adsorbées est proportionnelle au taux d'hydrolyse [142]. La constante d'adsorption des enzymes est plus grande avec une cellulose de plus faible cristallinité [143], ce qui explique l'hydrolyse plus facile des régions amorphes (cristallinité faible et adsorption plus importante). Le temps d'incubation long, qui peut durer quelques jours, limite la possibilité d'industrialiser ce processus à large échelle [1].

I.3.5. Catalyse hybride appliquée à la conversion de la cellulose

Le concept de « catalyse hybride » est relativement récent ; plusieurs chercheurs ont proposé de nouvelles approches pour combiner différents types de réactions dans un seul système catalytique multifonctionnel, en commençant par des réactions en cascade ou consécutives jusqu'à la réaction « one pot ».

Il existe plusieurs terminologies pour décrire les réactions à plusieurs étapes qui se déroulent dans un même pot ou réacteur : réaction « domino », réaction « en cascade » et réaction « en tandem ». Selon Sydnés et Magne et selon Fogg, la réaction « one pot » est formée de plusieurs

séquences de réaction conduites dans le même récipient ou réacteur, sans purification. Selon Tietze, la réaction « domino » est définie comme un processus impliquant deux ou plusieurs transformations avec formation des liaisons (surtout des liaisons C-C) qui se déroulent dans les mêmes conditions de réaction sans ajouter de réactifs et de catalyseurs supplémentaires. Danemark a défini la réaction « en tandem » comme des réactions qui se produisent l'une après l'autre, alors que la réaction « en cascade » ou « domino » est une réaction à deux ou plusieurs étapes consécutives ou bien séquentielles respectivement.

Cependant la réaction « one pot » nécessite une optimisation et une adaptation des conditions opérationnelles des deux étapes combinées. Cette méthode est généralement appliquée dans le cas de couplage de deux catalyseurs chimiques homogènes et/ou hétérogènes. La réaction en tandem ou en cascade est plus réalisable vu que les deux étapes sont séparées par un intervalle de temps pour ajuster les conditions réactionnelles, comme le cas de notre étude où la cellulose sera exposée à un prétraitement enzymatique, suivi d'une conversion chimique.

Dans un autre domaine, Saifuddin *et al.* ont essayé de renforcer l'estérification chimique des huiles usagées par catalyse acide en biodiesel par leur estérification par des enzymes de type lipase [144]. Ils sont arrivés à produire en 1h un rendement élevé, 88% de biodiesel dans un milieu méthanol catalysé par 2,5% d'acide sulfurique. Ceci a été réalisé à partir des huiles où leurs fonctions esters sont hydrolysées par des lipases pendant 5h à 40°C. Malgré les coûts élevés des enzymes qui restent un verrou pour la commercialisation de ce type de processus, la catalyse enzymatique semble être plus avantageuse de point de vue sélectivité élevée en produits, consommation faible d'énergie et faible production des sous-produits.

Des études récentes, Gimbernat *et al.*, en 2017, ont développé une nouvelle méthodologie en combinant la biocatalyse avec la catalyse chimique en couplant l'étape d'isomérisation du glucose en fructose par une enzyme glucose-isomérase (à 70°C et à pH 8,5) avec la déshydratation chimique de fructose obtenu en 5-HMF (avec un rendement global de 4% en 5-HMF à la même température). Leur méthode met en œuvre deux phases aqueuses séparées par une interface organique contenant un porteur « l'acide arylboronique » et un co-porteur qui permettent la formation d'un ester de fructose-boronate, son transport et puis sa libération dans la deuxième phase où se fait la déshydratation. Ceci permet le passage partiel du fructose (produit par la première étape enzymatique) vers la deuxième étape de déshydratation chimique en 5-HMF [145].

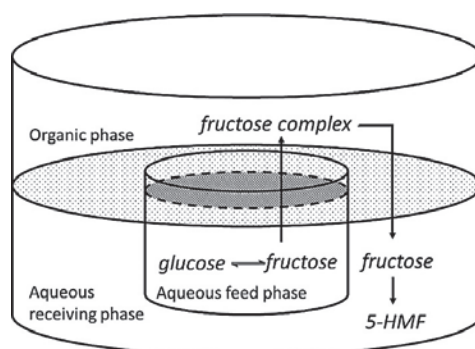


Figure I-14: Schéma du procédé du transport inter-facial du fructose [145].

De même ils ont essayé une autre méthode pour produire du fructose à partir du glucose ; en hydrogénant le glucose en sorbitol par catalyse chimique, suivi de la déshydrogénation de ce dernier par une enzyme sorbitol-déshydrogénase en fructose (avec un rendement de 5% de fructose à 37°C et à pH 9) [145].

Des études ont montré que des prétraitements multiples de la BLC peuvent servir à améliorer les rendements en produits finaux. Liu *et al.* en 2017 ont essayé de coupler l'hydrolyse enzymatique d'un mélange de copeaux de bois avec la catalyse thermochimique mais ces étapes sont précédées d'une étape du prétraitement mécanique. L'hydrolyse thermochimique à 180°C pendant 20min (avec un rapport solide/liquide de 1:4) et le broyage mécanique de la biomasse ont été appliqués pour « ramollir » la biomasse et favoriser par la suite sa digestion enzymatique. La fraction solide obtenue a été hydrolysée par un cocktail commercial de cellulases à 50°C pendant 96h dans une solution tampon acétate de pH 4,8. Après, une étape de purification a été appliquée sur du charbon actif pour récupérer les sucres produits. Puis la conversion catalytique de ces derniers en 5-HMF (rendements de 50%) a été réalisée en présence des catalyseurs HCl et AlCl₃ comme catalyseurs acides de Brønsted et de Lewis. Ceci a été suivi d'une conversion du 5-HMF en acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) à 65% de rendement en présence du catalyseur à base d'Au supporté sur hydrotalcite à 95°C pendant 6h [146].

I.4. LES OBJECTIFS DE LA THESE

D'après la revue bibliographique, le prétraitement de la biomasse modifie les propriétés physiques et chimiques de la cellulose et sert à améliorer par conséquent les rendements en produits valorisables issus généralement de sa bioconversion (fermentation) ou d'autres voies de conversion.

Dans notre travail, des celluloses pures ont été utilisées comme « biomasse modèle », puisque la cellulose est le bio-polymère source d'une molécule plateforme « le glucose » qui peut être converti par catalyse hétérogène en divers produits valorisables soit par déshydratation, hydrogénolyse, hydrogénation ou oxydation. Pour cela, nous avons exploré le potentiel d'une nouvelle voie de transformation de la cellulose qui associe un prétraitement enzymatique de la cellulose, qui permettrait de fragiliser sa structure cristalline tout en libérant ses sucres constitutifs et leurs transformant en molécules d'intérêt lors d'une étape successive de catalyse chimique en conditions hydrothermales.

A cette fin, les cellulases ont été utilisées pour dépolymériser partiellement la cellulose en affectant ses caractéristiques structurales et en libérant des sucres monomériques et des oligomères solubles. L'hydrolyse par les enzymes cellulases a été choisie comme prétraitement de notre biomasse modèle « la cellulose ». A noter que de façon usuelle, un prétraitement est réalisé pour améliorer le taux d'hydrolyse enzymatique alors que dans notre cas, pour la première fois à notre connaissance, c'est l'hydrolyse enzymatique elle-même qui est utilisée comme procédé de prétraitement de la cellulose pour améliorer son taux de conversion par une catalyse chimique en produits d'intérêt.

Ainsi cette étude vise à étudier la possibilité d'utiliser un prétraitement enzymatique de la cellulose pour favoriser sa conversion catalytique ultérieure par différents catalyseurs hétérogènes chimiques. Notre hypothèse de travail repose sur la possibilité de fragiliser la structure cristalline de la cellulose par attaque enzymatique, et de faciliter par conséquent l'activité des catalyseurs hétérogènes sur ce substrat et arriver à améliorer *in fine* les rendements en bioproduits de plus forte valeur ajoutée.

I.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, and D. B. Levin, "Biomass pretreatment: Fundamentals toward application," *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, no. 6, pp. 675–685, 2011.
- [2] M. Stöcker, "Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 48, pp. 9200–9211, 2008.
- [3] D. J. Roddy and C. Manson-Whitton, *Biomass gasification and pyrolysis*, The Netherlands: Elsevier, vol. 5, pp. 133-153, 2012.
- [4] A. K. Chandel and O. V. Singh, "Weedy lignocellulosic feedstock and microbial metabolic engineering: Advancing the generation of 'Biofuel,'" *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 5, pp. 1289–1303, 2011.
- [5] M. Pedersen and A. S. Meyer, "Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening," *N. Biotechnol.*, vol. 27, no. 6, pp. 739–750, 2010.
- [6] P. Kumar *et al.*, "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)*, vol. 48, no. 8, pp. 3713–3729, 2009.
- [7] R. L. Howard, E. Abotsi, van R. E. L. Jansen, and S. Howard, "Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production," *African J. Biotechnol.*, vol. 2, no. 12, pp. 602–619, 2003.
- [8] L. Olsson and B. Hahn-Hägerdal, "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 18, no. 5, pp. 312–331, 1996.
- [9] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, 2002.
- [10] M. T. Holtzapple, J. H. Jun, G. Ashok, S. L. Patibandla, and B. E. Dale, "The ammonia freeze explosion (AFEX) process - A practical lignocellulose pretreatment," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 28–29, no. 1, pp. 59–74, 1991.
- [11] R. C. Detns *et al.*, "Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008," *Bioresour. Technol.*, vol. 66, no. 3, pp. 506–577, 2002.

- [12] H. Chen, *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*. Edition 2014.
- [13] F. H. Isikgor and C. R. Becer, "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 25, pp. 4497–4559, 2015.
- [14] B. Hallac and A. Ragauskas, *Analyzing Cellulose Degree of Polymerization and Its Relevancy to Cellulosic Ethanol.*, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, vol. 5, pp. 215–225, 2011.
- [15] Ó. J. Sánchez and C. A. Cardona, "Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5270–5295, 2008.
- [16] P. Harmsen, W. Huijgen, L. López, and R. Bakker, "Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass," *Food Biobased Res.*, pp. 1–49, 2010.
- [17] C. D. Risbrudt, R. J. Ross, J. J. Blankenburg, and C. A. Nelson, "Forest products laboratory - Supporting the nation's armed forces with valuable wood research for 90 years," *For. Prod. J.*, vol. 57, no. 1–2, pp. 6–14, 2007.
- [18] A. Kazehaya, K. Muroyama, and a P. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," *Carbon Journal*, vol. 38, pp. 1873–1878, 2000.
- [19] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [20] M. Balat, "An Overview of Biofuels and Policies in the European Union," *Energy Sources, Part B Econ. Planning, Policy*, vol. 2, no. 2, pp. 167–181, 2007.
- [21] Y. Wang, H. Song, L. Peng, Q. Zhang, and S. Yao, "Recent developments in the catalytic conversion of cellulose," *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 28, no. 6, pp. 981–988, 2014.
- [22] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, and J. Beltramini, "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p. 5588, 2011.
- [23] J. Xu, X. Xie, J. Wang, and J. Jiang, "Directional liquefaction coupling fractionation of

- lignocellulosic biomass for platform chemicals,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 3124–3138, 2016.
- [24] D. E. Resasco, S. Sitthisa, J. Faria, T. Prasomsri, and M. P. Ruiz, *Furfurals as chemical platform for biofuels production*, Research Signpost, vol. 661, no. 2. 2011.
- [25] C. D. Di Blasi, G. Signorelli, and G. Portoricco, “Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 2571–2581, 1999.
- [26] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, and Y. Xu, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 87–92, 2007.
- [27] M. J. Antal and G. Varhegyi, “Cellulose Pyrolysis Kinetic: The Current State of Knowledge,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 703–717, 1995.
- [28] S. Yin and Z. Tan, “Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions,” *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 234–239, 2012.
- [29] Y. Wang, H. Song, J.-P. Hou, C.-M. Jia, and S. Yao, “Systematic Isolation and Utilization of Lignocellulosic Components from Sugarcane Bagasse,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 14, pp. 2217–2224, Sep. 2013.
- [30] A. C. O’SULLIVAN, *Cellulose: The Structure Slowly Unravels*, cellulose journal, vol. 4. 1997.
- [31] Y. H. P. Zhang and L. R. Lynd, “Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 88, no. 7, pp. 797–824, 2004.
- [32] P. Singh *et al.*, “From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications — Synergism Between Molecular Understanding and Material Development,” *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends*, pp. 1–44, 2015.
- [33] J. Rojas, M. Bedoya, and Y. Ciro, “World ’ s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications,” *Cellul. Asp. Curr. Trends*, pp. 193–228, 2015.
- [34] H. K. Lim, D. R. Kim, K. I. Lee, D. W. Hwang, and I. T. Hwang, “Complete

- saccharification of cellulose through chemo-enzymatic hydrolysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 94, pp. 31–38, 2016.
- [35] L. Wei and A. G. McDonald, “A review on grafting of biofibers for biocomposites,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, 2016.
- [36] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, and S. Perrier, “Cellulose modification by polymer grafting: a review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, p. 2046, 2009.
- [37] V. K. Varshney and S. Naithani, “Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites,” *Green Chemistry and Technology*, pp. 43–61, 2011.
- [38] Y. Pu, C. Ziemer, and A. J. Ragauskas, “CP/MAS13C NMR analysis of cellulase treated bleached softwood kraft pulp,” *Carbohydr. Res.*, vol. 341, no. 5, pp. 591–597, 2006.
- [39] Azubuike C.P., Okhamafe A.O., “Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corncobs,” *J. Recycling Org. Agric.*, vol. 1, no. 9, pp. 1–7, 2012.
- [40] D. Bondeson, A. Mathew, and K. Oksman, “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis,” *Cellulose*, vol. 13, no. 2, pp. 171–180, 2006.
- [41] G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, “New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate,” *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 402–411, 2010.
- [42] B. Yang and C. Wyman, *Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol*, Biofuels, Bioprod. Bioref., vol. 2. pp. 26-40, 2008.
- [43] N. Mosier *et al.*, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, 2005.
- [44] S. Singh *et al.*, “Comparison of Different Biomass Pretreatment Techniques and Their Impact on Chemistry and Structure,” *Front. Energy Res.*, vol. 2, no. February, pp. 1–12, 2015.
- [45] M. P. Coughlan, “The properties of fungal and bacterial cellulases with comment on their production and application,” *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, vol. 3, no. 1, pp. 39–109, 1985.

- [46] T. Eggeman and R. T. Elander, "Process and economic analysis of pretreatment technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, pp. 2019–2025, 2005.
- [47] L. J. Jönsson and C. Martín, "Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 103–112, 2016.
- [48] D. Fengel and G. Wegener, "Wood : chemistry, ultrastructure, reactions.," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 23, pp. 601-611, 1985.
- [49] Li Y-C, Gou Z-X, Zhang Y, Xia Z-Y, Tang Y-Q, Kida K. Inhibitor tolerance of a recombinant flocculating industrial *Saccharomyces cerevisiae* strain during glucose and xylose co-fermentation, *Brazilian Journal of Microbiology*. 2017; vol. 48, pp. 791-800.
- [50] S. Larsson, A. Reimann, N.-O. Nilvebrant, and L. J. Jönsson, "Comparison of Different Methods for the Detoxification of Lignocellulose Hydrolyzates of Spruce," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1–3, pp. 91–104, 1999.
- [51] M. Laser, E. Larson, B. Dale, M. Wang, N. Greene, and L. Lynd, *Comparative analysis of efficiency, environmental impact, and process economics for mature biomass refining scenarios*, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 3., pp. 247–270, 2009.
- [52] O. Bobleter, "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 797–841, 1994.
- [53] G. Garrote, H. Dominguez, and J. C. Parajo;, "Hydrothermal processing of lignocellulosic materials," *Holz als Roh- und Werkst.*, vol. 57, no. 3, pp. 191–202, 1999.
- [54] ThermoWood, "ThermoWood Handbook," vol. 284, no. Snellmaninkatu 13, pp. 1–66, 2003.
- [55] D. Y. Corredor, *Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass*. Thesis, Department of Biological & Agricultural Engineering, 2008.
- [56] S. Deguchi, K. Tsujii, and K. Horikoshi, "Cooking cellulose in hot and compressed water," *Chem. Commun.*, no. 31, p. 3293, 2006.
- [57] C. Carrasco *et al.*, "SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 64–73, 2010.

- [58] V. S. Chang and M. T. Holtzaple, "Fundamental Factors Affecting Biomass Enzymatic Reactivity," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 84–86, no. 1–9, pp. 5–38, 2000.
- [59] E. Varga, A. S. Schmidt, K. Réczey, and A. B. Thomsen, "Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility," *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 104, no. 1, pp. 37–50, 2003.
- [60] R. A. Silverstein, Y. Chen, R. R. Sharma-Shivappa, M. D. Boyette, and J. Osborne, "A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 16, pp. 3000–3011, 2007.
- [61] S. R. Pereira, D. J. Portugal-Nunes, D. V. Evtuguin, L. S. Serafim, and A. M. R. B. Xavier, "Advances in ethanol production from hardwood spent sulphite liquors," *Process Biochem.*, vol. 48, no. 2, pp. 272–282, 2013.
- [62] F. Van Rantwijk, R. M. Lau, and R. A. Sheldon, "Biocatalytic transformations in ionic liquids," *Trends Biotechnol.*, vol. 21, no. 3, pp. 131–138, 2003.
- [63] J. M. Morrison, M. S. Elshahed, and N. H. Youssef, "Defined enzyme cocktail from the anaerobic fungus *Orpinomyces* sp. Strain C1A effectively releases sugars from pretreated corn stover and switchgrass," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–12, 2016.
- [64] A. Barakat, C. Mayer-Laigle, A. Solhy, R. A. D. Arancon, H. de Vries, and R. Luque, "Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 89, pp. 48109–48127, 2014.
- [65] M. J. Taherzadeh and K. Karimi, *Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review*, vol. 9, no. 9, 2008.
- [66] Y. Yu and H. Wu, *Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water*, vol. 57, pp. 793–800, 2011.
- [67] J. Y. Zhu and X. J. Pan, "Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 13, pp. 4992–5002, 2010.
- [68] Z. Zhu *et al.*, "Efficient sugar production from sugarcane bagasse by microwave assisted acid and alkali pretreatment," *Biomass and Bioenergy*, vol. 93, pp. 269–278, 2016.

- [69] M. J. Bussemaker and D. Zhang, "Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 10, pp. 3563–3580, 2013.
- [70] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Pulsed electric field pretreatment of switchgrass and wood chip species for biofuel production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 19, pp. 10996–11001, 2011.
- [71] P. Kersten and D. Cullen, "Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*," *Fungal Genet. Biol.*, vol. 44, no. 2, pp. 77–87, 2007.
- [72] C. Sánchez, "Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 2, pp. 185–194, 2009.
- [73] R. Banerjee, A. D. Chintagunta, and S. Ray, *A cleaner and eco-friendly bioprocess for enhancing reducing sugar production from pineapple leaf waste*, *Journal of Cleaner Production*, vol. 149, pp. 387–395, 2017.
- [74] C. Cara, E. Ruiz, M. Ballesteros, P. Manzanares, M. Negro, and E. Castro, *Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning*, *Journal of Fuel*, vol. 87, pp. 692–700, 2008.
- [75] K. H. Kim and J. Hong, "Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 2, pp. 139–144, 2001.
- [76] F. Teymouri, L. Laureano-Perez, H. Alizadeh, and B. E. Dale, "Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, pp. 2014–2018, 2005.
- [77] T. H. Kim, J. S. Kim, C. Sunwoo, and Y. Y. Lee, "Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia," *Bioresour. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 39–47, 2003.
- [78] T. H. Kim, F. Taylor, and K. B. Hicks, "Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5694–5702, 2008.
- [79] M. Badiei, N. Asim, J. M. Jahim, and K. Sopian, "Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass," *APCBEE Procedia*, vol. 9, pp. 170–174, 2014.

- [80] E. Princi, S. Vicini, E. Pedemonte, G. Gentile, M. Cocca, and E. Martuscelli, "Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 1, pp. 51–60, 2006.
- [81] P. L. Dhepe and A. Fukuoka, "Cellulose conversion under heterogeneous catalysis.," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 12, pp. 969–975, 2008.
- [82] Y. Wang *et al.*, "Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [83] R. L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, and N. Essayem, "5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System," *Challenges*, vol. 3, no. 2, pp. 212–232, 2012.
- [84] P. Wattanapaphawong, O. Sato, K. Sato, N. Mimura, P. Reubroycharoen, and A. Yamaguchi, "Conversion of Cellulose to Lactic Acid by Using $ZrO_2-Al_2O_3$ Catalysts," *Catalysts*, vol. 7, p. 221, 2017.
- [85] F.-F. Wang, J. Liu, H. Li, C.-L. Liu, R.-Z. Yang, and W.-S. Dong, "Conversion of cellulose to lactic acid catalyzed by erbium-exchanged montmorillonite K10," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2455–2463, 2015.
- [86] K. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya, and A. Satsuma, "Effects of Brønsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose," *Green Chem.*, vol. 11, no. 10, p. 1627, 2009.
- [87] M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Hara, and A. Fukuoka, "Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 2312–2317, 2014.
- [88] Y. Yu and H. Wu, "Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49 (8), pp. 3902-3909, 2011.
- [89] L. Fan, M. M. Gharpuray, and Y.-H. Lee, "Acid Hydrolysis of Cellulose BT - Cellulose Hydrolysis," *Chemistry and Materials Science*, 1987, pp. 121–148.
- [90] Q. Xiang, Y. Y. Lee, P. O. Pettersson, and R. W. Torget, "Heterogeneous Aspects of

- Acid Hydrolysis of α -Cellulose *Appl Biochem Biotechnol.*, 2003, pp. 505–514.
- [91] M. Matsunaga and H. Matsui, *Super-rapid chemical conversion of Sugi wood by Supercritical and subcritical water treatment*, *Journal of the Japan Wood Research Society*, vol. 50, pp. 325–332, 2004.
- [92] P. Wang, H. Yu, S. Zhan, and S. Wang, “Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 5, pp. 4179–4183, 2011.
- [93] J. Hegner, K. C. Pereira, B. DeBoef, and B. L. Lucht, “Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis,” *Tetrahedron Letters*, vol. 51, no. 17, pp. 2356–2358, 2010.
- [94] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem, “Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 171–181, 2011.
- [95] T. Okuhara, “Water-tolerant solid acid catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 10, pp. 3641–3666, 2002.
- [96] M. Misono, “Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacid catalysts,” *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIC Chemistry*, vol. 3, no. 6, pp. 471–475, 2000.
- [97] S. Suganuma *et al.*, “Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12787–12793, 2008.
- [98] F. Shen, R. L. Smith, L. Li, L. Yan, and X. Qi, “Eco-friendly Method for Efficient Conversion of Cellulose into Levulinic Acid in Pure Water with Cellulase-Mimetic Solid Acid Catalyst,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2421–2427, 2017.
- [99] A. Fukuoka and P. L. Dhepe, “Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 31, pp. 5161–5163, 2006.
- [100] R. Rinaldi, R. Palkovits, and F. Schüth, “Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 42, pp. 8047–8050, 2008.

- [101] P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, and A. Fukuoka, "Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous silicas," *Catal. Letters*, vol. 102, no. 3–4, pp. 163–169, 2005.
- [102] A. Onda, T. Ochi, and K. Yanagisawa, "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts," *Green Chem.*, vol. 10, no. 10, pp. 1033–1037, 2008.
- [103] A. Takagaki, C. Tagusagawa, and K. Domen, "Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst," *Chem. Commun.*, no. 42, p. 5363–5365, 2008.
- [104] Z. Yang, R. Huang, W. Qi, L. Tong, R. Su, and Z. He, "Hydrolysis of cellulose by sulfonated magnetic reduced graphene oxide," *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 90–98, 2015.
- [105] V. Jolle *et al.*, "Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose," *Green Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 2052–2060, 2009.
- [106] T. Deng, J. Sun, and H. Liu, "Cellulose conversion to polyols on supported Ru catalysts in aqueous basic solution," *Sci. China Chem.*, vol. 53, no. 7, pp. 1476–1480, 2010.
- [107] C. Guarín, L. Gavilà, M. Constantí, and F. Medina, "Impact of cellulose treatment with hydrotalcites in hydrothermal catalytic conversion," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 179, pp. 83–91, 2018.
- [108] J. N. Chheda and J. A. Dumesic, "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates," *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 59–70, 2007.
- [109] J. Chaminand, L. auren. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, and C. Rosier, "Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts," *Green Chem.*, vol. 6, no. 8, p. 359–361, 2004.
- [110] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, A. H. Van Pelt, J. C. Crittenden, and C. Sievers, "Stability of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in model biomass solutions," *Top. Catal.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 162–174, 2012.
- [111] H. Kobayashi *et al.*, "Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts," *Green Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 326–333,

- 2011.
- [112] M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, L. S. Ribeiro, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, and A. Guerrero-Ruiz, “Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose,” *Catal. Today*, vol. 301, pp. 65–71, 2018.
- [113] J. N. Chheda, G. W. Huber, and J. A. Dumesic, “Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 38, pp. 7164–7183, 2007.
- [114] X. Tan, W. Deng, M. Liu, Q. Zhang, and Y. Wang, “Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalysts for selective oxidation of cellobiose into gluconic acid in aqueous medium,” *Chem. Commun.*, no. 46, pp. 7179–7181, 2009.
- [115] H. Kobayashi and A. Fukuoka, “Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 7, pp. 1740–1763, 2013.
- [116] I. Delidovich, P. J. C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, and R. Palkovits, “Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 3, pp. 1540–1599, 2016.
- [117] J. Liu, Y. Tang, K. Wu, C. Bi, and Q. Cui, “Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol,” *Carbohydr. Res.*, vol. 350, pp. 20–24, 2012.
- [118] D. Esposito and M. Antonietti, “Chemical conversion of sugars to lactic acid by alkaline hydrothermal processes,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 6, pp. 989–992, 2013.
- [119] L. Yan and X. Qi, “Degradation of cellulose to organic acids in its homogeneous alkaline aqueous solution,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 897–901, 2014.
- [120] J. J. Bozell and G. R. Petersen, “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s ‘Top 10’ revisited,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 539–554, 2010.
- [121] E. De Jong, M. A. Dam, L. Sipos, and G. J. M. Gruter, “Furandicarboxylic acid (FDCA), A versatile building block for a very interesting class of polyesters,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 1105, pp. 1–13, 2012.
- [122] B. Barati and I. Sadegh Amiri, “Literature Review of Cellulase and Approaches to

- Increase Its Stability BT - In Silico Engineering of Disulphide Bonds to Produce Stable Cellulase,” Springer Singapore, 2015, pp. 7–21.
- [123] L. Zhong *et al.*, “Computational simulations of the *Trichoderma reesei* cellobiohydrolase I acting on microcrystalline cellulose I β : the enzyme-substrate complex,” *Carbohydr. Res.*, vol. 344, no. 15, pp. 1984–1992, 2009.
- [124] E. Agosin, H. Anthony, and T. Kent, “Changes in Molecular Size Distribution of Cellulose during Attack by White Rot and Brown Rot Fungi,” *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 58, no. 4, pp. 1266–1270, 1992.
- [125] F. M. Gama and M. Mota, “Enzymatic Hydrolysis of Cellulose (I): Relationship between Kinetics and Physico-Chemical Parameters,” *Biocatal. Biotransformation*, vol. 15, no. 3, pp. 221–236, 1997.
- [126] B. K. Barr, Y. L. Hsieh, B. Ganem, and D. B. Wilson, “Identification of two functionally different classes of exocellulases,” *Biochemistry*, vol. 35, no. 2, pp. 586–592, 1996.
- [127] T. M. Wood, “Properties of cellulolytic enzyme systems.,” *Biochem. Soc. Trans.*, vol. 13, no. 2, pp. 407–410, 1985.
- [128] T. K. Kirk and D. Cullen, *Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungi*. Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry, 1998.
- [129] K. Kruus, A. Andreacchi, W. K. Wang, and J. H. D. Wu, “Product inhibition of the recombinant CelS, an exoglucanase component of the *Clostridium thermocellum* cellulosome,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 44, no. 3–4, pp. 399–404, 1995.
- [130] A. L. Demain, M. Newcomb, and J. H. D. Wu, “Cellulase, Clostridia, and Ethanol,” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 69, no. 1, pp. 124–154, 2005.
- [131] D. B. Jordan *et al.*, “Plant cell walls to ethanol,” *Biochem. J.*, vol. 442, no. 2, pp. 241–252, 2012.
- [132] M. Hall, P. Bansal, J. H. Lee, M. J. Realff, and A. S. Bommaris, “Cellulose crystallinity - A key predictor of the enzymatic hydrolysis rate,” *FEBS J.*, vol. 277, no. 6, pp. 1571–1582, 2010.
- [133] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, “Microbial Cellulose

- Utilization: Fundamentals and Biotechnology,” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 66, no. 4, p. 506-577, 2002.
- [134] H. Ooshima, M. Sakata, and Y. Harano, “Adsorption of cellulase from *Trichoderma viride* on cellulose,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 25, no. 12, pp. 3103–3114, 1983.
- [135] M. L. Sinnott, “The cellobiohydrolases of *Trichoderma reesei*: a review of indirect and direct evidence that their function is not just glycosidic bond hydrolysis,” *Biochem. Soc. Trans.*, vol. 26, no. 2, pp. 160-164, 1998.
- [136] B. Henrissat, H. Driguez, C. Viet, and M. Schülein, “Synergism of Cellulases from *Trichoderma reesei* in the Degradation of Cellulose,” *Bio/Technology*, vol. 3, pp. 722–726, 1985.
- [137] C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, and Y. Y. Lee, “Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 96, pp. 1959–1966, 2005.
- [138] C. R. South, a L. Hogsett, and L. R. Lynd, “Modeling simultaneous saccharification and fermentation of continuous reactors,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 17, pp. 797–803, 1995.
- [139] J. L. Vicini *et al.*, “Effect of Feeding Supplemental Fibrolytic Enzymes or Soluble Sugars with Malic Acid on Milk Production,” *J. Dairy Sci.*, vol. 86, no. 2, pp. 576–585, 2003.
- [140] G. Davies and B. Henrissat, “Structures and mechanisms of glycosyl hydrolases,” *Structure journal*, vol. 3, no. 9, pp. 853–859, 1995.
- [141] P. Va and G. Johansson, “Mechanism of substrate inhibition in cellulose synergistic degradation,” *Eur J Biochem.* vol. 268, pp. 4520–4526, 2001.
- [142] J. Medve, J. Ståhlberg, and F. Tjerneld, “Isotherms for adsorption of cellobiohydrolase I and II from *Trichoderma reesei* on microcrystalline cellulose,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 66, no. 1, pp. 39–56, 1997.
- [143] S. B. Lee, H. S. Shin, and D. D. Y. Ryu, “Adsorption of Cellulase on Cellulose: Effect of Physicochemical Properties of Cellulose on Adsorption and Rate of Hydrolysis,” *Biotechnol Bioeng*, vol. 24, pp. 2137–2153, 1982.

- [144] N. Saifuddin, a. Z. Raziah, and H. N. Farah, "Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Cooking Oil Using an Optimized Lipase Enzyme/Acid-Catalyzed Hybrid Process," *E-Journal Chem.*, vol. 6, pp. 485–495, 2009.
- [145] A. Gimbernat *et al.*, "Hybrid Catalysis: A Suitable Concept for the Valorization of Biosourced Saccharides to Value-Added Chemicals," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 12, pp. 2080–2084, 2017.
- [146] L. Liu, H. M. Chang, H. Jameel, J. Y. Park, and S. Park, "Catalytic Conversion of Biomass Hydrolysate into 5-Hydroxymethylfurfural," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 49, pp. 14447–14453, 2017.

CHAPITRE II:
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Table des matières du chapitre II

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	60
II.1. MATERIELS.....	60
II.1.1. Celluloses choisies comme substrats modèles.....	60
II.1.2. Autres matériels utilisés et leur provenance	60
II.2. LE PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE	60
II.2.1. Les enzymes utilisées agissant sur la cellulose : nature, origine et activité.....	61
II.2.2. Equipement et protocole du prétraitement enzymatique	62
II.2.3. Techniques analytiques chromatographiques pour doser les sucres produits.....	63
II.2.4. Techniques de caractérisation de la cellulose résiduelle prétraitée par les enzymes	67
II.3. LE PRETRAITEMENT PAR BROYAGE MECANIQUE	70
II.3.1. Description de l'équipement et du protocole du prétraitement mécanique	70
II.3.2. Les techniques de caractérisation de la cellulose prétraitée par broyage mécanique	70
II.4. CATALYSE HETEROGENE.....	70
II.4.1. Synthèse des catalyseurs chimiques.....	70
II.4.2. Caractérisation des catalyseurs acides de Lewis.....	72
II.4.3. Test catalytique	76
II.5. EXPRESSION DES RESULTATS.....	79
II.6. REFERENCES	82

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. MATERIELS

II.1.1. Celluloses choisies comme substrats modèles

Deux types de celluloses, une cellulose native « MN100 » et une cellulose Avicel microcristalline « MC », ont été utilisées dans ces recherches comme substrats modèles. La cellulose native « MN100 » (Macherey-Nagel GmbH et Co., Allemagne) se présente sous forme de fibres blanches (comme le coton) et elle est la plus proche de la cellulose naturelle. Selon le fournisseur, cette cellulose fibreuse comprend 85% de fibres de longueur comprise entre 20 et 100 μ m. Par contre, la cellulose microcristalline « MC » est une poudre de granulométrie de 20 μ m (Sigma Aldrich[®]).

II.1.2. Autres matériels utilisés et leur provenance

Les produits chimiques utilisés comme produits étalons standards pour l'analyse ont été fournis par Sigma Aldrich[®]: cellobiose (99%), glucose (99,5%), 5-hydroxyméthylfurfural ou 5-HMF (99%), acide lactique (98%), acide lévulinique (98%), acide formique (95%), acide glycolique (99%), furfural (99%), acide acétique (99,99%), propylène glycol (99%), éthylène glycol (99,8%), 1,2-butanediol (98%), sorbitol (98%), dihydroxyacétone (97%) et 2,5-hexanedione (98%). L'acétate de sodium (99%) et l'acide acétique (99%) pour la préparation de la solution tampon, H₂O₂ (30%), H₂WO₄ (99%), MoO₃ (99,97%), Ta₂O₅ (99%), Nb₂O₅ (99,99%), CsCl (99,5%), H₃PW₁₂O₄₀·21 H₂O, H₂PtCl₆ et l'hydroxyde de bis éthylène diamine de Cu II à 1mol/L dans H₂O (C₄H₁₈CuN₄O₂) ont été également fournis par Sigma Aldrich[®]. Deux catalyseurs à base de zirconium ont été fournis par MEL-Chemicals UK: un hydroxyde de zirconium IV (Zr(OH)₄) et une zircone tungstée désignée par XZO-1251 (WO₃/ZrO₂), dénommés ultérieurement ZrOH et ZrW respectivement. Le charbon actif noté Acticarbon 3SA a été fourni par CECA (France). L'eau déminéralisée a été utilisée pour la préparation de toutes les solutions.

II.2. LE PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE

Comme mentionné dans le premier chapitre, dans cette étude, l'hydrolyse enzymatique de la cellulose est appliquée comme une « étape de prétraitement », dont l'objectif principal est de

déstructurer la cellulose afin de la fragiliser. Ceci s'accompagne par la production de sucres simples, principalement du glucose et/ou des oligosaccharides et polysaccharides.

Après le prétraitement, la cellulose fragilisée est convertie par la voie catalytique chimique (par différentes familles de catalyseurs hétérogènes) pour produire des molécules d'intérêt. On attend une amélioration de la liquéfaction de la cellulose suite au prétraitement.

II.2.1. Les enzymes utilisées agissant sur la cellulose : nature, origine et activité

Deux enzymes purifiées ont été utilisées :

1. Endo- β -1,4-glucanase
2. β -glucosidase

Mais vu le coût élevé de ces enzymes purifiées, on a choisi dans un deuxième temps (3) un cocktail commercial d'enzymes de cellulases qui s'appelle Celluclast et qui est une marque déposée de Novozymes (USA) et fournie par Sigma Aldrich®. Puis le même cocktail Celluclast mais lyophilisé (4) a été aussi acheté de Sigma Aldrich®. Les propriétés de ces quatre enzymes sont regroupées dans le *Tableau II-1*.

*Tableau II-1: Les propriétés des quatre enzymes utilisées dans cette étude. * 1U libère 1 micromole de glucose pendant 1h à 37°C, pH 5*

Nom des enzymes	Microorganisme	Fournisseur	Caractéristiques	Activité
Endo- β -1,4-glucanase	<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	Megazyme	en solution aqueuse de 700U/mL	70U/mL à 40°C, pH 4,5 sur carboxyméthyl-cellulose
β -glucosidase	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Megazyme	en solution aqueuse de 460U/mL Thermostable à 60°C	100U/mg à 40°C, pH 5 sur p-nitrophenyl- β -D-glucopyranoside
Celluclast*	<i>Trichoderma reesei</i>	Novozymes, Sigma Aldrich®	en solution aqueuse de 840U/mL	≥ 700 U/g à 40°C, pH 6 sur carboxyméthyl-cellulose
Celluclast* lyophilisé	<i>Trichoderma reesei</i>	Novozymes, Sigma Aldrich®	en poudre lyophilisée 1U/mg	≥ 1 U/mg à 40°C, pH 6 sur carboxyméthyl-cellulose

II.2.2. Equipement et protocole du prétraitement enzymatique

L'hydrolyse enzymatique a été choisie comme prétraitement de la cellulose parce que c'est une réaction qui déstructure la cellulose en produisant sélectivement des sucres solubles. Mais aussi ce prétraitement a été sélectionné en raison de ses conditions réactionnelles douces: basse température, pression atmosphérique, mais à un pH défini, généralement acide, fixé en utilisant des solutions tampons pour stabiliser les enzymes.

II.2.2.1. Préparation du milieu réactionnel des enzymes (la solution tampon):

Une solution tampon d'acétate de sodium/acide acétique à 50mM et de pH 4,75 a été préparée avec 2,05g d'acétate de sodium et 1,494g d'acide acétique (d'après *Équation II-1*) dans un litre l'eau. Cette solution peut être conservée pendant un mois à température ambiante.

Équation II-1 :

$$pH = pKa + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} \quad \text{Avec } pKa=4,75 \text{ et } pH=4,75 \text{ et } [A^-] = [AH]=25mM$$

II.2.2.2. Equipement et protocole du prétraitement enzymatique

Dans notre étude, l'hydrolyse enzymatique a été réalisée dans des flacons (GL45 de Schott Duran®), de 100mL en verre résistant à la corrosion et aux chocs thermiques. Ces flacons sont utilisés comme bioréacteurs placés dans un bain-marie à température et pH fixes, sous agitation magnétique de 300 tr/min et durant différents intervalles de temps (pendant 10, 30 minutes, 1, 2, 4, 12, 16, 24, 48, et 72 heures). La température et le pH ont été optimisés à 50°C et 4,75 respectivement pendant des études préliminaires pour obtenir l'activité enzymatique maximale.

On incube 1,6 g de cellulose avec 800µL (672U) de Celluclast dans 65mL d'une solution tampon acide acétique / acétate de sodium de 50mM (pH 4,75) dans un flacon fermé, placé à 50°C sous agitation magnétique (300tr/min). Quand le temps de réaction est terminé, le flacon est refroidi dans un bain d'eau glacée. Ensuite, la solution obtenue a été filtrée au moyen de membranes (0,45µm), et le solide restant a été lavé avec 2×100mL d'eau pour éliminer la solution tampon. Après être congelé, le solide est séché par lyophilisation (vide 10^{-3} mbar), pendant 8h. Le cellulose résiduelle sèche est ensuite analysée par DRX et son degré de polymérisation (DP) est déterminé par mesure de viscosité de sa solution dans C₄H₁₈CuN₄O₂ (solution de Cuen) [1]. Le filtrat issu de l'hydrolyse est conservé à froid (4°C) pour être analysé ultérieurement par les techniques chromatographiques: la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie ionique (IC). La *Figure II-1* représente les

différentes techniques analytiques utilisées après le prétraitement enzymatique, que ce soit sur la fraction solide ou sur la fraction liquide obtenues. Ces techniques sont détaillées dans les parties suivantes.

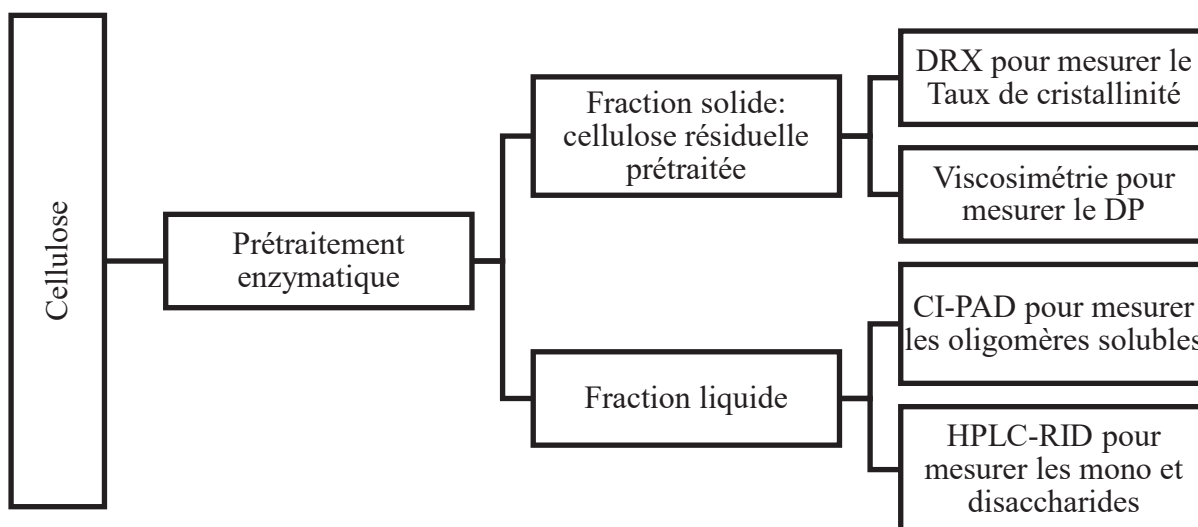


Figure II-1: Les techniques analytiques utilisées après le prétraitement enzymatique.

II.2.3. Techniques analytiques chromatographiques pour doser les sucres produits

Différentes techniques chromatographiques peuvent être appliquées pour doser les sucres [2] [3] [4]. Dans notre étude, on a utilisé deux techniques chromatographiques. Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil Dionex® Agilent 1200 Series en utilisant le logiciel « Chromeleon ». Cet appareil renferme deux types de colonnes chromatographiques ; la première échangeuse d'anions (la chromatographie ionique (CI)) et la deuxième usuelle, la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec la colonne ICE COREGEL:

1. La CI est adaptée pour la séparation des oligomères solubles ainsi que les monosaccharides et les disaccharides (glucose et cellobiose) mais à des concentrations très faibles (~100ppm). A signaler que les oligosaccharides de DP<6 sont solubles [5] et détectables, par conséquent, par CI.
2. La HPLC est adaptée pour la séparation des monosaccharides et des disaccharides à des concentrations plus élevées (~10g/L). A signaler que des acides organiques (comme les acides lactique, acétique, formique, lévulinique) et des aldéhydes (comme furfural et 5-HMF) et d'autres produits sont aussi analysés par HPLC.

II.2.3.1. Chromatographie ionique (CI)

Cette chromatographie ionique (CI) ou chromatographie à échange d'anions à haute performance (ICS 3000 de Dionex[®]), combinée à la détection ampérométrique pulsée (PAD), utilise une colonne à échange d'anions (CarboPac PA1 de 4 × 250 mm). Cette colonne permet d'obtenir des séparations à haute résolution ainsi qu'une détection à faibles concentrations (jusqu'à 10picomoles [6]) des monosaccharides et des oligosaccharides solubles (de DP<6 [5]), avec une bonne stabilité aux pH extrêmes et aux hautes pressions [6].

Les oligosaccharides sont détectés en mesurant le courant électrique (mesuré en nanoCoulombs nC) généré par l'oxydation de leurs groupements hydroxyles secondaires à la surface d'une électrode d'or du détecteur ampérométrique. Ce courant est proportionnel à la concentration des sucres [6]. Mais un nettoyage de la surface de l'électrode par les éluants entre les mesures est nécessaire pour désorber les produits d'oxydation des oligosaccharides.

Ainsi l'éluant utilisé (phase mobile) est un mélange d'hydroxyde de sodium NaOH de 300mM et de l'acétate de sodium NaOAc de 450mM et de l'eau en composition variable (*Figure II-2*). L'injection d'échantillons se fait automatiquement au moyen d'un passeur avec un volume de 25µL pour chaque analyse. La température de la colonne est 40°C et celle du détecteur est 25°C. Le débit de la phase mobile est de 1mL/min et la durée d'analyse est de 60min. Une calibration préalable au moyen d'étalons pour la quantification est réalisée. La *Figure II-3* illustre un exemple de chromatogramme d'un mélange des sucres analysé par cette méthode.

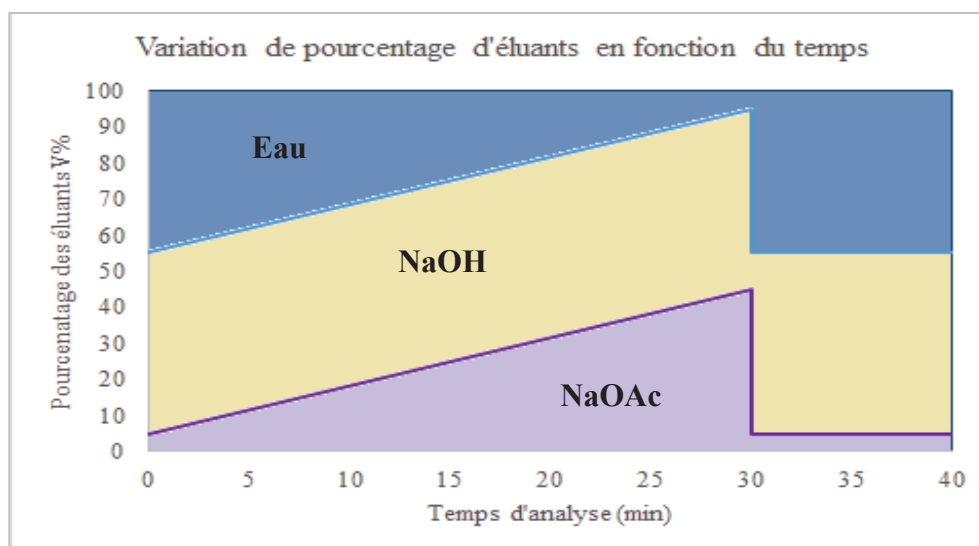


Figure II-2: Variation des pourcentages des éluants en fonction du temps d'analyse.

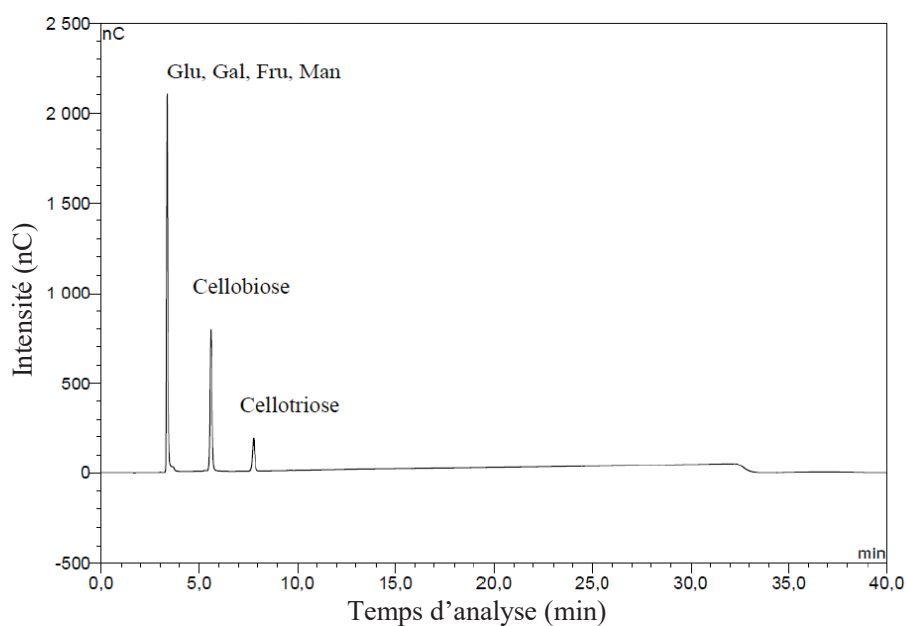


Figure II-3: Le chromatogramme des monosaccharides (glucose, galactose, fructose et, mannose) et du disaccharide (cellobiose) et du trisaccharide (cellotriose) par CI combinée à un détecteur PAD.

II.2.3.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Dans le cas du prétraitement enzymatique, une hydrolyse d'au moins 50% de la cellulose est obtenue, ce qui correspond à une concentration en glucose d'au moins 12g/L (puisque une conversion totale de la cellulose correspond à 25g/L de glucose environ). Les produits obtenus par prétraitement enzymatique sont du glucose et de la cellobiose, qui sont bien séparés et calibrés par cette HPLC. On a alors utilisé cette technique pour doser les sucres obtenus à des concentrations assez élevées.

Ainsi une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) de Dionex[®] Agilent 1200 Series, équipée de la colonne ICE COREGEL 107H (de 7,8 × 300mm), couplée à un détecteur RID, a été utilisée pour la quantification des sucres issus de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose. Par ailleurs, tous les produits solubles issus des tests catalytiques, y compris les sucres, ont été analysés par cette HPLC-détecteur d'indice de réfraction (RID) au moyen de la colonne 107H qui est aussi recommandée dans la séparation et la quantification des acides organiques et des alcools.

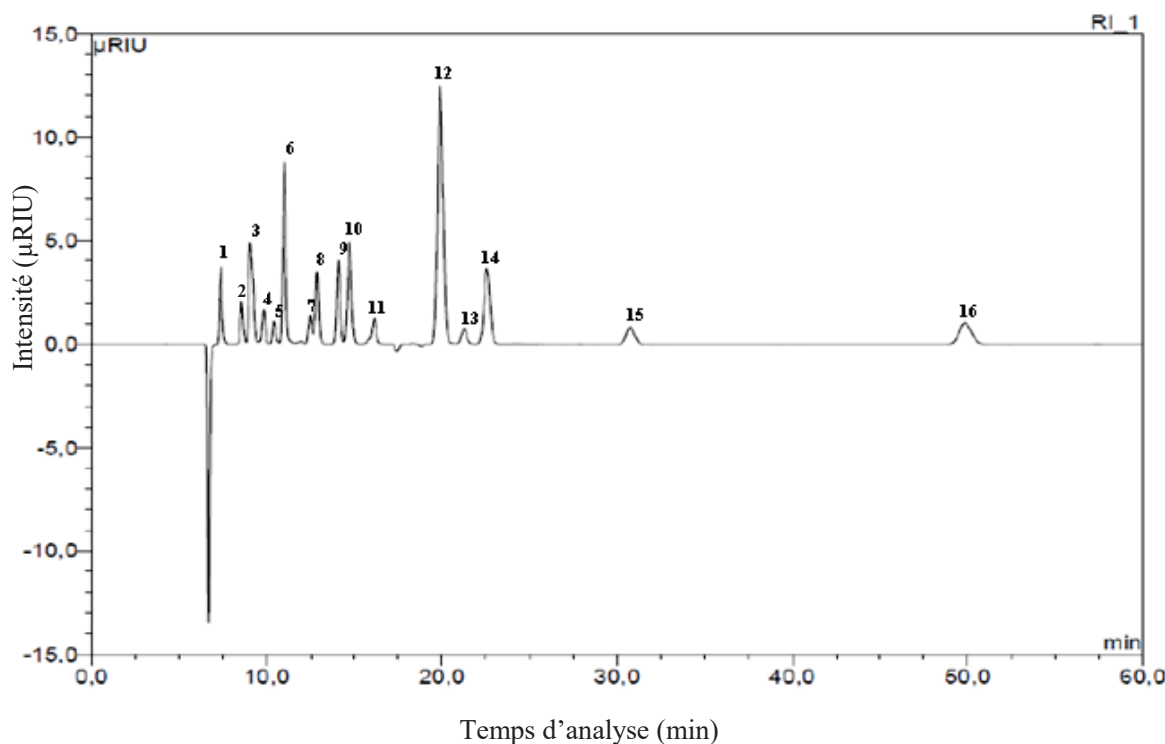


Figure II-4: Un chromatogramme montrant les différentes molécules analysées par HPLC-RID: (1) cellobiose, (2) glucose, (3) sorbitol, (4) glycéraldéhyde, (5) pyruvaldéhyde, (6) acide lactique, (7) dihydroxyacétone, (8) acide formique, (9) acide acétique, (10) acide lévulinique, (11) propylène glycol, (12) acide butyrique, (13) acétol, (14) 2,5-hexanedione, (15) 5-HMF, (16) furfural.

Les solutions des produits (issus soit du prétraitement enzymatique ou bien des tests catalytiques) sont diluées d'abord par une solution d'acide butyrique (AB) de concentration de 2g/L (v/v) utilisé comme étalon interne. Une solution aqueuse acide de 5mM de H₂SO₄ a été utilisée comme phase mobile en mode isocratique avec un débit de 0,6 mL/min. La température de la colonne est de 40°C et la durée d'analyse est de 60min. Le volume d'injection d'échantillon, par un passeur automatique, est de 20µL. Les produits ont été identifiés à partir du temps de rétention par rapport à celui de standards. La Figure II-4 illustre un exemple du chromatogramme d'un mélange des produits analysés par cette HPLC.

Une calibration préalable pour chaque produit est nécessaire pour qu'on puisse quantifier sa concentration dans la solution :

$$\text{Selon Équation II-1 : } \frac{A_i}{A_a} = K_i \times \frac{C_i}{C_a}$$

- (A_i) est l'aire du pic du produit i à une concentration massique donnée
- (A_a) est celui de l'étalon interne, l'acide butyrique.

- (C_i) et (C_a) sont les concentrations massiques du produit et de l'étalon interne respectivement en g/L
- (K_i) est le coefficient de réponse relatif du produit par rapport à l'étalon interne.

II.2.4. Techniques de caractérisation de la cellulose résiduelle prétraitée par les enzymes

II.2.4.1. Mesure du taux de cristallinité par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline (dans le cas d'analyses des celluloses et des catalyseurs hétérogènes) ainsi que les différentes phases de matériaux cristallins (dans le cas des catalyseurs hétérogènes) ont été évaluées par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un diffractomètre, Bruker D8 Advance A25 par le service d'analyse de l'IRCELYON.

Chaque matériau cristallin a sa propre structure cristalline. En principe, lorsque le faisceau des rayons X émis irradie l'échantillon, les atomes peuvent provoquer la diffraction des rayons X dans de nombreuses directions spécifiques, tout en enregistrant des pics de diffraction de ces faisceaux sur des angles (θ) bien définis. La position de ces pics et leur intensité fournissent des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. La diffraction des rayons X par les cristaux est décrite par la loi de Bragg

Équation II-2 : $n\lambda = 2d \sin \theta$

- (λ) est la longueur d'onde des rayons X
- (n) est l'ordre de diffraction qui est un nombre entier
- (d) est la distance entre deux plans cristallographiques
- (θ) est l'angle de Bragg

Ainsi, la diffraction des rayons X permet de déterminer le taux de cristallinité TCr de la cellulose avant et après le prétraitement enzymatique ou mécanique, en comparant la partie amorphe et la partie cristalline de l'échantillon de cellulose résiduelle prétraitée. Ce qui nous aide à détecter les changements au niveau de la cristallinité de la cellulose après chaque prétraitement en évaluant les changements de la fraction cristalline.

Le taux de cristallinité (% TCr) a été mesuré en utilisant le diffractogramme des analyses DRX et en se basant sur la formule suivante :

$$\% \text{ TCr} = \frac{\text{aire des pics de la partie cristalline}}{\text{aire totale des pics}} \times 100$$

Le diffractogramme DRX de la cellulose native MN100 vierge est illustré dans la *Figure II-5* ; où la surface de la partie cristalline est représentée en rouge et la surface totale en pointillés gris. Selon les bases de données spécifiques, MN100 correspond à une cellulose I β .

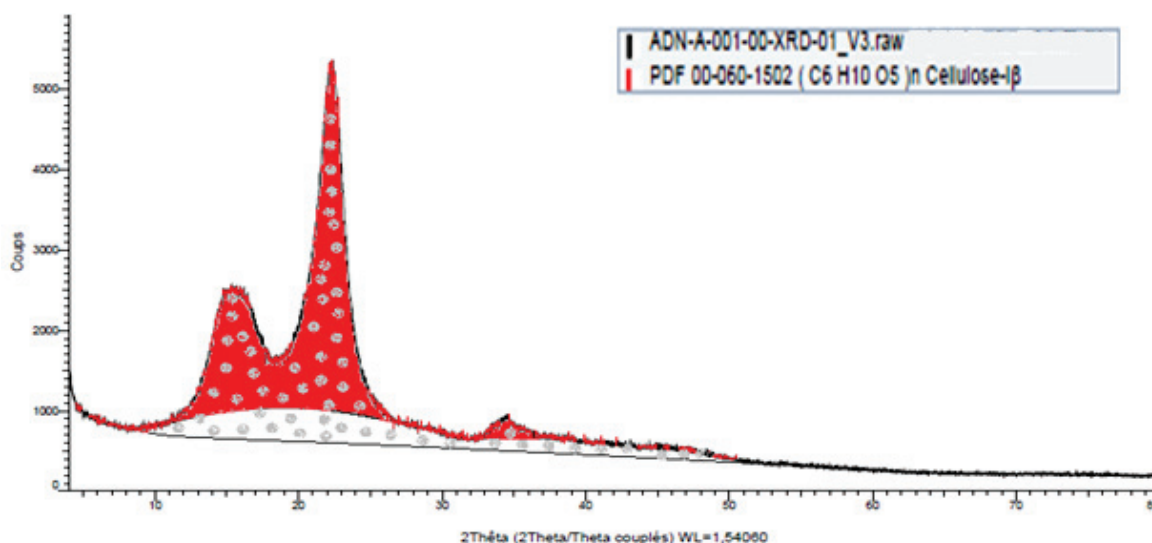


Figure II-5 : Le diffractogramme DRX de la cellulose native MN100.

II.2.4.2. Mesure du degré de polymérisation (DP) par la mesure de viscosité intrinsèque

Pour déterminer le degré de polymérisation moyen (DP) qui correspond au nombre moyen de monomères ou d'unités glycosidiques de la cellulose, on a appliqué la technique de viscosimétrie. Cette technique consiste à dissoudre la cellulose solide dans une solution métallique, l'hydroxyde de cupriéthylènediamine ou hydroxyde de Bis éthylène diamine de cuivre II ou $C_4H_{18}CuN_4O_2$ (solution de Cuen) selon la procédure ISO 5351/1: 1981 [1]. Dans notre cas et à température ambiante, on fait dissoudre 0,025g d'échantillon de cellulose dans 50mL de solution du Cuen à 0,5 mol/L, sous agitation pendant 4h. Ensuite, on introduit par aspiration la solution du Cuen sans cellulose (à 0,5 mol/L) dans le viscosimètre à capillaire d'Ostwald et on compte le temps d'écoulement entre deux points, c et d (*Figure II-6*) et on note le temps (t_0) en secondes. Puis on fait la même chose avec la solution de cellulose et on note le temps (t).

Par principe, lorsque la viscosité augmente la vitesse d'écoulement diminue. Ce qui nous permet de calculer l'accroissement relatif de viscosité (η_a) de la cellulose à une concentration

définie selon la formule suivante: $\eta_a = \frac{t-t_0}{t_0}$

- (t_0) est le temps (en secondes) d'écoulement moyen de la solution du solvant dans le tube capillaire de c vers d (*Figure II-6*).

- (t) est le temps (en secondes) d'écoulement moyen de la solution de cellulose dans le tube capillaire de c vers d (Figure II-6).

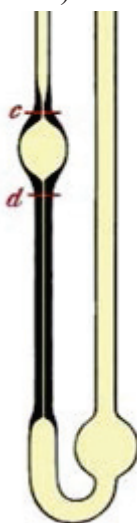


Figure II-6 : Viscosimètre à capillaire d'Ostwald.

La courbe de variation de l'accroissement relatif de viscosité (η_a) en fonction du DP et de la concentration en cellulose dans la solution (C , en g/100mL) (Figure II-7) permet de déduire le DP moyen de l'échantillon; les valeurs (η_a) représentent l'axe des ordonnées alors que les abscisses = $DP \times C$.

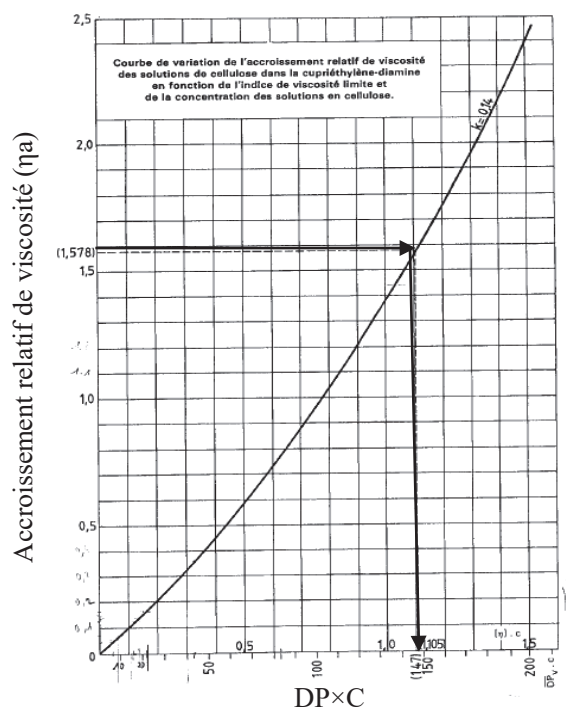


Figure II-7: Courbe de variation de l'accroissement relatif de viscosité (η_a) des solutions de cellulose dans la solution Cuen en fonction du DP et de la concentration des solutions en cellulose, selon ISO 5351/1: 1981.

II.3. LE PRETRAITEMENT PAR BROYAGE MECANIQUE

II.3.1. Description de l'équipement et du protocole du prétraitement mécanique

Dans cette partie, la cellulose native MN100 et la cellulose microcristalline MC ont été exposées à un broyage mécanique de durée variable (de 40 minutes à 24 heures). Le broyeur à boules est constitué de quatre petites boules de zircone (*Figure II-8a*) dans un bol en céramique soumis à une agitation mécanique dans la direction verticale (*Figure II-8b*) pendant 24h. Une masse de 2g de cellulose est introduite dans le broyeur.

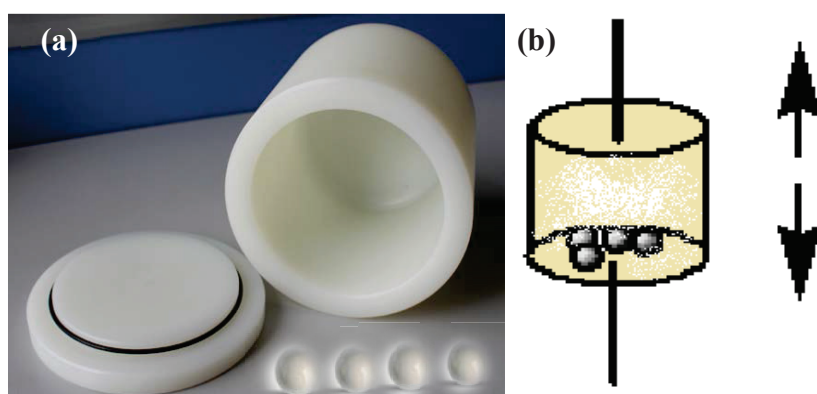


Figure II-8: Le broyeur à boules en zircone (a) sous agitation mécanique verticale (b).

II.3.2. Les techniques de caractérisation de la cellulose prétraitée par broyage mécanique

Comme dans le cas de la caractérisation de la cellulose résiduelle prétraitée par les enzymes, la cellulose prétraitée mécaniquement (broyeur à boules) a été caractérisée par la technique DRX pour mesurer le taux de cristallinité et par la mesure de viscosité pour estimer son DP (voir la partie II.2.4. de ce chapitre).

II.4. CATALYSE HETEROGENE

II.4.1. Synthèse des catalyseurs chimiques

Des catalyseurs acides de Lewis solides à base d'oxyde de zirconium dopé par des oxydes de métaux de transition ont été sélectionnés en premier lieu pour la conversion de la cellulose par voie catalytique. En se basant sur une étude antérieure, cette famille de catalyseurs est choisie pour approfondir la compréhension du rôle de leur acidité de Lewis sur la conversion de cellulose en acide lactique [7].

D'autres catalyseurs acides de Brønsted, métalliques et d'autres bifonctionnels métal-acide ont été synthétisés. Tous ces catalyseurs ont été évalués dans la transformation de la cellulose en molécules d'intérêt dans nos conditions réactionnelles, et dans la réaction en cascade couplant le prétraitement enzymatique avec la transformation par catalyse hétérogène afin d'améliorer les rendements des petites molécules valorisables.

II.4.1.1. La famille des catalyseurs acides de Lewis

Les catalyseurs acides de Lewis sont des oxydes de zirconium (zircons) dopées par des oxoanions à base de tungstène (WO_3/ZrO_2 ou ZrW), de molybdène ($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ ou ZrMo), de niobium ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ou ZrNb), et de tantale ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ ou ZrTa).

Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode d'échange anionique à basse température (0°C) en ajoutant 10 g de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ à 150 mL des solutions des métaux de transition W, Mo, Nb et Ta (ces solutions sont préparées par dilution des précurseurs oxy-hydroxydes des métaux de transitions dans H_2O_2 à des concentrations qui correspondent aux teneurs attendues). Les suspensions de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dans les solutions des métaux de transition ont été mises sous agitation pendant 15min. Suite à l'échange, le solide est récupéré par filtration puis il a été séché à une température de 80°C pendant 24h. Finalement la poudre obtenue a été calcinée à $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ sous un flux d'air de 4 L/h de débit. La température de calcination a été choisie selon la littérature et l'expérience du laboratoire: elle est suffisante pour déshydroxyler l'hydroxyde de zirconium tout en ancrant les oxydes des métaux de transition dans la structure de la zircone. Ceci permet de stabiliser la phase tétragonale de la zircone et de maintenir une grande surface spécifique [8].

D'autre part, une zircone tungstée, un catalyseur acide de Lewis commercial, (XZO-1251, MEL, UK), a été calcinée à 600°C sous flux d'air pendant 3h.

Cette famille de catalyseurs a été déjà citée dans la littérature à propos de son rôle pour liquéfier la cellulose en acide lactique, étant stable en conditions hydrothermales et facilement recyclables [7].

II.4.1.2. La famille des catalyseurs acides de Brønsted

Le catalyseur polyoxométalate $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ est un catalyseur acide de Brønsted synthétisé par la méthode de précipitation en utilisant 1,74g d'une solution de CsCl de concentration de 2,5mol/L ajouté rapidement à 10g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ solubilisés dans l'eau (solution molaire), sous agitation constante maintenue pendant 24h à température ambiante. Puis le solide précipité est séparé par centrifugation lavé, congelé et lyophilisé.

II.4.1.3. La famille des catalyseurs métalliques monofonctionnels ou bi-fonctionnels métal-acide

Les catalyseurs mono ou bi-fonctionnels métalliques ont été préparés par la méthode classique d'imprégnation à humidité naissante d'une solution de H_2PtCl_6 pour obtenir 1% de platine en poids soit sur le charbon actif mésoporeux Acticarbon 3SA (catalyseur monofonctionnel métallique) ou bien sur les autres catalyseurs acides (catalyseurs bi-fonctionnels métal-acide). Après séchage à l'air, le solide a été réduit sous flux de H_2 (30mL/min) à 300°C/2h.

II.4.2. Caractérisation des catalyseurs acides de Lewis

Dans cette partie, de nombreuses techniques de caractérisations des zircons dopées par les oxydes des métaux de transition (W, Mo, Ta et Nb) ont été examinées pour caractériser leurs propriétés physico-chimiques ; dont la mesure de leurs propriétés acides, de leur structure et de leur porosité, afin de révéler le rôle de chaque élément sur la performance catalytique des catalyseurs.

II.4.2.1. Analyse élémentaire

II.4.2.1.i. Dosage élémentaire des catalyseurs

Une analyse chimique a été utilisée pour vérifier la composition des catalyseurs préparés et les valeurs ont été exprimées en % en poids. Les catalyseurs ont été premièrement minéralisés et solubilisés avant l'analyse. La teneur en W, Mo, Ta et Nb en solution a été ensuite quantifiée par la spectroscopie d'émission optique avec plasma (ICP OES) dans le service d'analyse chimique de l'IRCELYON, en utilisant l'équipement Horiba JOBIN YVON ACTIVA. Ainsi, en utilisant du plasma, une vapeur atomique est produite et l'intensité d'une émission caractéristique de l'élément est mesurée à l'aide de courbes d'étalonnage.

II.4.2.1.ii. Test de lixiviation : teneur des éléments dans la solution issue de la réaction catalytique

Pour évaluer la stabilité du catalyseur dans l'eau surchauffée, l'analyse chimique des solutions réactionnelles après la réaction hydrothermale pour doser les éléments des catalyseurs a été effectuée pour détecter toute lixiviation éventuelle par la mesure de la teneur en ions métalliques présents dans le filtrat.

II.4.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Dans le cas des catalyseurs chimiques, la technique DRX nous donne des informations sur leur structure cristalline et les différentes phases présentes.

II.4.2.3. Isothermes d'adsorption d'azote et surface spécifique, BET

L'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote permet de déterminer la surface spécifique du catalyseur (S_{BET}) (abréviation de Brunauer–Emmett–Teller) et la distribution de la taille des pores. Cette technique a été réalisée sur un appareil ASAP 2020 Micromeritics à la température de l'azote liquide de -196°C . Les surfaces BET sont calculées automatiquement en fonction de la pression relative P/P_0 , où une relation linéaire a été maintenue. La distribution de la taille des pores a été obtenue en appliquant la méthode BJH (abréviation de Barret-Joyner-Halenda) basée sur l'isotherme de désorption. Tous les catalyseurs calcinés ont été traités avant analyse sous un vide de 10^{-3}mbar à 350°C pendant 2h ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

II.4.2.4. Techniques de caractérisation de l'acidité des catalyseurs acides

Les propriétés acides des catalyseurs ont été déterminées par deux techniques différentes; l'adsorption/désorption de la pyridine couplée à des analyses FT-IR pour distinguer les sites acides de Lewis et de Brønsted. La méthode calorimétrique par adsorption/désorption d'ammoniac (NH_3) a été utilisée pour étudier la force, le nombre et la distribution en force des sites acides en adsorbant de l'ammoniac comme sonde basique.

II.4.2.4.i. Adsorption de pyridine suivie par Spectroscopie Infrarouge

La pyridine est une molécule sonde basique (de pK_a égal à 5,2). L'adsorption et la désorption de cette molécule, couplées à l'analyse FT-IR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), sont utilisées pour distinguer qualitativement les sites acides de Lewis et de Brønsted et également pour déterminer les concentrations de ces sites acides. Les spectres FT-IR des catalyseurs ont été réalisés au moyen de pastilles autoportées, et ont été enregistrés en utilisant une plage de mesure de 400 à 4000 cm^{-1} avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier VECTOR 22 Bruker. Pour les analyses, environ 35mg de catalyseur ont été finement broyés dans un mortier d'agate. La poudre a été ensuite pressée dans une pastilleuse pour former une pastille qui a été placée dans une cellule en pyrex équipée de fenêtres CaF_2 (Figure II-9). Avant de commencer l'analyse, tous les échantillons ont été thermiquement traités à 350°C sous flux d'air pendant 2h. Puis, les échantillons ont été refroidis sous vide à température ambiante et un spectre de référence de l'échantillon « propre » a été enregistré. L'adsorption de pyridine a été effectuée par contact de la pastille avec la pression de vapeur saturante de pyridine à température ambiante pendant 15min. Ensuite et après la saturation des sites acides du catalyseur, la désorption de la molécule sonde a été suivie, en évacuant l'échantillon sous vide: premièrement à température ambiante pendant 30min, puis à 150 , 250 et 350°C (pendant

30min pour chaque température) où on refroidit la cellule à la température ambiante entre chaque étape pour enregistrer le spectre à température ambiante. Le spectre enregistré avant l'adsorption de la pyridine (spectre de référence) a été soustrait des spectres pris après la désorption de la pyridine à chaque température.

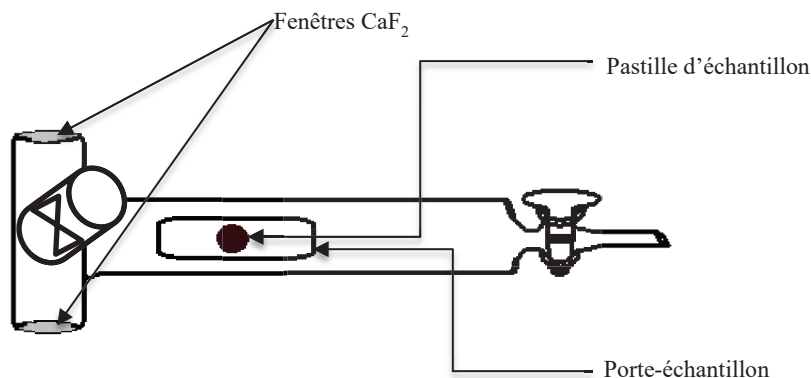


Figure II-9: Schéma d'une cellule IR en pyrex équipée de fenêtres CaF₂.

Analyse du spectre :

La pyridine s'adsorbe sur les sites acides de Lewis et de Brønsted et réagit avec eux tout en engendrant les espèces pyridine liées de manière coordonnée (PyL) et des ions pyridinium (PyH⁺) respectivement (Figure II-10); ces interactions sont traduites par l'apparition des bandes de vibration caractéristiques des différentes espèces. Le mode de vibration 19b [9] permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm⁻¹) de l'ion pyridinium (1545 cm⁻¹). Dans le cas de la pyridine physisorbée, ce mode de vibration est observé à 1438 cm⁻¹.

Selon la loi de Beer et la méthode de Emeis [10], la quantification des sites acides de Lewis et de Brønsted (C en mmol/g de catalyseur) est calculée à partir des aires de leurs bandes correspondantes à 1450 et 1545 cm⁻¹ respectivement, en utilisant l'équation suivante:

$$C (\text{Py} - X) = \frac{\pi \times R^2 \times A}{m \times \varepsilon}$$

- C (Py-X) = concentration (mmol/g de catalyseur) des sites de Lewis (X=1450cm⁻¹) ou des sites de Brønsted (X=1545cm⁻¹)
- A = aire de la bande de vibration à 1450cm⁻¹ (pour les sites acides de Lewis) et à 1540cm⁻¹ (pour les sites acides de Brønsted)
- R= rayon de la pastille en cm² ($\pi \times R^2$ = la surface de la pastille)
- ε = le coefficient d'extinction molaire de la vibration de PyL à 1450 cm⁻¹ (1,28 cm/μmol) et de PyH⁺ à 1545 cm⁻¹ (1,13 cm/μmol) [11]
- m= la masse de la pastille de catalyseur (en mg)

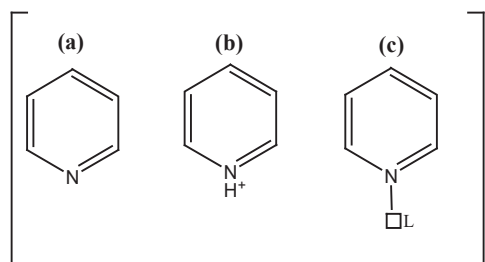


Figure II-10: Molécule de pyridine (a), ion pyridinium (b) et pyridine liée de manière coordonnée (c).

II.4.2.4.ii. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

Une étude plus approfondie de la densité des sites acides et de leur force a été réalisée par calorimètre (de type Tian-Calvet), couplée à une rampe volumétrique, en utilisant l'ammoniac NH_3 comme molécule sonde basique (pKa de 9,2) [12]. Cette méthode a été considérée comme la méthode la plus précise pour déterminer la distribution en force des sites acides à la surface d'un catalyseur. Environ 100 mg de chaque catalyseur, placés dans la cellule de calorimétrie, ont été traités thermiquement à 350°C pendant 2h sous vide. Ensuite, l'introduction de très petites doses d'ammoniac gazeux qui neutralise progressivement les sites actifs d'énergie décroissante, permet la détermination de l'hétérogénéité de la surface. Les mesures sont réalisées à 80°C . Le principe de la calorimétrie repose sur la mesure du flux thermique après l'adsorption de chaque petite dose de molécule sonde. Après chaque quantité d' NH_3 ajoutée, la quantité d'ammoniac adsorbé à la surface du catalyseur est déduite de la mesure de pression dans la rampe volumétrique, et la mesure de la chaleur dégagée lors de l'adsorption sur les sites acides permet de déduire la chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac selon la formule suivante :

$$Q \text{ différentielle} = \frac{\Delta Q}{\Delta n}$$

Sachant que n est le nombre de moles d'ammoniac adsorbé, ΔQ est la chaleur dégagée.

Les sites acides forts sont saturés en premier lieu, les plus modérés sont ensuite occupés puis les plus faibles. Le nombre total des sites acides par gramme de catalyseur (ou par unité de surface) peut être déduit des isothermes d'adsorption l'ammoniac.

II.4.3. Test catalytique

II.4.3.1. Réacteur Batch

La conversion de la cellulose en conditions hydrothermales est réalisée sous pression dans un autoclave fermé (réacteur batch) en acier inoxydable de 100mL de Série 5500 (Parr, USA). Ce réacteur est équipé d'un régulateur de température (Tmax de 275°C) et d'un disque de rupture de sécurité de 13 MPa et d'un manomètre. Il est équipé d'un thermocouple interne pour réguler et mesurer la température réelle de la réaction. Ce réacteur est équipé d'une vanne pour l'introduction des gaz désirés et de deux autres vannes: une pour le dépressuriser et une autre pour l'échantillonnage en cours de la réaction. L'agitation est assurée par une turbine Rushton d'une vitesse maximale de 2000 tr/min. Le schéma du réacteur utilisé est illustré dans la *Figure II-11*.

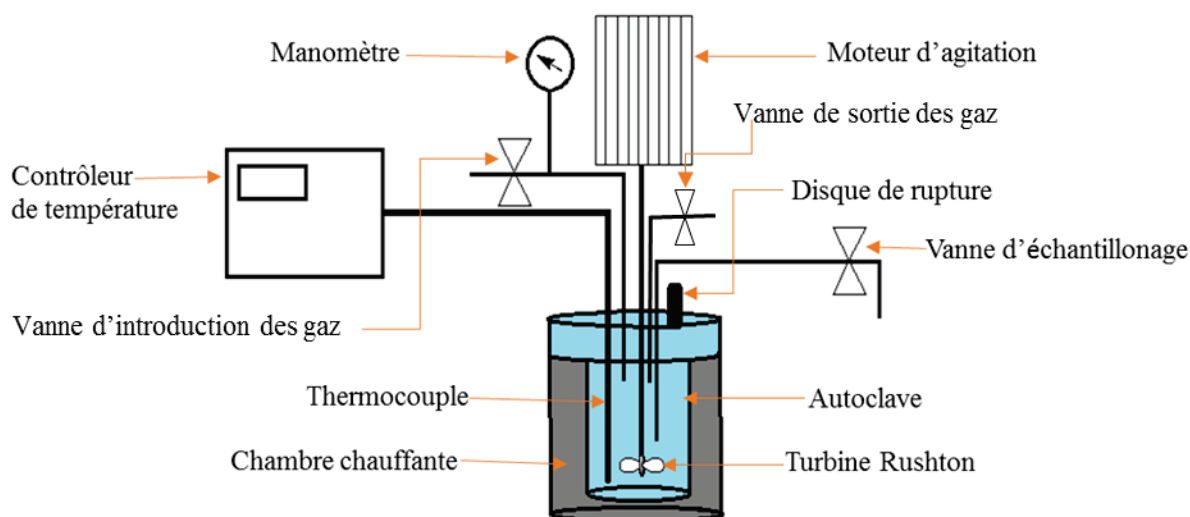


Figure II-11: Schéma de l'autoclave Batch utilisé dans cette étude.

II.4.3.2. Protocole expérimental

Le protocole standard est le suivant: l'autoclave est chargé avec une masse de 0,68g de catalyseur et de 1,6g de cellulose dans un milieu aqueux de 65mL d'eau déminéralisée (ou autre solvant dans certaines expériences). Le réacteur est chauffé à la température de réaction (190°C ou 240°C) avec une rampe de température de 8°C/min, pour atteindre en 20 ou 30 minutes (temps zéro de la réaction) la température de consigne. La durée de réaction est comprise entre 30min et 24h, la réaction est conduite sous gaz neutre, 1,2 ou 3,2 MPa d'argon selon la température, et parfois sous 6 MPa d'hydrogène (*Tableau II-2*).

Tableau II-2 : Pressions réactionnelles (MPa) des réactions catalytiques en fonction de la température opérationnelle (°C).

Températures réactionnelles (°C)	Catalyseurs	
	Acides	Métalliques
190	1,2 MPa Ar	6 MPa H ₂
240	3,2 MPa Ar	6 MPa H ₂

En fin de réaction, l'autoclave est refroidi jusqu'à la température ambiante dans un bain d'eau glacée pour arrêter la réaction. Le réacteur est ensuite dépressurisé et le milieu réactionnel obtenu est filtré, le liquide séparé est recueilli et stocké à 4°C pour les analyses. Le résidu solide obtenu est séché à température ambiante, broyé et stocké pour des analyses ultérieures (DRX) (Figure II-12).

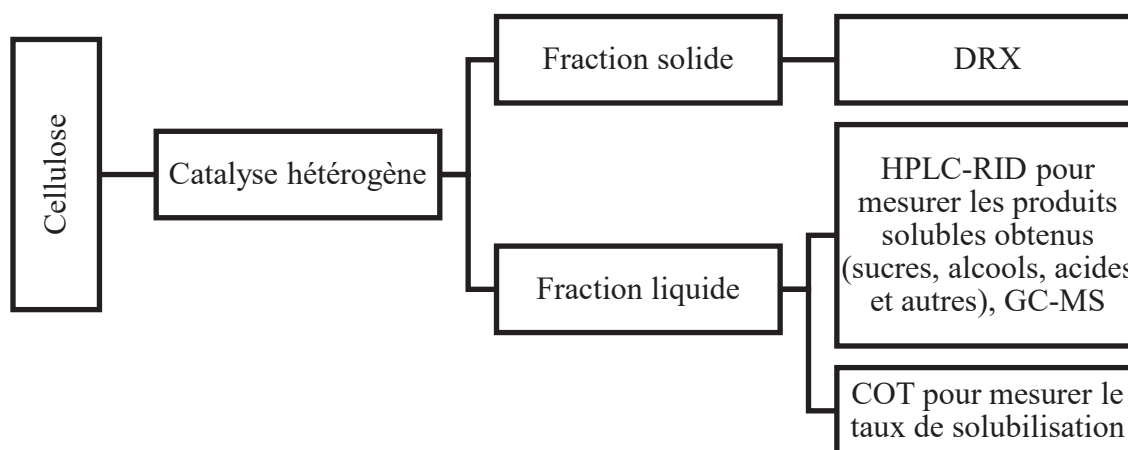


Figure II-12: Les techniques analytiques utilisées après les tests catalytiques.

II.4.3.3. Les techniques analytiques

II.4.3.3.i. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les produits solubles y compris les sucres ont été analysés par HPLC équipée d'un détecteur RID (voir la partie II.2.3.2. de ce chapitre). Les solutions des produits sont diluées avec une solution d'acide butyrique dans l'eau de concentration de 2g/L (v/v) comme étalon interne, puis injectées dans la colonne ICsep Coregel-107H pour séparer et quantifier les acides organiques, les alcools et les sucres obtenus. Comme mentionné ci-dessus, une solution aqueuse de H₂SO₄ à 5mM est l'éluant utilisé en mode isocratique avec un débit de 0,6mL/min, la température de la colonne est de 40°C et la durée d'analyse est de 60min. Les produits ont été identifiés à partir du temps de rétention par rapport à des standards purs. Une calibration préalable pour chaque produit a été réalisée afin de pouvoir quantifier sa concentration dans le

milieu réactionnel, dont la concentration est proportionnelle à la surface du pic Selon Équation II-1 :

Un exemple de calibration d'un produit, le propylène glycol (PG), est réalisé en préparant 4 solutions de différentes concentrations dans la gamme de concentration prévue dans le milieu réactionnel. Le coefficient de réponse relatif de ce produit (K_i) (par rapport à l'étalon, l'acide butyrique) est obtenu directement à partir de la courbe d'étalonnage (Figure II-13) :

$$K_i = \frac{A_i}{A_a} \div \frac{C_i}{C_a} = 1,0263$$

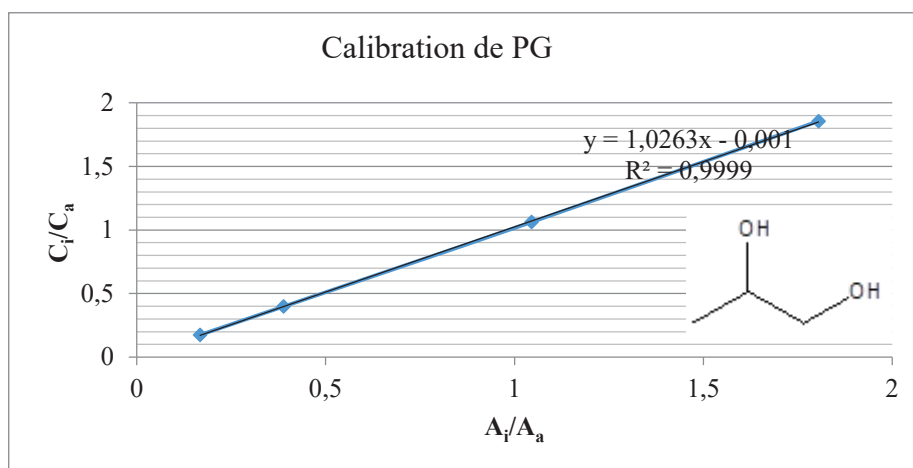


Figure II-13: La courbe d'étalonnage relatif du propylène glycol par HPLC-RID ($n=1$).

II.4.3.3.ii. Chromatographie Gazeuse couplée de la Spectroscopie de Masse (GC-MS)

Pour tenter d'identifier des nouveaux produits détectés par HPLC comme dans le cas de propylène glycol et d'éthylène glycol, on a recours à la chromatographie gazeuse couplé à une spectroscopie de masse (QP2010S Shimadzu), équipée d'une colonne Nukol (30m × 0,25 μ m) de Sigma Aldrich® sous hélium avec injection à 220°C sous split mode (1/50).

La programmation de la température d'analyse GC-MS est détaillée dans la Figure II-14. Les échantillons aqueux ont été dilués dans l'éthanol, et dans ce cas, la détection démarre après 3min d'analyse pour éviter la saturation du détecteur par l'éthanol.

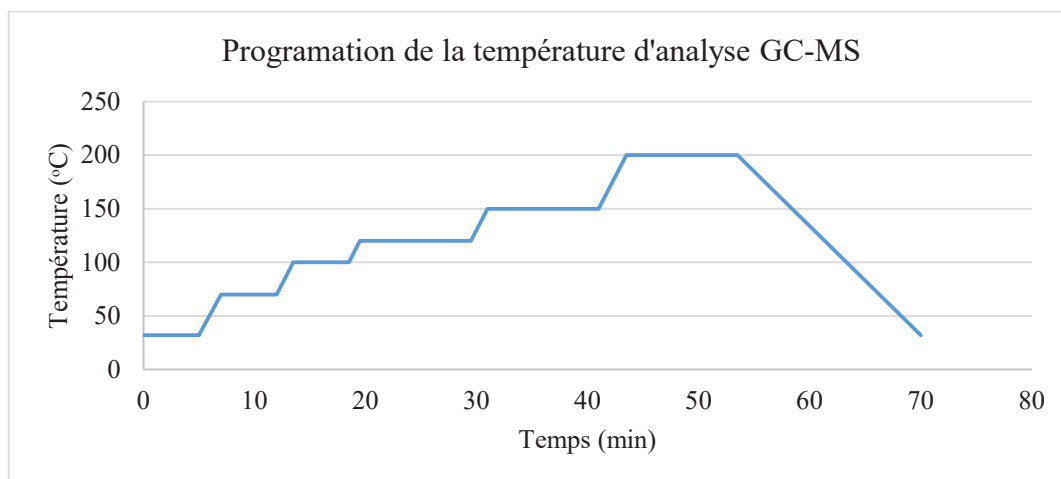


Figure II-14: La programmation de la température d'analyse GC-MS.

II.4.3.3.iii. Chromatographie Gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

Pour quantifier les produits formés dont le lactate d'éthyle dans les réactions réalisées en milieu éthanolique, une chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme (Shimadzu GC-2010 Plus) a été utilisée. Elle est équipée d'une colonne polaire Supelcowax, en utilisant la même programmation en température que celle décrite plus haut pour la GC-MS (voir Chapitre IV).

II.4.3.3.iv. Carbone Organique Total (COT)

Les échantillons liquides ont été également analysés par l'analyseur de carbone organique total (COT) TOC-VCSH de Shimadzu, afin de doser la concentration totale de carbone solubilisé (en mgC/L) afin de déterminer le taux de solubilisation de cellulose. Le carbone organique dans l'échantillon subit une combustion totale (à 720°C) en présence d'un catalyseur Pt/Al₂O₃, et le CO₂ formé est ensuite quantifié par spectroscopie infrarouge.

II.5. EXPRESSION DES RESULTATS

Les calculs de la conversion, le taux de solubilisation ainsi que ceux du rendement de chaque produit formé détecté par HPLC ou GC et leur distribution (parmi les produits détectés par HPLC ou GC) ont été réalisés en utilisant les équations suivantes:

(1) Le taux de solubilisation de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose (\%)} = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

- C_{soluble} = masse de carbone de la cellulose soluble (mg de carbone) = la valeur obtenue de l'analyse COT $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times$ Volume totale de la réaction (L)
- C_{initial} = masse de carbone de la cellulose initiale (mg de carbone) = $\frac{\text{masse de cellulose sèche introduite (mg)} \times \text{masse de 6 carbones} \left(72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{masse molaire unité glycosidique} \left(162 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$

(2) Rendement Rdt (% C) de chaque produit obtenu :

$$\text{Rdt (\% C)} = \frac{n_i}{n_g} \times \frac{n_{C_i}}{n_{C_g}} \times 100$$

- n_i = nombre de moles du produit i = $\frac{\text{Concentration massique du produit i obtenu par HPLC} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) \times \text{Volume totale de la réaction (L)}}{\text{masse molaire du produit i} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$
- n_g = nombre de moles initial d'unités glycosidiques de la cellulose = $\frac{\text{masse de la cellulose sèche introduite (g)}}{162 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$ dont (162g/mol = masse molaire d'une unité glycosidique)
- n_{C_i} = nombre de carbone du produit i
- n_{C_g} = nombre de carbone d'unité glycosidique = 6

(3) Dans le cas de l'hydrolyse enzymatique, la conversion est calculée selon l'équation suivante:

$$\text{Conversion (\%)} = \sum (\text{rdt } i)$$

Tel que $\sum (\text{rdt } i)$ est la somme des rendements (%C) des produits détectés par HPLC.

(4) Distribution des produits détectés par HPLC (%) =

$$\frac{\text{rdt en produit } i \text{ (\%C)}}{\text{somme des rdt en produits (\%C) détectés par HPLC}} \times 100$$

(5) Des produits sont détectés par l'analyse HPLC mais ne sont pas identifiés. Leurs rendements sont néanmoins quantifiés en faisant les hypothèses suivantes : attribution du même facteur de réponse des produits identifiés et calibrés avec le temps de rétention le plus proche et même nombre d'atomes de carbone qu'une unité glycosidique (C6).

(6) Les polymères solubles sont tous les produits solubles non détectés par HPLC. Leur quantité est calculée en soustrayant du taux de solubilisation de la cellulose (%C) (par l'analyse COT) la somme des rendements des produits détectés par HPLC (%C).

$$\begin{aligned} \text{rdt polymères solubles (\%C)} \\ = \text{taux de solubilisation de la cellulose (\%C)} - \sum (\text{rdt } i \text{ (\%C)}) \end{aligned}$$

II.6. REFERENCES

- [1] D. Wawro, *Manufacture of cellulose fibres from alkaline solutions of hydrothermally-treated cellulose pulp*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 17. 2009.
- [2] T. R. I. Cataldi, C. Campa, and G. E. De Benedetto, "Carbohydrate analysis by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection: The potential is still growing," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 368, no. 8, pp. 739–758, 2000.
- [3] D. Zhao *et al.*, "Simultaneous determination of 13 carbohydrates using high-performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection and mass spectrometry," *J. Sep. Sci.*, vol. 40, no. 8, pp. 1843–1854, 2017.
- [4] C. Corradini, A. Cavazza, and C. Bignardi, "High-Performance Anion-Exchange Chromatography Coupled with Pulsed Electrochemical Detection as a Powerful Tool to Evaluate Carbohydrates of Food Interest: Principles and Applications," *Int. J. Carbohydr. Chem.*, vol. 2012, pp. 1–13, 2012.
- [5] Y. H. P. Zhang and L. R. Lynd, "Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 88, no. 7, pp. 797–824, 2004.
- [6] J. Rohrer, "Analysis of carbohydrates by High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (HPAE-PAD)," *Tech. Note 20*, pp. 1–12, 2013.
- [7] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem, "Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 171–181, 2011.
- [8] M. Garrido Pedrosa, M. J. B. Souza, D. M. a Melo, and a. S. Araujo, "Thermoprogrammed reduction study of Pt/WO_x-ZrO₂ materials by thermogravimetry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 87, no. 2, pp. 351–355, 2007.
- [9] P. Pichat "Contribution à l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des isolants à l'aide de la spectroscopie Infra-Rouge", Thèse de l'Université de Lyon1

- (1966), n°ordre 377.
- [10] C. A. Emeis, “Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 141, no. 2, pp. 347–354, 1993.
- [11] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. Fernanda Alvarez, and J. Datka, “Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, no. 8, pp. 1661–1665, 1997.
- [12] P. C. Gravelle, “Application of adsorption calorimetry to the study of heterogeneous catalysis reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 96, no. 2, pp. 365–376, 1985.

CHAPITRE III:
PRETRAITEMENT
ENZYMATIQUE ET
MECANIQUE DE LA
CELLULOSE

Table des matières du chapitre III

CHAPITRE III : PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET MECANIQUE DE LA CELLULOSE.....	84
III.1. INTRODUCTION	84
III.2. SELECTION ET CARACTERISATION DES CELLULOSES	84
III.3. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE CELLULOSIQUE.....	85
III.3.1. Prétraitement mécanique	85
III.3.2. Prétraitement enzymatique	88
III.3.3. Comparaison : prétraitement enzymatique vs prétraitement mécanique	98
III.4. REFERENCES	101

CHAPITRE III : PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET MECANIQUE DE LA CELLULOSE

III.1. INTRODUCTION

Cette thèse vise à déterminer s'il est avantageux de combiner la catalyse enzymatique à la catalyse chimique classique pour convertir plus sélectivement la cellulose en produits chimiques d'intérêt. Nous rappelons ici notre hypothèse de travail: la catalyse biologique est mise en œuvre sous forme d'un prétraitement de la biomasse cellulosique afin de la fragiliser autant que possible et favoriser, par conséquent, l'action des catalyseurs chimiques sur cette biomasse récalcitrante et augmenter *in fine* les rendements en produits ciblés selon la famille de catalyseurs chimiques testés (*Figure III-1*).



Figure III-1: Le but du prétraitement enzymatique.

Le prétraitement enzymatique est donc la première étape d'un système réactionnel à deux étapes séquentielles:

1. Prétraitement enzymatique par les cellulases
2. Réaction hydrothermale par catalyse hétérogène.

La combinaison de ces deux étapes est nommée réaction « en cascade ».

Dans ce chapitre, les effets du prétraitement enzymatique seront comparés aux effets du broyage mécanique qui est très largement utilisé dans le domaine de la valorisation de la cellulose par catalyse hétérogène.

III.2. SELECTION ET CARACTERISATION DES CELLULOSES

La cellulose est choisie dans notre étude comme substrat modèle de la BLC. Les effets des prétraitements enzymatique ou mécanique seront évalués dans ce chapitre autant au niveau de la structure des celluloses prétraitées qu'au niveau du rendement en sucres produits lors de l'hydrolyse enzymatique. On a choisi deux différentes celluloses, une dénommée « native »

par son fournisseur Macherey-Nagel MN100 et une cellulose « microcristalline » MC (Sigma Aldrich®). Les mesures du degré de polymérisation (DP) et du taux de cristallinité (TCr), ont donné pour la cellulose MN100 un DP d'environ 940 et 50% de TCr, alors que la cellulose microcristalline MC a un DP de 200 et 55% de TCr respectivement (*Tableau III-1*). Nous disposerons donc de deux substrats cellulosiques de cristallinité proche mais de DP bien différent.

Après avoir prétraité les deux celluloses par broyage mécanique ou par prétraitement enzymatique selon les protocoles expérimentaux détaillés dans le chapitre II, les propriétés structurales telles que le DP et le TCr permettent d'évaluer l'effet de chaque type de prétraitement. Cette première partie de notre étude vise, en premier lieu, à déterminer l'impact de la bio-hydrolyse sur le DP et la cristallinité de la cellulose, mais aussi à positionner ce prétraitement par rapport au broyage mécanique. Pour cela, nous avons d'abord étudié les effets du prétraitement usuel de la biomasse, par broyage à boules. En effet, ce procédé est le plus appliqué dans la littérature comme prétraitement mécanique de la cellulose qui précède l'étape de conversion catalytique [1] [2] [3] [4].

III.3. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE CELLULOSIQUE

III.3.1. Prétraitement mécanique

Le protocole du prétraitement mécanique par broyeur à boules est décrit dans le chapitre II. Une masse de 2g de cellulose est utilisée à chaque fois et le temps de traitement varie de quelques minutes jusqu'à 24 heures.

III.3.1.1. Effet du broyage sur la structure de la cellulose : DP et TCr

Les résultats de DRX et les mesures de viscosité donnent respectivement le taux de cristallinité (TCr) et le degré de polymérisation (DP) de chaque échantillon: les échantillons vierges de MN100 et MC ou après broyage à différents temps de traitement. Les résultats sont présentés dans le *Tableau III-1*, et la *Figure III-2* montre les diffractogrammes des échantillons vierges et broyés de la cellulose native MN100 seulement.

Tableau III-1 : Valeurs mesurées du DP et du TCr (%) des échantillons vierges et broyés de deux types de cellulose : native MN100 et microcristalline MC déduites de mesures de viscosité et des diffractogrammes (DRX).

TYPES DE CELLULOSE	DP mesuré	Taux de cristallinité %
MN100 Vierge	942	51
MN100 broyée pendant 2h	918	43
MN100 broyée pendant 4h	826	41
MN100 broyée pendant 8h	599	31
MN100 broyée pendant 24h	573	25
MC Vierge	200	55
MC broyée pendant 8h	166	30
MC broyée pendant 24h	90	20

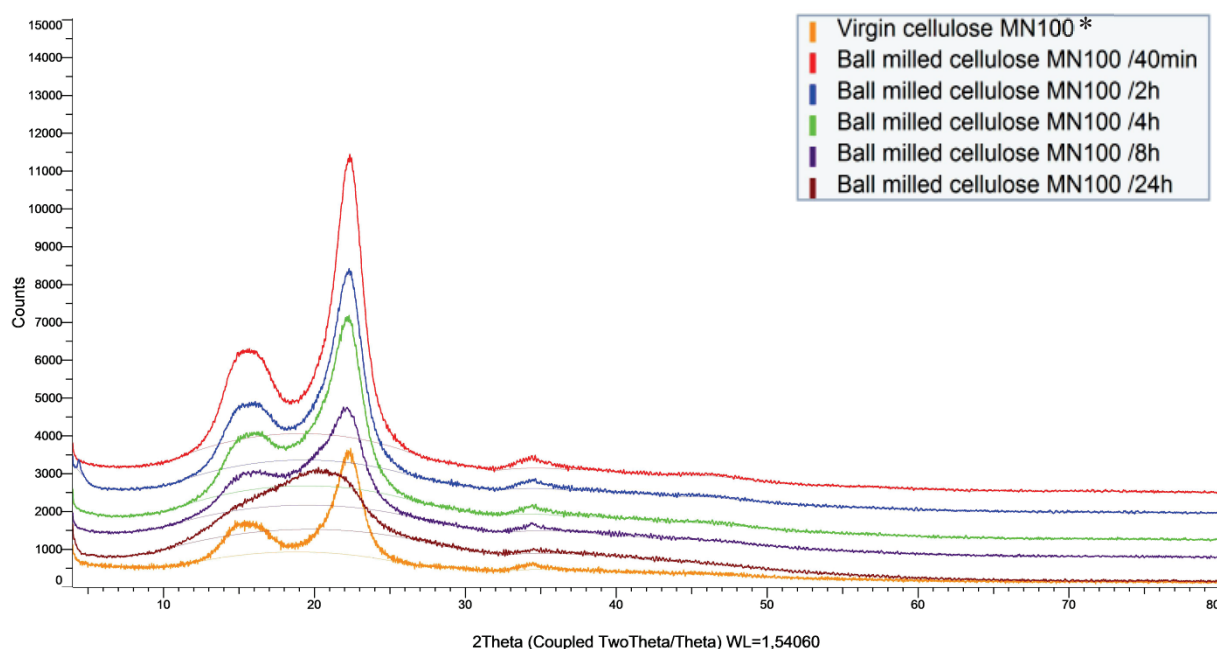


Figure III-2: Diffractogrammes (DRX) des échantillons vierge et broyés (broyeur à boules) de la cellulose « native » MN100. *: l'intensité faible des pics de diffraction de la cellulose vierge est probablement due à la difficulté de préparation de cet échantillon fibreux pour l'analyse DRX; il « gonfle » après sa mise en place sur le support.

La cristallinité de la cellulose MN100 broyée pendant 4h reste toujours élevée (41%), montrant sa résistance au broyage mécanique (Tableau III-1). De même, la mesure de DP de cet échantillon ne montre qu'une légère diminution (826 après 4h, ce qui est proche du DP de la

MN100 vierge, 942) (*Tableau III-1*). Cependant, après 8h de broyage, le DP a été significativement réduit à 599 et il montre ensuite une légère baisse avec le temps de broyage (pour atteindre 573 après 24h). Le TCr après 8h est abaissé à 31% mais après 24h, l'échantillon est devenu presque amorphe, sous l'aspect d'une poudre fine, avec un TCr de 25%. On a observé les mêmes tendances dans le cas de la cellulose microcristalline MC: le DP a diminué de 200 à 90 après 24h de broyage. De plus, le TCr a diminué fortement pour atteindre 20% après une journée de prétraitement.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons MN100 vierge et broyés ont montré que l'intensité des pics à 15, 22 et 34° (2 θ) a diminué progressivement avec l'augmentation du temps de broyage (*Figure III-2*). Ces pics correspondent aux pics caractéristiques de la cellulose cristalline I β [5]. Après 24h de broyage, on observe difficilement les raies de diffraction provenant de structures cristallines, ce qui est dû à la distribution des distances interatomiques dans la structure désordonnée. Ainsi, on confirme que la cristallinité des celluloses MN100 et MC diminue progressivement avec le temps du broyage.

III.3.1.2. Conclusion sur l'impact du broyage mécanique

Le broyage à boules a provoqué une modification de la structure des deux celluloses; on observe une diminution non seulement du DP de la cellulose, mais aussi de son taux de cristallinité. Selon des études sur l'effet du prétraitement mécanique sur la cellulose, Kobayashi *et al.* [4] ont trouvé que le prétraitement de la cellulose par broyage à boules de ZrO₂ pendant 48h a réduit efficacement sa cristallinité et la taille de ses particules, ce qui a conduit à augmenter la réactivité de la biomasse et à obtenir des rendements plus élevés en sorbitol et en mannitol, dans des conditions d'hydrogénation en phase aqueuse en présence d'un catalyseur Pt/charbon.

Le broyage mécanique à boules d'un mélange de cellulose et du catalyseur solide a été aussi réalisé par Lui *et al.* en 2015 [3] comme prétraitement efficace préalable à la conversion catalytique de la biomasse. Ils ont montré également une amélioration de la production de sucres alcools après ce prétraitement en favorisant le contact solide-solide pendant 2h de broyage [3].

Yu et Wu en 2011 ont étudié aussi l'effet du broyage à boules de la cellulose qui a diminué considérablement sa cristallinité et la taille de ses particules tout en augmentant sa réactivité

dans l'eau surchauffée. Alors qu'un broyage cryogénique à boules qui conduit exclusivement à une réduction de taille des particules sans affecter la cristallinité de cellulose n'a pas changé sa réactivité pendant la réaction hydrothermale non-catalytique [1].

III.3.2. Prétraitement enzymatique

III.3.2.1. Les sucres produits par le prétraitement enzymatique

Au début de cette étude, des enzymes purifiées ont été choisies et utilisées, mais vu leurs prix élevés par rapport à la quantité requise pour faire une expérience, on a utilisé le cocktail commercial de cellulases « Celluclast » contenant les 3 différents types de cellulases de *Trichoderma reesei*: endoglucanase, cellobiohydrolase et glucosidase. D'après les fournisseurs Sigma Aldrich et Novozymes, le pH et la température optimaux de ce cocktail Celluclast sont entre 4,5 et 6 et entre 50 et 60°C respectivement. Cependant une étude pour déterminer les conditions optimales a été faite et les résultats sont représentés dans cette partie.

Ainsi l'hydrolyse enzymatique est une réaction très spécifique agissant sur une liaison spécifique tout en engendrant des produits spécifiques sans formation de sous-produits; les cellulases dans notre cas hydrolysent les liaisons β -1,4-glycosidiques formant principalement du glucose et de la cellobiose.

En se basant sur la calibration de glucose et de la cellobiose par HPLC-RID, on peut déduire d'après l'équation suivante $\frac{A_i}{A_a} = K_i \times \frac{C_i}{C_a}$ leurs coefficients de réponse qui sont $K_{\text{Glucose}} = 0,64$ et $K_{\text{Cellobiose}} = 0,63$ respectivement.

Puis les rendements en % C sont calculés selon l'équation suivante (voir chapitre II):

$$\text{Rdt (\% C)} = \frac{n_i}{n_g} \times \frac{n_{C_i}}{n_{C_g}} \times 100$$

$$\% \text{Taux d'hydrolyse} = \sum (\% \text{Rdt Glucose} + \% \text{Rdt Cellobiose})$$

Les résultats présentés correspondent à la moyenne des valeurs obtenues de tests doublés (erreur relative <2%).

III.3.2.2. Activité enzymatique de Celluclast:

Selon Roussos et Raimbault en 1982, l'Activité Coton (AC) est mesurée en ajoutant 1mL de solution d'enzyme sur 1mL du tampon (citrate-phosphate de 50mM et de pH 4,8) contenant

50mg de coton (2,5% masse/masse) incubé pendant 24h à 50°C, puis la réaction est arrêtée en chauffant le mélange à 100°C pendant 3min. Le dosage de la concentration des sucres réducteurs libérés se fait par la méthode colorimétrique de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS).

L'activité enzymatique est alors exprimée en U/mL. Par définition, une unité enzymatique (1U) correspond à la quantité d'enzymes nécessaire pour libérer 1µmole du produit par minute dans les conditions optimales [6] [7]. Selon le fournisseur, la solution de l'enzyme Celluclast contient 840U/mL, 0,4mL de Celluclast dans 32,5mL correspond donc à 10,3U/mL du tampon.

D'après la *Figure III-3* (a et b), la conversion de la cellulose MN100 par Celluclast augmente avec la concentration de la cellulose, dont la vitesse initiale V_i augmente également avec la concentration (V_i de 0,6% < V_i de 1,2% < V_i de 2,5% < V_i de 5%). Les conditions optimales choisies sont : l'incubation de 0,4mL (10,3U/mL) de Celluclast dans un volume de 32,5mL du tampon acétate de 50mM et pH 4,75 contenant 0,8g de la cellulose MN100 (2,5% masse/masse) puis incubé à 50°C pendant 24h, et les rendements en produits obtenus, glucose et cellobiose, sont de 87mmol/L à 24h (*Figure III-3* (c)) et la conversion à 24h est de 69%.

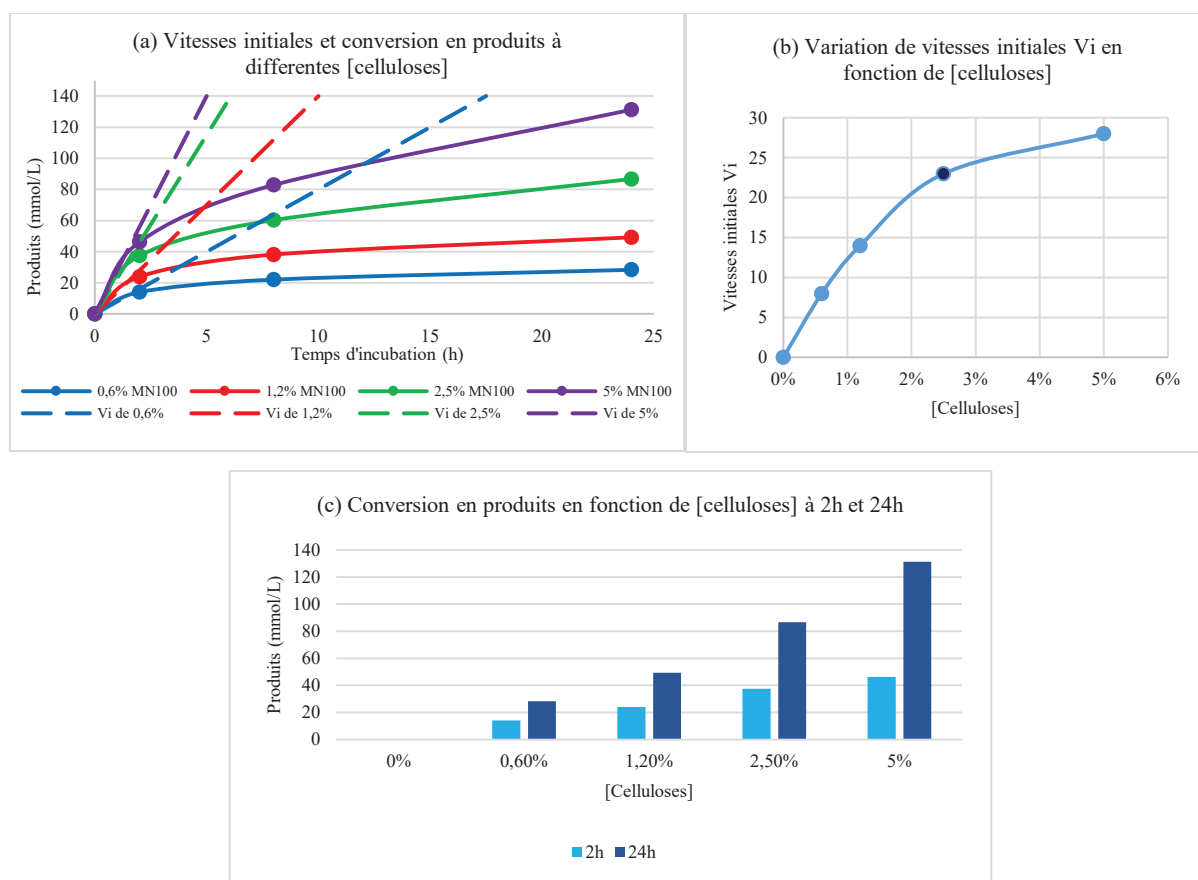


Figure III-3: (a) les vitesses initiales de la conversion en produits (glucose + cellobiose) obtenus par hydrolyse de la cellulose MN100 à différentes concentrations par Celluclast, (b)

Variation de vitesses initiales V_i en fonction de [celluloses] et (c) conversion à 2h et 24h. Conditions réactionnelles: différentes masses de MN100, 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL tampon acétate (pH 4,75 et de 50mM), 300rpm, pendant 24h. (Tests en doublés, résultats affichés=moyenne des valeurs obtenues)

III.3.2.3. Optimisation du prétraitement enzymatique par Celluclast

III.3.2.3.i. Effet de température et de pH

Des études préliminaires sur l'optimisation de paramètres réactionnels, tels que la température et le pH, sur l'efficacité du cocktail enzymatique commercial Celluclast, ont été réalisées pour fixer le protocole du prétraitement enzymatique.

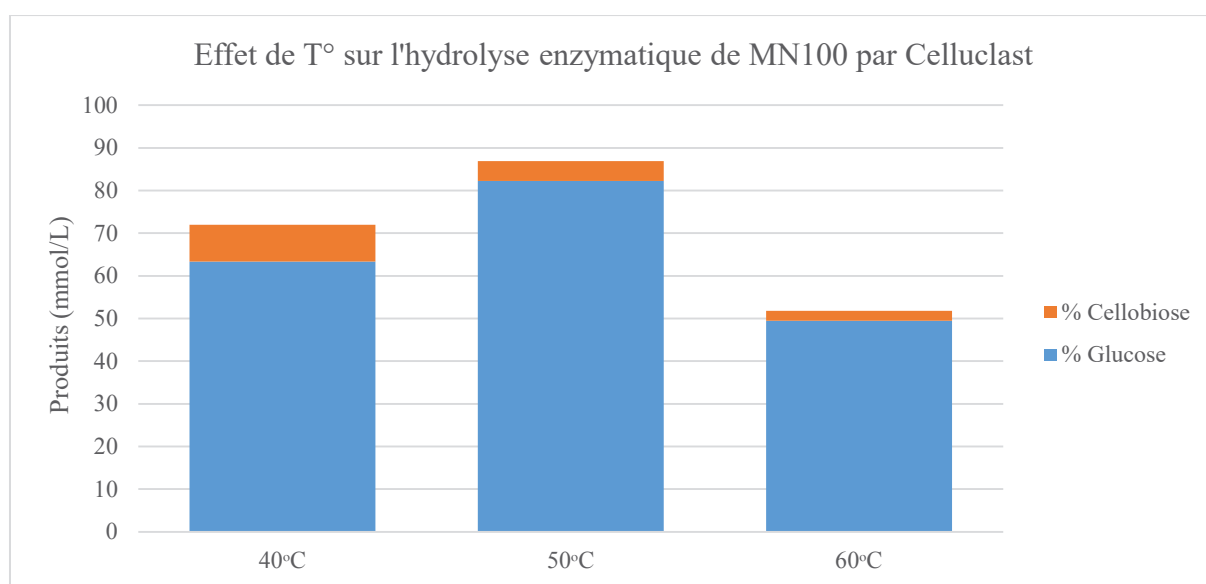


Figure III-4 : La variation du rendement des produits (mmol/L), glucose et cellobiose, en fonction de la température après 24h d'hydrolyse enzymatique de la cellulose MN100 vierge par Celluclast. Conditions réactionnelles: 0,8g MN100, 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL tampon acétate (pH 4,75 et de 50mM), 300rpm, pendant 24h. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne des valeurs obtenues)

D'après la *Figure III-4*, l'hydrolyse enzymatique à une température de 40°C aboutit à la formation d'un rendement de 72mmol/L en glucose et cellobiose, alors qu'à 50°C le rendement total en glucose et cellobiose a augmenté jusqu'à 87mmol/L, mais il a diminué à 60°C jusqu'à 72mmol/L. On peut alors constater que la température optimale pour ce cocktail d'enzymes est de 50°C, température qui permet d'atteindre un taux d'hydrolyse en glucose et cellobiose le plus élevé. A une température plus élevée (60°C), une dénaturation des chaînes peptidiques des enzymes peut avoir lieu, ce qui expliquerait la diminution du taux d'hydrolyse.

La Figure III-5 présente les résultats de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose native MN100 par le cocktail Celluclast dans des milieux différents et de pH variés.

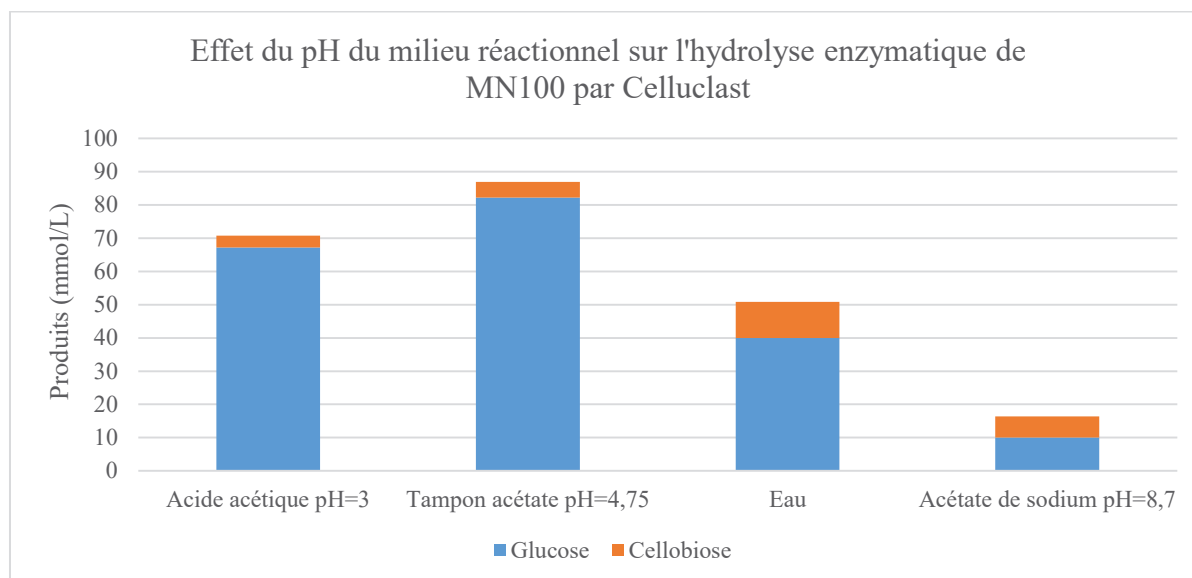


Figure III-5: Variation du rendement des produits (mmol/L), glucose et cellobiose, en fonction du milieu d'hydrolyse (pH du milieu réactionnel) après 24h d'hydrolyse enzymatique de la cellulose MN100 vierge par Celluclast. Conditions réactionnelles : 0,8g MN100, 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL du solvant (solution d'acide acétique de pH 3; solution de tampon acétate de pH 4,75; eau de pH neutre; solution d'acétate de sodium de pH 8,7), 50°C, 300 rpm, pendant 24h. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne des valeurs obtenues)

On a constaté que Celluclast est plus efficace dans la solution tampon acétate de pH de 4,75 qui correspond au pH optimal avec un rendement en sucres (glucose + cellobiose) le plus élevé, de 87mmol/L (Figure III-5). Dans une solution d'acide acétique de 50mM et de pH=3, le rendement a diminué un peu jusqu'à 71mmol/L, alors que dans l'eau déminéralisée de pH neutre, il est réduit à 50mmol/L. Tandis que dans une solution plus alcaline d'acétate de sodium de 50mM (pH=8,7), l'activité enzymatique a diminué significativement donnant un rendement total de 16mmol/L en sucres.

Les résultats obtenus pour définir la température et le pH optimaux sont en accord avec les valeurs recommandées par les fournisseurs ; le pH optimal est de 4,75 et la température optimale est de 50°C.

III.3.2.3.ii. Effet de la concentration en substrats

Après avoir fixé les conditions réactionnelles du prétraitement enzymatique aux valeurs optimales, de pH de 4,75 et de température à 50°C, on a cherché à déterminer les concentrations optimales en substrats. Une gamme de concentrations massiques a été choisie qui correspond

à 0,2; 0,4; 0,8 et 1,6g de cellulose dans 32,5mL de la solution tampon de pH 4,75. Ces concentrations correspondent alors à 6; 12; 24 et 48g/L de cellulose dans le tampon.

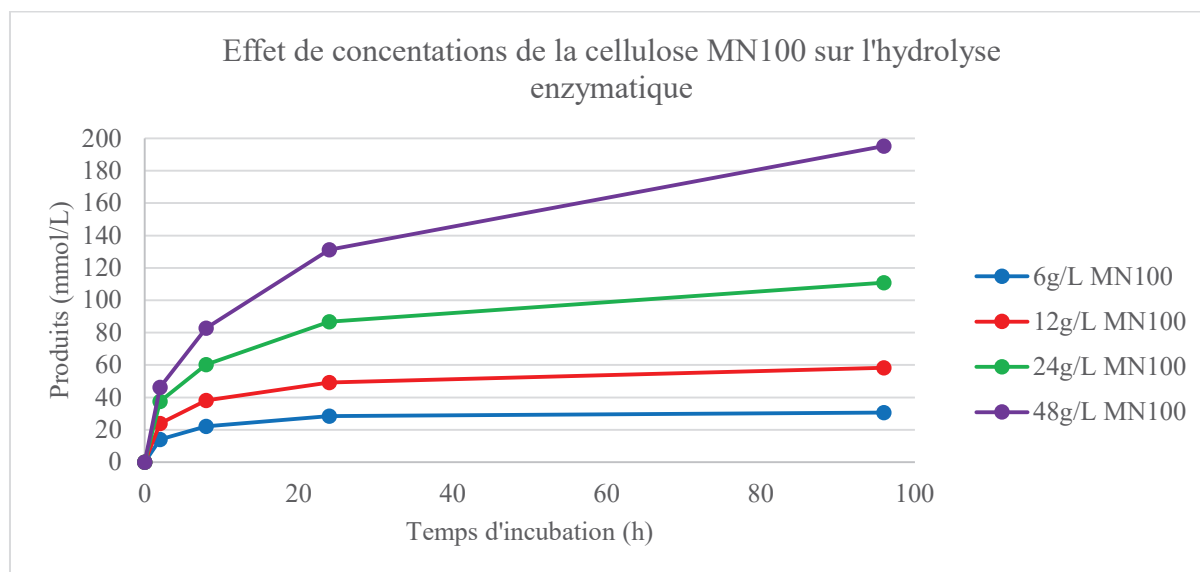


Figure III-6: Suivi cinétique de l'évolution du rendement des produits (mmol/L), (glucose + cellobiose), en fonction de la concentration de cellulose MN100 par hydrolyse enzymatique. *Conditions réactionnelles* : MN100 de différentes concentrations (masse variant entre 6 et 48g/L), 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL de solution tampon acétate (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300rpm. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne de valeurs obtenues)

D'après la Figure III-6, le taux d'hydrolyse (glucose + cellobiose) augmente avec la diminution de la concentration en cellulose comme attendu; c'est à dire en augmentant le rapport enzymes/cellulose. Le taux d'hydrolyse de la cellulose (de 6g/L) est de 28mmol/L après 24h d'incubation. Alors que dans le cas des concentrations plus élevées en cellulose (48g/L), il est de 49mmol/L après 24h. Après 24h, le rendement du glucose et de la cellobiose augmente lentement avec le temps d'incubation. Cette réaction devient lente probablement à cause de la formation de la cellobiose qui pourrait être un inhibiteur de ces enzymes, surtout des cellobiohydrolases [8]. Une concentration massique en cellulose de 24g/L, qui correspond à 0,8g MN100 dans 32,5mL du tampon acétate de sodium/acide acétique de pH 4,75, avec un taux d'hydrolyse de 87mmol/L à 24h de prétraitement, semble être une concentration adéquate pour cette étude, où l'hydrolyse enzymatique est utilisée comme prétraitement permettant de fragiliser le substrat solide de façon significative.

III.3.2.3.iii. Effet de la concentration en enzymes

L'étude de la variation du taux d'hydrolyse de cellulose MN100 par Celluclast en fonction des concentrations en enzymes est présentée dans la *Figure III-7*. Les concentrations sont de 2,6 ; 5,2 ; 10,3 et 20,6U/mL de Celluclast dans la solution tampon acétate de pH 4,75.

La *Figure III-7* montre que le taux d'hydrolyse (glucose + cellobiose) augmente avec la concentration d'enzyme Celluclast. Après 24h d'incubation, les rendements augmentent significativement de 52 à 73mmol/L puis à 89mmol/L pour des concentrations de Celluclast de 2,6 ; 5,2 et 10,3U/mL respectivement. Mais lorsqu'on double la concentration de 10,3 à 20,6U/mL, le rendement en sucres augmente de 89 à 95mmol/L seulement. Ce qui met en évidence des limitations diffusionnelles ou des effets d'inhibition accentués. Pour cela la concentration de 10,3U/mL en Celluclast est donc retenue pour la suite, et qui correspond à 400 μ L dans 32,5mL tampon.

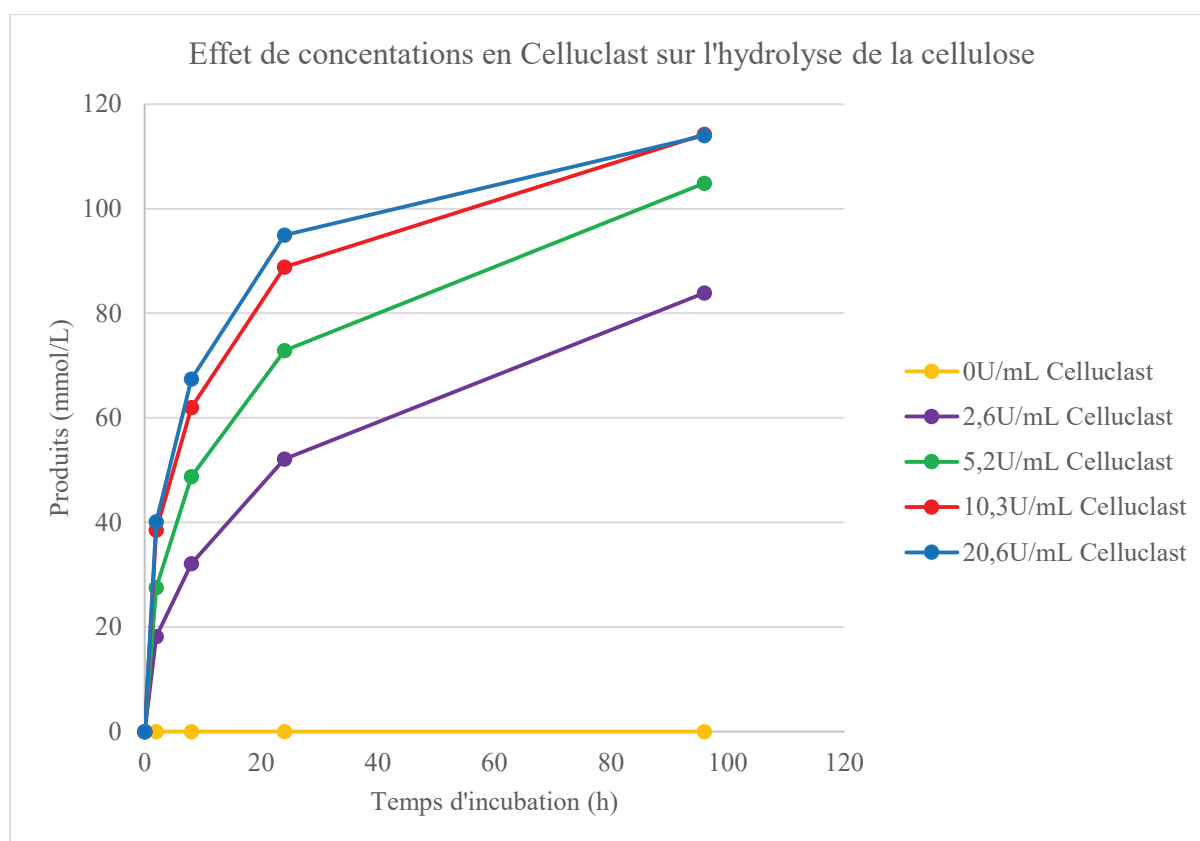


Figure III-7: Suivi cinétique de l'évolution du rendement des produits (mmol/L), (glucose + cellobiose), en fonction de la concentration en enzyme Celluclast. Conditions réactionnelles: Celluclast de différentes concentrations (2,6 ; 5,2 ; 10,3 ; et 20,6U/mL), 0,8g MN100, 32,5mL de solution tampon acétate (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300rpm. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne de valeurs obtenues)

Le même cocktail Celluclast mais lyophilisé (Sigma Aldrich®) a été aussi testé dans l'hydrolyse de la cellulose MN100. La variation du taux d'hydrolyse en glucose et cellobiose en fonction de différentes concentrations 1, 2, 4 et 8U/mL est représentée dans la *Figure III-8*. Le taux d'hydrolyse (glucose et cellobiose) augmente avec la concentration d'enzymes, le taux maximal de 76mmol/L a été obtenu en présence de 8U/mL de Celluclast lyophilisé après 24h d'incubation.

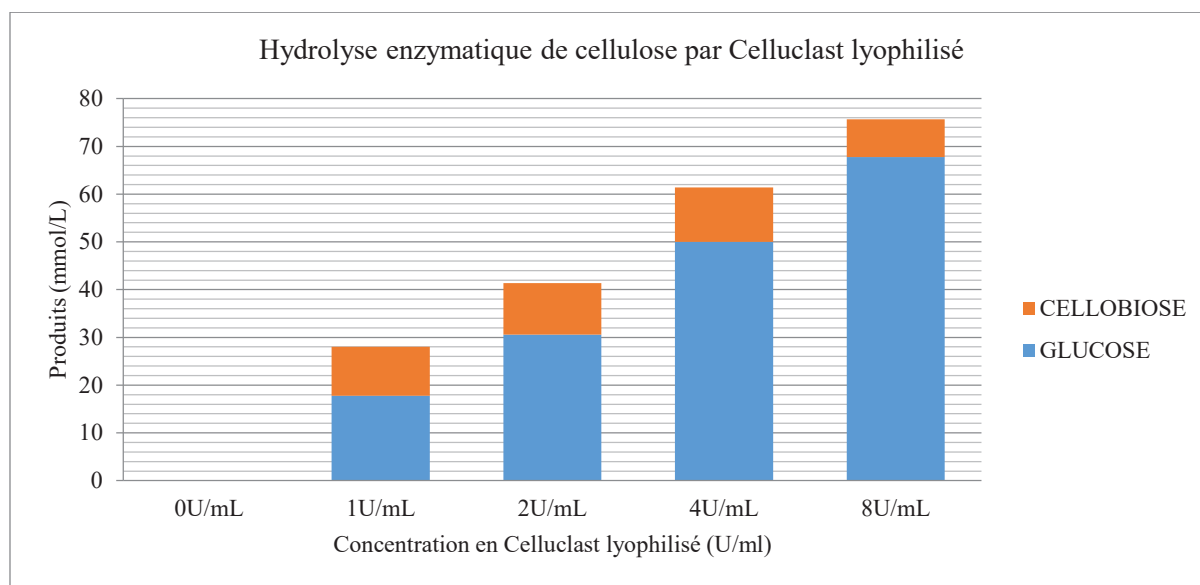


Figure III-8: Taux d'hydrolyse de la cellulose MN100 (mmol/L), en glucose et cellobiose, après 24h d'incubation avec Celluclast lyophilisé de Trichoderma reesii. Conditions réactionnelles: 0,8g MN100, différentes concentrations de Celluclast lyophilisé (1, 2, 4 et 8U/mL), 32,5mL de solution tampon acétate (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300rpm, 24h. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne de valeurs obtenues)

III.3.2.3.iv. Effet du type de celluloses

Le taux d'hydrolyse dépend de la nature des celluloses prétraitées (*Figure III-9*). Il est connu que les propriétés structurales telles que la cristallinité et le DP sont les facteurs les plus importants qui influencent l'accessibilité de l'enzyme à son substrat. La cellulose native MN100 est légèrement plus facile à hydrolyser, avec une vitesse initiale un peu plus élevée dans le cas de MN100, et avec un rendement en glucose et cellobiose de 91mmol/L pour MN100 contre 84mmol/L pour la cellulose microcristalline MC après 24h d'incubation. Ces enzymes semblent donc être plus efficaces sur la cellulose « native » MN100 caractérisée par un DP nettement plus long que la cellulose MC (942 vs 200), et une cristallinité très légèrement inférieure à celle de la cellulose MC (51 vs 55). A priori, les différences observées au niveau du taux d'hydrolyse semblent plutôt corrélables à la faible différence de cristallinité. Ce qui est

en accord avec la littérature ; en comparant l'action des cellulases en fonction de la cristallinité de la cellulose, il a été rapporté que le taux d'hydrolyse de la cellulose amorphe est de 3 à 30 fois plus élevé que celui de la cellulose cristalline [9]. Alors que le DP affecte seulement l'activité des cellobiohydrolases **CBH** puisqu'elles agissent sur les extrémités réductrices ou non-réductrices de la cellulose [10].

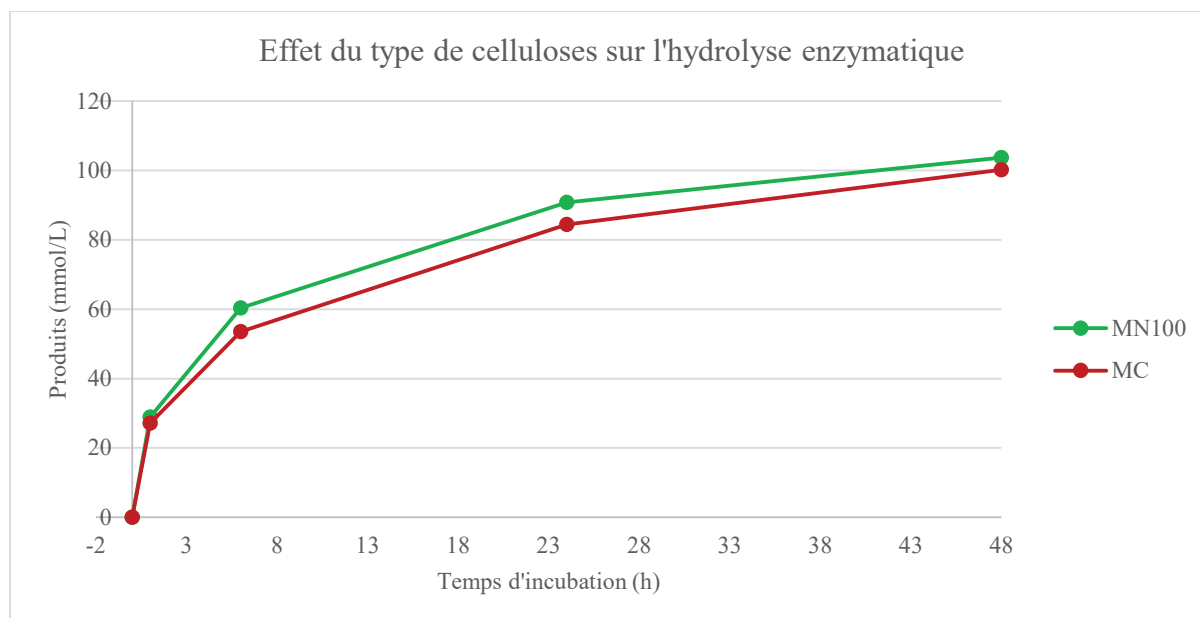


Figure III-9: Variation du taux d'hydrolyse en glucose et cellobiose (mmol/L) en fonction du temps pour les deux types de celluloses MN100 et MC. Conditions réactionnelles : 0,8g cellulose (MN100 ou MC), 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL de solution tampon acétate (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300 rpm. (Tests doublés, résultats affichés=moyenne de valeurs obtenues)

III.3.2.4. Effet du prétraitement enzymatique sur la structure de la cellulose : Caractérisation du solide résiduel (DP et Cristallinité)

Le DP et le taux de cristallinité TCr mesurés après prétraitement enzymatique sont analysés par les techniques de viscosité et DRX, et les résultats sont présentés dans le *Tableau III-2*. On peut observer que le DP a diminué pour les échantillons prétraités enzymatiquement pendant 24h (jusqu'à 603 et 156 respectivement pour MN100 et MC).

Il est rapporté dans la littérature que la relation entre l'hydrolyse enzymatique de la cellulose et son DP dépend des activités des enzymes exo et endoglucanases. En effet, les exocellulases **CBH** agissent sur les extrémités des chaînes cellulosiques avec une préférence pour les substrats de DP inférieurs, de sorte qu'elles diminuent progressivement le DP. Alors que les endoglucanases **EG** agissent aléatoirement sur les parties internes des chaînes de la cellulose

en créant de nouvelles extrémités réductrices, elles font diminuer le DP de façon plus significative [11]. Il est cependant nécessaire de souligner que l'hydrolyse enzymatique de la cellulose produit principalement du glucose (DP=1) et de la cellobiose (DP=2), solubles dans la fraction liquide et provoque une diminution légère du DP de la cellulose résiduelle.

Tableau III-2: Valeurs mesurées du DP et du taux de cristallinité TCr % des échantillons de celluloses, native MN100 et microcristalline MC, après hydrolyse enzymatique. Valeurs déduites des mesures de viscosité et des diffractogrammes DRX. Conditions réactionnelles : 0,8g cellulose (MN100 ou MC), 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL de solution tampon acétate (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300 rpm.

TYPES DE CELLULOSE	DP mesuré	Taux de cristallinité %
MN100 Vierge	942	51
MN100 prétraitée avec enzymes pendant 4h	700	49
MN100 prétraitée avec enzymes pendant 8h	640	49
MN100 prétraitée avec enzymes pendant 24h	603	59
MC Vierge	200	55
MC prétraitée avec enzymes pendant 4h	206	55
MC prétraitée avec enzymes pendant 8h	158	54
MC prétraitée avec enzymes pendant 24h	156	60

Par contre, le taux de cristallinité TCr après prétraitement enzymatique des celluloses vierges évolue très lentement; on a observé une légère augmentation après 24h de prétraitement, atteignant 59% et 60% de TCr pour les celluloses MN100 et MC respectivement (*Tableau III-2*). Rappelons que le taux de cristallinité a baissé fortement dans le cas des échantillons passés dans le broyeur à boules (25% et 20% pour MN100 et MC respectivement) parallèlement à une diminution sensible du DP (*Tableau III-1*).

En principe, l'hydrolyse enzymatique coupe les liaisons glycosidiques de façon à libérer des sucres solubles surtout dans les régions les plus accessibles aux enzymes (les régions amorphes), alors que les régions les plus récalcitrantes (les régions cristallines) se maintiennent, d'où l'augmentation de cristallinité du solide résiduel (*Figure III-10*).

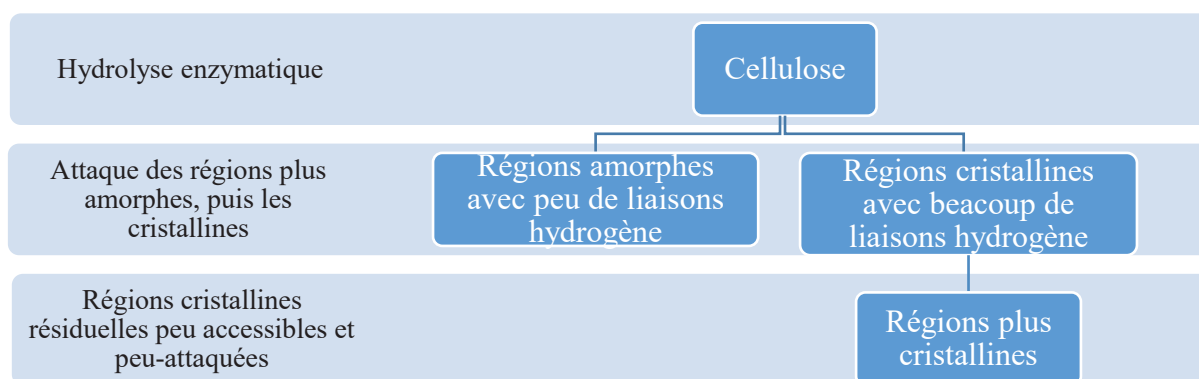


Figure III-10: Hydrolyse enzymatique de la cellulose et attaque des régions amorphe/cristalline.

Ces résultats concordent avec d'autres études sur la relation entre la cristallinité, le DP et le taux d'hydrolyse. Il a déjà été observé que la bio-hydrolyse augmente la cristallinité de la cellulose [12]. De plus, Hakansson *et al.* en 2005, ont démontré qu'il y a deux phases au niveau de la réduction du DP de la cellulose; la première est rapide grâce à l'hydrolyse de la région amorphe du substrat tandis que la seconde phase, plus lente, correspond à l'hydrolyse des parties cristallines [13]. Une autre étude sur la relation entre la cristallinité et le taux de bio-hydrolyse a montré que le taux d'hydrolyse diminue avec l'augmentation de la cristallinité en raison de la difficulté d'accessibilité des enzymes à leur substrat [14].

Le cocktail d'enzymes Celluclast renferme des endo et des exocellulases. Comme on a trouvé dans la littérature que les endocellulases initient l'hydrolyse de préférence sur les régions amorphes tout en diminuant le DP de la cellulose et en engendrant des nouvelles extrémités. En comparant le pourcentage de diminution de DP après l'hydrolyse enzymatique, on peut constater que dans le cas de la cellulose MN100 le pourcentage est (36%) plus élevé que dans le cas de MC (22%), ceci pourrait être expliqué par le fait que les endocellulases agissent de préférence sur les régions amorphes qui se trouvent de plus dans la cellulose MN100. Les nouvelles extrémités sont des nouveaux sites de substrats, par la suite, pour les exocellulases. Une synergie d'action se trouve alors entre ces deux types d'enzymes.

III.3.2.5. Conclusion sur les caractéristiques du prétraitement enzymatique

Dans notre étude, le prétraitement enzymatique fait diminuer progressivement le DP de la cellulose résiduelle tout au long de l'incubation alors que la cristallinité augmente légèrement puisque la partie amorphe s'hydrolyse préférentiellement alors que les régions cristallines résistent. Il apparaît alors que l'hydrolyse enzymatique agit préférentiellement sur le DP, en le

diminuant significativement (formation de glucose et de cellobiose de DP de 1 et 2 et cellulose résiduelle de DP plus petit), alors qu'elle agit d'une façon plus modérée sur la cristallinité, qui apparaît légèrement augmentée pour les raisons qui viennent d'être évoquées. Le prétraitement enzymatique apparaît être plus sélectif que le prétraitement mécanique en touchant surtout de DP. En effet, rappelons que le prétraitement mécanique a diminué profondément le DP et le TCr de la cellulose (*Tableau III-3*).

Tableau III-3: Bilan des effets de prétraitements mécanique et enzymatique sur la structure de la cellulose. (↓=diminue et ↑=augmente)

Types de prétraitement	Fraction solide	
mécanique	DP ↓ forte	TCr ↓ forte
enzymatique	DP ↓ forte	TCr ↑ légère

III.3.3. Comparaison : prétraitement enzymatique vs prétraitement mécanique

Les rendements en sucres (en glucose et cellobiose) après 24h d'hydrolyse enzymatique des celluloses MN100 et MC broyées à boules, ont été comparés à ceux obtenus avec les celluloses vierges (sans prétraitement mécanique) (*Figure III-11*). Nous pouvons observer que le taux d'hydrolyse des celluloses vierges n'excède pas 87 et 75mmol/L respectivement pour MN100 et MC. Alors que les celluloses broyées sont plus hydrolysées avec des taux d'hydrolyse plus élevés qui atteignent 100 et 111mmol/L pour MN100 et MC broyées respectivement après 24h (*Figure III-11*). Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le prétraitement mécanique diminue fortement la cristallinité de la cellulose, ce qui réduit la récalcitrance de la biomasse, en formant un réseau de liaisons hydrogène plus faibles, et permet par conséquent l'accessibilité des enzymes au substrat. En parallèle, la diminution du DP libère plus de nouvelles extrémités réductrices, ce qui permet aux cellulases, en particulier les exoglucanases **CBH**, d'être plus réactives [8] [10]. Un DP plus faible signifie plus d'extrémités libres [15], ce qui accélère le taux de bio-hydrolyse et augmente par conséquent le rendement en sucres produits à partir des échantillons broyés. En accord avec cela, selon Kobayashi *et al.* en 2012, les changements physico-chimiques de la cellulose après le broyage mécanique entraînent une augmentation du taux d'hydrolyse enzymatique [16].

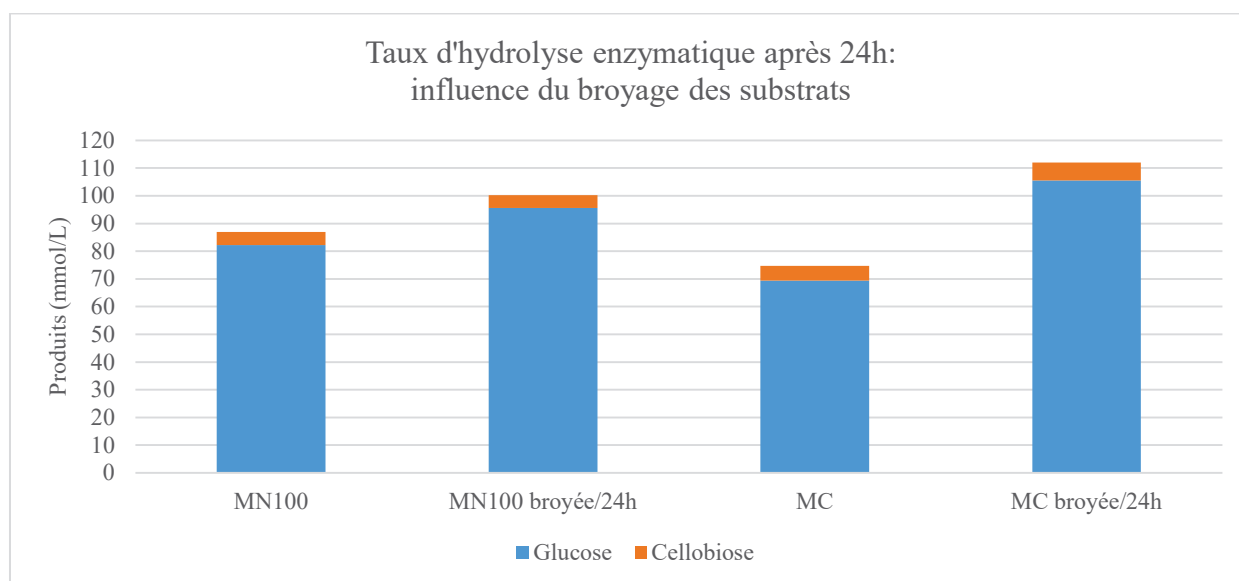


Figure III-11: Hydrolyse enzymatique en glucose et cellobiose (mmol/L) en fonction du prétraitement du substrat par broyage: celluloses vierges ou broyées. Conditions réactionnelles : 0,8g cellulose, 400 μ L Celluclast (10,3U/mL), 32,5mL de solution tampon (50mM et de pH 4,75), 50°C, 300 rpm, 24h. (Tests doublés, résultats affichés =moyenne des valeurs obtenues).

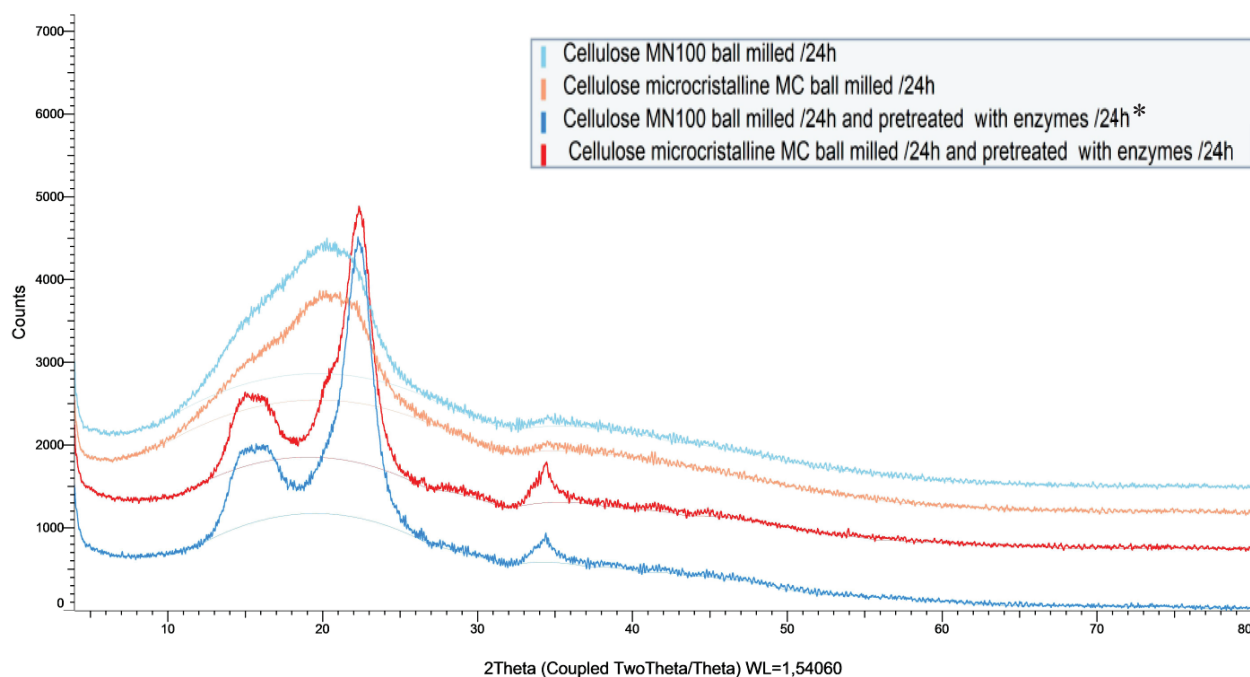


Figure III-12: DRX : Diffractogrammes des échantillons (cellulose MN100 et MC) broyés au moyen du broyeur à boules (24h) avant et après hydrolyse enzymatique pendant 24h. *: broyage à boules (24h) précède l'hydrolyse enzymatique/24h.

Ainsi, par broyage mécanique, les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires ont été partiellement ou entièrement dissociées en fonction de la sévérité du broyage, ce qui conduit à

une diminution du taux de cristallinité et du DP. Les diffractogrammes des échantillons broyés montrent que les deux celluloses deviennent presque amorphes après 24h de broyage (*Figure III-12*). Les celluloses broyées gagnent aussi de nouvelles extrémités réductrices (le résultat des DP inférieurs). Ceci aboutit à une amélioration des interactions enzyme-cellulose, en rendant, par conséquent, la cellulose plus facile à être attaquée par les enzymes. Il en résulte un taux de conversion plus élevé par bio-hydrolyse (*Figure III-11*), laissant un solide résiduel plus cristallin (*Figure III-12*), car les parties amorphes des deux celluloses broyées ont été préférentiellement hydrolysées.

Le prétraitement mécanique a diminué significativement le DP et le TCr des celluloses vierges, en les rendant plus accessibles à l'attaque enzymatique. Par contre, le prétraitement enzymatique a diminué seulement le DP des celluloses vierges sans affecter significativement le TCr. Il s'agit là d'une différence majeure.

III.4. REFERENCES

- [1] Y. Yu and H. Wu, *Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water*, vol. 57, pp. 793-800, 2011.
- [2] M. Yabushita, *A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals*. Springer Theses Book, 2016.
- [3] Q. Liu, J. Tan, C. Cai, L. Ma, and T. Wang, "Enhanced Sugar Alcohol Production from Cellulose by Pretreatment with Mixed Ball-Milling and Solid Acids," vol. 11, pp. 1843–1854, 2015.
- [4] H. Kobayashi *et al.*, "Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts," *Green Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 326–333, 2011.
- [5] Z. Wang *et al.*, "Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 100, no. March, pp. 56–66, 2013.
- [6] P. D. E. C. De, P. A. R. Fermentation, and E. N. Milieu, "Hydrolyse de la cellulose par les moisissures," pp. 465–474.
- [7] D. Chu, H. Deng, X. Zhang, J. Zhang, and J. Bao, "A simplified filter paper assay method of cellulase enzymes based on HPLC analysis," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 167, no. 1, pp. 190–196, 2012.
- [8] P. Va and G. Johansson, "Mechanism of substrate inhibition in cellulose synergistic degradation," vol. 4526, pp. 4520–4526, 2001.
- [9] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, "Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology," *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 66, no. 4, p. 739, Dec. 2002.
- [10] B. K. Barr, Y. L. Hsieh, B. Ganem, and D. B. Wilson, "Identification of two functionally different classes of exocellulases," *Biochemistry*, vol. 35, no. 2, pp. 586–592, 1996.
- [11] H. K. Lim, D. R. Kim, K. I. Lee, D. W. Hwang, and I. T. Hwang, "Complete saccharification of cellulose through chemo-enzymatic hydrolysis," *Biomass and*

- Bioenergy*, vol. 94, pp. 31–38, 2016.
- [12] V. S. Chang and M. T. Holtzapple, “Fundamental Factors Affecting Biomass Enzymatic Reactivity,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 84–86, no. 1–9, pp. 5–38, 2000.
- [13] H. Håkansson, P. Ahlgren, and U. Germgård, “The degree of disorder in hardwood kraft pulps studied by means of LODP,” *Cellulose*, vol. 12, no. 3, pp. 327–335, 2005.
- [14] M. Hall, P. Bansal, J. H. Lee, M. J. Realf, and A. S. Bommaris, “Cellulose crystallinity - A key predictor of the enzymatic hydrolysis rate,” *FEBS J.*, vol. 277, no. 6, pp. 1571–1582, 2010.
- [15] Y. H. P. Zhang and L. R. Lynd, “Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 88, no. 7, pp. 797–824, 2004.
- [16] K. Kobayashi, S. Kimura, U.-J. Kim, K. Tokuyasu, and M. Wada, “Enzymatic hydrolysis of cellulose hydrates,” *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 967–974, 2012.

CHAPITRE IV:
LES ZIRCONES DOPEES PAR
DES METAUX DE
TRANSITION

Table des matières du chapitre IV

CHAPITRE IV : LES ZIRCONES DOPEES PAR DES METAUX DE TRANSITION	105
IV.1. CHOIX DE CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS, LES ZIRCONES DOPEES.	105
IV.2. LEUR SELECTIVITE DANS LA CONVERSION DE LA CELLULOSE EN ACIDE LACTIQUE	106
IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION SUR LA SYNTHESE ET LA CARACTERISATION DES ZIRCONES DOPEES	107
IV.3.1. Caractérisation physico-chimique: Analyses élémentaire ICP, DRX, surface spécifique BET et taille des pores.....	107
IV.3.2. Caractérisation des propriétés acides des Zircones	110
IV.4. ACTIVITE CATALYTIQUE DES ZIRCONES DOPEES	117
IV.5. ETUDE DES CATALYSEURS BI-FONCTIONNELS A BASE DE Pt DISPERSE SUR ZIRCONES	123
IV.6. STABILITE THERMIQUE DES CATALYSEURS	125
IV.7. CONVERSION CATALYTIQUE EN MILIEU ETHANOL	127
IV.7.1. Activité catalytique de différents catalyseurs acides de Lewis dans la conversion de cellulose en milieu éthanol.....	127
IV.7.2. Réactivité des substrats de DP différents en présence de zircone tungstène	128
IV.8. EFFET DE CALCINATION	129
IV.9. CONCLUSION.....	132
IV.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

CHAPITRE IV : LES ZIRCONES DOPEES PAR DES METAUX DE TRANSITION

Dans ce chapitre, on a réalisé une étude sur les zircons dopés par différents éléments de transition (W, Mo, Nb et Ta) pour évaluer leur potentiel comme catalyseurs hétérogènes acides de Lewis dans la conversion sélective de la cellulose en acide lactique. D'après des études antérieures faites au sein de notre équipe, l'efficacité des oxydes tungstés dans la formation de l'acide lactique à partir de la cellulose a été décrite. Des rendements de 27% et 18% ont été obtenus à partir de cellulose microcristalline dans des conditions hydrothermales à 190°C après 24h en présence de l'alumine tungstée et de la zircone tungstée respectivement [1]. L'efficacité catalytique de ces oxydes était auparavant attribuée à une action en synergie entre les ions de l'autoprotolyse de l'eau responsables de la dépolymérisation de la cellulose en oligosaccharides solubles qui sont ensuite convertis à la surface de l'acide de Lewis en acide lactique [1] [2]. De plus, il a été montré que ces acides de Lewis solides, combinés avec du Pt et utilisés sous atmosphère d'hydrogène, ont conduit à des rendements élevés en glycols [3]. Cependant, malgré la stabilité relative des catalyseurs observée, la lixiviation des espèces actives W a été détectée, ~ 2% de la teneur en W du catalyseur frais [1].

IV.1. CHOIX DE CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS, LES ZIRCONES DOPEES

Au cours des dernières années, on constate un intérêt particulier pour les catalyseurs à base d'oxydes métalliques supportés dans la conversion de la biomasse. Les études ont montré l'efficacité des catalyseurs à base de zircons dans la conversion de cellulose [1] [4] [5]. Pour cela, on a synthétisé et étudié des zircons dopés avec différents éléments de transition, le tungstène, le molybdène, le niobium et le tantale (nommées ZrW, ZrMo, ZrNb et ZrTa respectivement). Le but consiste donc à obtenir des catalyseurs acides efficaces dans la conversion sélective de cellulose en acide lactique, et ayant une stabilité thermique élevée dans nos conditions réactionnelles. Ainsi, on a étudié ces catalyseurs monofonctionnels acides et des catalyseurs bi-fonctionnels acides/métalliques après imprégnation du platine et leur rôle pour promouvoir la conversion de la cellulose en molécules plateformes telles que l'acide lactique (LA) ou les polyols comme le propylène glycol (PG).

IV.2. LEUR SELECTIVITE DANS LA CONVERSION DE LA CELLULOSE EN ACIDE LACTIQUE

L'acide lactique (LA) ou l'acide 2-hydroxypropionique est une molécule d'intérêt qui a des applications dans différents domaines, médical, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, chimique et autres [6] [7]. De plus, cette molécule plateforme peut être directement utilisée comme monomère pour la production d'acide poly-lactique (PLA), mais elle peut également être convertie en d'autres molécules telles que l'acide acrylique ou le propylène glycol, qui sont des monomères essentiels dans la production de polyesters. Le marché de l'acide lactique est prévu d'atteindre 600000 tonnes en 2020 [8]. Sa production se fait principalement par un procédé de fermentation des glucides tels que le glucose dérivé de l'amidon [9]. Cependant la faible concentration de l'acide lactique (LA) produit et la formation de sels de LA, ainsi que la nécessité de la séparation et la purification de LA semblent être les principaux inconvénients de cette technologie [7]. Par ailleurs, des recherches récentes ont montré que l'acide lactique peut être produit directement par transformation thermochimique catalytique des ressources lignocellulosiques moins chères [10]. Cette transformation implique différentes étapes: l'hydrolyse de la biomasse en glucose, l'isomérisation du glucose en fructose, la fragmentation rétro-aldolique en trioses ou le clivage des liaisons C-C et C-O, des étapes de déshydratation / réhydratation ou de transfert d'hydrogène, ceci sous l'effet d'un seul système catalytique multifonctionnel [1] [2] [11] [12] [13].

Il a été rapporté que les sels d'Er (III) conduisent à des rendements élevés en acide lactique (91%) à partir de cellulose, avec peu de quantités de sous-produits comme l'acide formique, l'acide acétique et l'acide lévulinique [13]. Ceci a été obtenu en faisant réagir la cellulose dans de l'eau à 240°C pendant 30min en présence d'ErCl₃. Les auteurs ont suggéré que les sites acides de Lewis peuvent fonctionner en synergie avec les ions hydroniums générés par l'autoprotolyse de l'eau à 240°C pour convertir les oligosaccharides solubles en acide lactique via une cascade d'étapes élémentaires comprenant l'étape de déhydroxylation par la coordination directe des groupes hydroxyles avec le centre acide de Lewis de l'ion erbium, puis des clivages des liaisons C-C ou C-O conduisant à la formation de LA [13]. Des rendements élevés similaires (> 50%) en LA ont été rapportés en présence des ions Pb (II) solubles [12].

En général, des rendements en acide lactique significativement plus bas ont été rapportés en utilisant des catalyseurs hétérogènes dans la conversion de la cellulose dans l'eau. On peut mentionner que le rendement en LA dépend fortement du rapport molaire sites actifs/unités de glucose. En général, lorsque la catalyse homogène est mise en œuvre, ce rapport est relativement plus élevé que dans les conditions de catalyse hétérogène. Sn-zéolite, Sn-alumine, W/alumine, W/zircone, Nb-dispersé sur alumine-fluorurée, des oxydes métalliques de type perovskite LaCoO_3 ont été déjà rapportés comme catalyseurs hétérogènes efficaces, cependant, des rendements en LA inférieurs à 30% ont été généralement obtenus [11] [1] [14] [15]. En revanche, les rendements en $\text{LA} > 50\%$ ont été rapportés en utilisant l'Er (III) ancré dans une zéolite ou les argiles, lorsque la liquéfaction de la cellulose est mise en œuvre à haute température, 240°C pendant une courte durée de réaction, 30min [16] [17].

Pour résumer, l'objectif de cette étude a été de synthétiser par la méthode d'échange anionique entre ZrOH et une solution des précurseurs des éléments de transition solubilisée dans une solution de peroxyde d'hydrogène, méthode brevetée [18], des catalyseurs à base de zircone modifiés avec différents oxydes de métaux de transition (W, Mo, Nb et Ta). On a caractérisé leurs propriétés physico-chimiques et leurs effets dans la conversion de la cellulose. En particulier, on a étudié l'importance de leur force acide sur les mécanismes de conversion de la cellulose en acide lactique, dans le milieu aqueux, un solvant «vert» par certains auteurs comme Kronholm, Riekkola, et Breslow. De plus, on a aussi étudié l'effet d'ajout d'une fonction métallique par l'imprégnation du platine sur ces zircons, pour orienter la réaction vers la production des polyols sous atmosphère d'hydrogène.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION SUR LA SYNTHÈSE ET LA CARACTÉRISATION DES ZIRCONES DOPEES

IV.3.1. Caractérisation physico-chimique: Analyses élémentaire ICP, DRX, surface spécifique BET et taille des pores

Les résultats d'analyse chimique, de mesure des surfaces spécifiques BET, de la taille des pores des différentes zircons dopées ainsi que la densité surfacique des éléments de transition sont présentés dans le *Tableau IV-1*.

Tableau IV-1: Caractérisations physico-chimiques des zircons dopées calcinées à 600°C/3h: analyses chimiques, surface spécifique BET, taille des pores et densité superficielle des éléments de transition.

Catalyseurs	Analyse élémentaire (%poids)	S _{BET} (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Densité superficielle des métaux (atome/nm ²)	Densité superficielle des métaux (μmol/m ²)
ZrW	15,8% W	151	5,5	2,7	4,3
ZrMo	10,4% Mo	139	4,8	3,1	4,9
ZrNb	9,7% Nb	84	9,9	2,6	4,1
ZrTa	15,2% Ta	68	12	3	4,8
ZrW commerciale*	12% W	107	-	2,9	4,6

*Fournie par MEL

La densité surfacique de l'élément dopant a été calculée comme suit [19]:

$$\text{Concentration en élément E (atome/nm}^2\text{)} = \frac{m_{\text{EOx}} \times 10^{-2} \times NA}{M_{\text{EOx}} \times S_{\text{BET}} \times 10^{18}}$$

- m_{EOx} est le poids de l'oxyde de l'élément %
- M_{EOx} est la masse molaire de l'oxyde de l'élément (g/mol)
- NA est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)
- S_{BET} est la surface du catalyseur en m²/g

Tous les catalyseurs conservent une surface importante après calcination à 600°C (S_{BET} entre 68 et 151m²/g). Mais les surfaces de ZrW et ZrMo sont plus élevées (151 et 139m²/g respectivement) que ZrNb et ZrTa (84 et 68m²/g respectivement), en corrélation apparente avec la configuration électronique des éléments dopants et non pas avec leur taille. A noter que toutes les densités superficielles des éléments de transition des catalyseurs calcinés sont de l'ordre de 3 atomes de métal/nm². Tous les échantillons présentent des dimensions de pores dans le domaine des mésopores avec des valeurs moyennes comprises entre 4 et 12nm, ce qui assurerait un bon contact avec les oligosaccharides solubles dérivés de la cellulose. De manière intéressante, les zircons dopées par Nb et Ta sont caractérisées par une taille de pores plus importante, environ 10nm, comme le montrent les boucles d'hystérésis observées à une pression relative plus élevée que les zircons dopées par W et Mo (*Figure IV-1*).

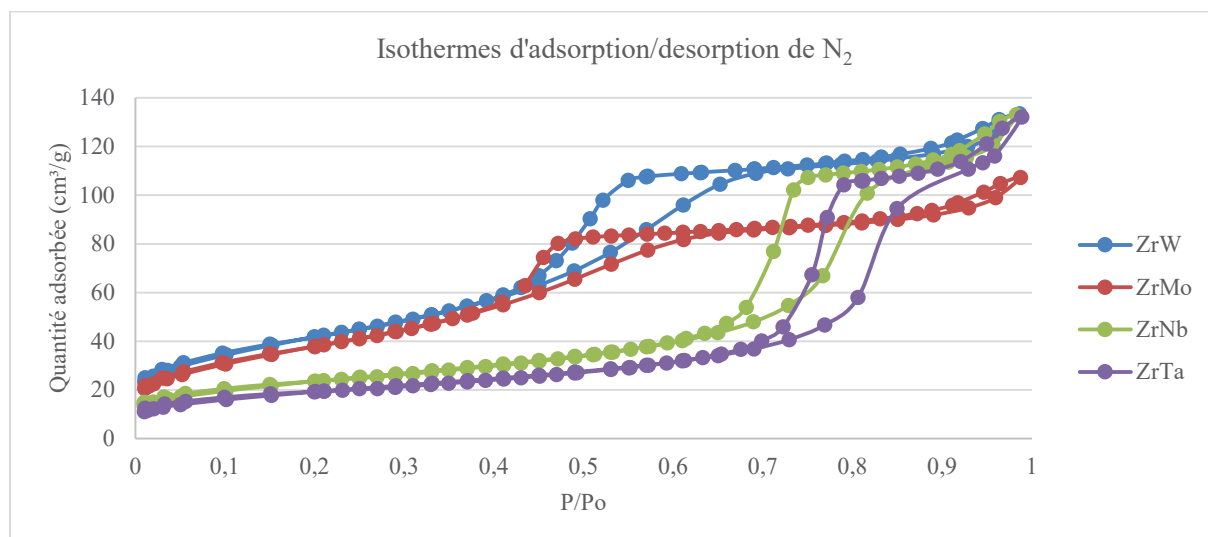


Figure IV-1: Isothermes d'adsorption / désorption d'azote des zircons dopés calcinés.

Les diagrammes DRX des catalyseurs calcinés sont présentés dans la Figure IV-2, et montrent la phase tétragonale de ZrO₂ exclusivement pour ZrW et ZrMo. Par contre, la présence de zirconite monoclinique dans les cas de ZrNb et de ZrTa a été observée (les pics caractéristiques de la phase monoclinique de la zirconite sont observés à 28,3° et 31,6° (2θ)) [20].

Il a été rapporté dans la littérature que les oxoanions comme WO_x peuvent éviter la transformation des cristallites en phase monoclinique même à une température de calcination élevée [21], cela pourrait se produire aussi en présence de MoO_x, NbO_x et TaO_x. Cependant, la stabilisation de la phase tétragonale de la zirconite semble également dépendre de la configuration électronique de l'élément dopant et non pas de sa taille. De plus, nous n'avons observé aucune raie de diffraction des oxydes des éléments dopants cristallins, ce qui signifie que les oxoanions des éléments de transition dopants sont bien dispersés dans les zircons [4].

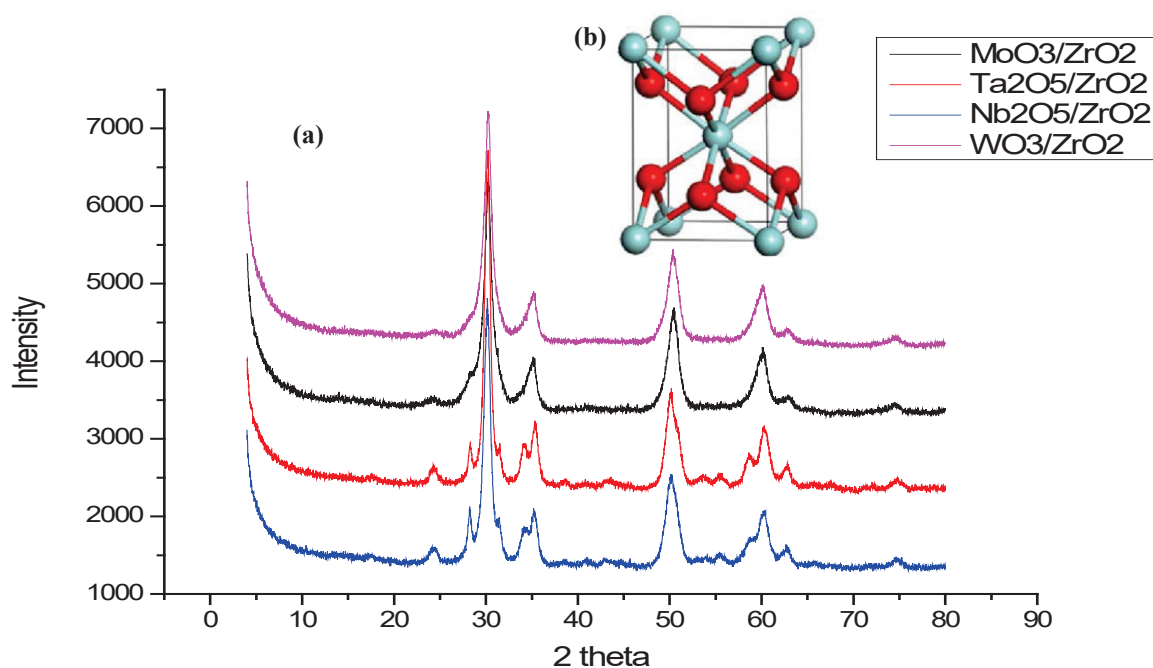


Figure IV-2: (a) Diffractogrammes des rayons X (DRX) des zircons dopés calcinés. (b) Phase tétragonale de la zircone [Han et Zhu en 2013].

IV.3.2. Caractérisation des propriétés acides des Zircons

IV.3.2.1. Nature des sites acides par adsorption de la pyridine suivie de FT-IR

Les spectres FT-IR des échantillons calcinés après adsorption de la pyridine à température ambiante et sa désorption sous vide à 150°C sont présentés sur la Figure IV-3. Ils présentent tous les bandes caractéristiques des sites acides de Lewis à 1455 cm^{-1} et 1600-1633 cm^{-1} (PyL), et aussi la bande d'absorption à 1489 cm^{-1} qui correspond aux vibrations dues à la pyridine coordonnée aux sites acides de Lewis et de Brønsted (PyL et PyH⁺) [22]. La bande à 1580 cm^{-1} est attribuée à de la pyridine adsorbée sur la surface du catalyseur par des liaisons hydrogène. En revanche, seule la zircone tungstée présente la bande à 1540 cm^{-1} et celle entre 1640-1620 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations des espèces pyridinium (PyH⁺), donc de la présence de sites acides de Brønsted [22] [23]. Le rapport entre sites acides de Lewis/Brønsted de l'ordre de 3 a été déterminé par intégration des bandes à 1450 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} . La ZrW seule possède alors des sites de Lewis et de Brønsted, alors que toutes les autres zircons, ZrMo, ZrTa et ZrNb présentent exclusivement des sites acides de Lewis. A noter que le spectre obtenu sur ZrNb voire ZrTa est difficile à interpréter avec un recouvrement possible des bandes attribuées à de la pyridine retenue par liaisons hydrogène à 1580 cm^{-1} et éventuellement une bande large centrée vers 1560-1565 cm^{-1} qui pourrait couvrir les vibrations des espèces pyridinium.

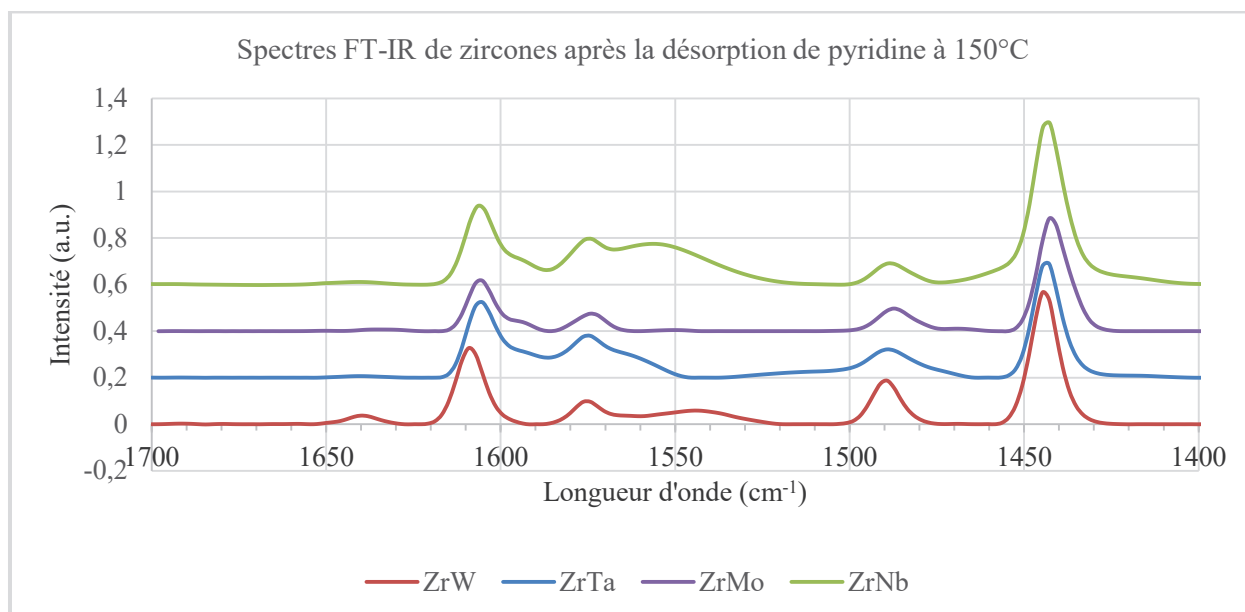


Figure IV-3: Les spectres FT-IR de toutes les zircons calcinées après la désorption de pyridine à 150°C.

La force des sites acides peut être mise en évidence en augmentant la température de désorption de la pyridine (de 150, 250, à 350°C). En comparant les spectres de désorption de pyridine à température croissante, on peut constater des différences entre les zircons dopés. On peut observer que ZrW et ZrNb conservent une quantité équivalente de pyridine adsorbée après l'évacuation à 150°C ou à 250°C, alors que la désorption de la pyridine à la surface de ces deux catalyseurs n'est observée qu'à 350°C (Figure IV-4 (a) et Figure IV-5 (a)). En revanche, pour ZrMo et ZrTa, la désorption totale de la pyridine à leur surface est observée à une température inférieure (à 250°C) (Figure IV-4 (b) et Figure IV-5 (b)). Ceci indique que ZrW et ZrNb pourraient être des catalyseurs acides plus forts que ZrMo et ZrTa. Les sites acides de Lewis présents sur les zircons dopés sont probablement des cations coordinativement insaturés de W, Nb, Mo ou Ta exposés à la surface élevée de la zircone puisque nous verrons plus tard par calorimétrie que la contribution de Zr^{4+} aux propriétés acides est mineure. Quoi qu'il en soit, l'ordre de force des sites acides déduit des données FTIR ne peut pas être corrélé, de façon simple, ni à la configuration électronique des éléments dopants ni à leur taille par rapport à Zr^{4+} .

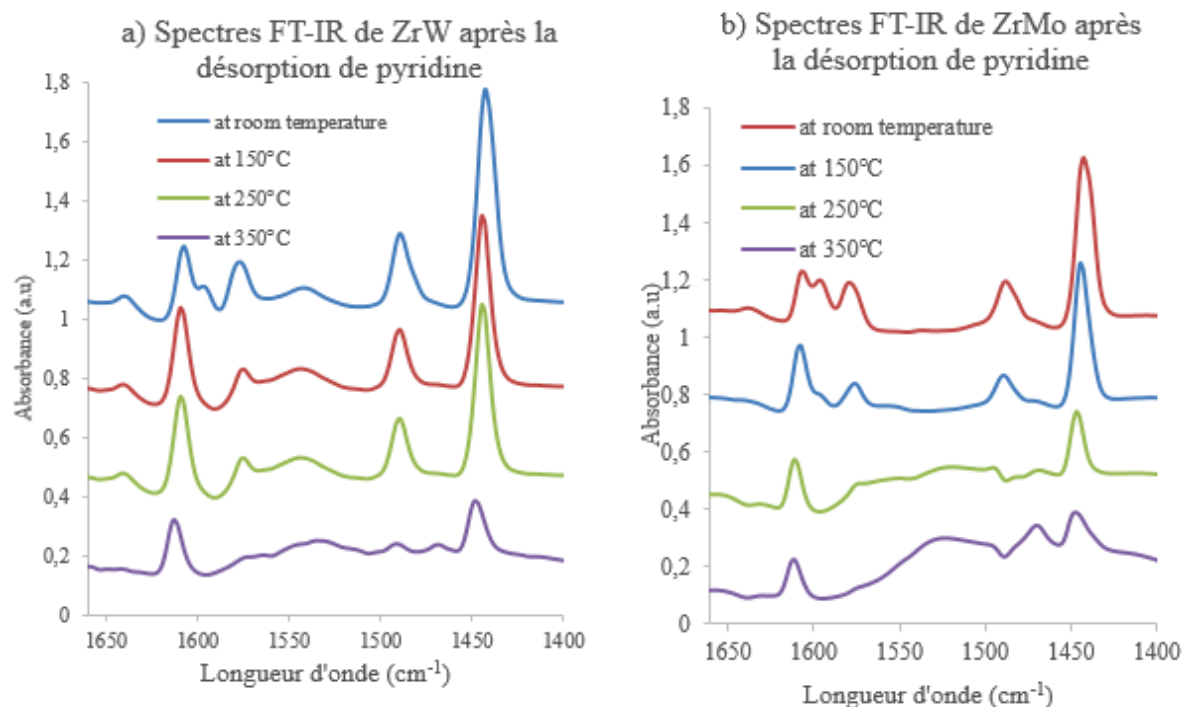


Figure IV-4 : Spectres FT-IR de catalyseurs calcinés après adsorption de pyridine à température ambiante et désorption à des températures croissantes, 150°C, 250°C et 350°C, de ZrW (a) et ZrMo (b).

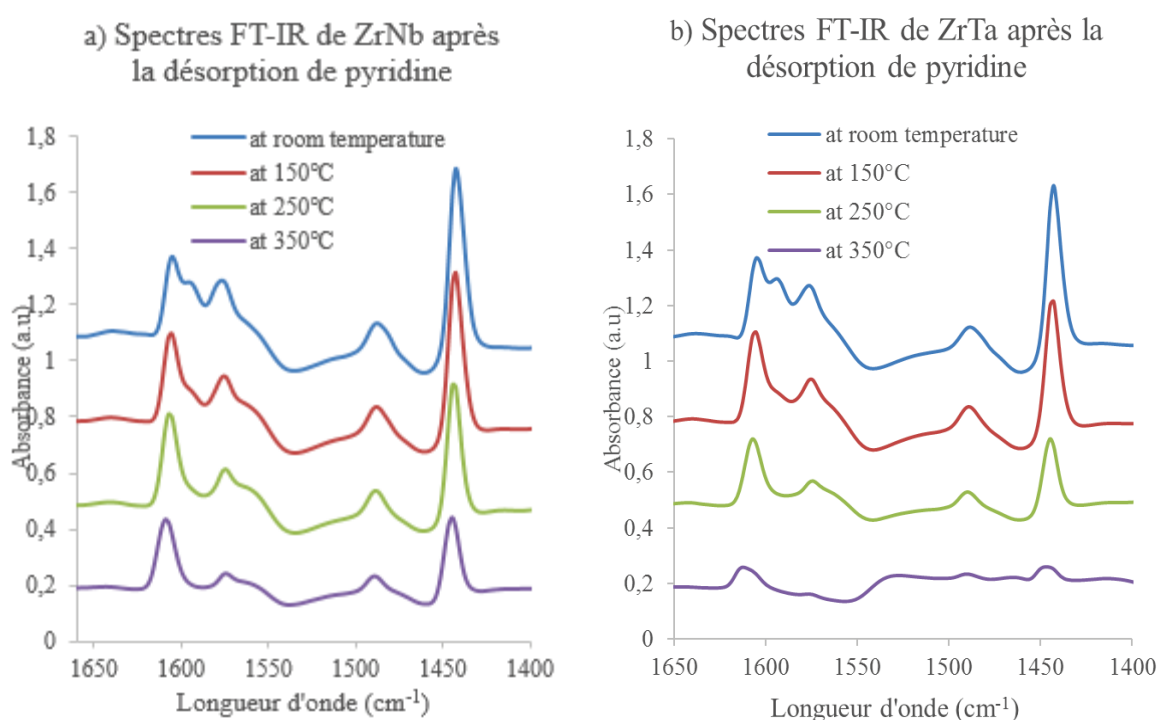


Figure IV-5 : Spectres FT-IR de catalyseurs calcinés après adsorption de pyridine à température ambiante et désorption à des températures croissantes, 150°C, 250°C et 350°C, de ZrNb (a) et ZrTa (b).

IV.3.2.2. Nombre et distribution en force des sites acides par adsorption d'ammoniac NH_3 couplée à la calorimétrie et à la volumétrie

Les analyses calorimétriques ont été effectuées pour fournir plus d'informations sur l'acidité de surface des catalyseurs. Les courbes calorimétriques sont enregistrées parallèlement aux isothermes d'adsorption d' NH_3 effectuées à 80°C , et elles sont présentées dans la *Figure IV-6* et la *Figure IV-7* respectivement. Les chaleurs différentielles d'adsorption de petites doses d' NH_3 sont mesurées (kJ/mol) parallèlement à la quantité de NH_3 adsorbé ($\mu\text{mol/g}$ du catalyseur) ce qui permet de tracer les isothermes d'adsorption de NH_3 ($\mu\text{mol/g}$ du catalyseur) en fonction de la pression d'équilibre d'ammoniac.

Tout d'abord, on peut observer à partir des courbes calorimétriques et des isothermes que le nombre total de sites acides diffère entre les catalyseurs: ZrW et ZrMo possèdent le plus grand nombre total de sites acides d'environ $350\mu\text{mol/g}$, tandis qu'un nombre total réduit de sites est trouvé sur ZrNb et ZrTa de 210 et $160\mu\text{mol/g}$ respectivement. Noter que ce nombre de sites acides est proportionnel à la surface BET des catalyseurs, et on remarque que toutes les zircons dopées présentent une densité de sites acides équivalente, $\sim 2,4\mu\text{mol/m}^2$ (*Tableau IV-2*), ce qui correspond environ à la moitié de la densité en éléments dopants rapportée dans le *Tableau IV-1*.

Les courbes calorimétriques montrent que la chaleur différentielle diminue progressivement avec l'augmentation des quantités de NH_3 adsorbées, indiquant l'hétérogénéité de la surface des catalyseurs en terme de force acide. La chaleur d'adsorption de NH_3 à mi-recouvrement de la surface a ensuite été utilisée pour comparer la zircone dopée en ce qui concerne leur force acide (*Tableau IV-2*). De petites différences sont obtenues avec une valeur moyenne de 140 kJ/mol pour ZrTa, l'acide le plus faible, et 155 kJ/mol pour la plus forte, ZrW. Cela correspond assez bien aux données FTIR. A noter que ces valeurs de chaleur différentielle à mi-recouvrement sont supérieures à celle mesurée sur la zircone non dopée, caractérisée par une chaleur différentielle moyenne à mi-recouvrement de 100kJ/mol (données non-présentées). Ceci suggère fortement que l'acidité de Lewis de la zircone dopée est fournie principalement par les cations dopants plutôt que par Zr^{4+} .

Cependant, en regardant plus en détails la distribution des sites acides des zircons calcinées en terme de leur force, le classement des catalyseurs est plus évident (*Figure IV-8*).

Les sites acides sont discriminés comme suit: les sites acides forts correspondent à des sites avec $Q_{\text{diff}} > 150 \text{ kJ/mol}$, les modérés sont compris entre 150 et 100 kJ/mol, les plus faibles avec Q_{diff} dans la gamme de 100 kJ/mol et 80 kJ/mol, tandis que $Q_{\text{diff}} < 80 \text{ kJ/mol}$ correspond à l'ammoniac physisorbé [24]. Ainsi, ZrW possède la plus grande quantité de sites acides les plus forts (121 $\mu\text{mol/g}$), suivie par ZrMo (83 $\mu\text{mol/g}$), puis ZrNb (75 $\mu\text{mol/g}$) et ZrTa (34 $\mu\text{mol/g}$).

Une zircone tungstée commerciale (MEL) a été comparée à nos catalyseurs comme catalyseur de référence. Elle a une teneur de 12% en W et une surface spécifique de 107 m^2/g après calcination à 600°C/3h (Tableau IV-1). Elle présente un nombre total des sites acides de 260 $\mu\text{mol/g}$, inférieur à celui de notre zircone tungstée synthétisée par échange, qui a une teneur plus élevée en W et une surface plus grande (Tableau IV-1 Tableau IV-2).

Tableau IV-2: Chaleur différentielle moyenne d'adsorption d'ammoniac à mi-recouvrement (kJ/mol), nombre total sites acides ($\mu\text{mol/g}$) et densité des sites acides ($\mu\text{mol/m}^2$) des différentes zircons calcinées à 600°C/3h.

Catalyseurs	$Q_{\text{diff}}^{\text{a}}$ moyenne à mi-recouvrement (kJ/mol)	Nombre total des sites acides ($\mu\text{mol/g}$)	Densité des sites acides ($\mu\text{mol/m}^2$)
ZrW	155	350	2,3
ZrMo	145	350	2,5
ZrNb	150	210	2,5
ZrTa	140	160	2,3
ZrW commerciale	145	260	2,4

^a: Les chaleurs d'adsorption à mi-recouvrement en NH_3 (moyenne)

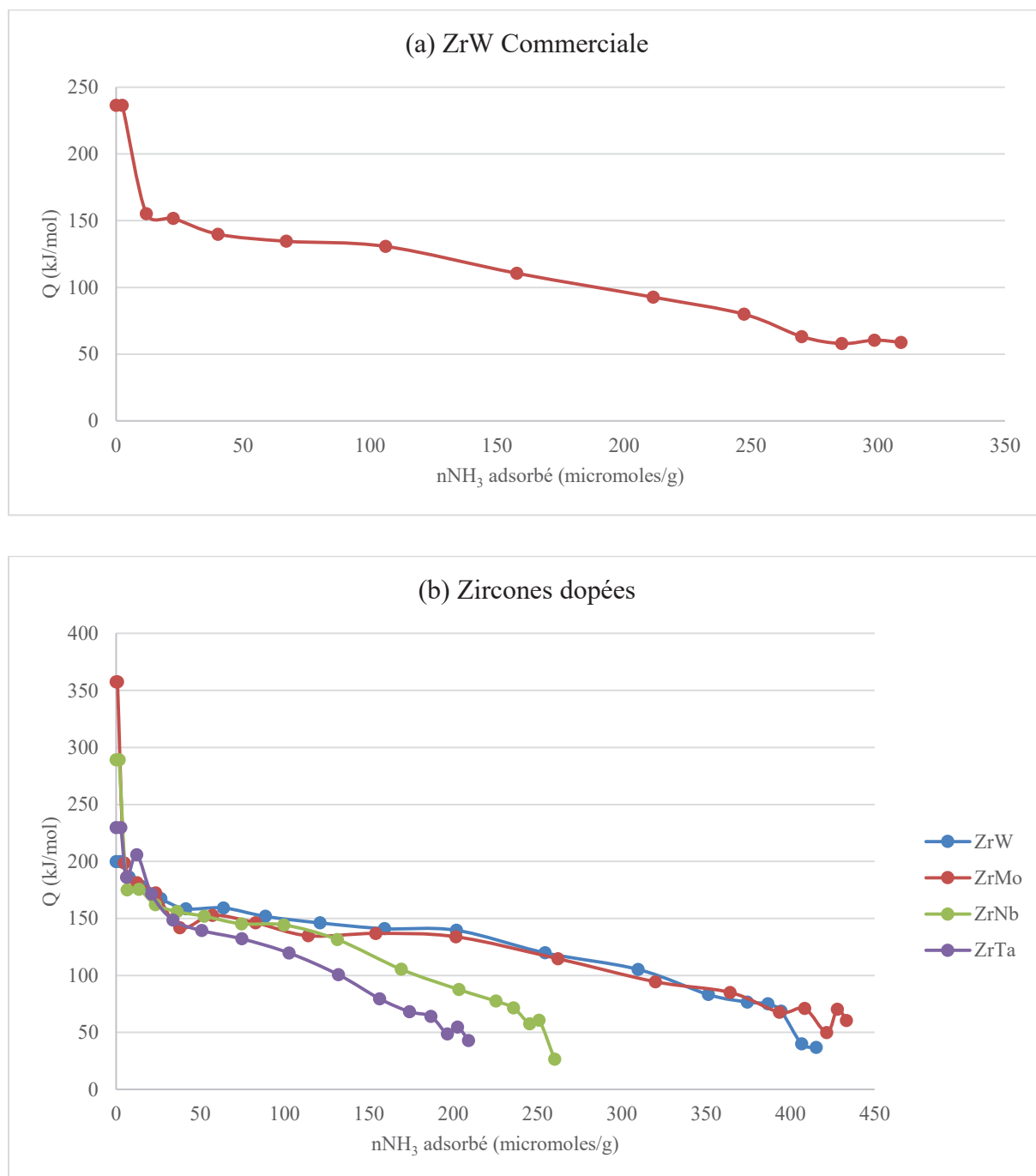


Figure IV-6: Courbes calorimétriques (Chaleur différentielle d'adsorption de NH₃ (kJ/mol) en fonction du recouvrement en ammoniac (μmol/g de catalyseur) du catalyseur ZrW commercial (a) et des zircones dopées (b) calcinés.

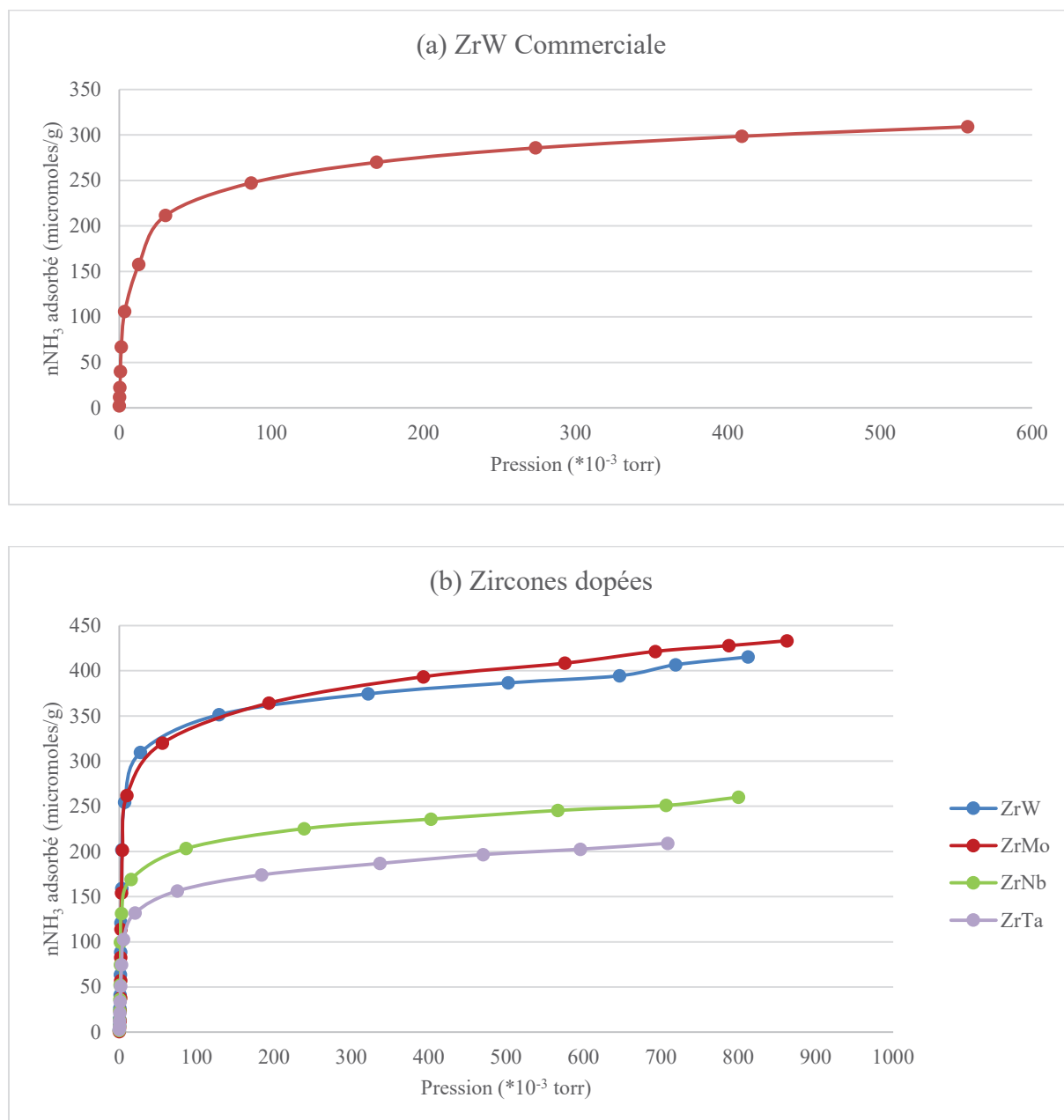


Figure IV-7 : Les isothermes d'adsorption de NH_3 ($\mu\text{mol/g}$ de catalyseur) en fonction de la pression d'équilibre (10^{-3} Torr) du catalyseur ZrW commercial (a) et des zircones dopées (b) calcinés.

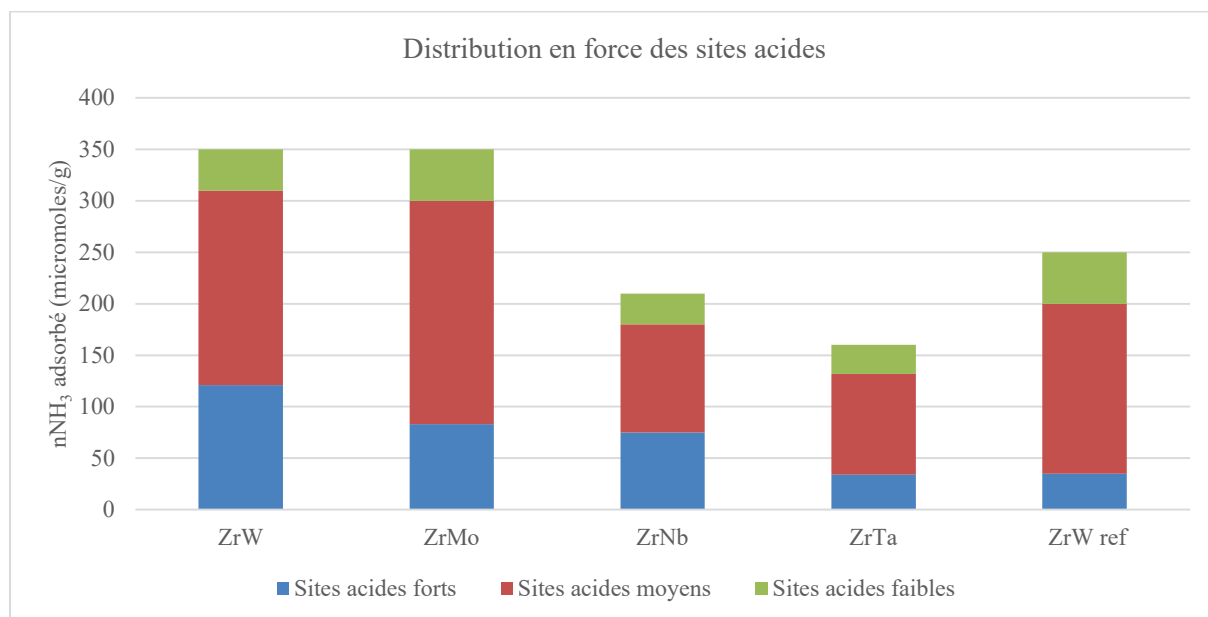


Figure IV-8: La distribution en force des sites acides des zircons dopés: sites acides forts ($Q_{diff} > 150$ kJ/mol), sites acides de force moyenne (150 kJ/mol $< Q_{diff} < 100$ kJ/mol) et des sites acides faibles ($Q_{diff} < 100$ kJ/mol).

IV.4. ACTIVITE CATALYTIQUE DES ZIRCONES DOPEES

L'évaluation de l'activité catalytique des zircons dopés par les différents éléments de transition dans la conversion de la cellulose en acide lactique a été menée dans le but de tenter de mettre en évidence des corrélations entre les propriétés de surface de ces catalyseurs et leur réactivité.

La Figure IV-9 et la Figure IV-10 comparent le taux de liquéfaction et les rendements des produits majoritaires en faisant réagir la cellulose MN100, en absence et en présence des zircons dopés à 190°C pendant 24h et à 240°C pendant 30min. Ce niveau de température est considéré dans la littérature comme suffisant pour hydrolyser les liaisons glycosidiques des régions cristallines de la cellulose en milieu aqueux [25]. Alors que le choix d'une température de réaction plus haute, à temps de réaction court, a été retenu suite à une étude publiée en 2015 qui montre une efficacité très élevée du sel $ErCl_3$ dans la transformation sélective de la cellulose en acide lactique dans ces conditions, avec des rendements élevés en acide lactique, $> 50\%$ [13].

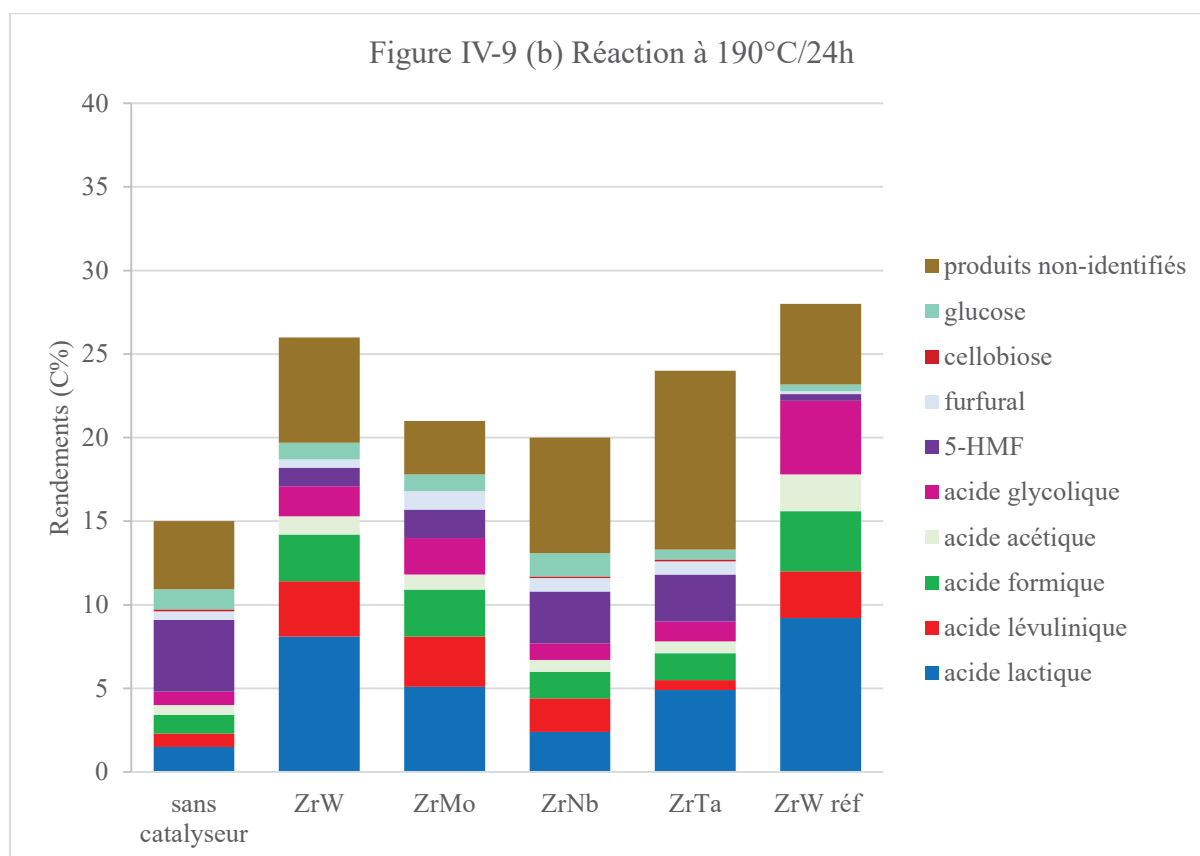
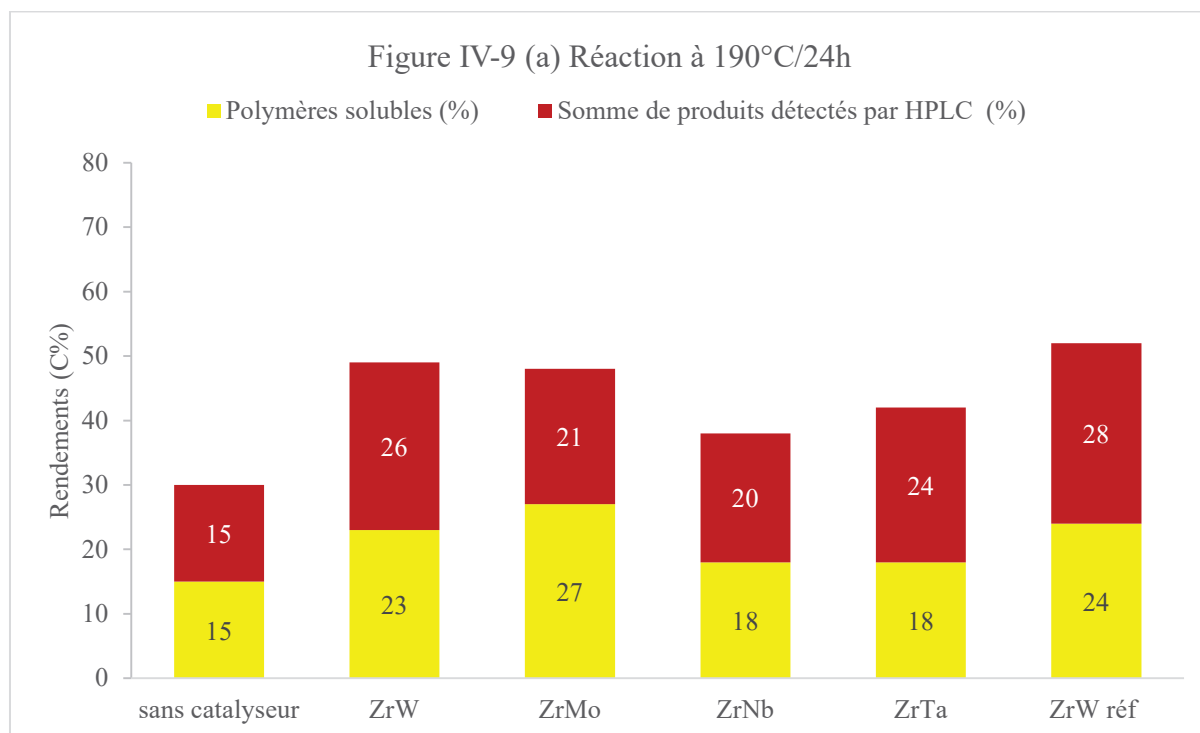


Figure IV-9: (a) Rendements en polymères solubles* (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose MN100 par ZrW, ZrMo, ZrNb, ZrTa et sans catalyseur et en présence de ZrW commerciale. Conditions de réaction : 1,6g de cellulose, 65mL H₂O, 190°C/24h, 1,2MPa Ar.

* $rdt \text{ polymères solubles } (\%C) = \text{taux de solubilisation de la cellulose } (\%C) - \sum(rdt \text{ } i \text{ } (\%C))$

** $rdt \text{ des produits détectés par HPLC } = \sum(rdt \text{ } i \text{ } (\%C))$

*** Le taux de solubilisation de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose } (\%) = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

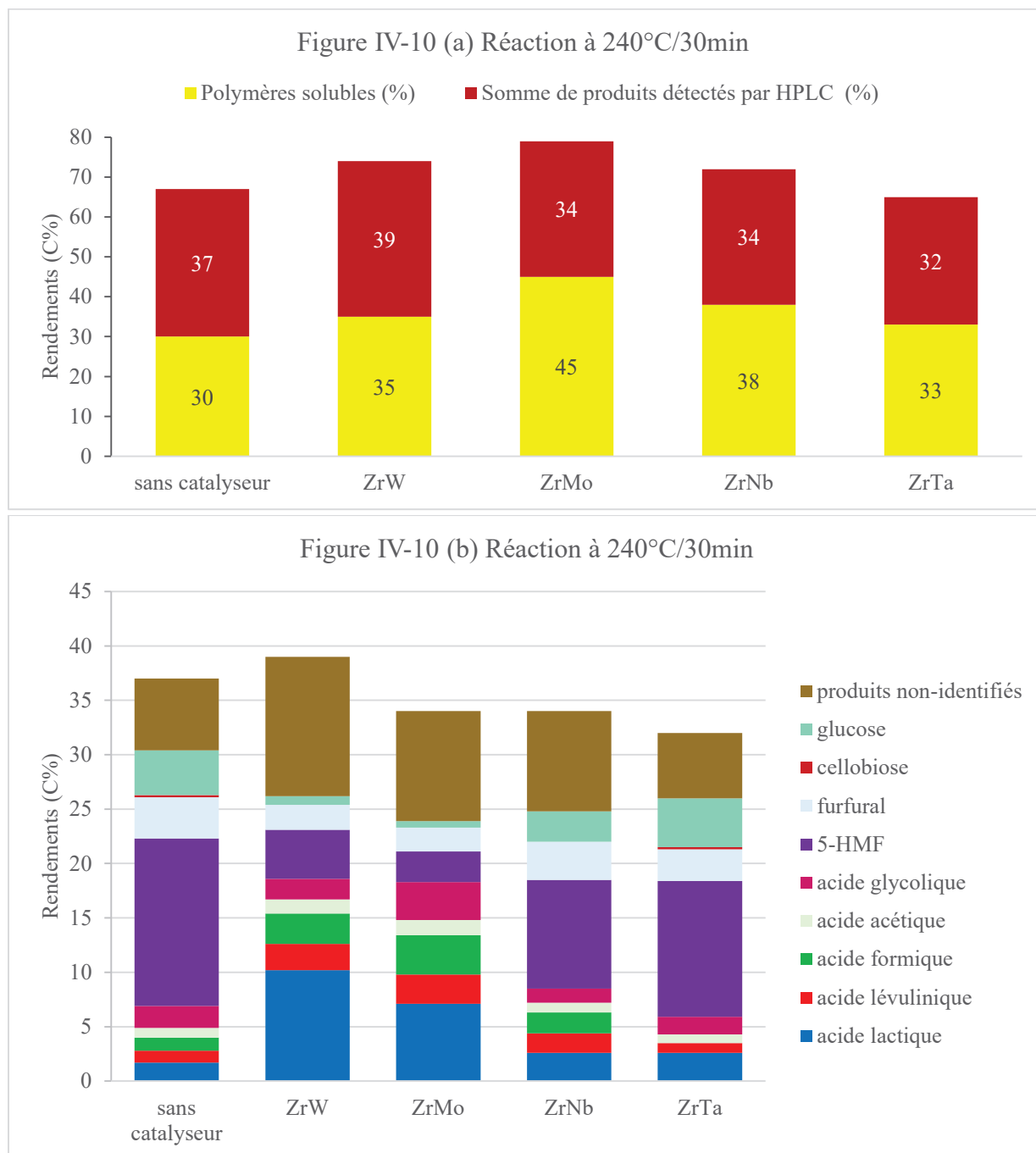


Figure IV-10: (a) Rendements en polymères solubles* (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose

MN100 par ZrW, ZrMo, ZrNb, ZrTa et sans catalyseur. Conditions de réaction : 1,6g de cellulose, 0,68g de catalyseur, 65mL H₂O, 240°C/30min, 3,3MPa Ar.

L'hydrolyse sans catalyseur de la cellulose dans un milieu aqueux surchauffé à 190°C pendant 24h ou à 240°C pendant 30min a montré un taux de solubilisation de 30% et 67% avec une formation de 4 à 15% de 5-HMF respectivement (*Figure IV-9 et Figure IV-10*). Le 5-HMF est un produit formé à partir de cellulose via le mécanisme impliquant l'acidité Brønsted du milieu.

Cependant, en comparant les réactions en présence des zircons dopées avec la réaction « non catalytique » à 190°C, nous pouvons clairement observer que la présence de catalyseurs à base de zircone augmente le taux de solubilisation de la cellulose et modifie significativement la sélectivité et le rendement en produits en orientant la transformation, non plus vers le 5-HMF, le produit principal en absence d'ajout de zircons, mais vers la formation de l'acide lactique en présence de zircons, avec peu de 5-HMF (*Figure IV-9 et Figure IV-10*). Ceci est attribué à l'effet de l'acidité de Lewis des catalyseurs qui oriente la réaction vers un mécanisme qui implique des ruptures de liaisons C-C en produisant des molécules à 3 carbones comme l'acide lactique voire à 2 carbones comme l'acide glycolique.

D'après la littérature, la présence d'un acide de Lewis hétérogène agit sur la liquéfaction de la cellulose en proposant un effet de synergie entre l'acidité de Brønsted du milieu eau surchauffée et l'acidité de Lewis du catalyseur hétérogène. Les sites de Lewis, aptes à coordonner les groupes hydroxyles accessibles, faciliteraient la rupture des liaisons glycosidiques par protolyse, mais aussi pourraient initier une réaction en chaîne différente suite à l'abstraction de OH⁻, ce qui rendrait possible des ruptures C-C [1].

En comparant toutes les zircons dopées, la zircone tungstée a présenté une activité supérieure aux autres catalyseurs avec un taux de solubilisation de 49% à 190°C/24h. Les différences sont moins nettes à 240°C. (*Figure IV-9 (a) et Figure IV-10 (a)*). Les rendements en LA de 8 et 10% sont obtenus respectivement à 190°C (24h) et 240°C (30 min) (*Figure IV-9 (b) et Figure IV-10 (b)*).

D'après les caractérisations des propriétés acides, ce catalyseur ZrW présente plus de sites acides et des sites acides plus forts que les autres catalyseurs. Les sites acides sont majoritairement des sites acides de Lewis mais il est le seul à présenter aussi des sites acides de Brønsted. Ces caractéristiques sont sans doute corrélées à sa meilleure performance catalytique pour produire de l'acide lactique.

Pour tous les catalyseurs, on peut remarquer que dans les conditions de température élevée, 240°C, une solubilisation élevée de la cellulose est obtenue en 30 min, 67%, sans catalyseur. De plus, on observe que le rendement en carbones solubilisés ne varie pas significativement lors de l'addition des acides de Lewis solides, il varie de 65% à 79%. De même, le rendement en produits détectés par HPLC ne varie pas significativement en présence des zircons dopés, des rendements entre 32 et 39% sont atteints. Ces dernières valeurs de pourcentages sont inférieures au rendement en carbone solubilisé déduit de l'analyse COT, indiquant que des polymères solubles sont formés. Cependant, les principales différences sont observées dans la distribution des produits détectés par HPLC. Dans la réaction non-catalytique, le produit principal est le 5-HMF, produit à un rendement de 15%. Le 5-HMF est également le principal produit formé par ZrTa, à un rendement du même ordre de grandeur, 13%. De la même manière, le 5-HMF reste le produit majeur produit par ZrNb, mais ses rendements sont réduits à 10%. On peut voir que dans la réaction non-catalytique, le glucose est détecté dans des proportions significatives, 4%, de rendement ainsi que des produits chimiques tels que les acides lévulinique, acétique et formique à des rendements inférieurs. Il est bien connu que le glucose et le 5-HMF et de plus l'acide lévulinique et l'acide formique sont les produits habituels formés par une dépolymérisation de la cellulose catalysée par l'acidité de Brønsted. A 240°C, ZrTa n'influence pas ce mécanisme et c'est la même situation en présence de ZrNb. Ceci indique que l'acidité superficielle de Lewis de ZrTa ou de ZrNb ne contribue pas significativement à la voie de transformation de la cellulose à 240°C. Au contraire, lors de l'addition de ZrW et de ZrMo dans le milieu réactionnel, à 240°C, l'acide lactique s'est avéré être le produit principal, avec des rendements entre 10 et 7% respectivement. Contrairement aux ZrTa et ZrNb, les deux précédentes zircons dopées (ZrW et ZrMo) ont une forte influence sur le processus de liquéfaction de la cellulose en orientant la transformation vers l'acide lactique. L'efficacité de ZrW et de ZrMo à orienter la réaction, à 240°C, vers la formation de LA est attribuée à leur teneur en sites acides forts de Lewis, comme indiqué ci-dessus par calorimétrie. Comme précédemment proposé [1], la présence d'une quantité suffisante de sites acides de Lewis forts est proposée pour orienter la transformation des premiers oligosaccharides solubles issus de la cellulose vers la formation de LA grâce aux ions H_3O^+ issu de l'autoprotolyse de l'eau et la présence de sites acides de Lewis qui pourraient intervenir par adsorption puis abstraction des groupes hydroxyle accessibles, situés à l'extrémité réductrice des oligosaccharides solubles ou du glucose (*Figure IV-11*) [1] [13]. Il a été proposé que cela crée des carbocations qui initient ensuite des ruptures de liaisons C-C, conduisant à

un mélange de produits de 1 à 4 carbones, non formés par un mécanisme purement acide de Brønsted. A noter que ZrW présente aussi des sites acides de Brønsted superficiels supplémentaires, qui participent probablement au mécanisme global mais qui ne changent pas la voie de transformation de la cellulose expliquée par leur faible concentration, ce qui ne modifie pas significativement l'équilibre acide de Brønsted/Lewis.

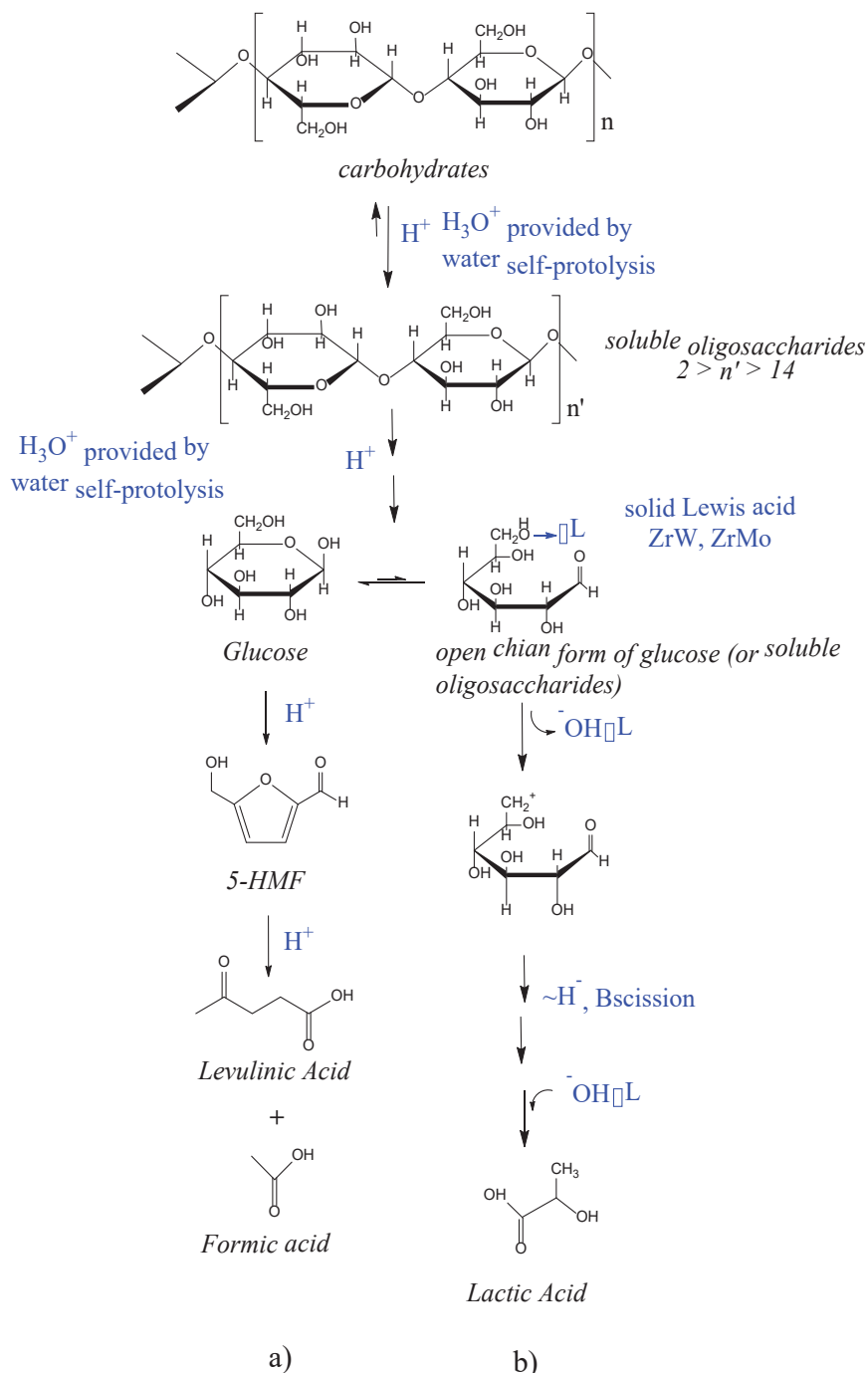


Figure IV-11 : Schéma de deux voies parallèles proposées de transformation de la cellulose: a) Catalysée exclusivement par les ions H_3O^+ homogènes fournis par l'autoprotolyse de l'eau conduisant à la formation de 5-HMF comme principaux produits chimiques b) La seconde

catalysée par une action coopérative des ions H_3O^+ homogènes et des acides de Lewis solides apportés par ZrW ou ZrMo conduisant à la formation de l'acide lactique comme produit principal.

IV.5. ETUDE DES CATALYSEURS BI-FONCTIONNELS A BASE DE Pt DISPERSÉ SUR ZIRCONES

L'imprégnation de 1% de platine sur les zircons dopés augmente le taux de solubilisation de la cellulose pour atteindre des valeurs comprises entre 84 et 94% (*Figure IV-12 (a)*). En utilisant ces catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide, sous atmosphère d'hydrogène, les produits principaux sont des polyols et des cétones comme propylène glycol (PG), l'éthylène glycol (EG) ou la 2,5-hexanedione (*Figure IV-12 (b)*). La conversion de la cellulose conduite en présence des zircons dopés et imprégnés par 1% Pt aboutit à la production maximale de 12% en rendement de PG en présence de Pt/ZrW accompagné par 5% de 2,5-hexanedione, 6% de BDO (1,2 Butanediol) et de 4% acétol.

Selon Wang *et al.* en 2016, la combinaison entre WO_x et le platine sous hydrogène permettrait une dissociation hétérolytique de H_2 à l'interface de Pt/ WO_x [26]. Cette génération in situ d'espèces protoniques favoriserait l'hydrolyse de la cellulose d'un côté et permettrait les réactions d'hydrogénolyse d'un autre côté.

Selon Wei *et al.* en 2014, les oxydes de W favorisent la formation en surface du catalyseur de complexes entre les monomères de glucose et contribuent à la fragmentation retro-aldolique du fructose en dihydroxyacétone, suivi des étapes d'hydrogénation en présence du platine et d'hydrogène en glycérol puis en PG [3].

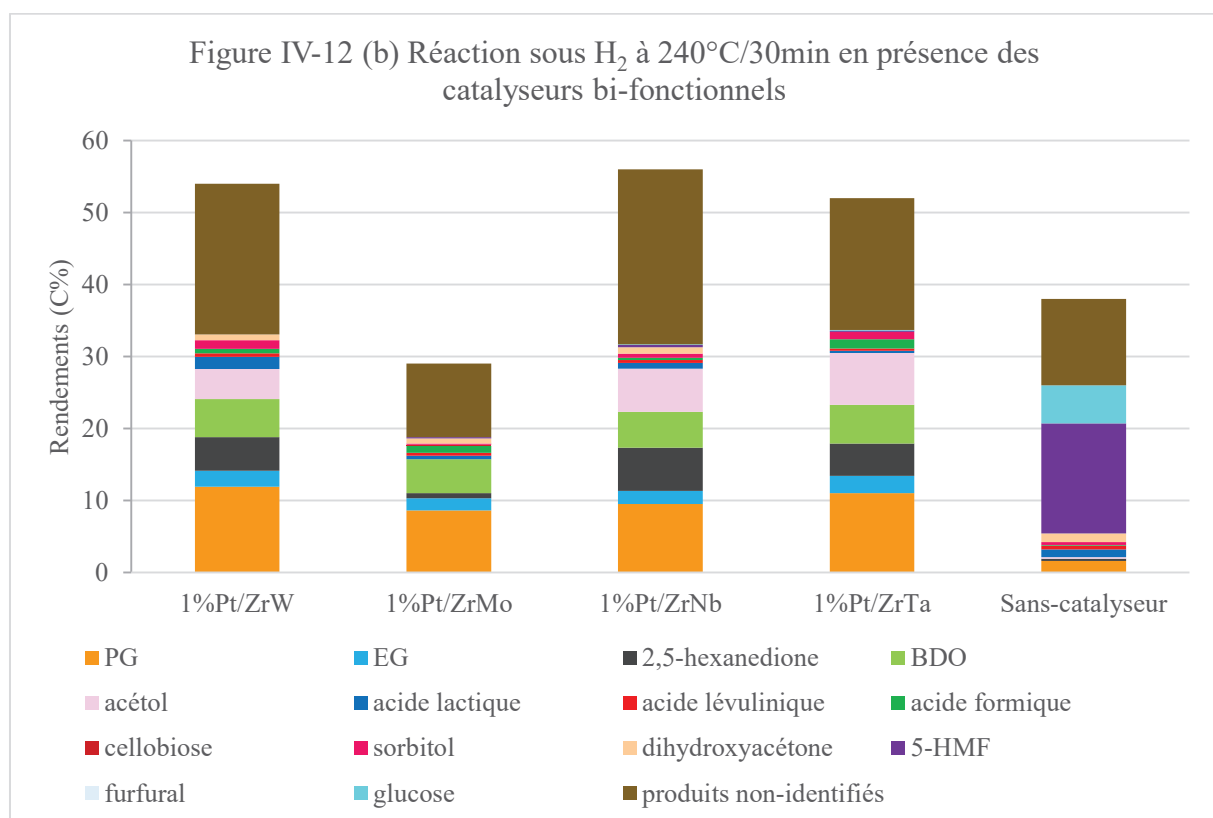
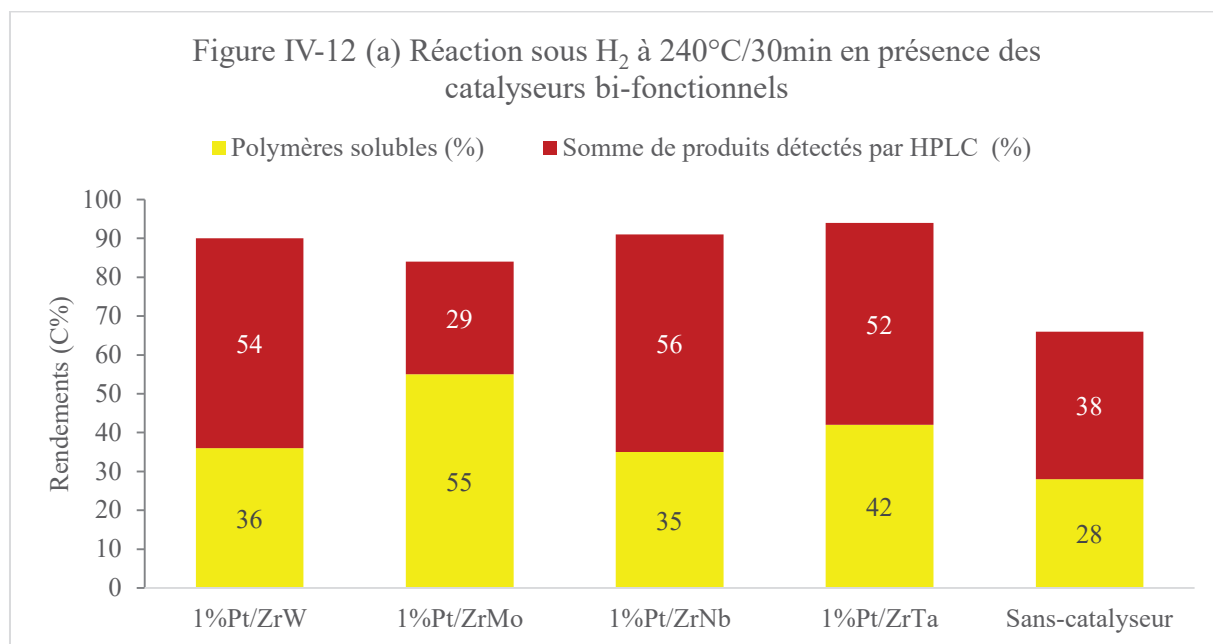


Figure IV-12: (a) Rendements en polymères solubles*(C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose MN100 par 1% Pt/ZrW, 1% Pt/ZrMo, 1% Pt/ZrNb, 1% Pt/ZrTa et sans catalyseur. Conditions de réaction: 1,6g de cellulose, 0,68g de catalyseur, 65mL H₂O, 240°C/30min, 6MPa H₂.

* rdt polymères solubles (%C) = taux de solubilisation de la cellulose (%C) – Σ(rdt i (%C))

** rdt des produits détectés par HPLC = Σ(rdt i (%C))

*** Le taux de solubilisation de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose (\%)} = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

Les polyols C2 à C4 constituent les produits les plus importants. Bien que le PG peut être simplement formé par hydrogénation de l'acide lactique, on peut noter que le PG est également formé sur Pt/ZrNb et Pt/ZrTa qui ne favorise pas la formation de LA en l'absence de la fonction d'hydrogénation. Ceci indique que les formations de polyols, favorisées par l'ensemble des quatre catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide de Lewis, doivent impliquer une succession d'étapes élémentaires impliquant un clivage C-O et C-C, qui peuvent être aussi bien catalysées par les fonctions métalliques et acides de Lewis, ou intervenir en synergie. On peut remarquer la formation de faibles quantités de sorbitol, le produit d'hydrogénation directe du glucose même en présence de Pt/ZrTa ou de Pt/ZrNb. Cependant, en présence de ces deux derniers catalyseurs, la 2,5-hexanedione est formée à des rendements significatifs (*Figure IV-12*). Rappelons que ZrTa et ZrNb sans Pt ont favorisé la formation de 5-HMF comme produit principal (*Figure IV-9* et *Figure IV-10*). Leur association avec le Pt aurait pu favoriser la conversion du 5-HMF en 2,5-DMF, et la 2,5-hexanedione pourrait être formée par une réhydratation de 2,5-DMF. Il est intéressant d'observer l'absence apparente de formation de produits C1 à partir de la liquéfaction de la cellulose sur les catalyseurs bifonctionnels sous atmosphère d'hydrogène. Ceci suggère que la rupture de liaison C-C dans ces conditions serait plutôt catalysée par la fonction acide plutôt que par la fonction métallique.

IV.6. STABILITE THERMIQUE DES CATALYSEURS

Pour évaluer la stabilité du catalyseur dans l'eau surchauffée, l'analyse chimique des solutions réactionnelles après hydrolyse a été effectuée pour vérifier toute possibilité de lixiviation par la présence/absence de tout ion métallique solubilisé dans le filtrat. Le *Tableau IV-3* présente les pourcentages des métaux de transition lixiviés, déduits de l'analyse des filtrats des réactions catalytiques réalisées à 190°C en présence des zircons dopés (nos conditions standard plus habituelles [1] [2]).

Comme déjà observé, ZrW subit une faible lixiviation de W, de 0,7%. Une faible lixiviation de Mo est également détectée avec ZrMo, 0,2%. En revanche, Ta et Nb n'ont pas été détectés dans les milieux réactionnels liquides, prouvant la plus grande résistance de ZrNb et ZrTa dans des conditions hydrothermales.

Tableau IV-3 : Analyse élémentaire des solutions réactionnelles des réactions catalytiques à 190°C. Conditions de réaction: 1,6g de MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C/24h, 3,2 MPa Ar. ND = non détecté.

CATALYSEURS	Lixiviation des éléments (%)
ZrW	0,7%
ZrMo	0,2%
ZrTa	ND
ZrNb	ND

De même, les analyses DRX des catalyseurs récupérés après la réaction (Figure IV-13) confirment également l'excellente stabilité hydrothermale de ZrNb et ZrTa. Aucune transformation de phase n'est observée. Les nouveaux pics observés à 16° et 13° (2θ) sont dus à la cellulose résiduelle. Sinon, on peut observer une légère augmentation du pic attribué à la zirconite monoclinique sur les diffractogrammes de ZrMo et ZrW. Ces changements sont probablement dus à la faible lixiviation du W et Mo, car il est connu que l'un des rôles de l'élément dopant est de stabiliser la phase de zirconite tétragonale, en empêchant la transformation de la phase vers la phase monoclinique la plus stable.

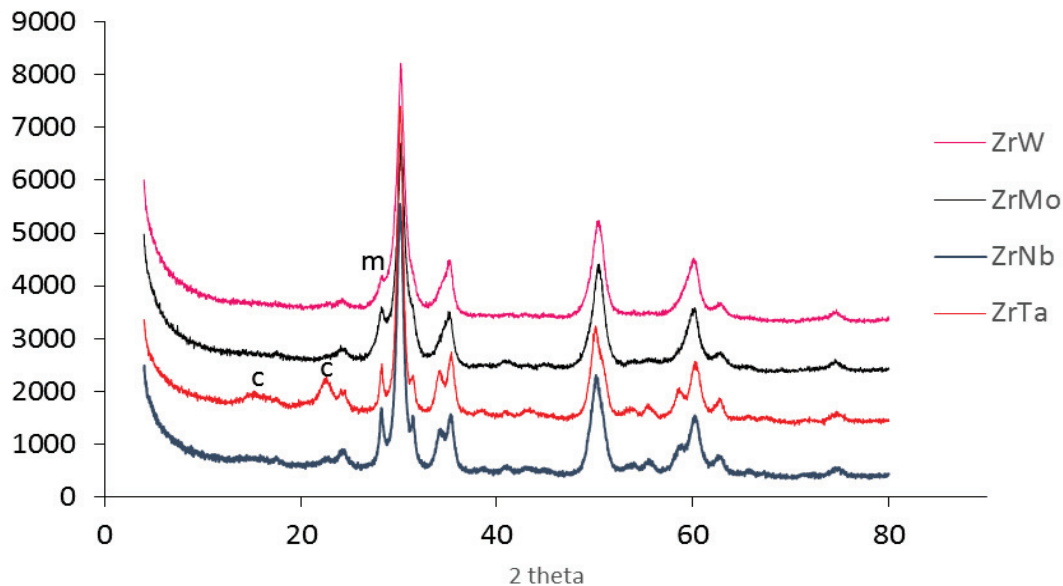


Figure IV-13: Diffractogrammes des rayons X (DRX) des zircons dopés après la réaction à 190°C/24h.

IV.7. CONVERSION CATALYTIQUE EN MILIEU ETHANOL

IV.7.1. Activité catalytique de différents catalyseurs acides de Lewis dans la conversion de cellulose en milieu éthanol

D'après la littérature, la conversion de la cellulose dans l'éthanol permet la production directe de lactate d'éthyle. Yang *et al.* en 2016 ont réussi à produire directement à partir de cellulose, 33% de lactate d'éthyle en utilisant comme catalyseur une silice mésoporeuse Zr-SBA-15 à 260°C (2h), dans un mélange supercritique d'éthanol et d'eau (95/5 en poids) et 12% à 240°C après 2h de réaction. Il est rapporté que cette transformation implique les étapes suivantes: la dépolymérisation de la cellulose, la fragmentation rétro-aldolique en acide lactique puis son estérification en lactate d'éthyle, grâce aux sites acides forts de Lewis et aux sites acides de Brønsted relativement faibles du catalyseur. Ils ont essayé différents rapports éthanol/eau et ils ont trouvé que 95/5 donne les meilleurs rendements (33%) après 2h de réaction à 260°C [27].

D'une façon générale, dans le milieu éthanol, le lactate d'éthyle se produit à partir de l'acide lactique et de l'éthanol par une réaction d'estérification, où l'acide lactique est formé à partir de la rupture de liaisons C-C, catalysée par les sites acides de Lewis des catalyseurs acides [28]. Le lactate d'éthyle est un solvant commercialisé qui entre dans diverses applications chimiques (additif alimentaire, parfumerie, fabrication des semi-conducteurs, nettoyage) [29].

Des tests catalytiques de conversion de la cellulose en présence du catalyseur acide de Lewis ZrW, dans un milieu éthanol/eau de 95/5, ont été réalisés. Nous avons aussi tenu à comparer son activité à ZrO₂, récemment reporté pour être actif pour former de l'acide lactique à partir de cellulose [5] ou de pyruvaldéhyde [30]. La *Figure IV-14* illustre les rendements en lactate d'éthyle obtenus pendant une durée plus longue de 24h de réactions mais à 240°C qui est notre température opérationnelle.

Le rendement en lactate d'éthyle observé en présence de ZrO₂ (ZrOH calciné à 600°C/3h) est de 3%, alors que la zircone tungstée calcinée a montré les meilleurs rendements, 13% en lactate d'éthyle (*Figure IV-14*).

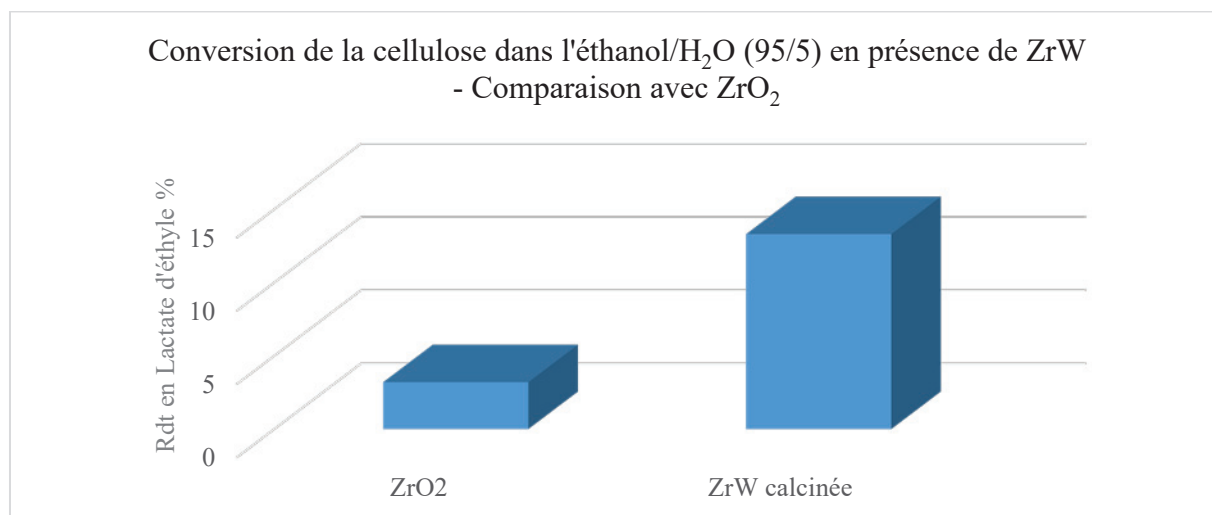


Figure IV-14: Rendements en lactate d'éthyle (%) obtenu par conversion de la cellulose MN100 dans un milieu d'éthanol/eau (95/5) en présence de ZrW calcinée- Comparaison avec ZrO₂. Conditions de réaction: 1,6g de cellulose, 0,68g de catalyseur, 65mL éthanol, 240°C/24h, 8MPa He.

IV.7.2. Réactivité des substrats de DP différents en présence de zircone tungstène

Des tests sur des substrats à différents DP ont été réalisés pour confirmer ou pas la sensibilité de ce type de catalyseur au nombre des extrémités réductrices de la cellulose.

D'après la Figure IV-15, on peut comparer les rendements en lactate d'éthyle issus des celluloses MN100 (DP=900) et MC (DP=200) et de glucose (DP=1) qui sont de 13, 11 et 14% respectivement.

Ces résultats seuls tendent à montrer, que dans le milieu éthanol/eau (95/5) au moins, les extrémités accessibles de la cellulose, réductrices ou pas, ne paraissent pas particulièrement impliquées dans la formation du lactate d'éthyle. Dans un milieu de 95/5 éthanol/eau, le premier défi est l'étape de dépolymérisation de la cellulose qui doit être hydrolysée en monomères solubles ; pour que ces derniers puissent être convertis en acide lactique et subir ensuite l'estérification en lactate d'éthyle. Dans le cas de glucose, les rendements obtenus (14%) sont très proches de ceux obtenus à partir de la cellulose.

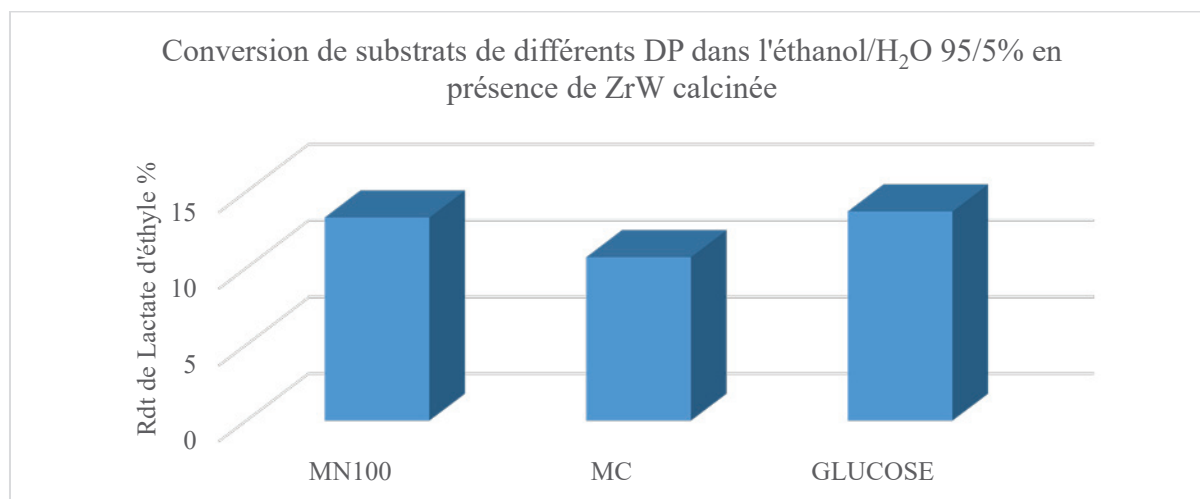


Figure IV-15: Rendements en éthyle lactate (%) obtenus lors de la conversion de différents substrats (celluloses MN100 et MC et de glucose) en présence du catalyseur acide de Lewis ZrW calciné dans un milieu d'éthanol/eau (95/5). Conditions de réaction: 1,6g de substrats, 0,68g de catalyseur, 65mL éthanol, 240°C/24h, 8MPa He.

IV.8. EFFET DE CALCINATION

Des tests catalytiques de la transformation de la cellulose MN100 sous conditions hydrothermales en présence de différents catalyseurs à base de Zr, calcinés ou non (ZrW calcinée ou non, ZrOH et ZrO₂) ont été réalisés dans le but d'évaluer l'effet de la calcination sur la conversion de la cellulose dans l'eau surchauffée (Tableau IV-4).

Les réactions faites à 190°C pendant 24h montrent que le catalyseur ZrOH a révélé une activité plus élevée que ZrO₂ avec un taux de solubilisation et un rendement en acide lactique de 58% et 11% contre 45% et 4% respectivement (Entrées 1 et 2). De même, en présence de ZrW non-calcinée, le taux de solubilisation de la cellulose et la production de l'acide lactique sont supérieurs aux valeurs obtenues en présence de ZrW calcinée (rdt en LA de 12 et 7% respectivement) (Entrées 3 et 4).

Tableau IV-4 : Transformation de la cellulose MN100 sous conditions hydrothermales en présence de différents catalyseurs acides de Lewis (ZrW calcinée ou non, ZrOH et ZrO₂).

Entrée	Catalyseurs	Taux de solubilisation (%C)	Sommes des produits détectés par HPLC (%C)	Polymères solubles (%C)	Rdt en acide lactique (%C)
1 ^a	ZrOH	58	28	30	11
2 ^a	ZrO ₂	45	20	25	4
3 ^a	ZrW non-calcinée	54	30	24	12
4 ^a	ZrW calcinée	45	24	21	7
5 ^b	ZrOH	89	56	33	16
6 ^b	ZrW non-calcinée	75	46	29	15
7 ^c	ZrOH	—	—	—	5*
8 ^c	ZrO ₂	—	—	—	3*
9 ^c	ZrW calcinée	—	—	—	13*

a : Conditions de réaction: 1,6g de cellulose MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C/24h, 1,2 MPa Ar.

b : Conditions de réaction: 1,6g de cellulose MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar.

c : Conditions de réaction: 1,6g de cellulose MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL éthanol, 240°C/24h, 8 MPa He. * : Rdt en lactate d'éthyle

Les mesures de microcalorimétrie pour déterminer le nombre et la force des sites acides de ces différents catalyseurs, calciné ou non-calciné, montrent que ZrW non-calcinée a des sites acides plus nombreux que ZrW calcinée (*Figure IV-16*), et on trouve la même tendance en comparant ZrOH et ZrO₂ (données non-présentées). Alors que l'ordre en terme du nombre total de sites acides est le suivant : ZrW non calcinée > ZrOH > ZrW calcinée > ZrO₂ (données non-présentées). Donc on peut déduire qu'après la calcination, le nombre des sites acides de ZrW

calcinée et de ZrO_2 ont diminué, apparemment parallèlement à la diminution de la surface et de la transformation de $ZrOH$ en ZrO_2 .

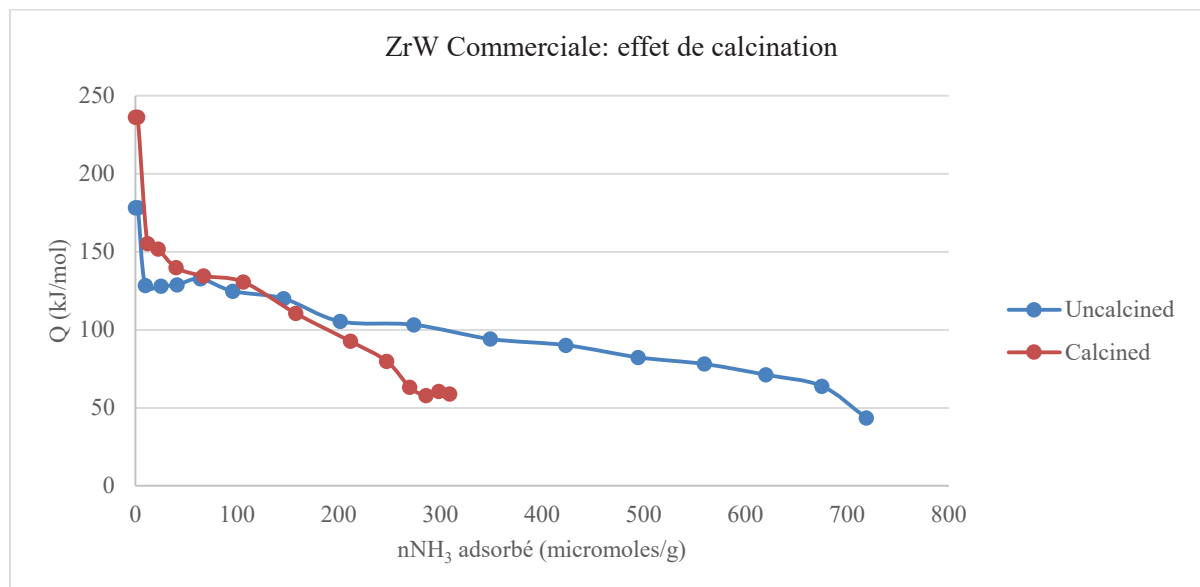


Figure IV-16 : Effet de calcination sur les courbes calorimétriques du catalyseur ZrW commercial.

A plus haute température, de 240°C pendant 30min, $ZrOH$ a montré une performance un peu plus améliorée que la ZrW non-calcinée dans les conditions hydrothermales (avec des rdts en LA de 16 et 15% respectivement) (Tableau IV-4, Entrées 5 et 6). Ce qui indique que le tungstène ne jouerait pas de rôle majeur dans la transformation de la cellulose en acide lactique dans le cas des catalyseurs non calcinés, mais ce sont probablement les hydroxydes de $ZrOH$. Par contre, dans un milieu éthanol, le catalyseur calciné, ZrO_2 , a montré une activité équivalente à celle de $ZrOH$, mais bien inférieure à celle de ZrW calcinée (avec des rdts en lactate d'éthyle de 5, 3 et 13% respectivement) (Entrées 7, 8 et 9).

L'activité supérieure de ZrW non-calcinée et de $ZrOH$ (avec des rendements supérieurs en acide lactique) par rapport à leurs homologues calcinés (ZrW calcinée et ZrO_2), ainsi que l'activité similaire en comparant ZrW non-calcinée à $ZrOH$, montrent que les ions Zr^{4+} , quand associés aux groupes OH^- joueraient le rôle majeur dans la conversion de la cellulose en acide lactique dans un milieu aqueux. L'activité catalytique faible de ZrO_2 confirme aussi cette hypothèse. Ces sites acides de Lewis basés sur Zr^{4+} à proximité des groupes hydroxydes OH^- , sont apparemment hautement stables sous conditions hydrothermales, alors que les espèces W joueraient le premier rôle dans la conversion de la cellulose en milieu éthanol.

IV.9. CONCLUSION

Des zircons dopées avec des oxoanions W, Mo, Ta et Nb ont été synthétisées par une méthode basée sur l'échange ionique entre $Zr(OH)_4$ et les solutions d'espèces peroxy de l'élément dopant. Des zircons avec une texture méso-poreuse et une acidité superficielle de Lewis sont obtenues. Cette série de zircons dopées et calcinées, synthétisées avec le même rapport élémentaire dopant/Zr, fournit une surface catalytique avec une densité équivalente de l'élément dopant et donc une densité équivalente des sites acides de $2,4\mu\text{mol}/\text{m}^2$. En fonction de l'élément dopant, des changements au niveau des propriétés acides ont été obtenus en termes de force et de présence de quelques sites acides Brønsted dans le cas de ZrW.

Cependant, la principale différence concerne le nombre total de sites acides de Lewis forts exposés par ZrW et ZrMo, avec une chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac, Q_{diff} de ~ 150 kJ/mole de NH_3 . Ceci est corrélé par leurs surfaces BET, $140\text{-}150\text{m}^2/\text{g}$, deux fois supérieures à celles de ZrTa et ZrNb ($68\text{-}84\text{m}^2/\text{g}$).

Toutes ces caractéristiques structurales et chimiques ont permis de mieux comprendre leurs différentes performances catalytiques dans la conversion hydrothermale de la cellulose en acide lactique ou en polyols dans des conditions réductrices.

Les catalyseurs sans Pt présentent différents effets sur la conversion hydrothermale de la cellulose. Il a été montré que ZrNb et ZrTa n'ont pas d'impact sur la voie de transformation de la cellulose observée en l'absence de catalyseur solide à 240°C , conduisant à la formation de 5-HMF, la voie dominée par un mécanisme promu par une catalyse acide de Brønsted pure. En revanche, ZrW et ZrMo orientent la conversion de la cellulose vers la formation de l'acide lactique comme mécanisme principal. Cela peut être expliqué par la plus grande quantité de sites acides de Lewis forts fournis dans le milieu par ces deux catalyseurs.

L'ajout de la fonction métallique Pt oriente la réaction pour former sélectivement du propylène glycol, d'autres glycols (EG, 1,2-butanediol) et 2,5-hexanedione, sous hydrogène, sans corrélation évidente avec la fonction acidité de Lewis. Nous croyons que dans ces conditions réductrices, les fonctions, métal et acides de Lewis, peuvent toutes deux favoriser les ruptures C-C, C-O et les étapes du transfert d'hydrogène. Si cette vision est correcte, cela explique l'absence de corrélation simple avec l'acidité de Lewis.

Par ailleurs, les zircons non-calcinés ont montré une activité catalytique supérieure à leurs homologues calcinés dans un milieu aqueux, alors que le contraire est observé dans le milieu éthanol. Ceci est attribué à l'activité des sites acides de Lewis de Zr^{4+} à proximité des groupes hydroxydes OH^- sous conditions hydrothermales, alors que les espèces W joueraient le premier rôle dans la conversion de la cellulose en milieu éthanol.

IV.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem, "Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 171–181, 2011.
- [2] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem, "Conversion of cellulose to 2,5-hexanedione using tungstated zirconia in hydrogen atmosphere," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 664–671, 2015.
- [3] H. Wei *et al.*, "FeO_x-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 457, pp. 1–8, 2014.
- [4] R. Kourieh, S. Bennici, M. Marzo, A. Gervasini, and A. Auroux, "Investigation of the WO₃/ZrO₂ surface acidic properties for the aqueous hydrolysis of cellobiose," *Catal. Commun.*, vol. 19, pp. 119–126, 2012.
- [5] P. Wattanapaphawong, O. Sato, K. Sato, N. Mimura, P. Reubroycharoen, and A. Yamaguchi, "Conversion of Cellulose to Lactic Acid by Using ZrO₂–Al₂O₃ Catalysts," *Catalysts*, vol. 7, no. 7, p. 221, 2017.
- [6] J. Xu *et al.*, "Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO₂ catalyst," *Green Chem.*, vol. 15, no. 6, pp. 1520, 2013.
- [7] D. Rathin and H. Michael, "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 7, pp. 1119–1129, May 2006.
- [8] M. Dusselier, P. Van Wouwe, A. Dewaele, E. Makshina, and B. F. Sels, "Environmental Science Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis," pp. 1415–1442, 2013.
- [9] Y. Zhang and P. V. Vadlani, "Lactic acid production from biomass-derived sugars via co-fermentation of *Lactobacillus brevis* and *Lactobacillus plantarum*," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 119, no. 6, pp. 694–699, 2015.

- [10] P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, T. Salmi, and D. Y. Murzin, "Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 3, pp. 1909–1971, 2014.
- [11] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, and E. Taarning, "Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts," *Science J.*, vol. 328, no. 5978, pp. 602–605, 2010.
- [12] Y. Wang *et al.*, "Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [13] X. Lei, F. Wang, C. Liu, R. Yang, and W. Dong, "Applied Catalysis A : General One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an ErCl_3 catalyst," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 482, pp. 78–83, 2014.
- [14] S. M. Coman *et al.*, "NbF₅ – AlF₃ Catalysts : Design , Synthesis , and Application in Lactic Acid Synthesis from Cellulose," 2015.
- [15] X. Yang, L. Yang, W. Fan, and H. Lin, "Effect of redox properties of LaCoO₃ perovskite catalyst on production of lactic acid from cellulosic biomass," *Catal. Today*, vol. 269, pp. 56–64, 2016.
- [16] F.-F. Wang, J. Liu, H. Li, C.-L. Liu, R.-Z. Yang, and W.-S. Dong, "Conversion of cellulose to lactic acid catalyzed by erbium-exchanged montmorillonite K10," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2455–2463, 2015.
- [17] F.-F. Wang, H.-Z. Wu, H.-F. Ren, C.-L. Liu, C.-L. Xu, and W.-S. Dong, "Er/ β -zeolite-catalyzed one-pot conversion of cellulose to lactic acid," *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 697–706, 2017.
- [18] F. Francois, N. Essayem, C. Feche, S. Loridant, J. Palomeque, G. Gelbard
WO 2004/004893.
- [19] R. Kourieh, S. Bennici, M. Marzo, A. Gervasini, and A. Auroux, "Investigation of the WO₃ / ZrO₂ surface acidic properties for the aqueous hydrolysis of cellobiose," *CATCOM*, vol. 19, pp. 119–126, 2012.
- [20] F. Di Gregorio and V. Keller, "Activation and isomerization of hydrocarbons over

- WO₃/ZrO₂ catalysts I . Preparation , characterization , and X-ray photoelectron spectroscopy studies,” vol. 225, pp. 45–55, 2004.
- [21] R. Kourieh, S. Bennici, and A. Auroux, *Study of acidic commercial WO_x/ZrO₂ catalysts by adsorption microcalorimetry and thermal analysis techniques*, vol. 99. 2010.
- [22] G. Busca, “The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 5, pp. 723–736, 1999.
- [23] E. Lo, J. Navarrete, P. Toribio, and J. A. Toledo, “Migration and oxidation of tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on WO₃ -ZrO₂ catalysts,” vol. 318, pp. 178–189, 2007.
- [24] R. K. S. B. A. Auroux, “Acid and redox properties of tungstated zirconia catalysts,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 105, pp. 101–111, 2012.
- [25] Y. Yu and H. Wu, “Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 3902–3909, 2011.
- [26] J. Wang, X. Zhao, N. Lei, L. Li, L. Zhang, and S. Xu, “Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol under Low Hydrogen Pressure over WO_x -Supported Single / Pseudo-Single Atom Pt Catalyst,” *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 784-790, 2016.
- [27] L. Yang, X. Yang, E. Tian, and H. Lin, “Direct Conversion of Cellulose into Ethyl Lactate in Supercritical Ethanol-Water Solutions,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 1, pp. 36–41, 2016.
- [28] F. H. Lv, R. Bi, Y. H. Liu, W. S. Li, and X. P. Zhou, “The synthesis of methyl lactate and other methyl oxygenates from cellulose,” *Catal. Commun.*, vol. 49, pp. 78–81, 2014.
- [29] C. S. M. Pereira, V. M. T. M. Silva, and A. E. Rodrigues, “Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 10, p. 2658, 2011.
- [30] E. M. Albuquerque, L. E. P. Borges, M. A. Fraga, and C. Sievers, “Relationship between Acid–Base Properties and the Activity of ZrO₂-Based Catalysts for the Cannizzaro

Reaction of Pyruvaldehyde to Lactic Acid,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 14, pp. 2675–2683, 2017.

CHAPITRE V: CATALYSE HETEROGENE

Table des matières du Chapitre V

CHAPITRE V : CATALYSE HETEROGENE.....	139
V.1. SPECIFICITE ET CHOIX DES CATALYSEURS	139
V.1.1. Différentes familles de catalyseurs, leurs mécanismes supposés et leurs produits de transformation	139
V.1.2. Conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs monofonctionnels acides.....	145
V.1.3. Conversion de la cellulose en présence des catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide et monofonctionnels métalliques.....	149
V.2. CONVERSION CATALYTIQUE DE CELLULOSES DE DIFFERENTS DP-COMPARAISON AVEC LE GLUCOSE	151
V.2.1. Tests catalytiques avec des substrats de différents DP à haute température.....	151
V.2.2. Etudes cinétiques de la conversion catalytique des substrats de différents DP à plus basse température, 190°C.....	157
V.2.3. Conclusion sur l'influence du DP des celluloses sur l'efficacité de chaque famille de catalyseurs.....	170
V.3. CONCLUSION.....	170
V.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	172

CHAPITRE V : CATALYSE HETEROGENE

V.1. SPECIFICITE ET CHOIX DES CATALYSEURS

Vu les avantages des catalyseurs hétérogènes sur leurs homologues homogènes au niveau de la séparation facilitée du catalyseur solide du milieu réactionnel, la suppression du risque de corrosion et la simplicité de manipulation, la catalyse hétérogène est ainsi privilégiée dans notre étude.

En conditions hydrothermales, il est généralement accepté que la conversion catalytique de la cellulose se ferait par une succession d'étapes qui débiterait par la dépolymérisation du polymère insoluble en oligomères solubles puis en glucose sous l'action de l'acidité de Brønsted intrinsèque du milieu aqueux surchauffé. Alors que des voies de transformation vers d'autres produits dépendent des catalyseurs ajoutés au milieu aqueux et de leurs modes d'action.

Dans ce chapitre, en préambule, on va détailler les mécanismes proposés dans la littérature pour chacune des familles de catalyseurs chimiques utilisés dans cette étude. Ceci afin d'anticiper la sensibilité potentielle d'un type de catalyse au prétraitement enzymatique qui agit en premier lieu sur le DP comme détaillé dans le chapitre III.

Puis, on va étudier les effets du DP de celluloses sur les performances catalytiques de ces différents catalyseurs: ceci en comparant simplement deux celluloses de DP différents mais de même cristallinité, ainsi que le glucose considéré comme substrat modèle (de DP=1). Cette approche est justifiée par le fait que le prétraitement enzymatique a affecté le DP de la cellulose traitée en produisant une cellulose résiduelle avec un DP inférieur mais aussi du glucose (DP=1), et de la cellobiose (DP=2) (Chapitre III).

V.1.1. Différentes familles de catalyseurs, leurs mécanismes supposés et leurs produits de transformation

V.1.1.1. Catalyseurs acides de Brønsted

Le milieu aqueux surchauffé est caractérisé par une concentration accrue en ions hydroniums puisque que l'autoprotolyse de l'eau est favorisée par la température. L'ajout à ce milieu d'un acide de Brønsted solide contribue à augmenter l'acidité de Brønsted du milieu, provoquant ainsi le clivage accru des liaisons glycosidiques de la cellulose [1].

V.1.1.1.i. Le clivage des liaisons glycosidiques de cellulose

Elle est initiée par la protonation de la liaison glycosidique, permettant ainsi un clivage hétérolytique de la liaison C-O impliquant le carbone anomérique et la formation d'un carbocation cyclique d'une part et un monomère de glucose libre ou un oligomère d'autre part (Figure V-1). Puis, le carbocation subit une attaque nucléophile par une molécule d'eau au niveau du carbone anomérique, et l'ion H^+ est alors régénéré [2]. Cette réaction se répète tout au long du polymère pour réaliser une dépolymérisation complète du substrat en oligomères solubles et/ou glucose. Donc pour chaque clivage de liaison, une molécule d'eau est consommée, alors que la concentration en ions H^+ reste constante puisque à chaque fois l'ion H^+ est reformé. Ce qui rend l'hydrolyse de la cellulose fortement dépendante de la concentration en eau et de la température; puisque la concentration en ions hydroniums varie avec la température.

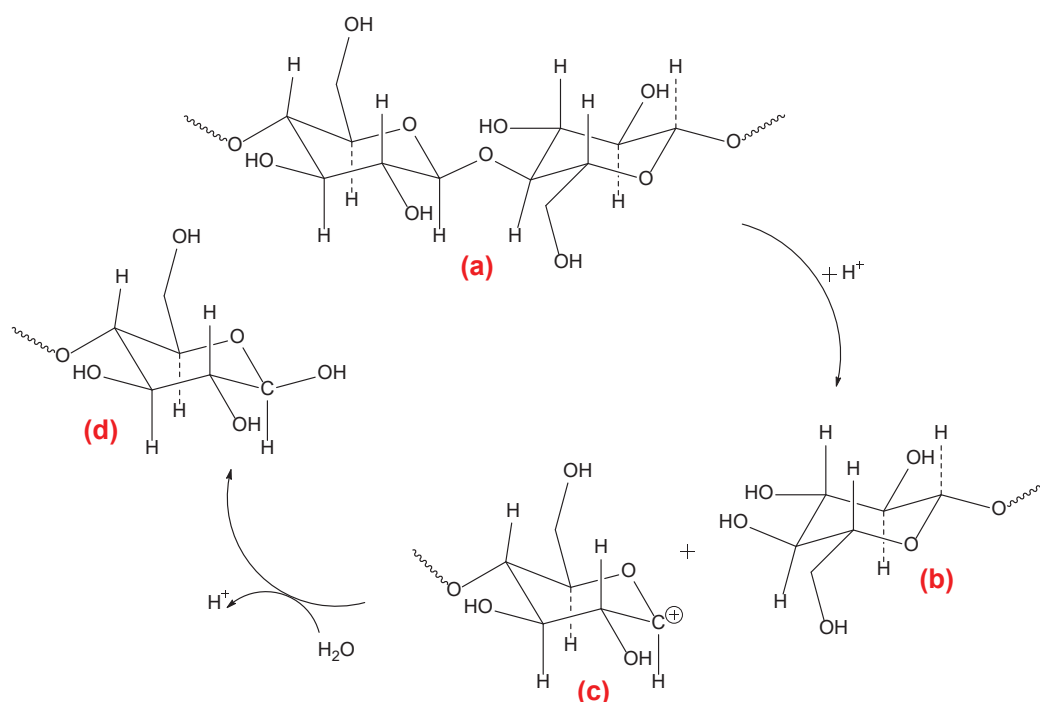


Figure V-1 : Protolyse par les ions hydroniums de l'eau surchauffée des liaisons glycosidiques de la cellulose (a) par formation d'un monomère de glucose ou un oligosaccharide libre (b) et d'un carbocation (c), et l'attaque nucléophile de l'eau au niveau du carbocation pour donner un autre monomère/oligomère libre (d).

V.1.1.1.ii. Isomérisation du glucose, déshydratation et réhydratation

A partir du glucose produit, un mécanisme d'isomérisation de cette molécule en fructose peut avoir lieu que ce soit sous l'effet d'un acide de Lewis [3] ou par catalyse basique [4] [5].

Après l'isomérisation du glucose en fructose, le 5-HMF peut se former par des réactions de déshydratation cyclique promues par une catalyse acide de Brønsted. Mais cette molécule n'est pas stable dans les conditions acides. Sa réhydratation en acide lévulinique et acide formique peut avoir lieu et est favorisée par les acides de Brønsted (*Figure V-2*).

Ainsi, le 5-HMF peut être hydraté en acide lévulinique tout en formant de l'acide formique comme co-produit [6].

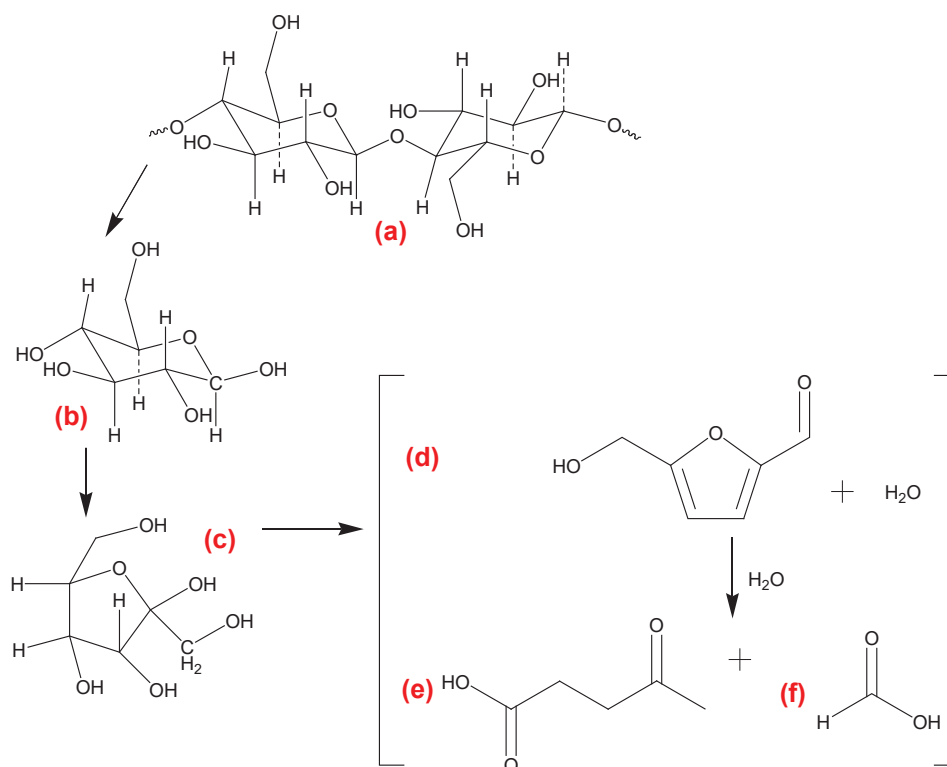


Figure V-2: Déshydratation cyclique du fructose en 5-HMF (d) et sa réhydratation en acide lévulinique (e) et acide formique (f) après hydrolyse de cellulose (a) en glucose (b) et isomérisation du glucose en fructose (c).

V.1.1.2. Catalyseurs acides de Lewis

Le mécanisme d'hydrolyse de la cellulose en présence d'un acide de Lewis est une réaction multi-étapes. Comme le cas précédent, la réaction débiterait par la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique par les ions hydroniums du milieu aqueux [7].

Chambon *et al.* en 2011 ont proposé que les acides de Lewis pourraient fonctionner en synergie avec les ions hydroniums du milieu: après l'hydrolyse de la cellulose en glucose et oligomères solubles, le site acide de Lewis ($\square L$) peut se coordiner à l'oxygène du groupement hydroxyle primaire de l'extrémité réductrice des oligomères, conduisant ainsi à la formation d'un

carbocation par abstraction d'un groupe de OH^- par l'acide de Lewis, $\text{OH}^- \square \text{L}$. Puis un clivage hétérolytique de liaisons C-C associé à des transferts d'hydrure intramoléculaires, ont été proposés pour aboutir à la formation de l'acétol et de l'acide lactique comme produits majoritaires [8].

Selon Wang *et al.* en 2013, après l'isomérisation de glucose en fructose, le chemin réactionnel de déshydratation des hexoses en 5-HMF serait dévié pour produire de l'acide lactique à cause de l'ajout des ions plomb dans le milieu réactionnel [9]. Ils ont remarqué que ces ions Pb (II) catalyseraient à la fois l'isomérisation de glucose en fructose et la conversion de ce dernier en acide lactique. Ils ont alors proposé que le mécanisme de formation de l'acide lactique à partir de glucose démarre par l'isomérisation en fructose ($b \rightarrow c$), suivi par une fragmentation rétro-aldolique (rupture de liaison C-C) du fructose produisant des intermédiaires en C3. Dans le cas de formation de glycéraldéhyde (d), son isomérisation en dihydroxyacétone (e) puis la conversion en acide lactique (f) peuvent avoir lieu (*Figure V-3*).

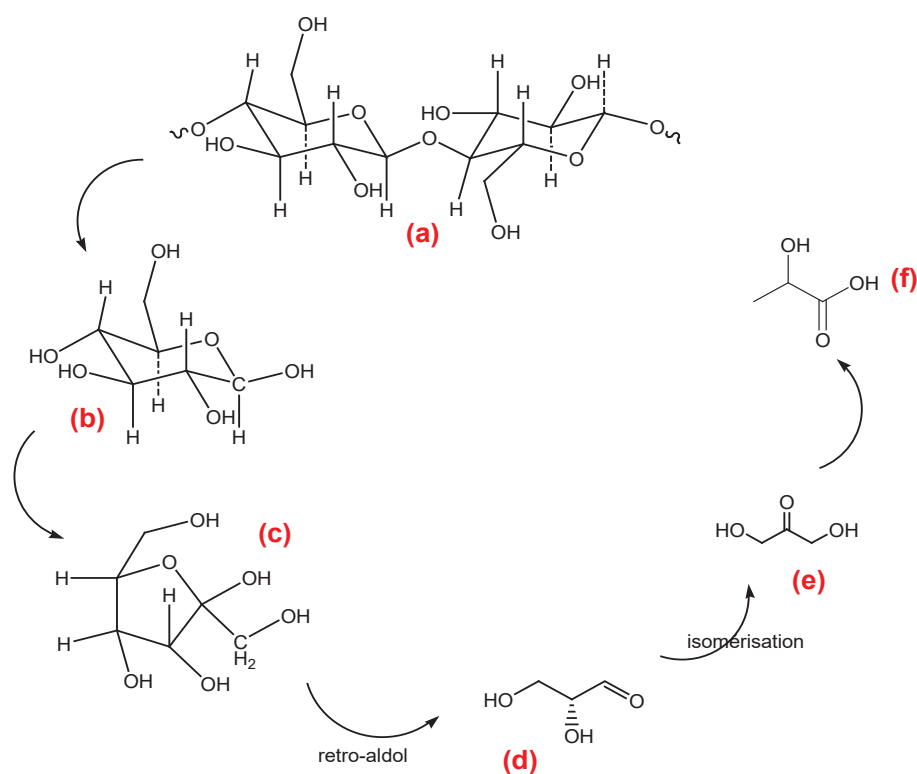


Figure V-3: Conversion de la cellulose en acide lactique. Cellulose (a), glucose (b) fructose (c), glycéraldéhyde (d), dihydroxyacétone (e) et acide lactique (f).

D'autres auteurs ont suggéré que les ions erbium hydratés peuvent coordonner les groupes hydroxyles en position C2 sur les cycles de la cellulose, en raison de la densité électronique plus élevée de ces sites, ce qui faciliterait le clivage des liaisons éther protonées entre les deux

unités de glucose des intermédiaires oligosaccharides solubles. Il a été proposé que la deuxième étape puisse être une déshydroxylation impliquant un clivage de liaison C-O suite à une coordination directe avec le centre acide de Lewis. Après ce clivage, une variété d'acides carboxyliques de bas poids moléculaire et d'autres molécules sont produites après des ruptures de liaisons C-C et C-O, parmi eux l'acide lactique, l'acide formique et l'acétol. Ces résultats suggèrent que l'acide lactique serait produit par la transformation des oligosaccharides solubles, sans passer par la formation d'intermédiaires de type glucose, fructose ou cellobiose [10].

V.1.1.3. Catalyseurs métalliques et bi-fonctionnels métal/acide

Des catalyseurs supportés à base d'un ou de plusieurs métaux nobles comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'or sont actifs dans la conversion de la cellulose en polyols tout en étant très dépendant des conditions réactionnelles [11] [12] [13].

En principe, la réaction de conversion de la cellulose en polyols est initiée par la dépolymérisation du bio-polymère en glucose sous l'effet des ions hydroniums du milieu aqueux surchauffé. Puis ce glucose peut prendre différents chemins réactionnels pour être converti dans un milieu réducteur (en présence d'hydrogène) en différentes molécules de valeur ajoutée à la surface du catalyseur [14].

Par ailleurs, la concentration des ions hydroniums du milieu peut être augmentée par la génération *in situ* d'ions H^+ par la scission hétérolytique de l'hydrogène au niveau de la surface métallique [15].

Ainsi pour favoriser l'activité catalytique de cette famille des catalyseurs, des supports acides peuvent être utilisés pour disperser les éléments métalliques et pour favoriser l'étape de dépolymérisation de la cellulose, comme le cas des supports suivants : des zéolites ou du charbon actif sulfoné, et ainsi disposer de catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide.

Comme illustré dans la *Figure V-4*, l'hydrogénation de glucose aboutit à la production du sorbitol (d) et du mannitol (e) et cette voie se réalise normalement en présence des métaux nobles et à températures relativement basses. Le glucose peut aussi subir une fragmentation directe retro-aldolique (*Figure V-4*) en glycol aldéhyde (f) et érythrose (g); ce dernier peut s'hydrogéner en érythritol (h) ou bien se convertir en glycol aldéhyde (f) par fragmentation retro-aldolique. Le glycol aldéhyde peut s'hydrogéner dans tous les cas en éthylène glycol (i) [16]. Ce chemin catalytique serait dominant à des températures relativement plus élevées et

généralement favorisé en présence des métaux de transition. De plus, le glucose peut subir une isomérisation en fructose (c), ensuite ce dernier peut se convertir par fragmentation retro-aldolique en dihydroxyacétone (j) et glycéraldéhyde (k) qui peuvent s'hydrogéner à leur tour en glycérol (l) puis en propylène glycol (m) par hydrogénation et déshydratation [16].

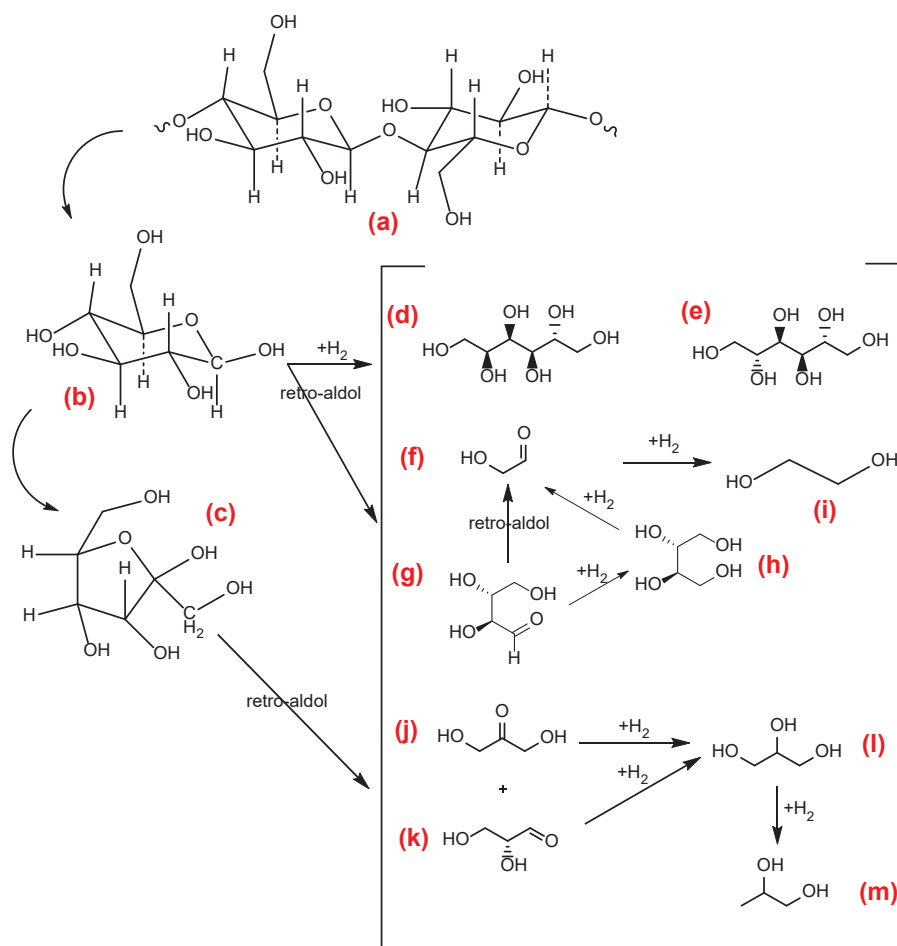


Figure V-4: Produits issus de la cellulose en conditions réductrices: (a) cellulose, (b) glucose, (c) fructose, (d) sorbitol, (e) mannitol, (f) glycol aldéhyde, (g) érythrose, (h) érythritol, (i) éthylène glycol, (j) dihydroxyacétone, (k) glycéraldéhyde, (l) glycérol, (m) propylène glycol.

Dès 2008, Hondt *et al.*, ont proposé la formation de propylène glycol par la déshydratation de glycérol en hydroxyacétone, suivi par son hydrogénation en propylène glycol, ou encore par hydrogénolyse des liaisons C–C et C–O du sorbitol [17].

En outre, une molécule plateforme comme la 2,5-hexanedione peut être produite lorsque l'hydrogénation est plus lente que l'hydrolyse. Elle se formerait par la réaction d'hydrogénation de 5-HMF (a) en 2,5-bis-hydroxyméthyl-furane (2,5-BHMF) (b), suivi par une

hydrodéoxygénation de ce dernier pour former le 2,5-diméthyl-furane (DMF) (c), ensuite l'hydratation de ce dernier conduit à 2,5-hexanedione (d) (Figure V-5) [18].

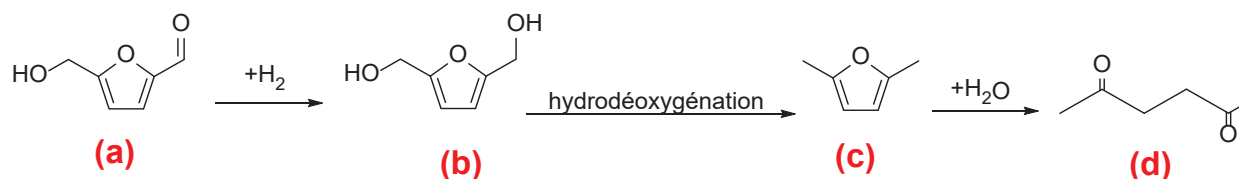


Figure V-5: Formation de 2,5-hexanedione par l'hydrogénation de 5-HMF (a) en 2,5-BHMF (b), puis l'hydrodéoxygénation de ce dernier en DMF (c), suivi par la formation de 2,5-hexanedione (d) par hydratation.

V.1.2. Conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs monofonctionnels acides

La conversion de la cellulose peut prendre différents chemins réactionnels dépendant des conditions opérationnelles et des catalyseurs utilisés. En se basant sur des études antérieures menées par Chambon *et al.* en 2011, mais aussi d'après la littérature, il est clair que la cellulose ne peut s'hydrolyser significativement qu'à une température supérieure à 180°C . Pour cette raison la température d'hydrolyse a été généralement fixée sur 190°C dans notre étude pour réaliser un suivi cinétique (partie V.2.2.) [8] [19] [20]. Mais dans une étude préliminaire, l'évaluation des performances catalytiques de chaque famille de catalyseurs dans la conversion de cellulose a été réalisée à plus haute température (240°C) et pendant un intervalle du temps plus court de 30min en raison de travaux publiés dans la littérature au début de cette thèse donnant des rendements très élevés en acide lactique, dans ces conditions plus sévères de température, en présence de sels d'erbium [10].

Les rendements en produits ont été déduits des analyses HPLC de la fraction liquide obtenue après la réaction, alors que les taux de solubilisation ont été obtenus par les analyses COT (Carbone Organique Total). La Figure V-6 et la Figure V-7 montrent la réactivité de la cellulose « native » MN100 en présence des différents catalyseurs monofonctionnels acides (Lewis / Brønsted): un oxy-hydroxide de zirconium (ZrOH), du phosphate de nobium (NbP), un sel acide de césium de l'acide 12-tungstophosphorique ($\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$), de l'oxyde de graphène (GO) ainsi qu'un catalyseur potentiellement neutre, du charbon actif, à 240°C après 30min.

D'après la Figure V-6, le taux de solubilisation de la cellulose varie selon le catalyseur ajouté. Le catalyseur acide mixte de Lewis et de Brønsted, NbP, montre une solubilisation presque

complète de la cellulose avec un taux de 96%, suivie par celle du catalyseur acide mixte de Lewis et de Brønsted ZrOH de 89%, puis des catalyseurs acides forts de Brønsted Cs₂HPW₁₂O₄₀ et l'oxyde de graphène (GO) avec 52 et 48% de taux de solubilisation respectivement. En présence du charbon actif, le taux de carbone de la cellulose solubilisé est de 75%; cette valeur reste dans le même ordre de grandeur que ce qui est mesuré dans la réaction non-catalytique (67%). Nous sommes conscients maintenant que l'analyse de ces mesures de carbones solubilisés ne peut pas être corrélée à la conversion de la cellulose.

En effet, la mesure directe de la conversion de la cellulose, un substrat solide, est l'un des principaux freins à la compréhension des phénomènes dans ce domaine. Cette difficulté n'a été que très récemment levée dans notre équipe [21], en montrant qu'un taux de carbones solubles faible masquait, dans bien des cas, une conversion totale de la cellulose mais était accompagné par un rendement élevé en produits solides. C'est un phénomène que nous mettrons en évidence dans la suite de ce travail lors des suivis cinétiques.

Sur ces bases, les catalyseurs testés peuvent être classifiés en 3 catégories:

- Ceux, comme le charbon actif, qui changent peu le taux de liquéfaction de la cellulose par rapport au traitement hydrothermal réalisé sans ajout d'un catalyseur hétérogène.
- Ceux qui augmentent le taux de liquéfaction du carbone: ZrOH et NbP.
- Ceux qui conduisent à un taux de carbones liquéfiés sensiblement inférieur à la transformation de référence sans catalyseur: Cs₂HPW₁₂O₄₀ et GO.

Il semble logique de penser, que ces deux derniers acides de Brønsted forts pourraient favoriser la formation de produits solides, alors que ZrOH et NbP favoriseraient la liquéfaction de la cellulose par rapport à la transformation de référence mais sans favoriser la formation de produits solides.

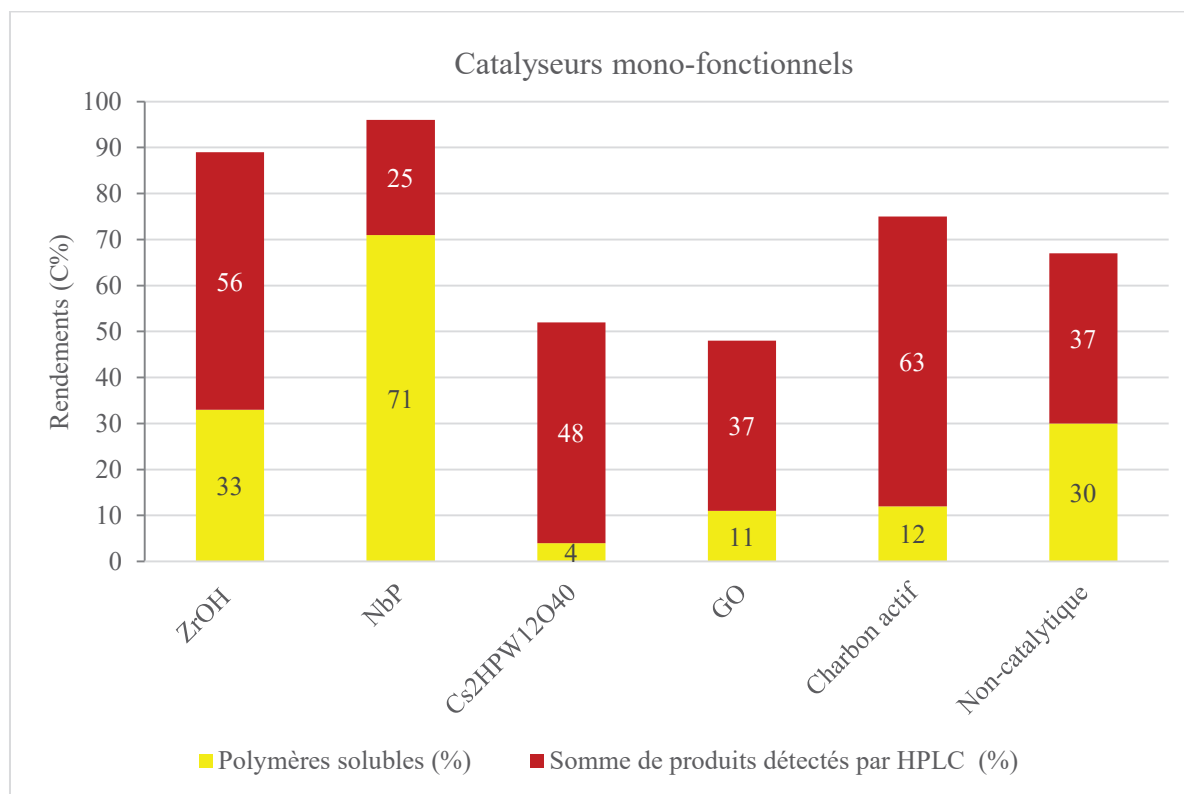


Figure V-6: Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation* (C%) de la cellulose en présence des différents catalyseurs. Conditions de la réaction : 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30 min, 3,2 MPa Ar.

*: Taux de solubilisation (C%) = Rendements en polymères solubles (C%) + Somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%)

Par ailleurs, la sélectivité en produits principaux et en sous-produits parmi les produits détectés par HPLC varie selon la nature du catalyseur, ce qui est probablement dû à son type d'acidité et à sa force (Figure V-7). Le produit principal de la réaction non-catalytique est le 5-HMF, produit de déshydratation des hexoses, avec un rendement de 15%, accompagné par 4% de glucose (le produit principal d'hydrolyse de cellulose), ainsi que des acides carboxyliques comme les acides lactique, acétique, lévulinique et formique, formés à des rendements inférieurs à 2%. Ceci indique que la réaction « non-catalytique » suit bien le mécanisme attendu où la cellulose s'hydrolyse en glucose, puis ce dernier se déshydrate en 5-HMF grâce à l'acidité de Brønsted fournie par l'autoprotolyse de l'eau. Le catalyseur doté d'une acidité de Lewis, ZrOH, a produit sélectivement d'acide lactique avec un rendement de 16% ainsi que d'autres acides organiques à un rendement total de 11%. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus avec l'application des acides de Lewis pour convertir la cellulose en milieu aqueux [8] [21]. Lors de l'ajout des catalyseurs dotés d'une acidité de Brønsted forte tels Cs₂HPW₁₂O₄₀, GO et NbP, nous observons la formation des acides lévulinique et formique parmi les produits

majoritaires. Ces acides organiques sont issus de la réaction successive de réhydratation du 5-HMF. Ceci est en accord avec le rôle catalytique d'un acide de Brønsted solide à promouvoir ces réactions de dégradations successives du 5-HMF. Nous pouvons remarquer que le catalyseur neutre, le charbon actif, a donné un rendement de 7% en 5-HMF, en accord avec une surface peu fonctionnalisée, peu acide de ce matériau, peu actif dans la dégradation du 5-HMF.

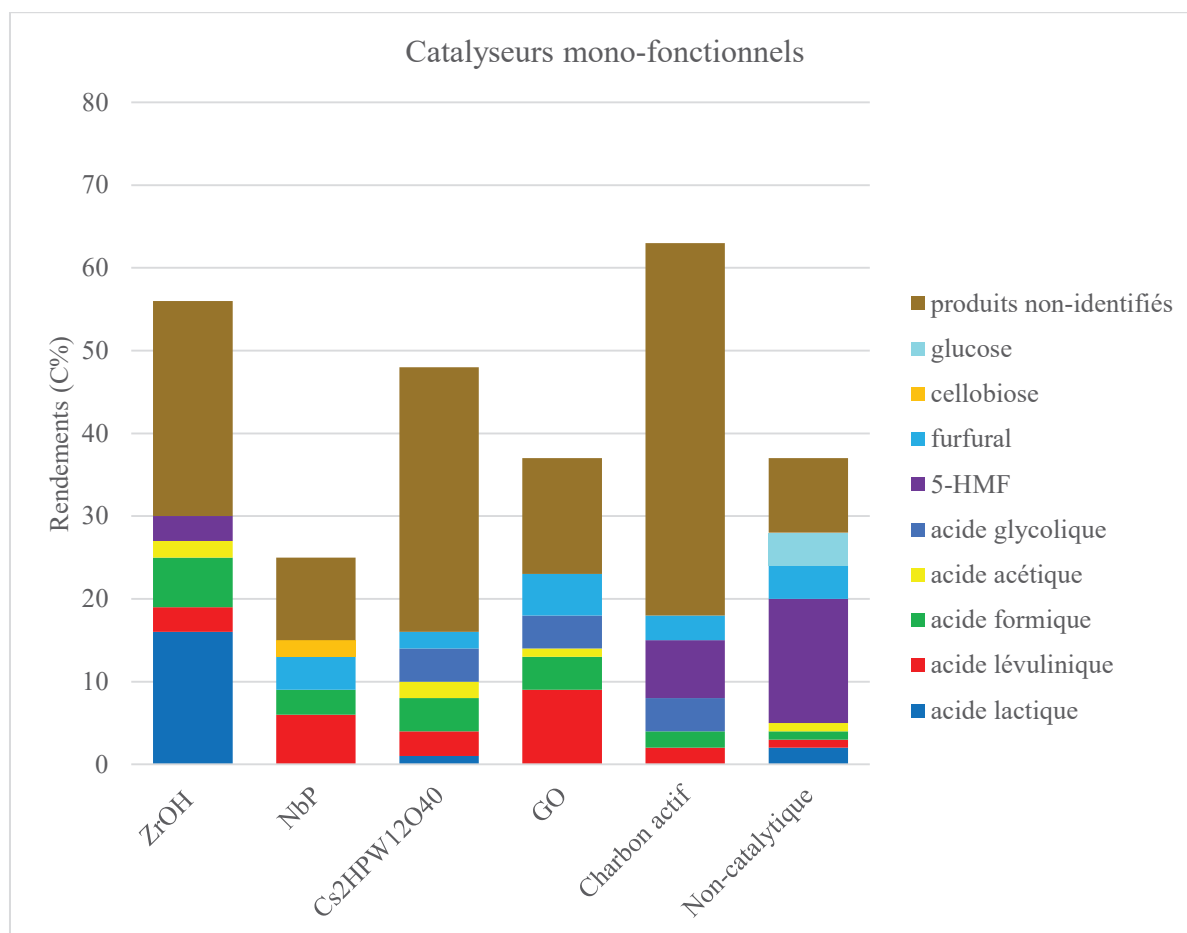


Figure V-7: Rendements en bioproduits (C%) et en sous-produits (C%) détectés par HPLC de la conversion de la cellulose en présence des différents catalyseurs. Conditions de la réaction: 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30 min, 3,2 MPa Ar.

Ces réactions relativement rapide (en 30min) à 240°C ont montré que chaque catalyseur réagit différemment sur la cellulose et que le catalyseur acide de Lewis à base de Zr se distingue par sa sélectivité en acide lactique alors que le catalyseur « neutre », le charbon actif apporte peu de modifications par rapport à la réaction non-catalytique, avec la production principalement des produits de déshydratation (5-HMF).

V.1.3. Conversion de la cellulose en présence des catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide et monofonctionnels métalliques

Par imprégnation à humidité naissante (voir Chapitre II), 1% en poids de platine a été ajouté sur chacun des catalyseurs utilisés. Les analyses par HPLC et par COT de la fraction liquide ont montré que la distribution des produits ainsi que le taux de solubilisation ont bien changé en ajoutant une fonction métallique aux catalyseurs étudiés.

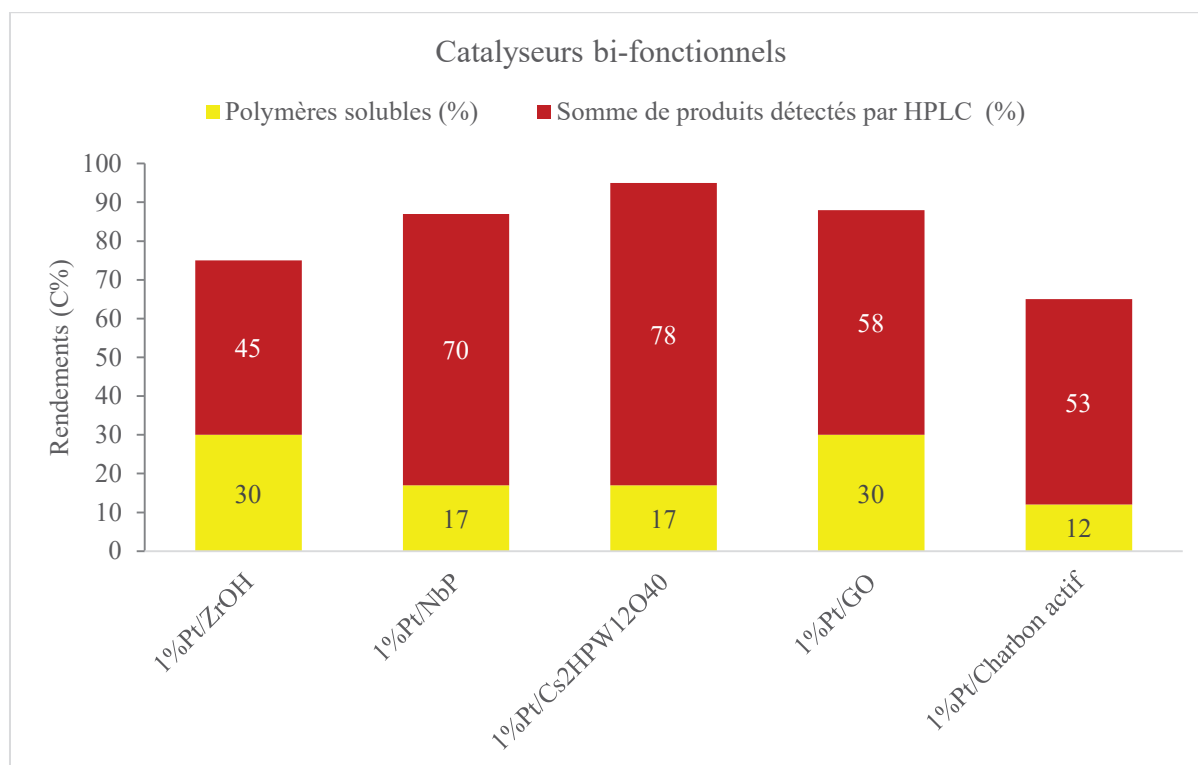


Figure V-8: Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation* (C%) de la cellulose en présence des différents catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide et monofonctionnels métalliques. Conditions de la réaction: 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30min, 6MPa H₂.

*: Taux de solubilisation (C%) = Rendements en polymères solubles (C%) +
Somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%)

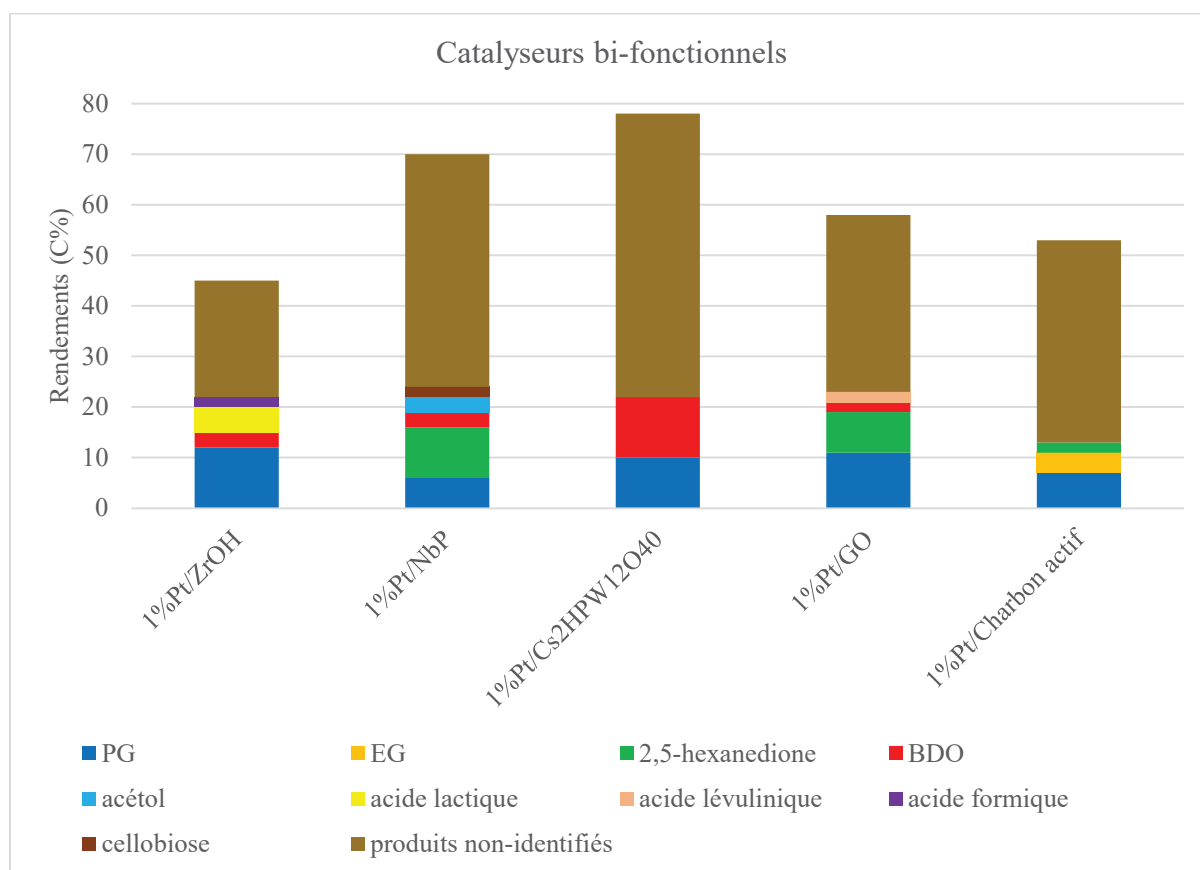


Figure V-9 : Rendements en bioproduits (C%) et en sous-produits (C%) détectés par HPLC, de la conversion de la cellulose en présence des différents catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide et monofonctionnel métallique. Conditions de la réaction: 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30min, 6 MPa H₂.

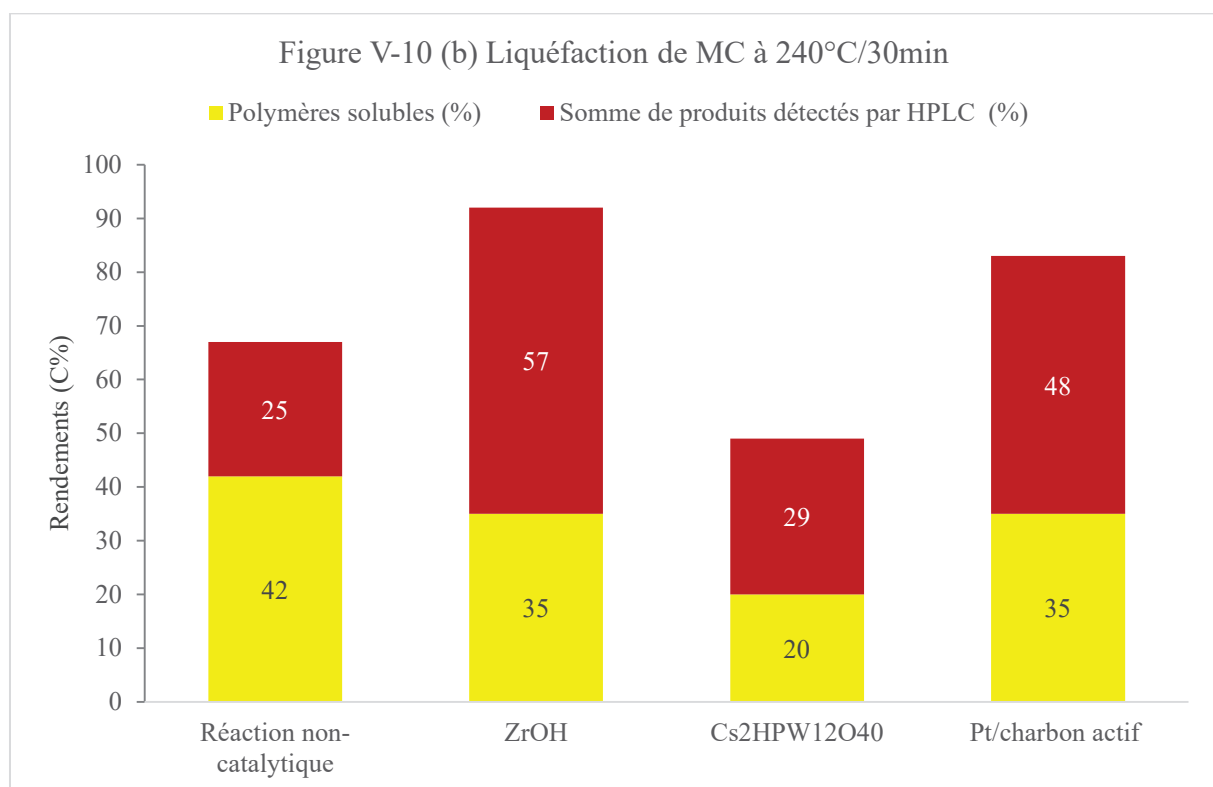
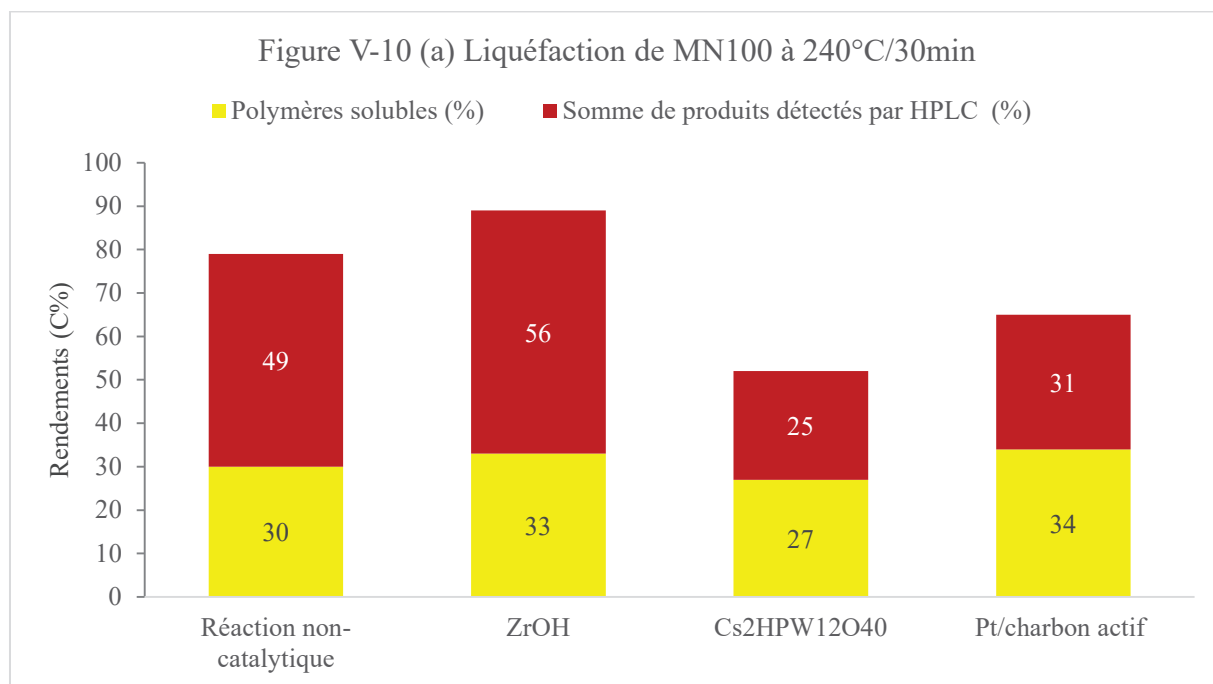
Les principaux produits obtenus sont généralement des polyols et leurs dérivés (Figure V-9). En présence du catalyseur Pt/ZrOH, la cellulose a été convertie en 12% de propylène glycol (PG) comme produit principal avec 5% d'acide lactique. Alors que 12% de 1,2-butanediol (BDO) et 10% de PG ont été formés en présence de Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀. Pt/charbon actif a donné principalement 7% de PG et 4% d'éthylène glycol (EG). Si tous ces polyols peuvent être produits par des étapes simples d'hydrogénolyse avec les catalyseurs monofonctionnels métalliques, en présence de catalyseurs bi-fonctionnels métal/acide, des mécanismes plus compliqués sont impliqués; le PG peut être le produit d'hydrogénation de l'acide lactique [22] et le butanediol est probablement issu de l'hydrogénation d'érythrose. Avec Pt/NbP, 10% de 2,5-hexanedione avec 6% de PG, ont été obtenus comme produits principaux. Des résultats proches sont obtenus avec Pt/GO qui a permis de produire 11% de PG et 8% de 2,5-hexanedione principalement. L'hexanedione est produit probablement à partir de 2,5-diméthyl-furane, dérivé probable du 5-HMF. On peut remarquer aussi que le taux de solubilisation de la cellulose augmente en ajoutant le platine à ces deux catalyseurs exclusivement:

Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ et Pt/GO (Figure V-8). Ce résultat peut traduire deux phénomènes: le rôle positif du Pt en présence d'hydrogène pour limiter la formation de polymères solides, mais aussi la formation possible, *in situ*, des ions H⁺ par la dissociation hétérolytique de l'hydrogène à la surface de ces catalyseurs.

V.2. CONVERSION CATALYTIQUE DE CELLULOSES DE DIFFERENTS DP-COMPARAISON AVEC LE GLUCOSE

V.2.1. Tests catalytiques avec des substrats de différents DP à haute température

D'après l'étude du Chambon *et al.* en 2011, il a été proposé que les sites catalytiques de certains catalyseurs (catalyseur acide de Lewis) pouvaient agir préférentiellement sur les extrémités réductrices libres des oligomères solubles ou du glucose [8]. Pour vérifier cette hypothèse, on a essayé d'évaluer la performance catalytique de chaque famille de catalyseurs sur deux différentes celluloses de même taux de cristallinité mais de DP différents: la cellulose native « MN100 » de DP de 900, et la microcristalline « MC » d'un DP de 200, ainsi qu'en utilisant le glucose (de DP=1) comme substrat. La Figure V-10 a, b et c montre les rendements en polymères solubles (C%), en produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) à l'issue de la conversion de ces trois différents substrats (MN100, MC et glucose) respectivement en absence et en présence des différents catalyseurs à 240°C pendant 30min respectivement. Les catalyseurs retenus sont ZrOH qui comporte majoritairement des sites acides de Lewis (Lewis/Brønsted=2.4 déterminé par adsorption de Pyridine suivie par FTIR), l'hétéropolyacide Cs₂HPW₁₂O₄₀ qui ne présente que des sites acides de Brønsted, et le catalyseur métallique 1%Pt/charbon actif. La Figure V-11 a, b et c montre les rendements obtenus en bioproducts à l'issue de la conversion de MN100, MC et glucose respectivement.



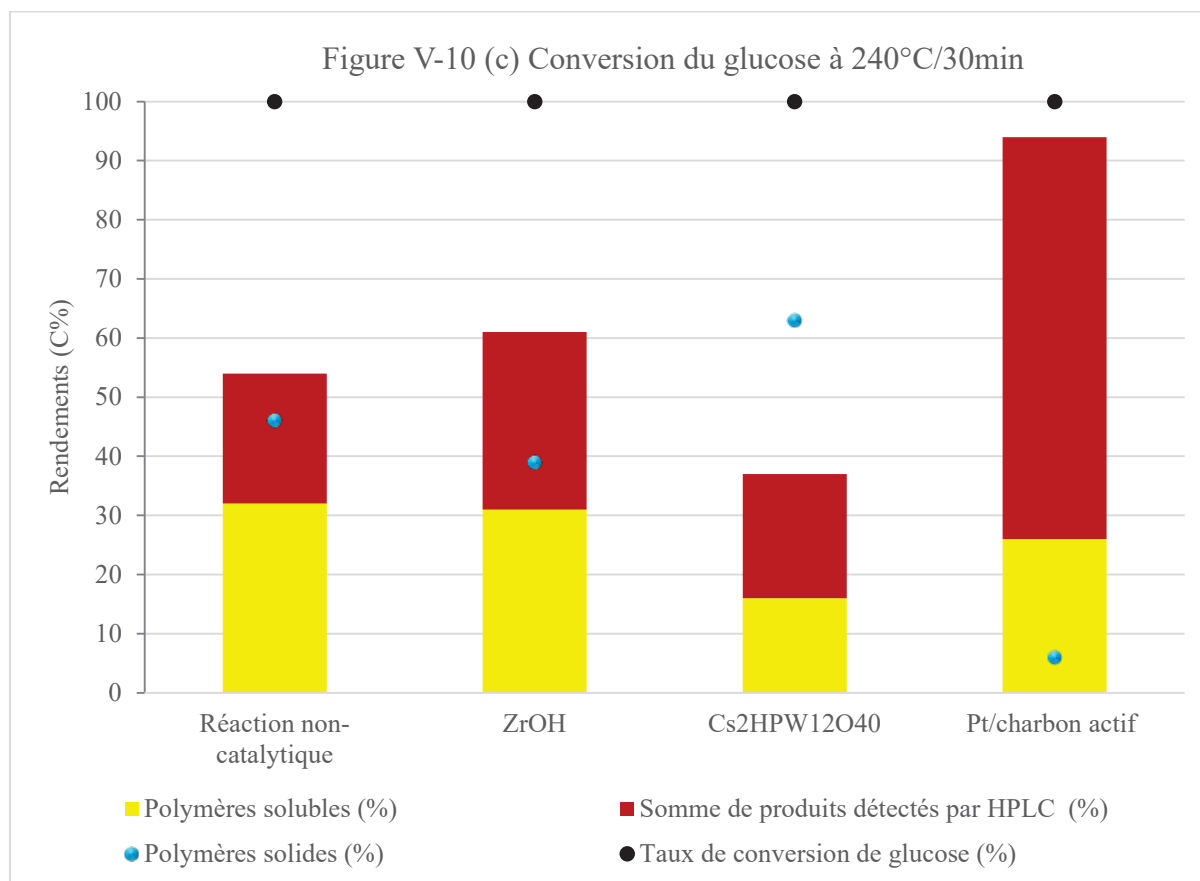


Figure V-10: Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%), taux de solubilisation* (C%), conversion du glucose** (C%) et rendements en polymères solides*** (C%) des différents substrats: MN100 (a), MC (b) et glucose (c) en présence des différents catalyseurs. Conditions de la réaction: 1,6g de substrat, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar ou 6 MPa H₂.

*: Taux de solubilisation (C%) = Rendements en polymères solubles (C%) + Somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%)

** Taux de conversion du glucose déduit des analyses HPLC

*** rdt polymères solides (%C) = taux de conversion du glucose (%C) – taux de carbone solubilisé (%C)

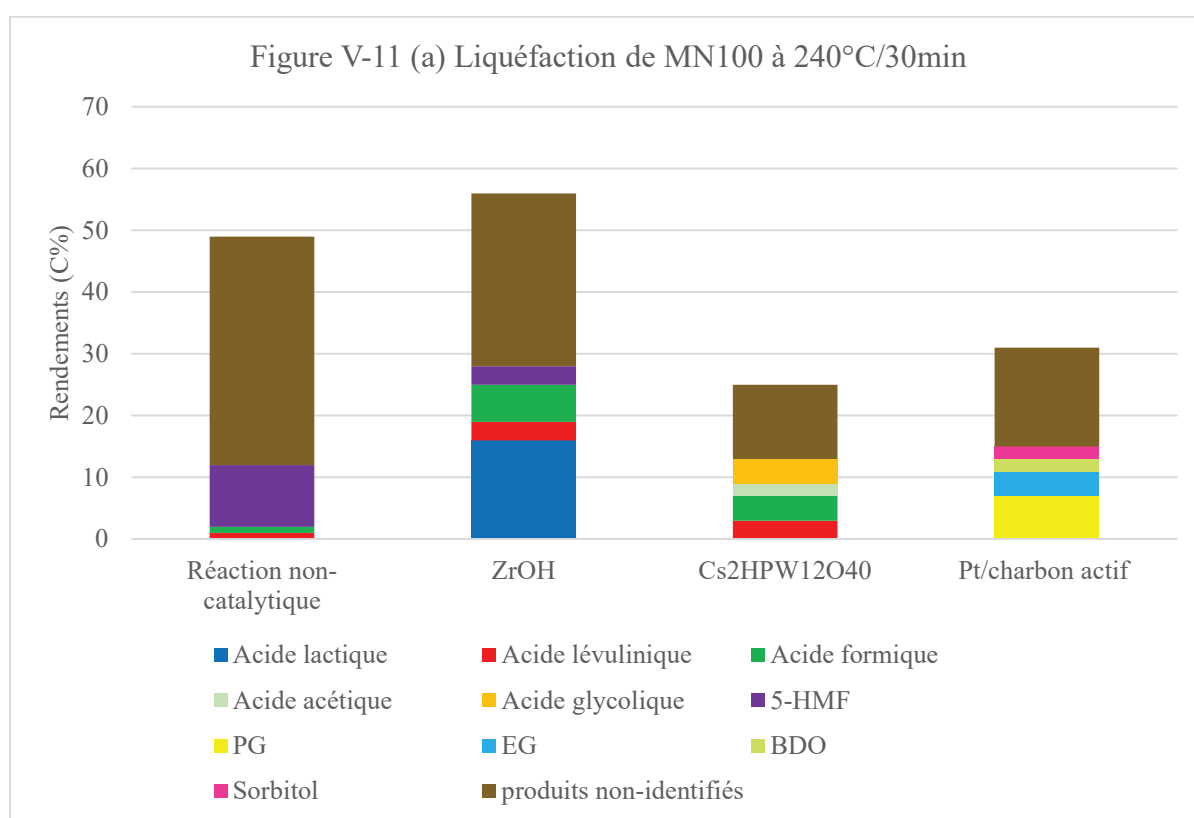
En comparant la réactivité de ces trois substrats de différents DP dans le milieu réactionnel sans ajout d'un catalyseur, on peut constater que le taux de solubilisation ou la conversion dans le cas du glucose varie d'un substrat à un autre selon l'ordre décroissant suivant MN100>MC>glucose (Figure V-10). Dans le cas du glucose, sa conversion peut être déterminée par HPLC contrairement aux celluloses. On constate qu'une conversion totale de glucose a lieu dans toutes ces réactions. Tandis que les rendements du produit principal 5-HMF, en absence d'ajout de catalyseur hétérogène, suivent l'ordre suivant MC>MN100>glucose avec 15, 10 et 4% respectivement (Figure V-11). A signaler que les

rendements en polymères solubles (non-détectés par HPLC) sont plus élevés dans le cas de MC par rapport à la MN100 (*Figure V-10*). La conversion totale du glucose nous mène à l'hypothèse de la « carbonisation » du glucose, à cette température élevée, en produits solides non-solubles non-détectés ni par COT ni par HPLC et qui sont de l'ordre de grandeur de 46%. Il apparaît, que dans ces conditions hydrothermales à haute température, le glucose est bien trop réactif pour représenter un oligosaccharide de DP inférieur, par contraste aux celluloses insolubles qui délivrent de façon progressive du glucose et autres oligosaccharides soluble dans le milieu réactionnel.

En présence du catalyseur acide de Lewis, ZrOH, le taux de solubilisation de la cellulose MC augmente significativement jusqu'à 92% dont l'ordre devient MC>MN100> glucose au niveau du taux de solubilisation et rendements en polymères solubles (*Figure V-10*). De même la conversion du glucose mesurée par HPLC est totale, indiquant de nouveau que le taux de solubilisation < 100% mesuré dans le cas du glucose, cache la formation de produits solides, de l'ordre 39%. Le fait que le taux de solubilisation de la cellulose MC, de DP 200, soit légèrement supérieur (92%) au taux de solubilisation de la MN100 (89%) en présence d'un acide de Lewis est conforme à l'hypothèse que le catalyseur pourrait agir de façon privilégiée à partir des extrémités réductrices. Le produit principal l'acide lactique (LA), est obtenu avec un rendement de 16% pour chacune de nos deux celluloses étudiées, tandis qu'à partir de glucose, il n'est que de 5% (*Figure V-11*). Si nos résultats à partir des deux celluloses tendent à montrer une dépendance de ce type de catalyseur au DP dans nos conditions réactionnelles, la sur-réactivité du glucose ne permet pas de confirmer cela. Pour consolider cette dépendance au DP des celluloses, un suivi cinétique à plus basse température semble être nécessaire (voir la partie suivante).

Le même ordre de réactivité des trois substrats, en présence du catalyseur acide de Brønsted, Cs₂HPW₁₂O₄₀, a été observé, que celui de la réaction non-catalytique. Le même ordre au niveau du taux de solubilisation MN100>MC>glucose (*Figure V-10*) est aussi observé, mais avec formation majoritairement d'acide lévulinique avec un rendement le plus élevé à partir de MC (8%) (*Figure V-11*). A nouveau, dans le cas du glucose, le taux de solubilisation faible traduit la formation de produits solides (63%) dans le milieu, la conversion du glucose mesurée par HPLC étant totale.

Le cas du catalyseur métallique est différent. En présence de 1%Pt/charbon, le taux de solubilisation du glucose dans ce cas est supérieur à ceux des deux celluloses et atteint 94% (Figure V-10). Ce chiffre est en bon accord avec la conversion du glucose mesuré par HPLC. L'ordre au niveau de conversion ou de taux de solubilisation est le suivant: Glucose>MC>MN100. Ce résultat montre une corrélation entre faible DP des substrats et performances catalytiques dans le cas d'une catalyse purement métallique. Le rendement en PG issu du glucose est aussi élevé de 14% (Figure V-11). Ceci indique que le platine sur charbon, sous atmosphère d'hydrogène, prévient la « carbonisation » du glucose même à haute température, mais favorise son hydrogénolyse en PG principalement.



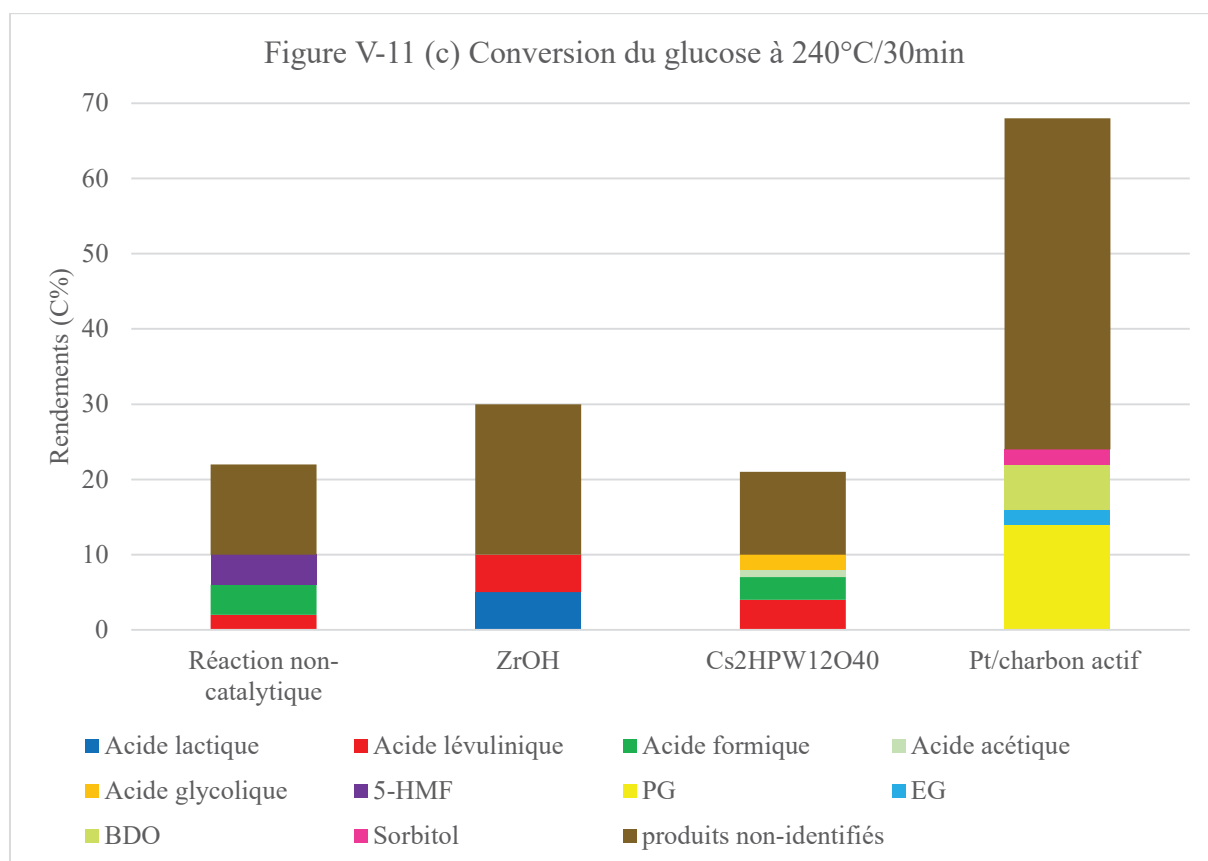
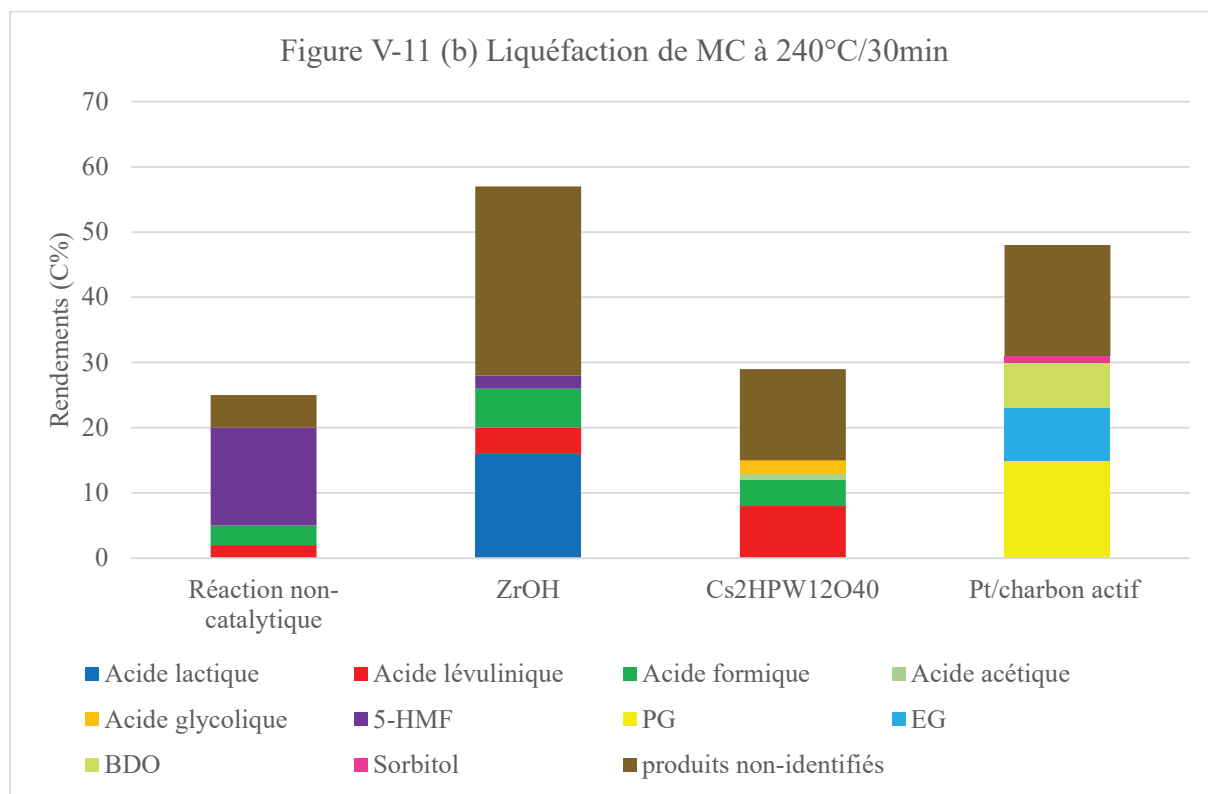


Figure V-11 : Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion des différents substrats: MN100 (a), MC (b) et glucose (c) en présence des différents catalyseurs.

Conditions de la réaction: 1,6g de substrat, 0,68g de catalyseur, 65mL de H₂O, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar ou 6 MPa H₂.

Il semble que dans cette série d'essais, la température utilisée est trop élevée, ce qui ne nous permet pas de contrôler la conversion le glucose dans tous les types de catalyses ni de voir de façon claire l'effet du DP des substrats sur les activités catalytiques des différents catalyseurs. Pour cela des études cinétiques à plus basse température ont été réalisées pour tenter de mieux mettre en évidence les effets du DP sur les mécanismes de conversion des différentes familles de catalyseurs.

V.2.2. Etudes cinétiques de la conversion catalytique des substrats de différents DP à plus basse température, 190°C

Un suivi cinétique des performances catalytiques des différentes familles de catalyseurs a été réalisé en utilisant trois substrats de différents DP; la cellulose MN100 de DP=940, la cellulose MC de DP=200 et le glucose de DP=1. A signaler que le temps zéro correspond au temps du prélèvement lorsque la température du milieu réactionnel atteint la température de la réaction (soit après 20, 30 min du déclenchement de chauffer le réacteur).

V.2.2.1. Catalyseur acide de Lewis

En présence du catalyseur acide de Lewis, ZrOH, les taux de solubilisation des celluloses MN100 et de MC augmentent progressivement au cours du temps pour atteindre 51% et 69% respectivement après 24h de réaction (*Figure V-12(a)* et *Figure V-13(a)*). Parallèlement, les rendements du produit principal, l'acide lactique, augmentent au cours du temps pour atteindre 10% et 12% pour MN100 et MC respectivement après 24h (*Figure V-12(b)* et *Figure V-13(b)*). En comparant les cinétiques de liquéfaction de ces deux celluloses en présence de ZrOH, on peut observer clairement que ce catalyseur réagit mieux sur la cellulose du DP inférieur (MC), donnant un rendement total en produits d'intérêt, détectables par HPLC, plus élevé en partant de la cellulose MC que de la cellulose MN100 atteignant respectivement 31% et 20% après 8h de réaction (*Figure V-12(a)* et *Figure V-13(a)*). A noter qu'en terme de formation des principaux produits, il y a peu de différence et les rendements en acides lactique, lévulinique, formique et 5-HMF sont proches tout au long de la cinétique et atteignant les valeurs suivantes après 24h: 10, 2, 4, et 3% pour MN100, et 12, 5, 5, et 2% pour MC respectivement (*Figure V-12(b)* et *Figure V-13(b)*).

Lorsque le glucose est utilisé comme substrat, le taux de carbone solubilisé (COT) augmente de façon surprenante pendant la première demi-heure de réaction pour atteindre 90% de la quantité de carbones introduite dans le milieu. Puis, le taux de carbone solubilisé commence à diminuer progressivement pour atteindre 64% après 24h de réaction (*Figure V-14 (a)*). Cette baisse du taux de carbones solubilisés s'accompagne de la diminution jusqu'à disparition totale des produits furaniques comme le 5-HMF. Ce produit furanique est sans doute à l'origine de réactions de condensation qui conduisent à la formation de produits carbonés solides. Par contre, les rendements en acides lévulinique, lactique et formique évoluent peu au cours du temps.

Si on regarde plus en détails la formation de l'acide lactique, il présente le comportement d'un produit primaire de réaction en partant des celluloses ou de glucose, mais sa vitesse initiale de formation à partir de glucose est ~6 fois supérieure à celle observée en partant de MC, qui elle-même est ~2 fois supérieure à celle mesurée en partant de MN100. En comparant la conversion des celluloses MN100 et MC à celle du glucose, en acide lactique, en présence de ZrOH à 24h, on peut observer que les valeurs sont proches, 10 à 12%. Par ailleurs, on peut clairement observer que la somme des rendements en produits analysés par HPLC à partir de glucose, à 1h de réaction (49%), sont du même ordre de grandeur que les produits à partir de la cellulose MC après 24h de réaction (47%).

Les résultats obtenus sur les celluloses de DP différents paraissent en accord avec une dépendance de l'activité de ZrOH avec le DP de substrat et donc le nombre des extrémités libres. Ce type de catalyseur réagit mieux sur la cellulose de DP inférieur, MC. Par contre le glucose réagit plus rapidement que les celluloses qui doivent être dépolymérisées premièrement en oligomères solubles pour être convertis en molécules d'intérêt plus petites comme l'acide lactique. A noter que ce dernier présente le comportement d'un produit primaire, donc directement produit à partir des oligomères solubles sans obligatoirement passer par la libération de glucose.

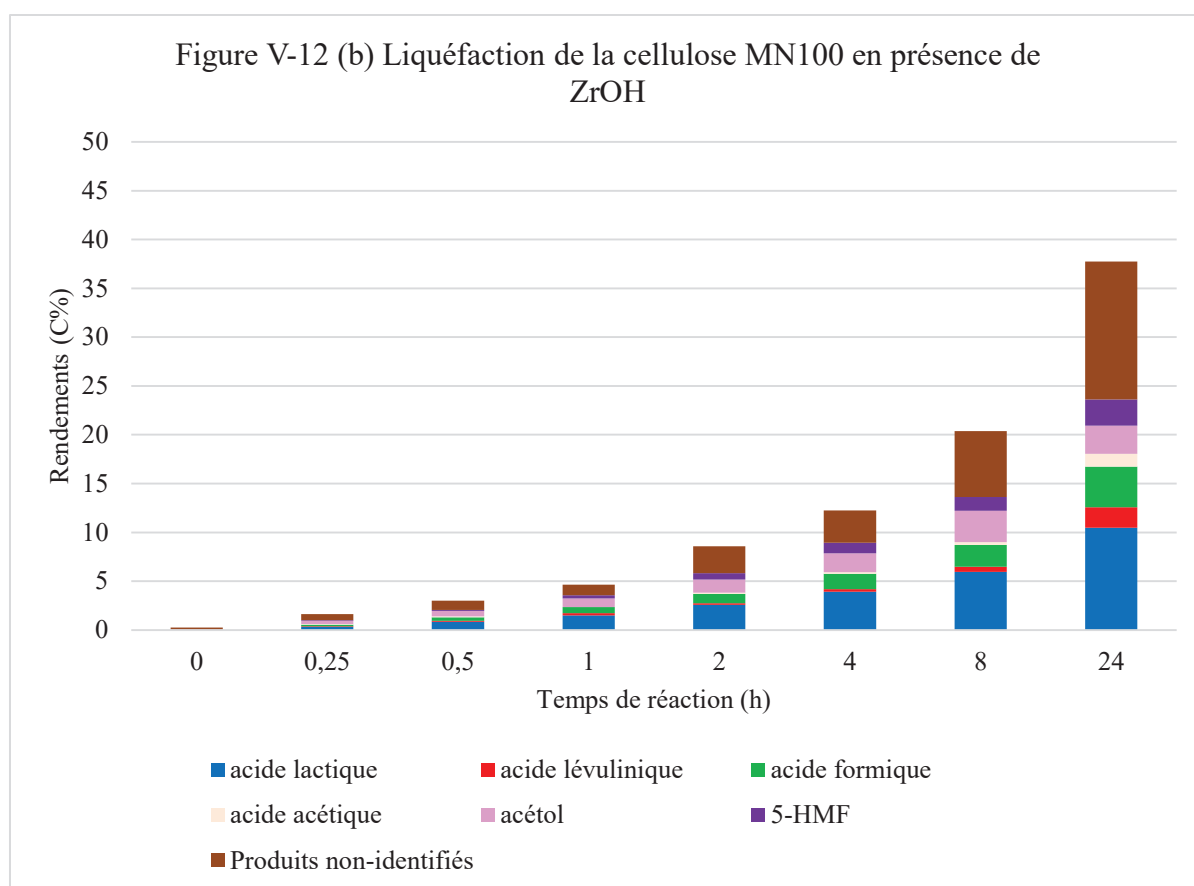
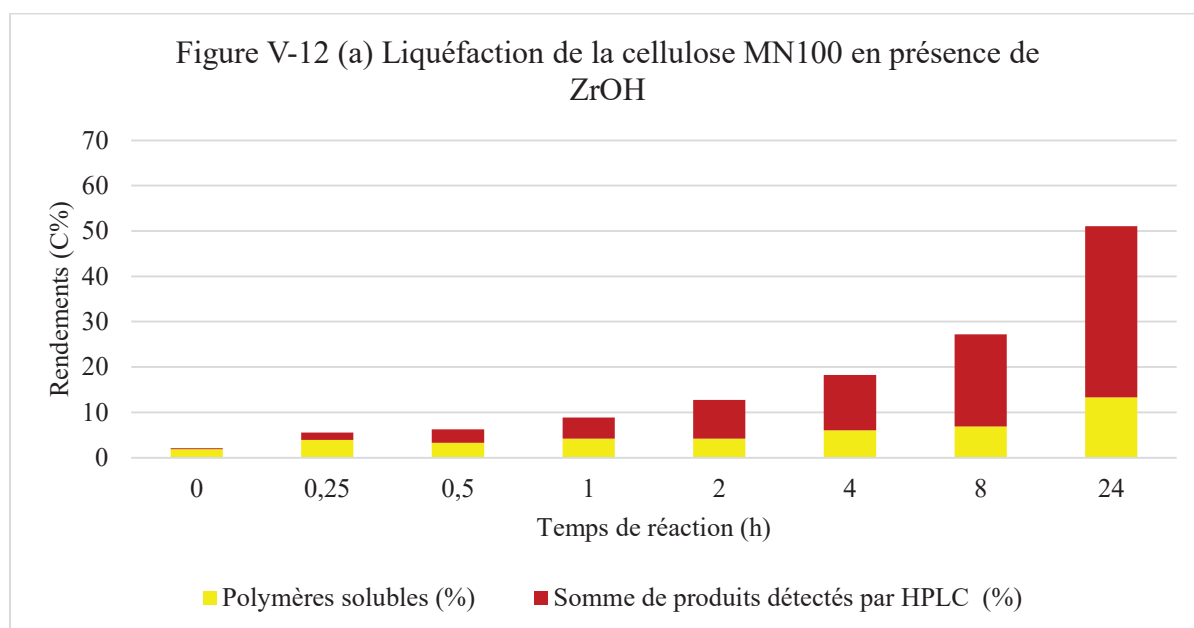


Figure V-12 : Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MN100 par ZrOH: **(a)** Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et **(b)** Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 1,2MPa Ar.

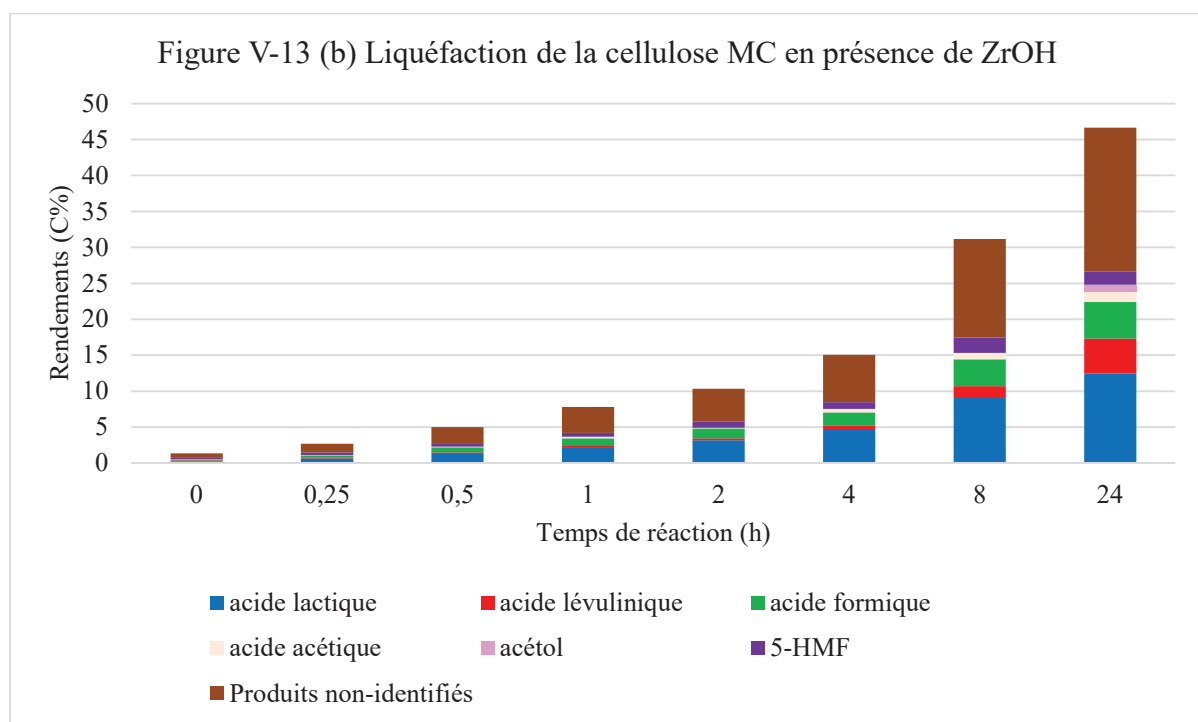
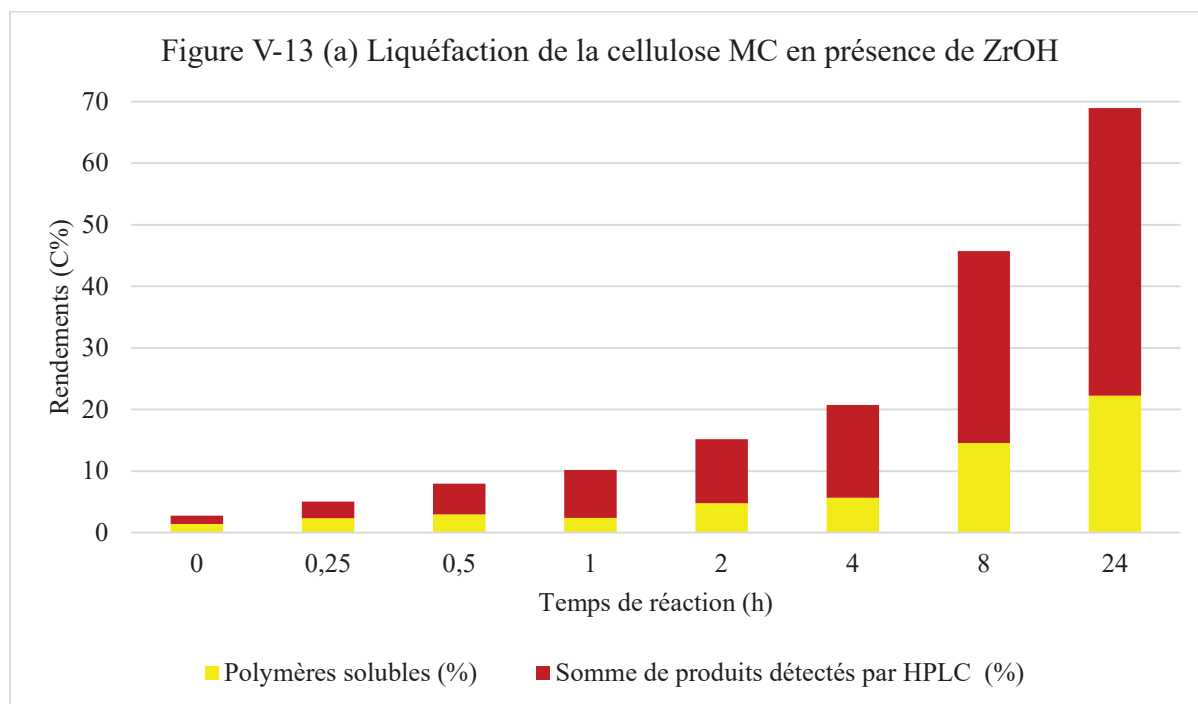


Figure V-13: Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MC par ZrOH: **(a)** Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et **(b)** Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 1,2 MPa Ar.

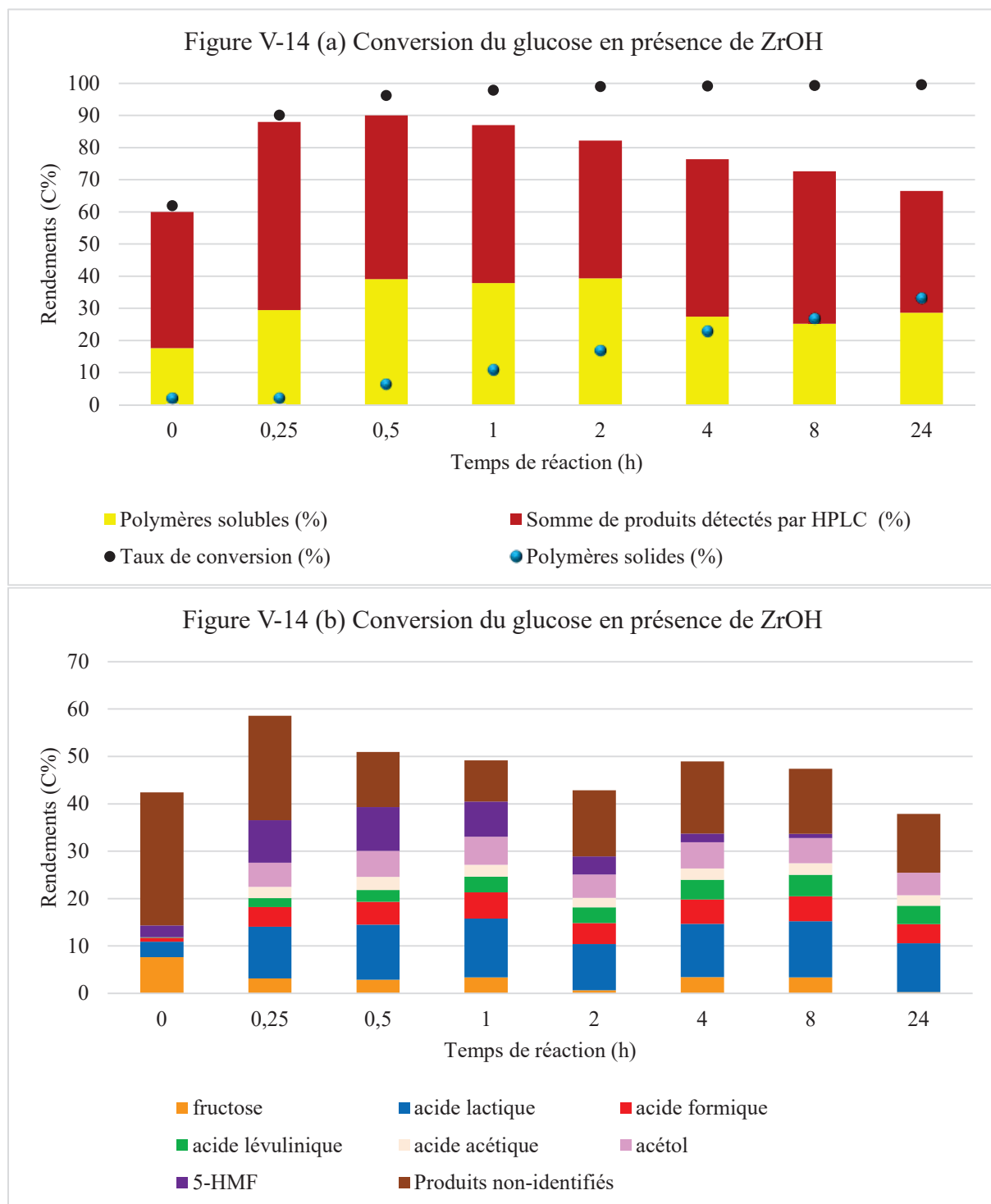


Figure V-14: Suivi cinétique à 190°C de la conversion du glucose en présence de ZrOH: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) conversion du glucose (C%) et (b) Rendements en bioproducts (C%) et sous

produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 1,2 MPa Ar.

V.2.2.2. Catalyseur acide de Brønsted

En présence du catalyseur acide de Brønsted fort, Cs₂HPW₁₂O₄₀, l'évolution des rendements en fonction du temps prend la même allure pour les deux celluloses de DP différents (*Figure V-15 et Figure V-16*). Les taux de solubilisation augmentent progressivement jusqu'à 8h de réaction (59 et 54% pour MN100 et MC respectivement) puis ils diminuent à 47 et 46% respectivement à 24h de réaction (*Figure V-15(a) et Figure V-16(a)*). La formation de produits carbonés solides peut expliquer ce comportement. On peut aussi noter que les vitesses initiales de liquéfaction des celluloses sont bien supérieures à celles mesurées précédemment en présence de ZrOH.

De même, les rendements en produits principaux sont semblables pour les deux celluloses tout au long de la réaction: la formation de glucose à partir des deux celluloses augmente pendant les premières heures (son maximum est de 7% pour MN100 à 2h, et de 9% pour MC à 8h) puis il se convertit en acides lévulinique et formique. Le glucose présente le comportement d'un produit primaire, les acides lévulinique et formique sont des produits finaux. A noter que l'intermédiaire 5-HMF n'est pas observé. Les rendements en acide lévulinique, formique et glycolique sont de 5, 4 et 4% respectivement, et de 6, 4 et 4% à partir de MN100 et MC respectivement à 24h (*Figure V-15(b) et Figure V-16(b)*).

Par contre, la conversion du glucose en présence de Cs₂HPW₁₂O₄₀, est relativement lente par rapport au taux de solubilisation des celluloses que nous venons de décrire et par rapport à la conversion de glucose en présence de ZrOH, qui est très rapide. Par ailleurs, on peut observer le taux de carbone soluble augmente très rapidement après 1h (*Figure V-17(a)*), ce qui traduit la formation de produits solides puisque nous n'avons pas observé d'augmentation de pression lié à la formation de gaz en fin de réaction. Il faut aussi noter que la conversion complète de glucose n'est observée qu'après 8h de réaction (*Figure V-17(a)*). Les rendements maximaux en molécules valorisables, détectées par HPLC, sont obtenus à 4h de réaction avec 8, 4 et 3% de rendement en acides lévulinique, formique et glycolique respectivement (*Figure V-17(b)*).

Ces résultats montrent que le catalyseur acide de Brønsted n'est pas vraiment influencé par le DP des celluloses. Son action sur la première étape de conversion des celluloses, la protolyse des liaisons glycosidiques, ne semble pas dépendre significativement du DP des celluloses. Par

ailleurs, la baisse du taux de solubilisation des celluloses constatée après 24h est attribuée à la formation de produits solides en présence de cet acide fort de Brønsted. Par contre, la vitesse initiale de conversion du glucose est bien plus lente en présence de cet acide de Brønsted par rapport à ZrOH: des mécanismes distincts sont mis en jeux.

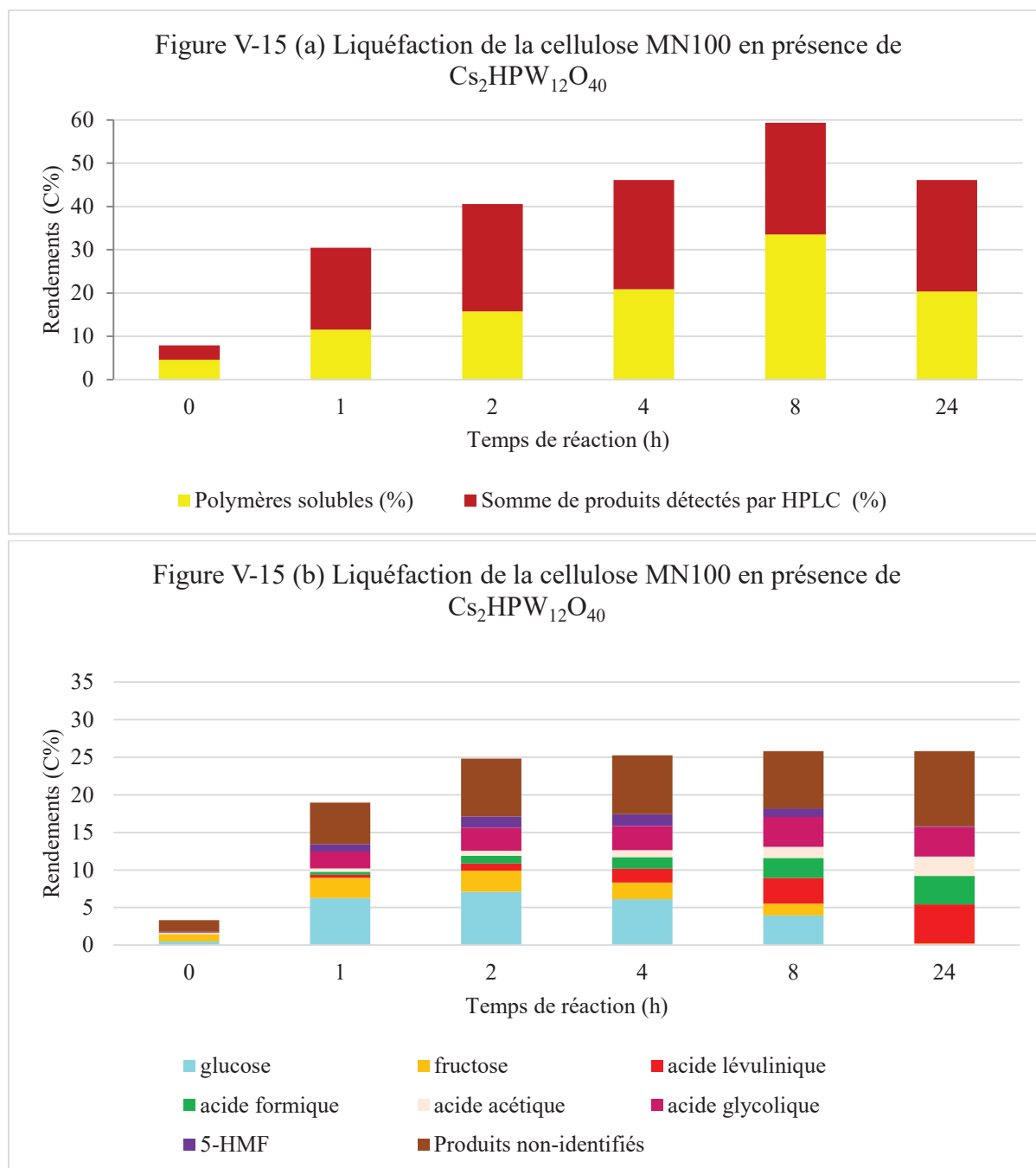


Figure V-15: Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MN100 par $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H_2O , 190°C sur 24h, 1,2MPa Ar.

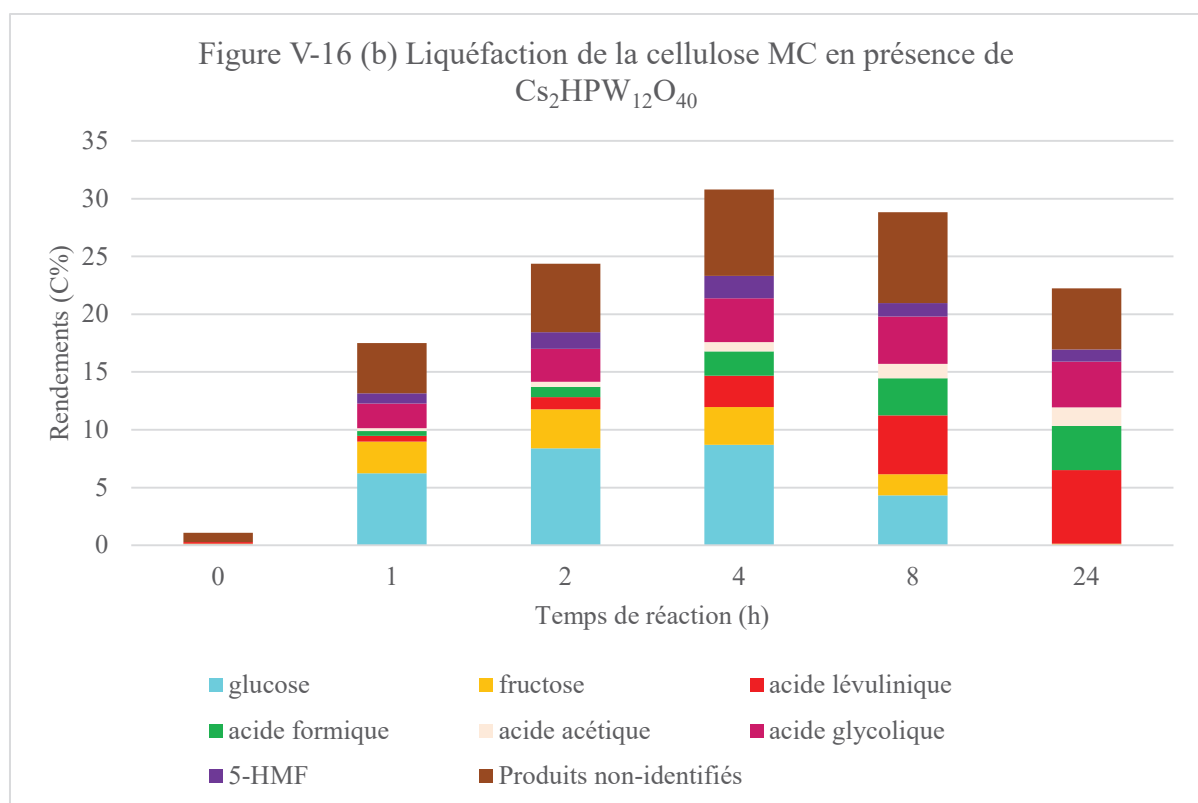
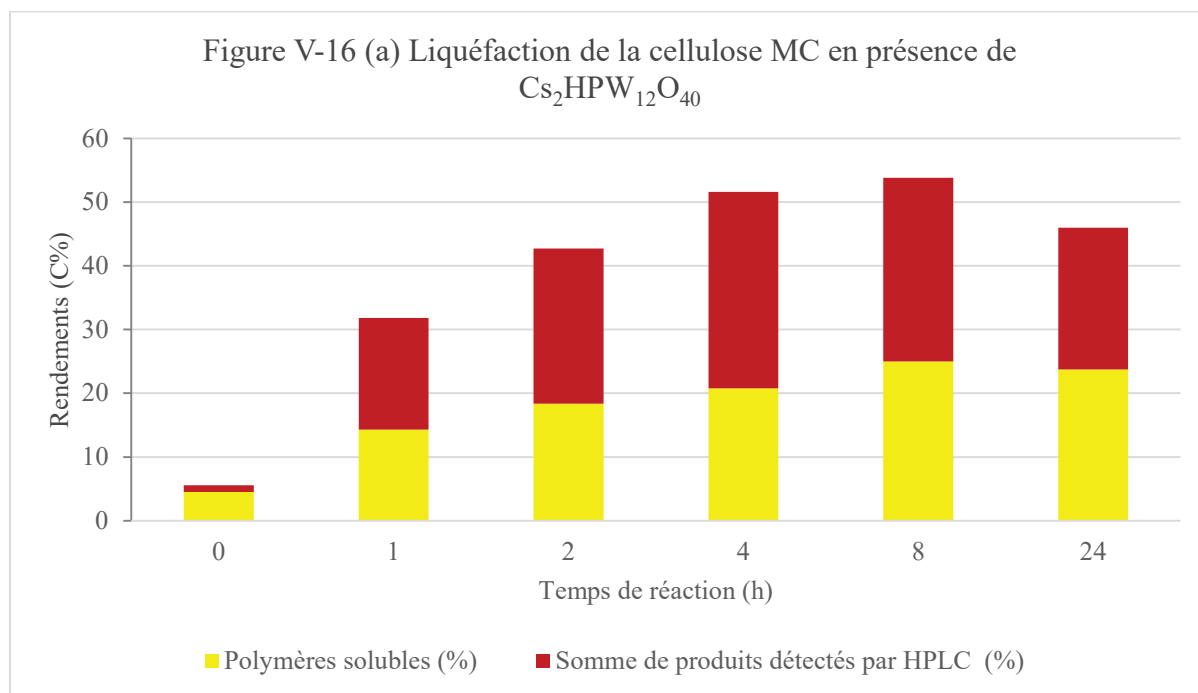


Figure V-16: Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MC par $Cs_2HPW_{12}O_{40}$: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H_2O , 190°C sur 24h, 1,2MPa Ar.

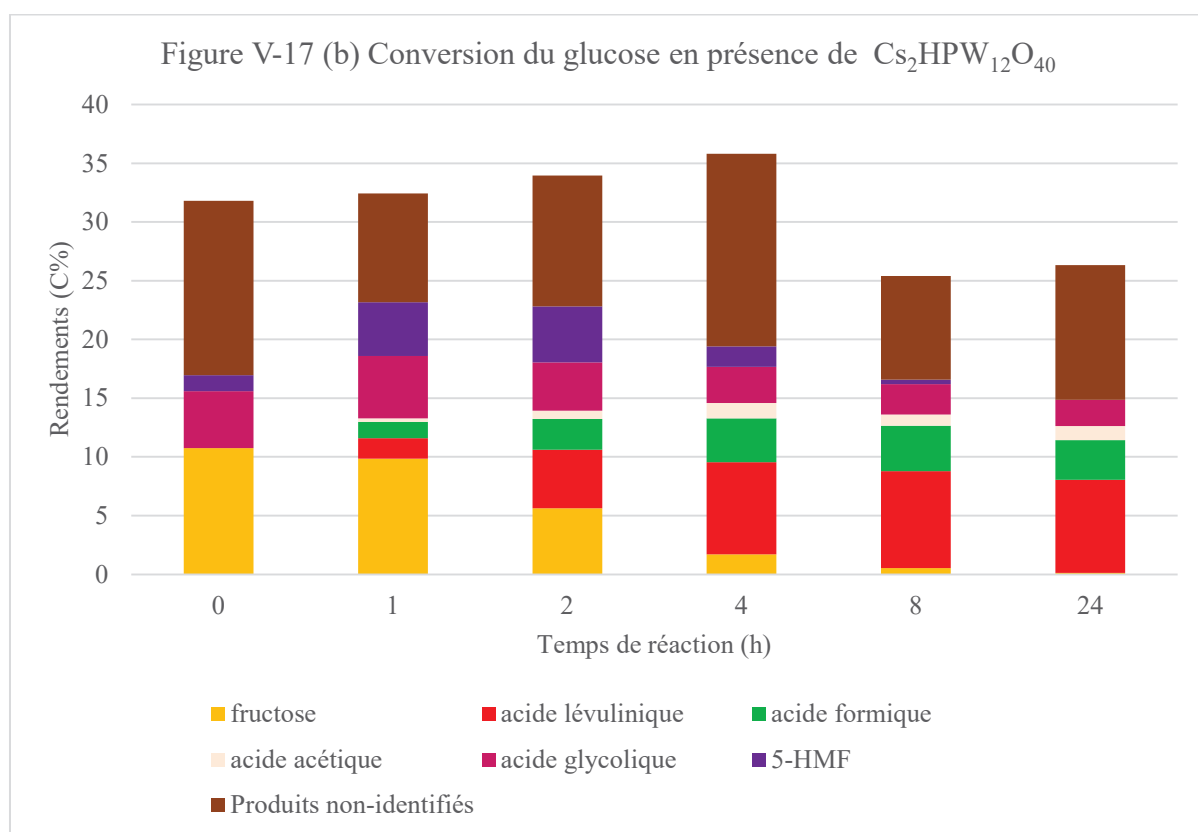
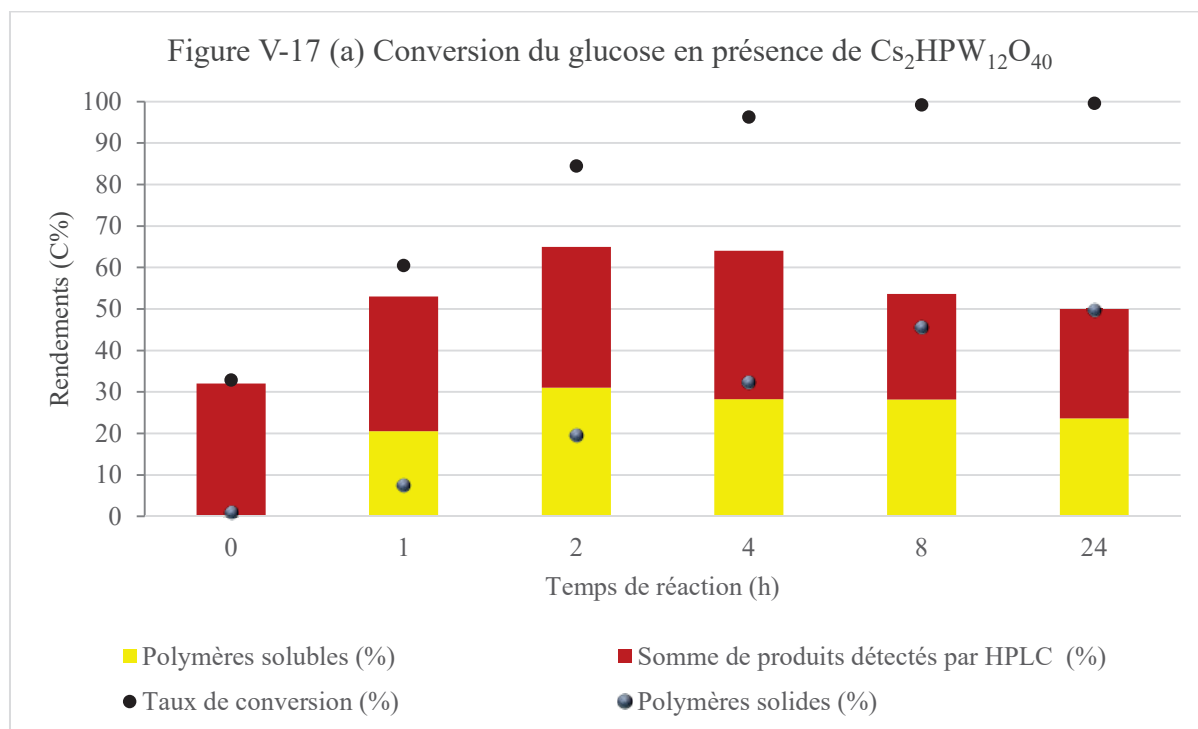


Figure V-17: Suivi cinétique à 190°C de la conversion du glucose par $Cs_2HPW_{12}O_{40}$: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et conversion du glucose (C%) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H_2O , 190°C sur 24h, 1,2 MPa Ar.

V.2.2.3. Catalyseur métallique

En présence du catalyseur métallique Pt/charbon actif, les deux celluloses montrent le même comportement, avec un taux de solubilisation qui augmente lentement mais progressivement, comme dans le cas d'une catalyse par ZrOH, pour atteindre son maximum à 24h de 54 et 53% de carbone solubilisé pour les celluloses MN100 et MC respectivement (*Figure V-18(a)* et *Figure V-19(a)*). Pareillement pour les rendements en produits, le sorbitol, le dihydroxyacétone, le BDO, le PG et l'EG sont formés à hauteur de 10, 5, 5, 3 et 2% à partir de MN100 et de 9, 5, 9, 3 et 1% à partir de MC (*Figure V-18(b)* et *Figure V-19(b)*). Ceci suggère l'indépendance de l'activité catalytique de ce type de catalyseur au DP du substrat. Probablement, seuls les ions hydroniums du milieu eau surchauffé agissent pour libérer du glucose par protolyse successive des liaisons glycosidiques.

Par ailleurs, on observe aussi une vitesse initiale relativement lente de conversion du glucose: la conversion complète de glucose est obtenue après 4h (*Figure V-20(a)*), alors que le taux de carbone soluble est maximal, 90% après 2h de réaction, puis il diminue très légèrement jusqu'à 87% après 24h, du fait de la formation de produits solides voire de l'adsorption à la surface du catalyseur, mais ce phénomène est bien moins présent en présence de cette catalyse métallique par rapport aux acides de Brønsted et de Lewis décrits précédemment. Ce qui est notable dans la conversion de glucose en présence de ce catalyseur métallique, c'est la formation d'acétole ou d'hydroxyacétone (avec un rendement maximal de 8% à 2h), suivi de la conversion totale de cette molécule en PG par hydrogénation (avec un rendement maximal de 6% PG à 24h). On peut constater que le PG et le BDO sont les deux molécules majoritairement obtenues à partir du glucose alors qu'à partir des celluloses le sorbitol est majoritaire.

Malgré ces différences de sélectivité, ces résultats indiquent que le catalyseur métallique permet de valoriser le glucose, dans ces conditions de températures et sous atmosphère d'hydrogène, sans le « carboniser » de façon importante en polymères solides.

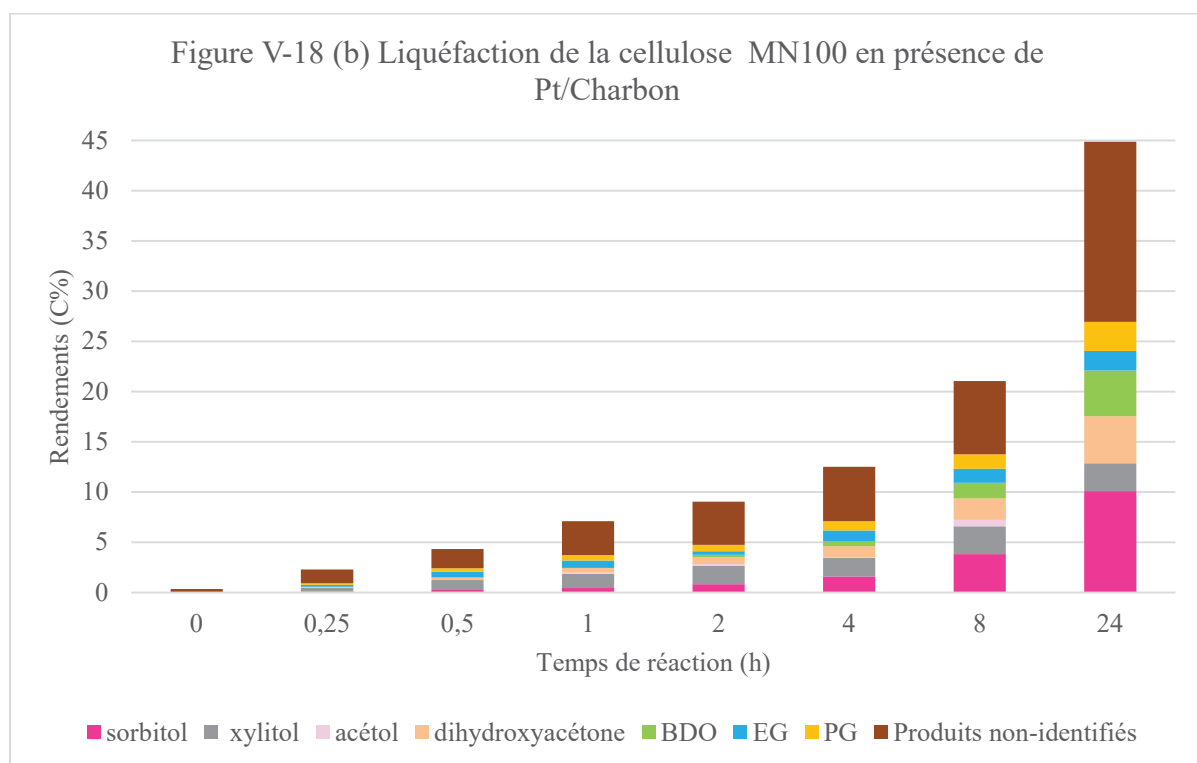
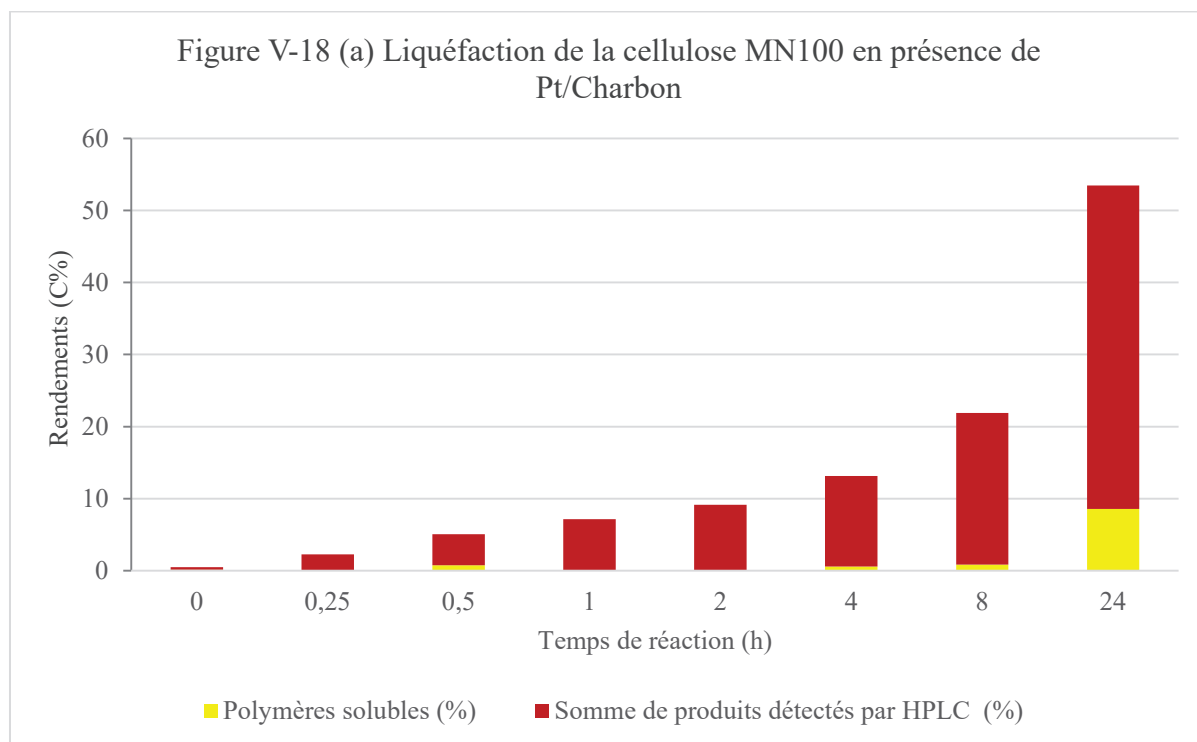


Figure V-18: Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MN100 par 1%Pt/charbon actif: **(a)** Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et **(b)** Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 6 MPa H₂.

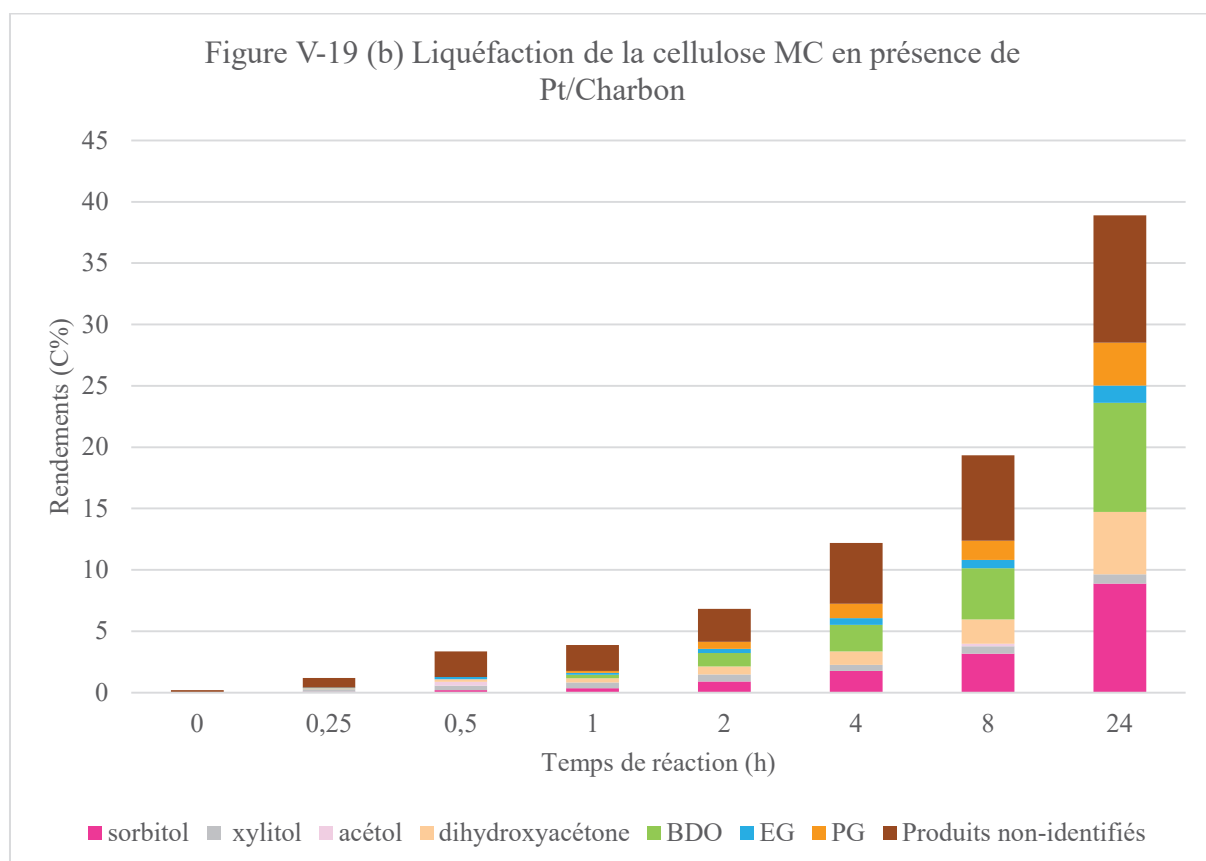
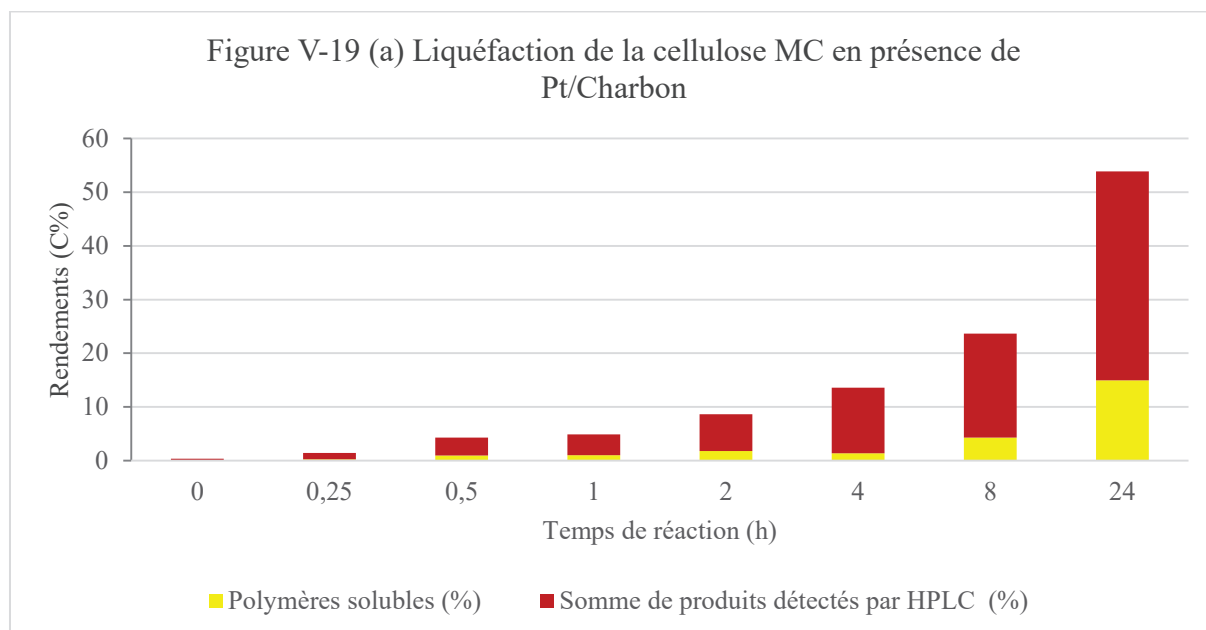


Figure V-19: Suivi cinétique à 190°C de la liquéfaction de la cellulose MC en présence de 1%Pt/charbon actif: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 6 MPa H₂.

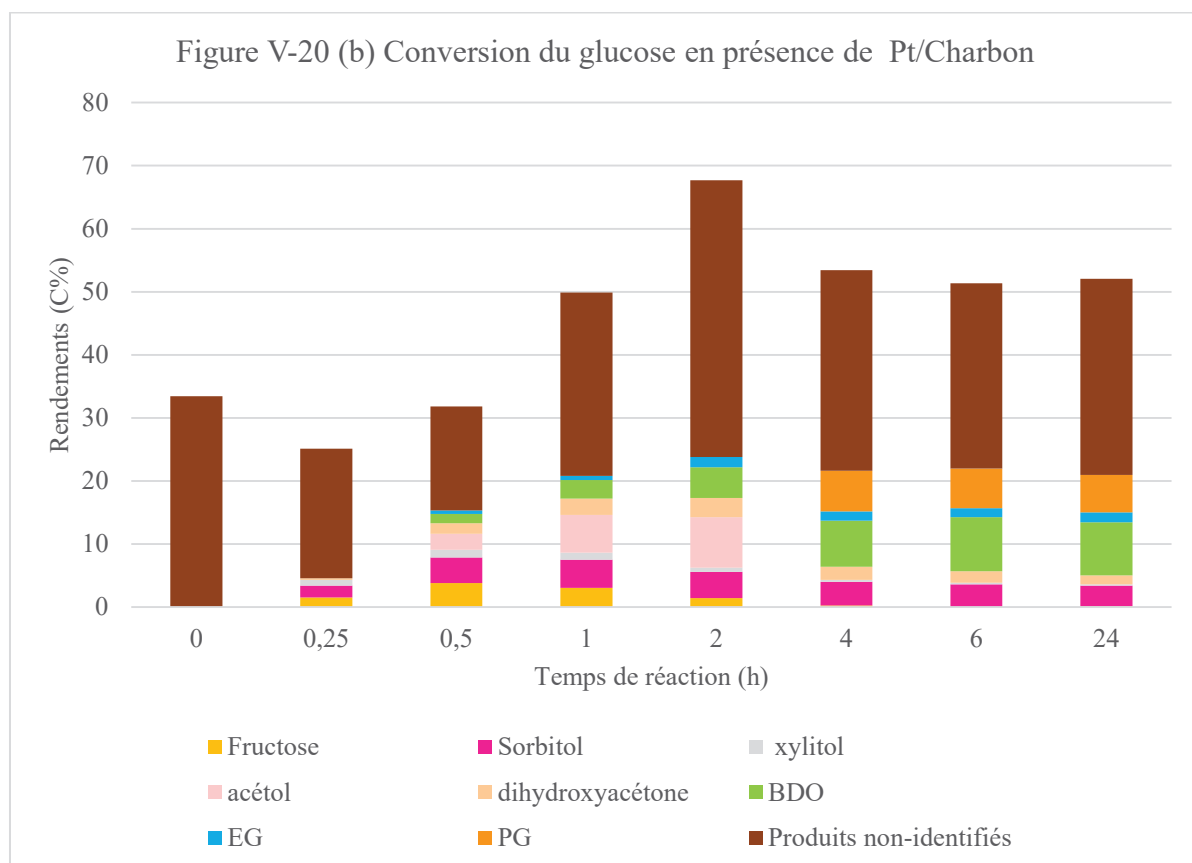
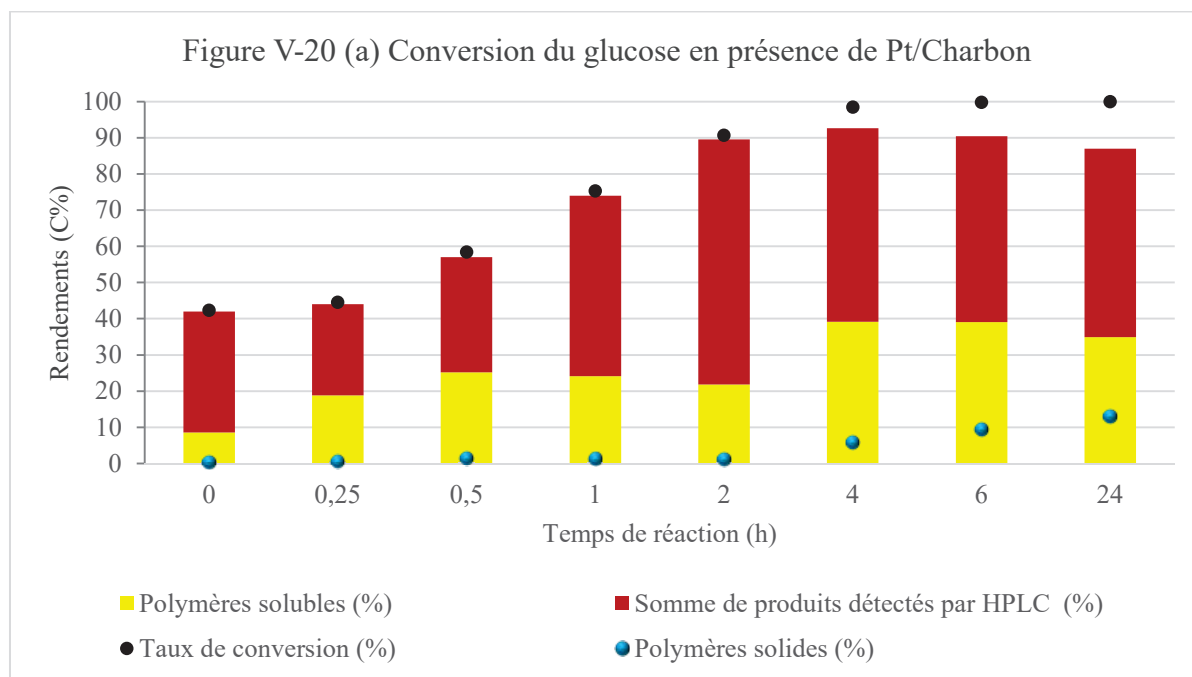


Figure V-20: Suivi cinétique à 190°C de la conversion du glucose en présence de 1%Pt/charbon actif: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction: 1,6g substrat, 0,68g du catalyseur, 65mL de H₂O, 190°C sur 24h, 6 MPa H₂.

V.2.3. Conclusion sur l'influence du DP des celluloses sur l'efficacité de chaque famille de catalyseurs.

D'après les suivis cinétiques, on peut constater que le catalyseur acide de Lewis est dépendant du DP du substrat et qu'il est plus actif sur des celluloses de faible DP. Par contre il ne permet pas de valoriser le glucose: le glucose, très réactif en présence de ce type de catalyseur, se transforme en produits solides carbonés. A l'inverse, le catalyseur acide de Brønsted ne paraît pas vraiment influencé par le DP de celluloses, et il se révèle peu actif dans la conversion du glucose. Quant au catalyseur métallique, il est aussi peu dépendant du DP des celluloses mais il permet de valoriser le glucose, dans des conditions identiques de température, sans former de résidus solides carbonés.

V.3. CONCLUSION

Après avoir détaillé les mécanismes proposés dans la littérature des trois différentes familles de catalyseurs (acide de Lewis, de Brønsted et catalyseur métallique), on a essayé de bien comprendre l'activité catalytique de nos différents catalyseurs sur la conversion de la cellulose dans nos conditions réactionnelles. On a bien trouvé que la sélectivité en produits principaux et en sous-produits varie selon la nature du catalyseur, ce qui est probablement dû à son type d'acidité et à sa force. En testant les catalyseurs monofonctionnels à haute température (240°C), on a trouvé que le charbon actif a changé un peu le taux de liquéfaction de la cellulose par rapport au traitement hydrothermal réalisé sans ajout d'un catalyseur hétérogène. Il a abouti à la formation de 7% en 5-HMF contre 15% en présence et en absence du catalyseur respectivement grâce à l'acidité de Brønsted fournie par l'autoprotolyse de l'eau. Alors que les catalyseurs avec l'acidité de Lewis (ZrOH et NbP) ont favorisé la liquéfaction de la cellulose par rapport à la transformation de référence mais sans favoriser la formation de produits solides, accompagné par la production sélective d'acide lactique avec un rendement de 16% pour ZrOH et des acides lévulinique et formique pour NbP. Par contre, les catalyseurs acides de Brønsted forts (Cs₂HPW₁₂O₄₀ et GO) ont donné des taux de carbones liquéfiés sensiblement inférieurs à la transformation de référence, favorisant ainsi la formation de produits solides, et les acides lévulinique et formique sont leurs produits majoritaires.

En ajoutant une fonction métallique aux catalyseurs étudiés, on a trouvé que le taux de solubilisation (exclusivement en présence de Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ et Pt/GO) ainsi que la distribution des produits (en présence de tous les catalyseurs métalliques mon- ou bi-

fonctionnels) ont bien changé avec la production principalement des polyols et de leurs dérivés par des étapes d'hydrogénolyse. Pt/ZrOH a produit 12% de PG, Pt/Cs₂HPW₁₂O₄₀ a produit 12% de BDO et 10% de PG, et Pt/charbon actif a donné principalement 7% de PG et 4% EG. Alors que Pt/NbP a abouti à la formation de 10% de 2,5-hexanedione et de 6% de PG, de même Pt/GO a permis de produire 11% de PG et 8% de 2,5-hexanedione principalement.

En testant la réactivité de substrats de différents DP dans le milieu réactionnel sans ou avec l'ajout de différents catalyseurs à haute température de 240°C, on a constaté la carbonisation du glucose, à cette température élevée, en produits solides non-solubles dans le cas du catalyseur acide de Lewis, ZrOH, et du catalyseur acide de Brønsted, Cs₂HPW₁₂O₄₀. On a trouvé que le ZrOH a montré une dépendance au DP dans nos conditions réactionnelles, mais la sur-réactivité du glucose ne permet pas de confirmer cela. Cependant, Cs₂HPW₁₂O₄₀ a montré le même ordre de réactivité vis-à-vis des deux celluloses. Alors que le catalyseur métallique, Pt/charbon, a prévenu la carbonisation du glucose même à haute température, mais il a favorisé son hydrogénolyse en PG principalement, tout en montrant une corrélation entre un faible DP des substrats et ses performances catalytiques.

D'après les suivis cinétiques à plus basse température (190°C), on a constaté que le catalyseur acide de Lewis est dépendant du DP du substrat et qu'il est plus actif sur des celluloses de faible DP. Par contre il ne permet pas de valoriser le glucose: le glucose, très réactif en présence de ce type de catalyseur, se transforme en produits solides carbonés. A l'inverse, le catalyseur acide de Brønsted ne paraît pas vraiment être influencé par le DP de celluloses, et il se révèle peu actif dans la conversion du glucose. Quant au catalyseur métallique, il est aussi peu dépendant du DP des celluloses mais il permet de valoriser le glucose, dans des conditions identiques de température, sans former de résidus solides carbonés.

V.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Lelekakis, J. Wijaya, D. Martin, and D. Susa, "The effect of acid accumulation in power-transformer oil on the aging rate of paper insulation," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 30, no. 3, pp. 19–26, 2014.
- [2] D. Fengel and G. Wegener, "Wood : chemistry, ultrastructure, reactions." *J. Pol. Sci.*, vol 23, pp. 601-602, 2011.
- [3] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, and M. E. Davis, "Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 47, pp. 8954–8957, 2010.
- [4] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, and D. Tichit, "Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 193, no. 1–2, pp. 257–264, 2000.
- [5] R. O. L. Souza, D. P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, and N. Essayem, "Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts," *Catal. Today*, vol. 195, no. 1, pp. 114–119, 2012.
- [6] D. Rackemann and W. Doherty, *The conversion of lignocellulosics to levulinic acid*, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, vol. 5, pp. 198-214, 2011.
- [7] W. S. Mok and M. J. Antal, "Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 31, pp. 94–100, 1992.
- [8] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem, "Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 171–181, 2011.
- [9] Y. Wang *et al.*, "Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [10] X. Lei, F. Wang, C. Liu, R. Yang, and W. Dong, "Applied Catalysis A : General One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an ErCl₃ catalyst," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 482, pp. 78–83, 2014.

- [11] C. Luo, S. Wang, and H. Liu, "Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water" *Angew. Chem.*, 119, pp. 7636–7639, 2007.
- [12] R. Palkovits, K. Tajvidi, M. Ruppert, and J. Procelewska, "Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols" *Chem. Commun.*, 47, pp. 576–578, 2011.
- [13] J. Xi *et al.*, "Applied Catalysis A : General Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 459, pp. 52–58, 2013.
- [14] P. L. Dhepe and A. Fukuoka, "Cellulose conversion under heterogeneous catalysis.," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 12, pp. 969–975, 2008.
- [15] H. Hattori and T. Shishido, "Molecular hydrogen-originated protonic acid site as active site on solid acid catalyst," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, pp. 205–213, 1997.
- [16] R. Ooms *et al.*, "Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 695–707, 2014.
- [17] E. D. Hondt, S. Van De Vyver, B. F. Sels, and P. A. Jacobs, "Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen" *Chem. Commun.*, pp. 6011–6012, 2008.
- [18] B. Op de Beeck *et al.*, "Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 230–240, 2015.
- [19] ThermoWood, "ThermoWood Handbook," vol. 284, pp. 1–66, 2003.
- [20] Y. Yu and H. Wu, "Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, pp. 3902–3909, 2010.
- [21] V. C. Nguyen *et al.*, "Understanding of reaction pathway via analytic tools improvement," *J. Mol. Catal.*, 2017, doi:10.1016/j.mcat.2017.11.009.
- [22] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, and A. Cabiac, "Cellulose Conversion with

Tungstated-Alumina-Based Catalysts : Influence of the Presence of Platinum and Mechanistic Studies,” ChemSusChem, vol. 6, pp. 500–507, 2013.

CHAPITRE VI: CATALYSE HYBRIDE

Table des matières du chapitre VI

CHAPITRE VI : CATALYSE HYBRIDE PAR COUPLAGE DE CATALYSES HETEROGENES AVEC UN PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE APPLIQUEE A LA CONVERSION DE LA CELLULOSE	176
VI.1. COMPATIBILITE DES CATALYSEURS HETEROGENES AVEC LE MILIEU TAMPONNE FAVORABLE A L'ACTIVITE ENZYMATIQUE	176
VI.1.1. Catalyseur acide de Lewis	176
VI.1.2. Réaction non-catalytique	179
VI.1.3. Catalyseur acide de Brønsted	184
VI.1.4. Catalyseur métallique	185
VI.1.5. Conclusion.....	187
VI.2. COUPLAGE DU PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET LA CATALYSE HETEROGENE : REACTION EN CASCADE	187
VI.2.1. Réaction en Cascade à haute température	188
VI.2.2. Réaction en Cascade : Etudes cinétiques à plus basse température	192
VI.3. CONCLUSION.....	198
VI.4. REFERENCES.....	199

CHAPITRE VI : CATALYSE HYBRIDE PAR COUPLAGE DE CATALYSES HETEROGENES AVEC UN PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE APPLIQUEE A LA CONVERSION DE LA CELLULOSE

VI.1. COMPATIBILITE DES CATALYSEURS HETEROGENES AVEC LE MILIEU TAMPONNE FAVORABLE A L'ACTIVITE ENZYMATIQUE

Le couplage du prétraitement enzymatique avec la catalyse hétérogène est étudié dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs dans la transformation de la cellulose en produits à valeur ajoutée. Ainsi et comme on l'a vu dans le chapitre III, le prétraitement enzymatique sert à déstructurer la cellulose tout en produisant principalement du glucose mais aussi des oligosaccharides. Mais la principale limitation de cette voie vient des conditions de ce prétraitement; le milieu favorable d'incubation enzymatique, qui est une solution tampon d'acide acétique/acétate de sodium (de pH=4,75 qui est le pH optimal de notre prétraitement enzymatique (Chapitre III)), pourrait affecter l'activité des catalyseurs étudiés. Pour cela, ce chapitre expose les possibilités de coupler ces deux voies catalytiques (enzymatique et hétérogène) dans une réaction en cascade en étudiant les limitations de cette combinaison, en évaluant surtout la compatibilité des catalyseurs hétérogènes chimiques avec le milieu tamponné favorable à l'activité enzymatique.

Pour comprendre l'effet de la solution tampon sur la transformation de la cellulose ainsi que sur l'activité catalytique de différentes familles de catalyseurs, des tests catalytiques ont été menés à 240°C/30min dans des milieux aqueux, l'un neutre et l'autre tamponné (de 50mM et de pH=4,75) en présence des catalyseurs hétérogènes suivants : catalyseur acide de Lewis (ZrW), catalyseur acide de Brønsted (Cs₂HPW₁₂O₄₀) et catalyseur métallique (1%Pt/charbon actif). Ces études sont faites pour évaluer l'activité catalytique de chaque catalyseur dans le milieu du prétraitement enzymatique, dans le but de coupler ultérieurement les deux étapes catalytiques dans une seule réaction en cascade. De même, on a évalué la transformation de la cellulose dans les deux milieux, eau ou tamponné, en absence d'ajout de catalyseurs hétérogènes pour bien comprendre l'effet du tampon sur la dépolymérisation de la cellulose.

VI.1.1. Catalyseur acide de Lewis

L'évaluation du comportement du catalyseur acide de Lewis ZrW dans la transformation de la cellulose native MN100, dans différentes solutions aqueuses, a été réalisée à 240°C/30min,

pour comprendre l'impact de chacune de ces solutions sur les performances du catalyseur hétérogène, pour en déduire les effets de la solution tamponnée. Les milieux aqueux étudiés sont :

- solution aqueuse neutre
- solution aqueuse tamponnée d'acide acétique/acétate de sodium de concentration 50mM et de pH 4,75 qui est le pH optimal de l'hydrolyse enzymatique (Chapitre III)
- solution aqueuse de 50mM d'acide acétique et de pH 3 (le composant acide du tampon)
- solution aqueuse de 50mM d'acétate de sodium et de pH 8,7 (le composant alcalin du tampon)

Ce type de catalyseur a été choisi puisqu'il transforme sélectivement la cellulose en acide lactique, et il agit en coopération avec le milieu aqueux surchauffé (Chapitres IV et V).

Un effet inattendu a été observé: en comparant le taux de solubilisation de la cellulose dans le milieu aqueux neutre et celui tamponné, on peut clairement remarquer sa chute de 71% dans l'eau à 31% dans le tampon (*Figure VI-1 (a)*). De même, le rendement en produit principal, l'acide lactique, diminuent de 11 à 3% (*Figure VI-1 (b)*). Ces résultats montrent que ce type de catalyseur est inhibé en présence du tampon et que les rendements en produits sont également affectés.

Ensuite, pour comprendre quel composant de la solution tampon (acide acétique ou acétate de sodium) défavorise l'activité catalytique, des tests catalytiques dans des solutions soit d'acide acétique ou bien d'acétate de sodium ont été menés. La *Figure VI-1* montre que le milieu contenant de l'acide acétique agit presque comme le milieu aqueux neutre avec des rendements de 11% en acide lactique et de 60% de solubilisation de la cellulose. Alors que le milieu alcalin de l'acétate de sodium produit un effet inhibiteur comme celui de la solution tamponnée, avec 31% de taux de solubilisation et un rendement de 3% en acide lactique. L'acétate de sodium joue donc un rôle de base qui est négatif sur la dépolymérisation de la cellulose en acide lactique qui requiert un effet de synergie entre les ions hydroniums issus de l'eau surchauffée et les sites acides de Lewis du catalyseur hétérogène.

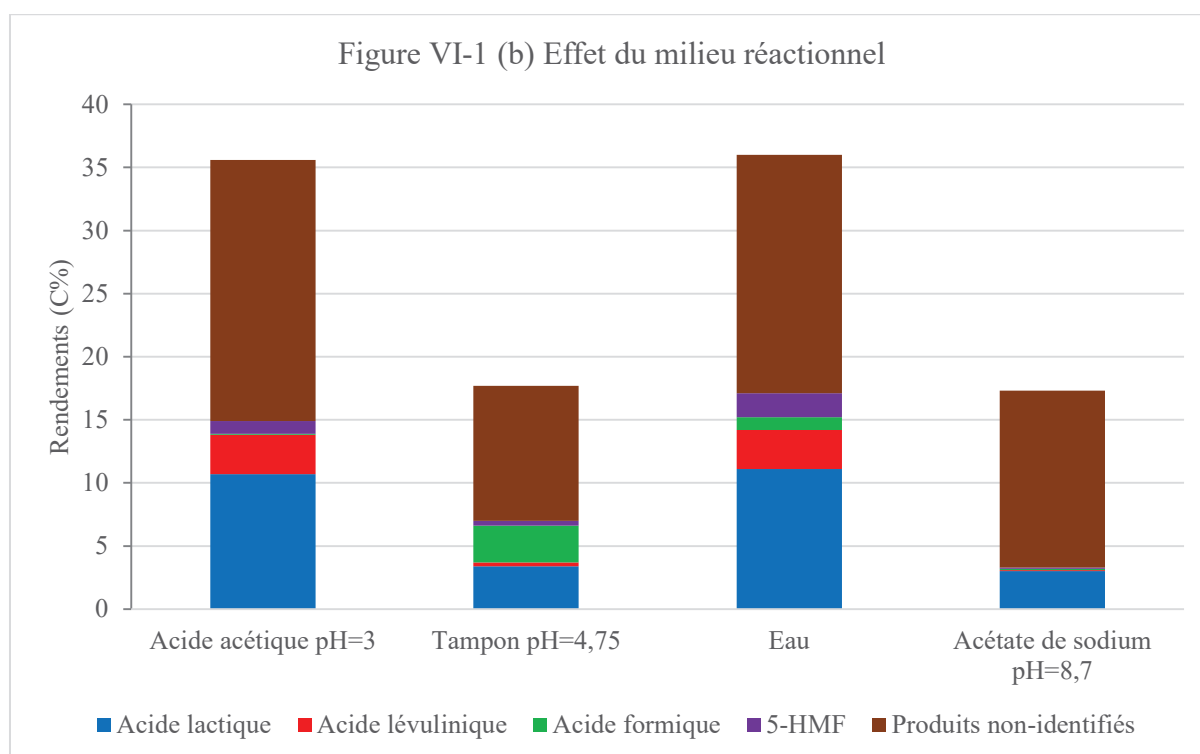
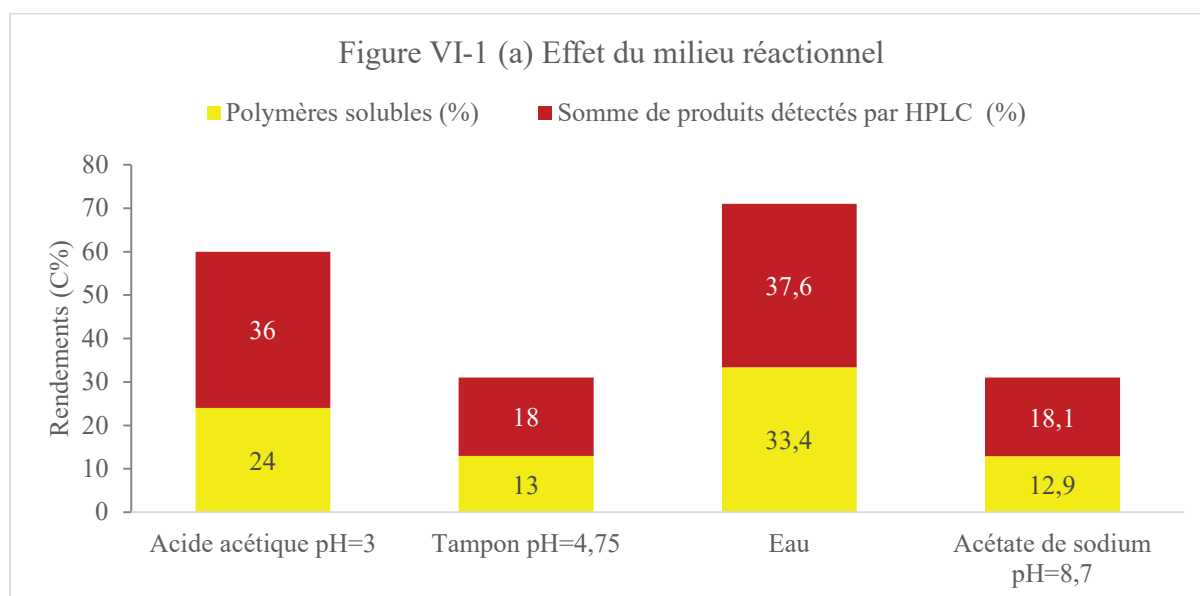


Figure VI-1 : (a) Rendements en polymères solubles* (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose MN100 en présence du catalyseur acide de Lewis hétérogène ZrW dans des différents milieux réactionnels. Conditions de réaction : 1,6g MN100, 0,68g de ZrW, 65mL du milieu réactionnel, 240°C/30min, 3,3MPa Ar.

* rdt polymères solubles (%C) = taux de solubilisation de la cellulose (%C) – $\sum(\text{rdt } i \text{ (%C)})$

** rdt des produits détectés par HPLC = $\sum(\text{rdt } i \text{ (%C)})$

*** Le taux de solubilisation de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose (\%)} = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

VI.1.2. Réaction non-catalytique

Le rôle négatif du tampon nous a conduit à évaluer son effet sur la réactivité de la cellulose en absence d'ajout d'un catalyseur hétérogène. Pour cela, la conversion de la cellulose MN100 dans l'eau et en milieu tamponné, en absence d'ajout des différents catalyseurs hétérogènes, a été réalisée à haute température (240°C/30min), afin d'étudier le comportement de ce polymère dans les deux milieux aqueux, neutre et tamponné (Figure VI-2).

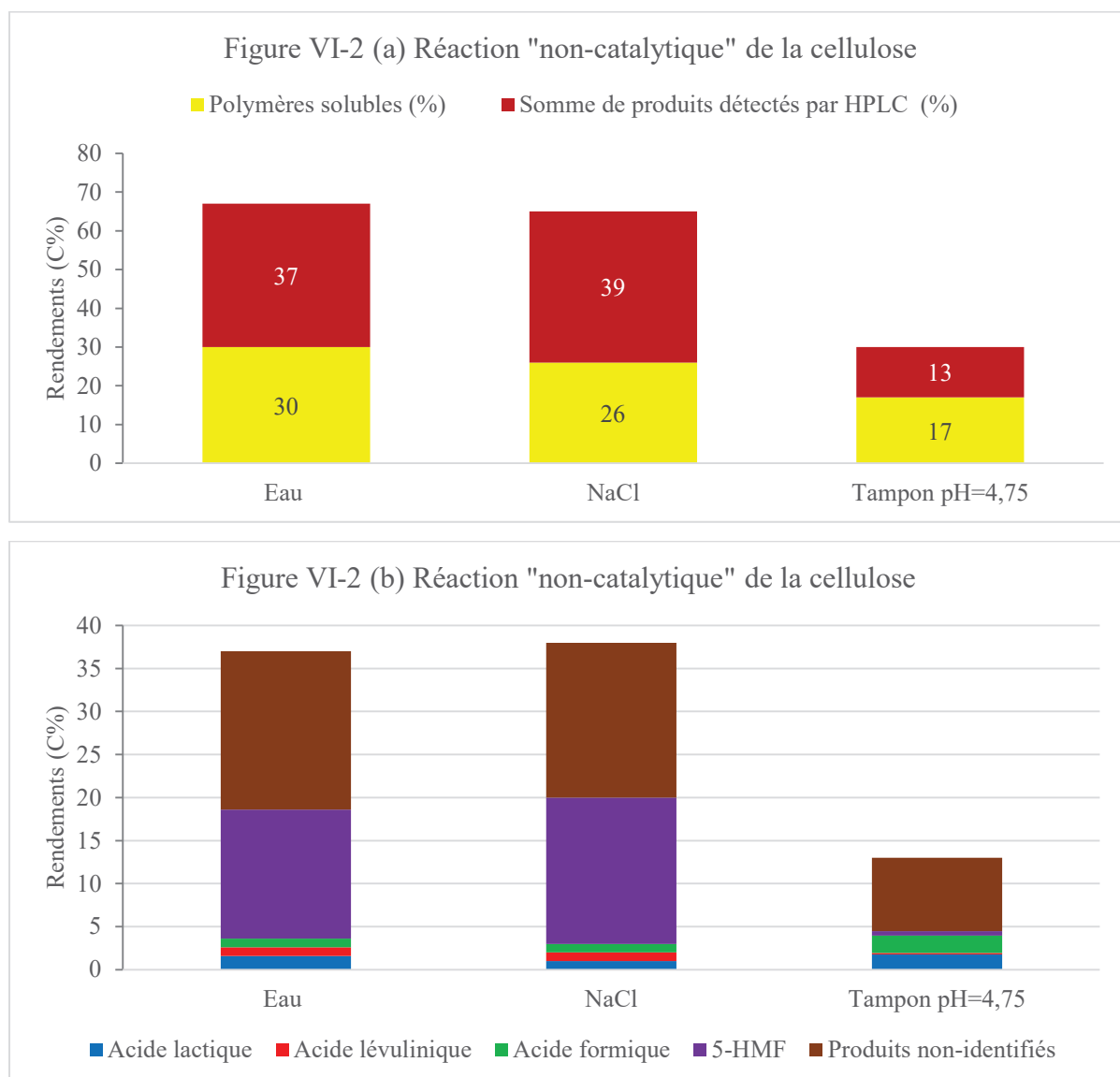


Figure VI-2: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion non-catalytique de la cellulose MN100 dans des milieux aqueux sans ou avec NaCl ou bien tamponné. Conditions de réaction: 1,6g MN100, 65mL du milieu réactionnel, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar.

Sans catalyseur, le taux de solubilisation de la cellulose diminue significativement dans la solution tampon comparée à l'eau, elle diminue de 67 à 30% respectivement (*Figure VI-2 (a)*), et le rendement en produit principal, le 5-HMF, diminue de 15 à <1% (*Figure VI-2 (b)*). Il est clair que la cellulose n'a pas réagi dans cette solution tamponnée: à haute température, 240°C, la cellulose est devenue « marron clair » après 30min de réaction alors qu'en absence de tampon sa couleur est « marron foncé » (*Figure VI-3*).

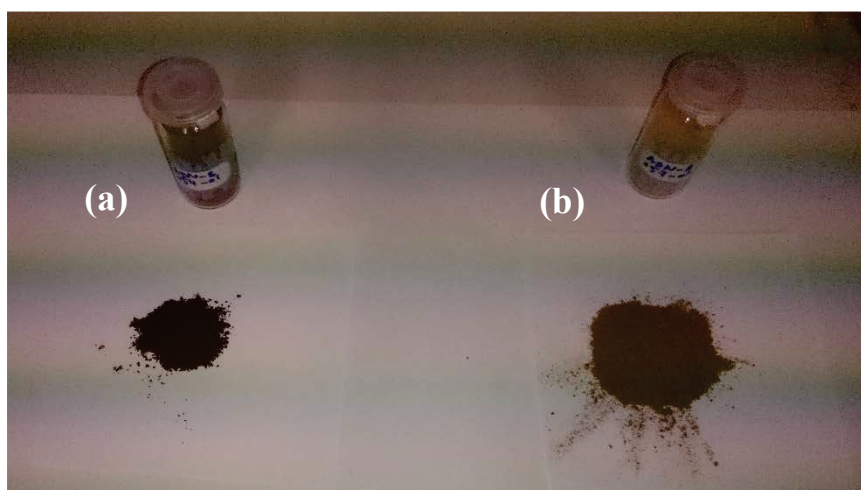


Figure VI-3: La cellulose résiduelle marron foncée (a) et La cellulose résiduelle marron clair (b) après 30min de réaction à 240°C dans un milieu aqueux neutre ou tamponné respectivement.

Ce résultat indique que la réactivité de la cellulose a été réduite en raison d'une forte interaction des composants du tampon avec la cellulose ou en raison de l'interaction du tampon avec les ions issus de l'autoprotolyse de l'eau, qui exerce une action catalytique lors de l'hydrolyse de la cellulose.

En complément, une évaluation de la conversion de la cellulose dans une solution aqueuse de 50mM de chlorure de sodium NaCl a été réalisée pour préciser exactement la source de l'inhibition. Les résultats en présence de NaCl montrent que les ions sodium n'ont aucun effet négatif sur la réactivité de cellulose: le rendement en 5-HMF (le produit principal de la réaction non-catalytique) est de 17% avec un taux de solubilisation de 65% (*Figure VI-2 (a) et (b)*). Cette étude montre que les ions « acétate » jouent le rôle inhibiteur sur l'aptitude du milieu à dépolymériser la cellulose.

En comparant le taux de solubilisation de la cellulose et les rendements en produits solubles issus de la conversion de la cellulose en présence et en absence du catalyseur acide de Lewis,

en milieu tamponné, on peut noter qu'ils sont tout à fait semblables, dans les deux réactions catalytique et non-catalytique (*Figure VI-1* et *Figure VI-2*). Dans l'hypothèse d'une diminution de l'acidité de Brønsted du milieu liée à la présence des anions acétate, et en considérant que l'acide de Lewis agit en synergie avec l'acidité du milieu d'eau surchauffé pour orienter la dépolymérisation de la cellulose vers la formation d'acide lactique, les rendements faibles en produits solubles s'expliquent par l'affaiblissement de la fonction acidité de Brønsted du milieu réactionnel. La diminution de l'activité catalytique pourrait aussi être due aux interactions possibles entre les sites acides de Lewis du catalyseur avec l'oxygène des ions acétate, en compétition avec les interactions entre les sites acides de Lewis et les groupes oxygénés des oligosaccharides solubilisés. Un phénomène d'inhibition similaire a été décrit dans la littérature lors d'une combinaison d'une enzyme (glucose isomérase) immobilisée avec un catalyseur Cu/SiO₂ dans une réaction « one pot » : le couplage a révélé une diminution de 50% de l'activité catalytique en présence d'une solution tampon contenant de l'hydrogénophosphate de magnésium [1].

VI.1.2.1. Rôle des ions hydroniums issus de l'autoprotolyse de l'eau surchauffée et des ions acétate du tampon

L'eau se dissocie en ions hydroxydes (OH⁻) et hydroniums (H₃O⁺) et la constante de cet équilibre K_e dépend de la température (*Équation VI-1*).

Équation VI-1 :

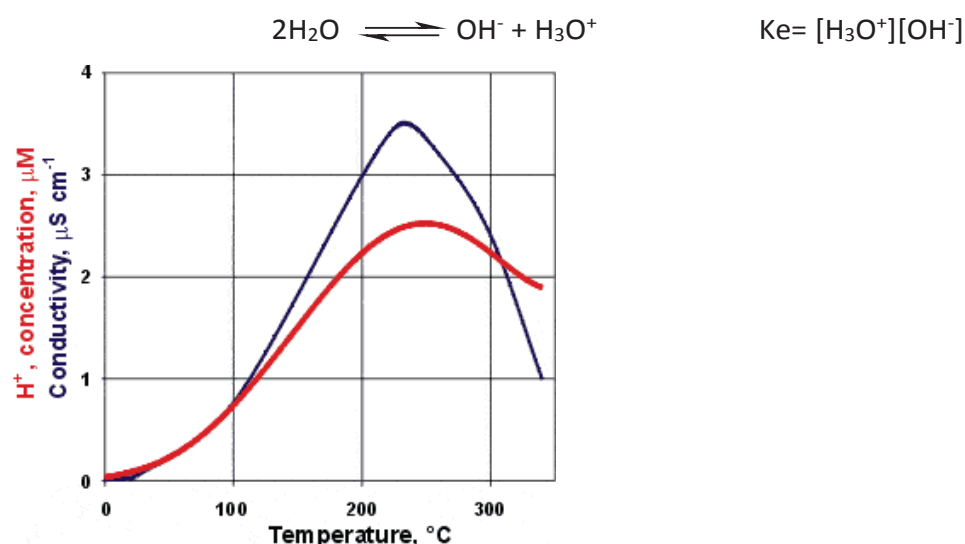


Figure VI-4: Variation de concentration des ions hydroniums issus de l'autoprotolyse de l'eau en fonction de la température [M. Chaplin, Water Structure and Science, 2009].

La *Figure VI-4* montre la variation de concentration des ions hydroniums issus de l'autoprotolyse de l'eau surchauffée en fonction de la température [M. Chaplin, *Water Structure and Science*, 2009]. A 25°C, la concentration des ions hydroniums est de 0,1µM, alors qu'à 240°C leur concentration est maximale de 2,6µM.

La quantité de H⁺ formée dans le milieu réactionnel à 240°C est alors de 0,169µmol dans 65mL. La concentration des ions acétate dans le tampon (50mM) est de 25mmol/L, ce qui correspond à 1,625mmol dans 65mL. La concentration des ions acétates est donc beaucoup plus élevée que celle des ions hydroniums issus de l'autoprotolyse de l'eau à notre température opérationnelle de 240°C. En solution tampon, les composants basiques (les ions acétates) peuvent neutraliser alors les ions hydroniums du milieu tout en diminuant leur concentration, et empêchant par la suite la dépolymérisation acide de la cellulose.

D'après la littérature, Chen Luo *et al.*, en 2007, ont démontré le rôle des ions H₃O⁺ de l'eau surchauffée dans l'hydrolyse de la cellulose; le remplacement de l'eau par l'éthanol a conduit à une conversion réduite de la biomasse [2]. Cependant les milieux éthanol/eau ou dioxane/eau (50/50) ont conduit à une conversion plus faible par rapport au milieu aqueux pur [2]. Par conséquent, le niveau d'inhibition de l'hydrolyse de la cellulose en produits solubles dépend de l'acidité du milieu homogène.

La diminution de la liquéfaction de la cellulose pourrait être attribuée à la consommation d'ions H⁺ produits par le milieu dans des conditions hydrothermales (eau surchauffée à 240°C), probablement par l'acétate de sodium du tampon. Pour cela, l'évaluation du comportement du glucose (vu comme « cellulose » soluble) dans les deux milieux aqueux neutres et tamponnés permet de mettre en évidence l'exactitude de notre hypothèse.

VI.1.2.2. Conversion de glucose à haute température dans les deux milieux

Des tests sans ajout de catalyseurs hétérogènes, sur la réactivité du glucose pour évaluer son comportement dans les deux différents milieux (eau et tampon) à 240°C pendant 30min ont été réalisés (*Figure VI-5*). On a observé que le taux de carbone soluble est toujours constant d'environ 55% (*Figure VI-5(a)*), avec production de 4% de 5-HMF dans les deux milieux, mais on note que l'acide lévulinique n'est quasiment plus formé en milieu tampon (*Figure VI-5(b)*). Ce résultat vient confirmer notre hypothèse d'une baisse de l'acidité du milieu tamponné à 240°C; l'acide lévulinique étant le produit ultime d'une transformation du glucose par catalyse acide de Brønsted.

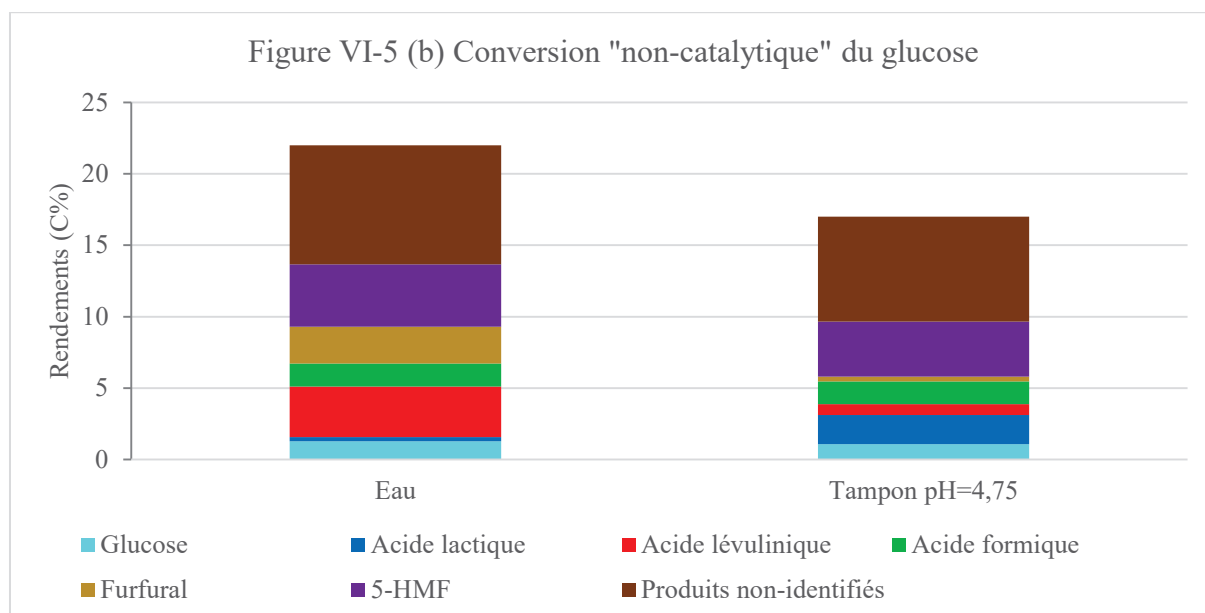
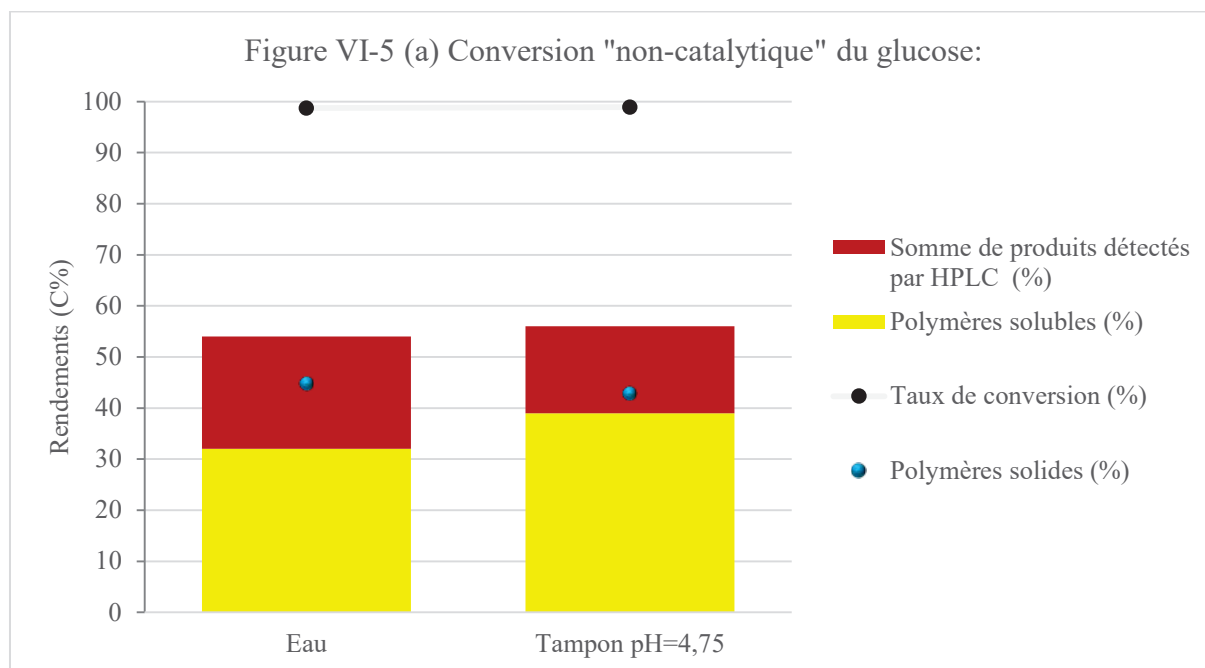


Figure VI-5: (a) Rendements en polymères solubles* et solides**** (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (=COT) et taux de conversion du glucose***** (C%) (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion « non-catalytique » du glucose dans les deux milieux aqueux neutre ou tamponné. Conditions de réaction : 1,6g MN100, 65mL du milieu réactionnel, 240°C/30min, 3,3MPa Ar.

* rdt polymères solubles (%C) = taux de de carbone solubilisé (%C) – Σ(rdt i (%C))

** rdt des produits détectés par HPLC = Σ(rdt i (%C))

*** Le taux de carbone solubilisé de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose (\%)} = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

**** rdt polymères solides (%C) =

taux de conversion du glucose (%C)-taux de carbone solubilisé (%C)

***** Taux de conversion du glucose déduit des analyses HPLC

VI.1.3. Catalyseur acide de Brønsted

Les rendements en produits solubles et le taux de solubilisation de la cellulose MN100 en présence du catalyseur acide de Brønsted, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, dans les deux milieux, eau et tampon à 240°C/30min, sont présentés dans la *Figure VI-6*.

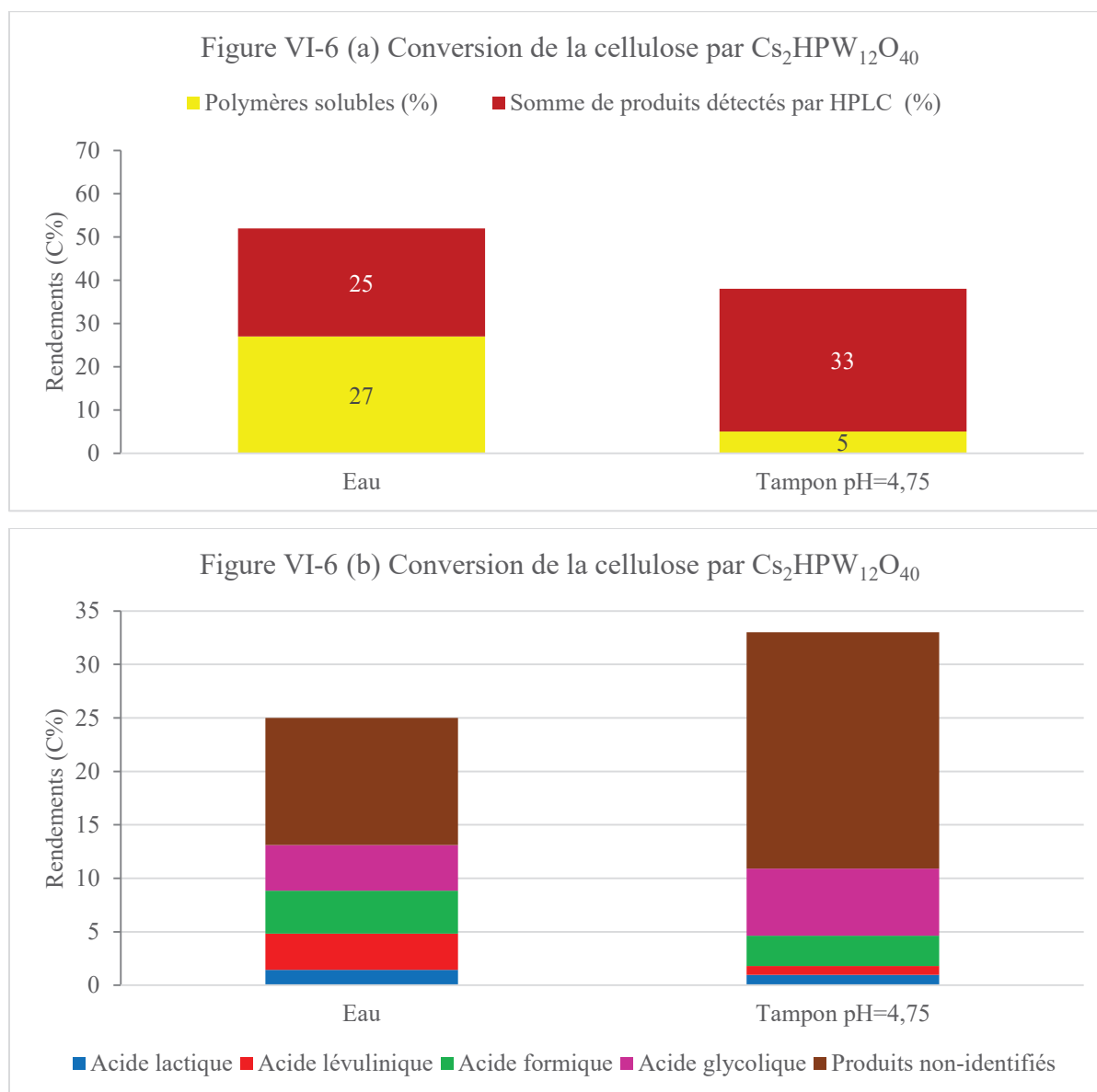


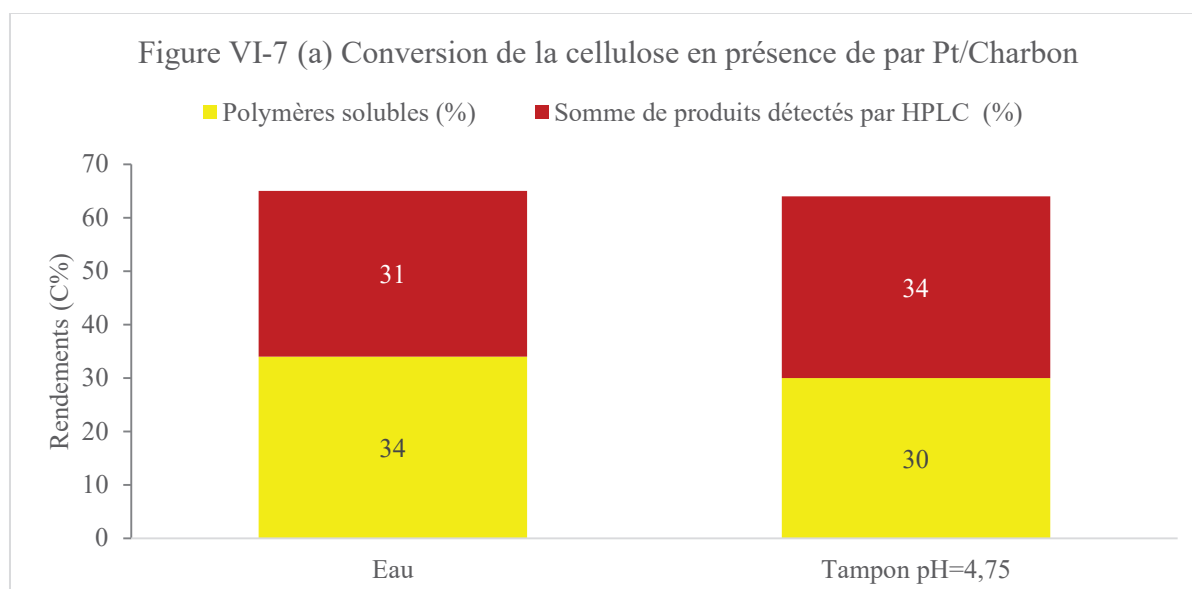
Figure VI-6: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose MN100 en présence du catalyseur acide de Brønsted, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, dans les deux milieux réactionnels eau et

tampon. Conditions de réaction : 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL du milieu réactionnel, 240°C/30min, 3,3 MPa Ar.

En revanche, on a observé que le catalyseur acide de Brønsted est peu affecté par les composants du tampon (*Figure VI-6*). Le taux de solubilisation n'a diminué que de 52% dans l'eau à 38% dans le tampon (*Figure VI-6(a)*) et les rendements en acides organiques ont légèrement diminué de 13% dans l'eau à 11% le tampon (*Figure VI-6(b)*). On peut souligner dans ces deux cas que le 5-HMF n'est pas détecté. Ceci peut trouver une explication par l'acidité forte intrinsèque de l'acide de Brønsted hétérogène, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, qui semble ne pas être perturbé par la présence des ions acétate dans la phase homogène. Cette hypothèse est consolidée par le fait que le rendement en oligomères/polymères solubles est fortement réduit par rapport aux rendements en petites molécules valorisables comme les acides carboxyliques. Ces observations pourraient être rationalisées de la façon suivante: la formation des acides carboxyliques pourrait être contrôlée par l'acidité de surface du catalyseur alors que la formation oligomères/polymères dépendrait plutôt de l'acidité du milieu homogène.

VI.1.4. Catalyseur métallique

L'évaluation de l'activité du catalyseur métallique, 1% Pt/charbon actif, dans la conversion de la cellulose dans les deux milieux aqueux neutre et tamponné, à 240°C/30min, a été réalisée et les résultats sont présentés dans la (*Figure VI-7*).



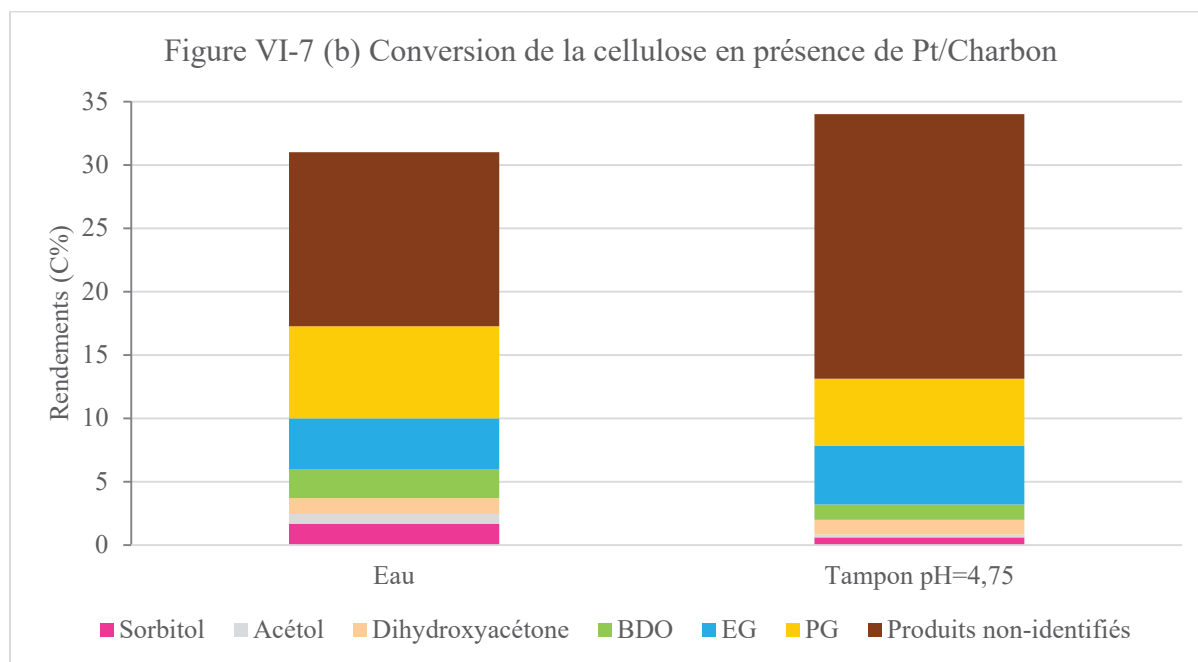


Figure VI-7: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%) de la conversion de la cellulose MN100 en présence du catalyseur métallique, 1% Pt/charbon actif, dans les deux milieux réactionnels eau et tampon. Conditions de réaction: 1,6g MN100, 0,68g de catalyseur, 65mL du milieu réactionnel, 240°C/30min, 6 MPa H₂.

Le taux de solubilisation de la cellulose en présence du catalyseur métallique est toujours d'environ 65% dans les deux milieux, neutre et tamponné (Figure VI-7(a)). De plus, les rendements en PG varient peu, ils sont respectivement de 7 et 5% dans l'eau ou le tampon (Figure VI-7(b)). Le tampon n'a pas vraiment d'influence sur l'activité du catalyseur métallique platine sur charbon actif : il y a une légère différence entre les deux milieux.

Notons que le gaz H₂ pressurisé dans le réacteur pourrait être dissocié hétérolytiquement en H⁺ et H⁻ à l'interface du catalyseur métallique; ces espèces pourraient contribuer à l'hydrolyse catalysée par les sites acides (H⁺) alors que les étapes d'hydrogénation pourraient aussi se faire au moyen des espèces H⁻ par transfert d'hydrure [3].

Ainsi, il semble logique de proposer que cette dissociation hétérolytique de H₂ pourrait fournir des ions H⁺ à la surface du catalyseur qui compensent la diminution des ions hydroniums dans la solution tampon. Ces sites protoniques générés *in situ* permettraient l'hydrolyse acide de la cellulose en oligosaccharides solubles qui s'hydrogénéolysent par la suite en PG et autres polyols grâce au catalyseur métallique. Pour cela, il est proposé que l'activité « d'hydrogénation » de la cellulose du catalyseur métallique est fortement dépendante de la disponibilité des ions H⁺,

formé par rupture hétérolytique de H_2 sur les surfaces métalliques [4]. Il a été par ailleurs rapporté que l'addition d'une source de H^+ telle que des acides minéraux peut améliorer l'étape d'hydrolyse de la cellulose avant les étapes d'hydrogénation/ d'hydrogénolyse. [5].

VI.1.5. Conclusion

Le tampon a un effet inhibiteur sur la réactivité de la cellulose, à haute température, en absence même de l'ajout d'un catalyseur hétérogène. L'hypothèse qu'on a émise est que le composant anionique du tampon (l'acétate) peut diminuer la concentration des ions H_3O^+ dérivés de l'autoprotolyse de l'eau surchauffée induisant ainsi une activité catalytique plus faible du milieu homogène, d'où l'inhibition de la liquéfaction de la cellulose qui requiert une protolyse des liaisons glycosidiques.

Cet effet inhibiteur du tampon demeure suite à l'ajout d'un solide acide de Lewis comme catalyseur. Nous l'expliquons logiquement par le mode d'action de ce type de catalyse qui agit en synergie avec les ions hydronium du milieu eau surchauffée. En revanche, cet effet inhibiteur n'est pas vraiment remarqué en utilisant un catalyseur acide de Brønsted qui fournit au milieu son acidité intrinsèque, des espèces H^+ présentes en surface du catalyseur. On note cependant dans ce cas, une limitation de la production des oligomères solubles au profit de la formation de petites molécules valorisables. Nous attribuons ceci à une prépondérance des réactions de catalyse acide de surface qui pourraient ne pas orienter la transformation vers la formation de polymères contrairement au milieu homogène eau surchauffée non tamponnée. Enfin, le platine sur charbon actif montre la meilleure performance dans le tampon acétate, probablement en raison de la génération proposée des espèces H^+ formées *in situ* par rupture hétérolytique de dihydrogène, permettant d'une part l'hydrolyse de la cellulose en oligosaccharides solubles et leur hydrogénolyse en PG et autres polyols d'autre part.

VI.2. COUPLAGE DU PRETRAITEMENT ENZYMATIQUE ET LA CATALYSE HETEROGENE : REACTION EN CASCADE

La réaction en cascade est une réaction à deux étapes consécutives: ici, la première est le prétraitement enzymatique de la cellulose par des enzymes cellulases, alors que la deuxième étape est l'étape de catalyse hétérogène appliquée à la suspension issue du prétraitement, sans aucune étape de purification ni de filtration. Elle a été réalisée en présence des différentes familles de catalyseurs, afin d'évaluer l'influence du prétraitement enzymatique sur les

rendements en produits d'intérêt comme l'acide lactique ou les glycols qu'il est possible d'obtenir par catalyse chimique.

Rappelons que les conditions réactionnelles du prétraitement enzymatique sont les suivantes (Chapitre III): 1,6g MN100, 800 μ L Celluclast (le cocktail enzymatique), 65mL tampon acétate (pH 4,75 et de 50mM), 300 rpm, pendant 24h, et que le taux d'hydrolyse en sucres obtenu est \sim 70%, avec \sim 60% en rendement du glucose.

Dans cette partie, le défi est de chercher un catalyseur qui peut fonctionner dans la solution tampon, milieu d'incubation des enzymes, et en même temps, être apte à valoriser les sucres simples comme le glucose, issus du prétraitement enzymatique, dans les mêmes conditions de température. Donc, on a essayé de valoriser tout le milieu issu du prétraitement enzymatique en convertissant la totalité de la suspension issue du prétraitement (fraction solide prétraitée et hydrolysat constitué de la solution tampon et des sucres formés) par les différents catalyseurs hétérogènes.

VI.2.1. Réaction en Cascade à haute température

Des réactions en cascade à haute température, 240°C pendant 30min, ont été menées, intégrant une étape de prétraitement enzymatique de la cellulose MN100 et une étape de catalyse chimique hétérogène, en présence d'un catalyseur acide de Lewis (ZrW), un catalyseur acide de Brønsted (Cs₂HPW₁₂O₄₀) et un catalyseur métallique (1%Pt/charbon actif).

VI.2.1.1. Catalyseur acide de Lewis

Cependant, les résultats de la réaction en cascade en présence du catalyseur acide de Lewis montrent que ce type de catalyseur est inhibé sous l'effet du milieu tamponné (*Figure VI-8*). Le taux de solubilisation augmente dans le cas de la réaction en cascade, accompagnée par une formation des polymères solubles alors que le rendement en acide lactique a diminué de 11 à 4% après le prétraitement enzymatique.

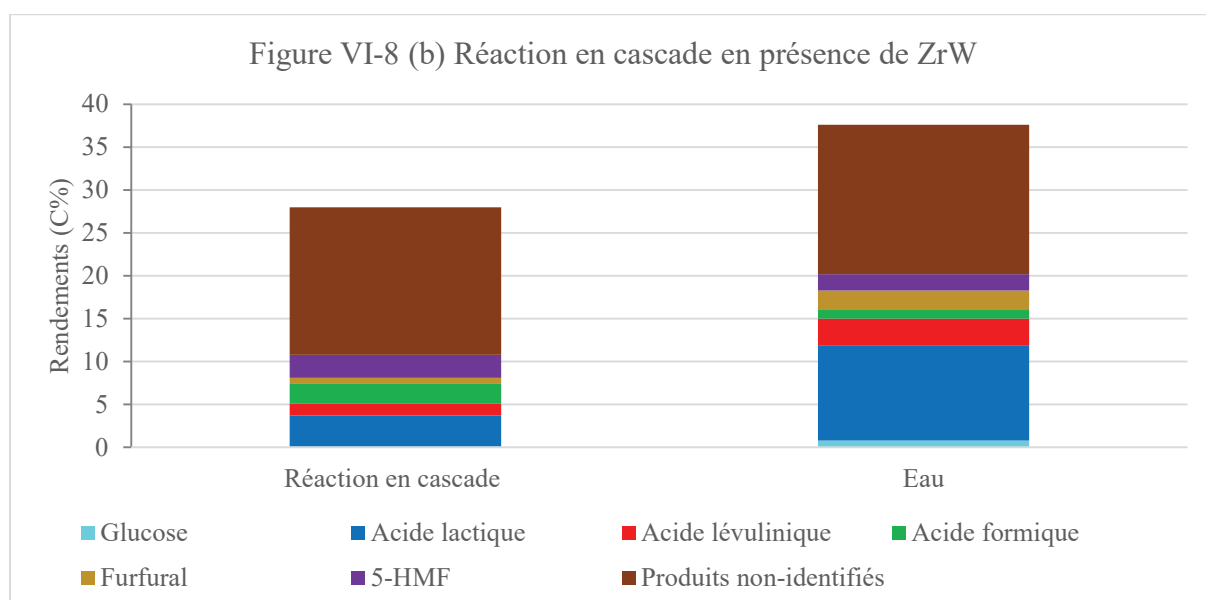
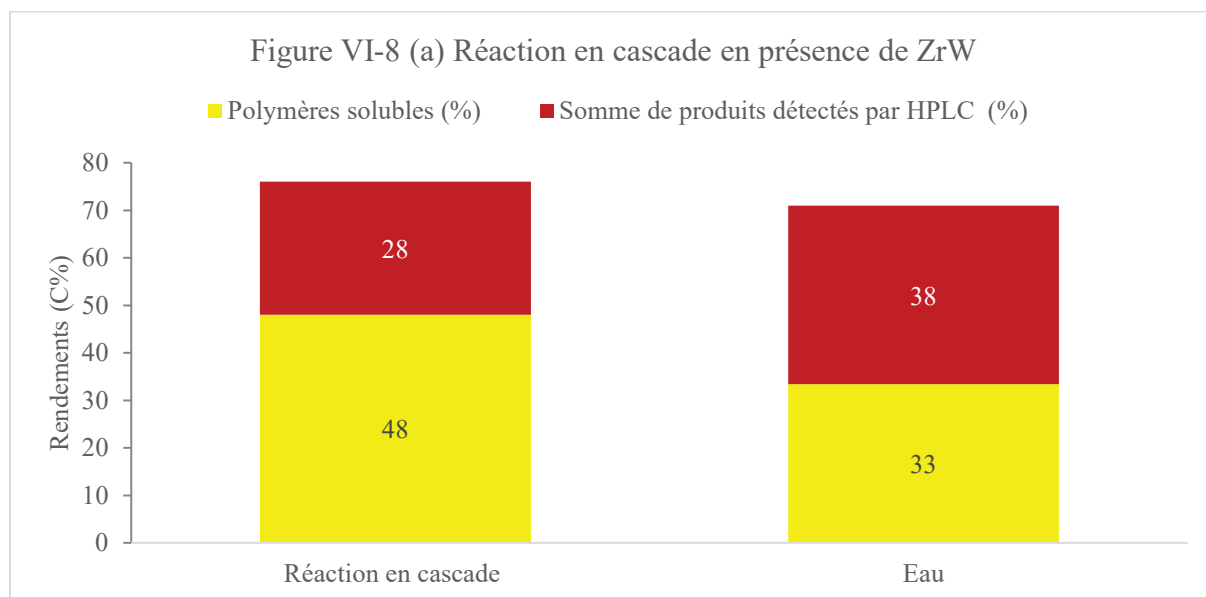


Figure VI-8 : Réaction en cascade en présence du catalyseur acide de Lewis, ZrW : (a) Rendements en polymères solubles* (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC** (C%) et taux de solubilisation*** (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (%) et sous-produits (%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar.

* rdt polymères solubles (%C) = taux de solubilisation de la cellulose (%C) – $\sum(\text{rdt } i \text{ (%C)})$

** rdt des produits détectés par HPLC = $\sum(\text{rdt } i \text{ (%C)})$

*** Le taux de solubilisation de la cellulose a été déterminé par les analyses du COT

$$\text{Solubilisation de la cellulose (\%)} = \frac{C_{\text{soluble}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

VI.2.1.2. Catalyseur acide de Brønsted

Quant au catalyseur acide de Brønsted $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, les rendements en produits et le taux de solubilisation de sa réaction en cascade sont présentés dans la *Figure VI-9*.

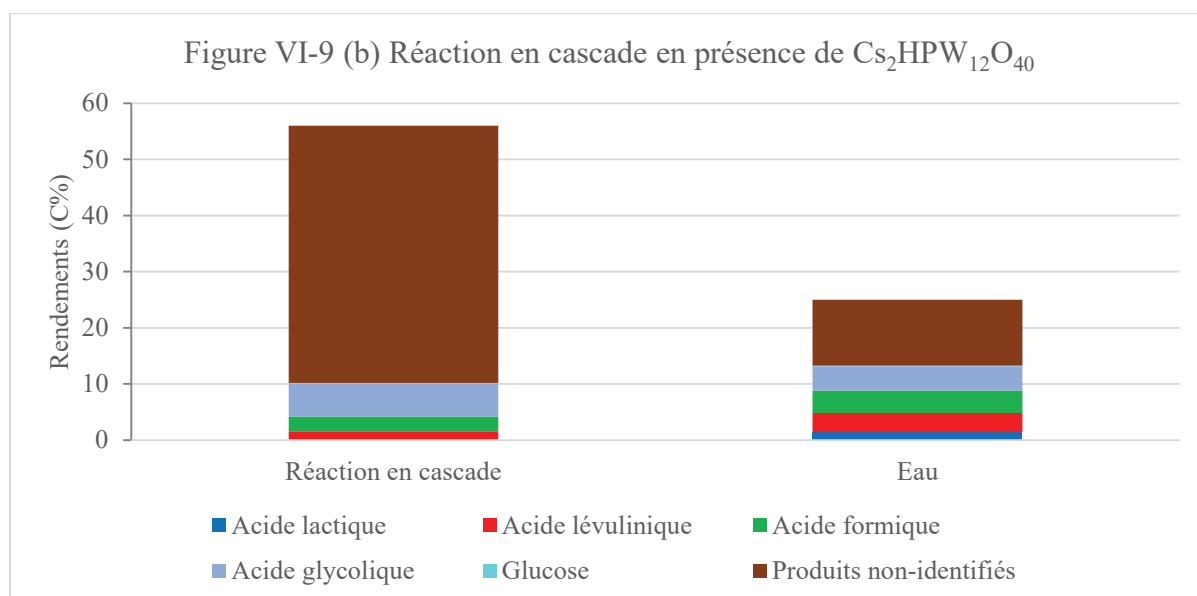
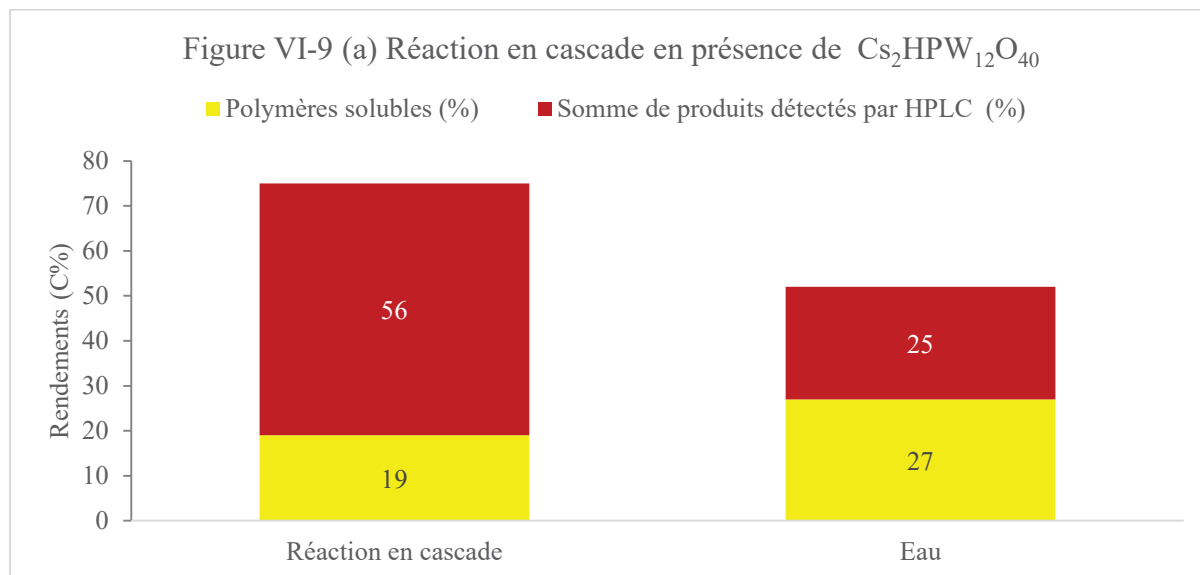


Figure VI-9: Réaction en cascade en présence du catalyseur acide de Brønsted, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 240°C/30min, 3,2 MPa Ar.

Suite à la transformation en cascade, on a observé que la liquéfaction globale de la cellulose augmente de 52 à 75% et que la somme des produits solubles détectés par HPLC augmente de 25 à 56% dont 10% sont des acides carboxyliques, alors que le rendement en polymères

solubles diminue de 27 à 19% (*Figure VI-9 (a et b)*). Mais cette légère augmentation n'a pas révélé une bonne valorisation du prétraitement enzymatique puisque la majorité des produits obtenus bien que séparés/détectés par HPLC restent non-identifiés pour le moment.

VI.2.1.3. Catalyseur métallique

En présence du catalyseur métallique, 1% Pt/charbon actif, une réaction en cascade en réalisant l'étape de catalyse chimique avec ce catalyseur suite à l'étape de prétraitement enzymatique de la cellulose a été réalisée et les résultats obtenus sont illustrés dans la *Figure VI-10*.

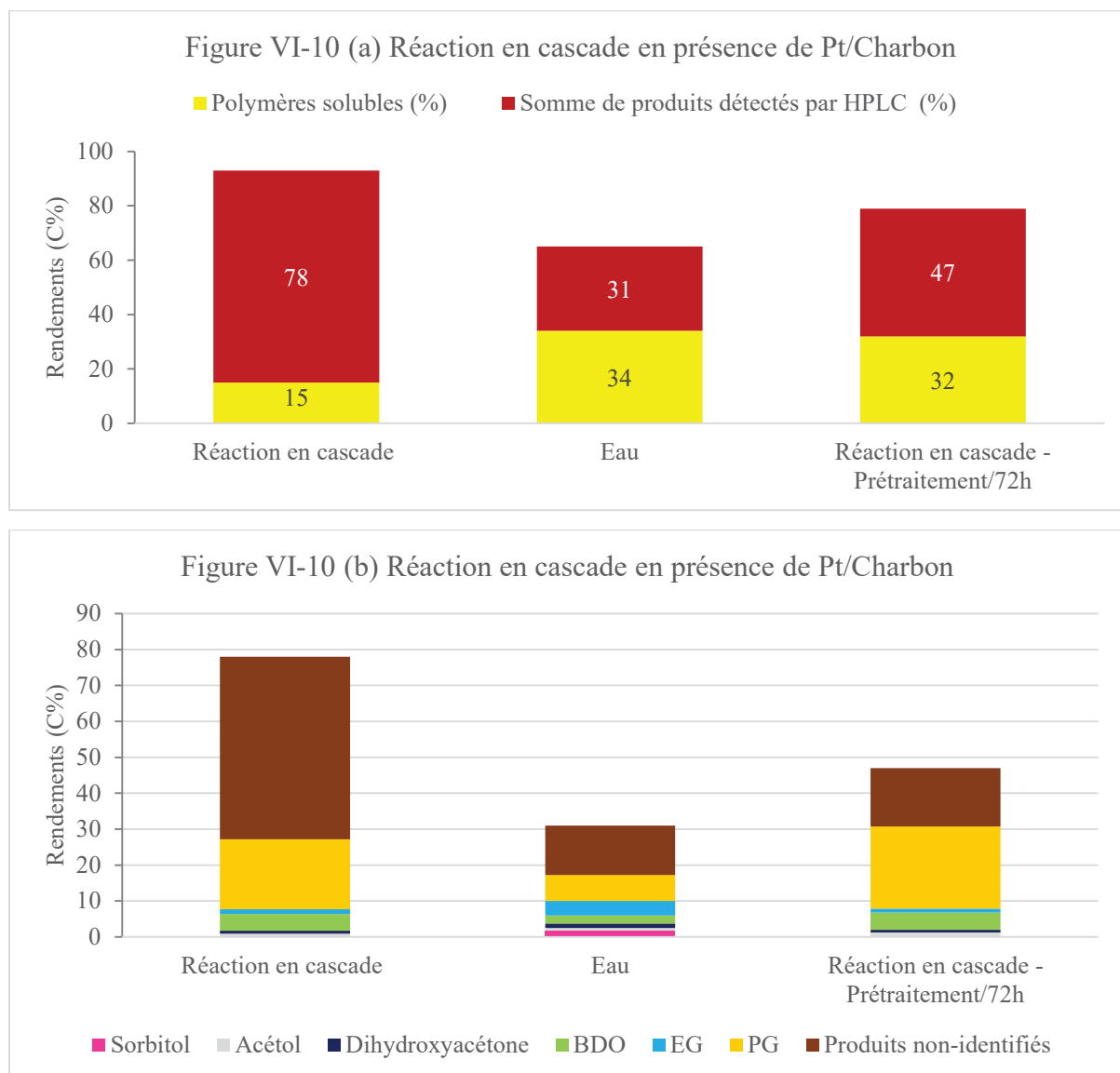


Figure VI-10: Réaction en cascade en présence du catalyseur métallique, 1%Pt/Charbon actif: (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 240°C/30min, 6 MPa H₂.

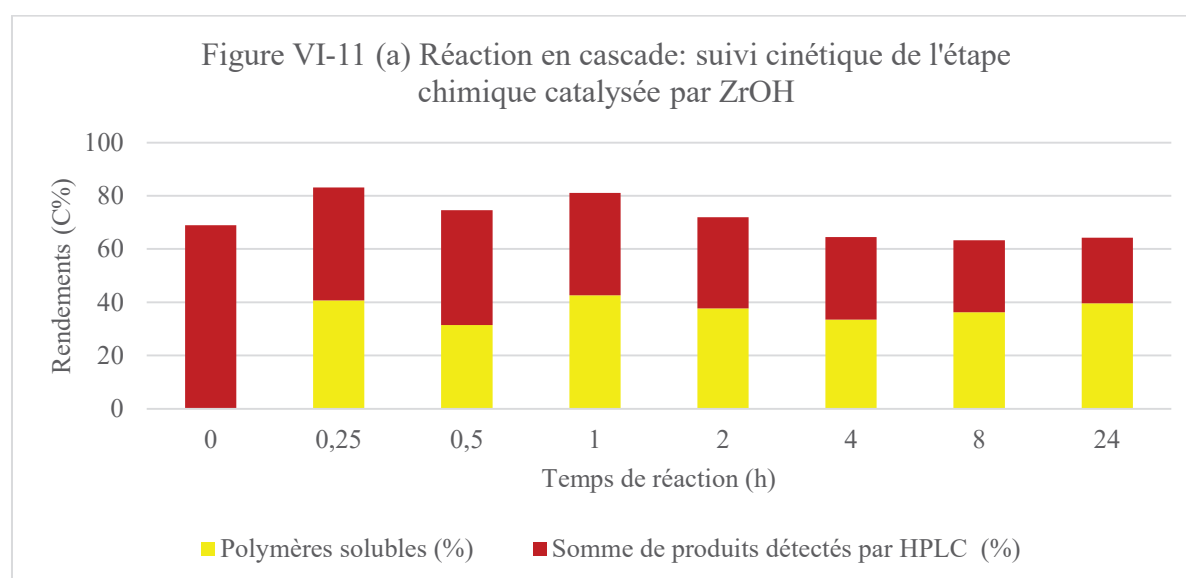
Dans la transformation en cascade, on a observé que la liquéfaction de la cellulose a augmenté significativement à 93% et que le rendement en PG augmente nettement de 7 à 20% dans le cas de la réaction en cascade (*Figure VI-10 (a et b)*). Il est clairement démontré que le catalyseur métallique (Pt/Charbon) a montré les meilleures performances dans cette transformation en cascade, dans le tampon. Ce résultat est sans doute expliqué par le fait que le milieu tampon n'inhibe pas la valorisation du glucose obtenu par le prétraitement enzymatique en propylène glycol dans l'étape catalysée par 1%Pt/Charbon de la transformation en cascade. Une autre réaction en cascade mais avec une étape de prétraitement pendant 72h à la place de 24h montre une augmentation en rendement de PG vers 23%, mais avec un taux de solubilisation plus petit qui s'expliquerait par la formation des produits carbonés solides.

VI.2.2. Réaction en Cascade : Etudes cinétiques à plus basse température

Un suivi cinétique de la réaction en cascade semble être nécessaire pour bien comprendre l'effet du prétraitement enzymatique sur l'activité catalytique des familles de catalyseurs étudiés. Rappelons les conditions du prétraitement enzymatique: 1,6g de cellulose MN100, Celluclast 800 μ L, 65mL de tampon de pH 4,75, 50°C pendant 24h.

VI.2.2.1. Catalyseur acide de Lewis

Le suivi cinétique de la performance catalytique du catalyseur acide de Lewis, ZrOH, sur la conversion de la suspension issue du prétraitement enzymatique de la cellulose MN100 montre un taux de solubilisation qui se stabilise à 65% en fin de réaction après avoir atteint 80% en début d'hydrolyse et parallèlement, on observe une augmentation du rendement en acide lactique pour atteindre les 9% après 24h de réaction à 190°C (*Figure VI-11*).



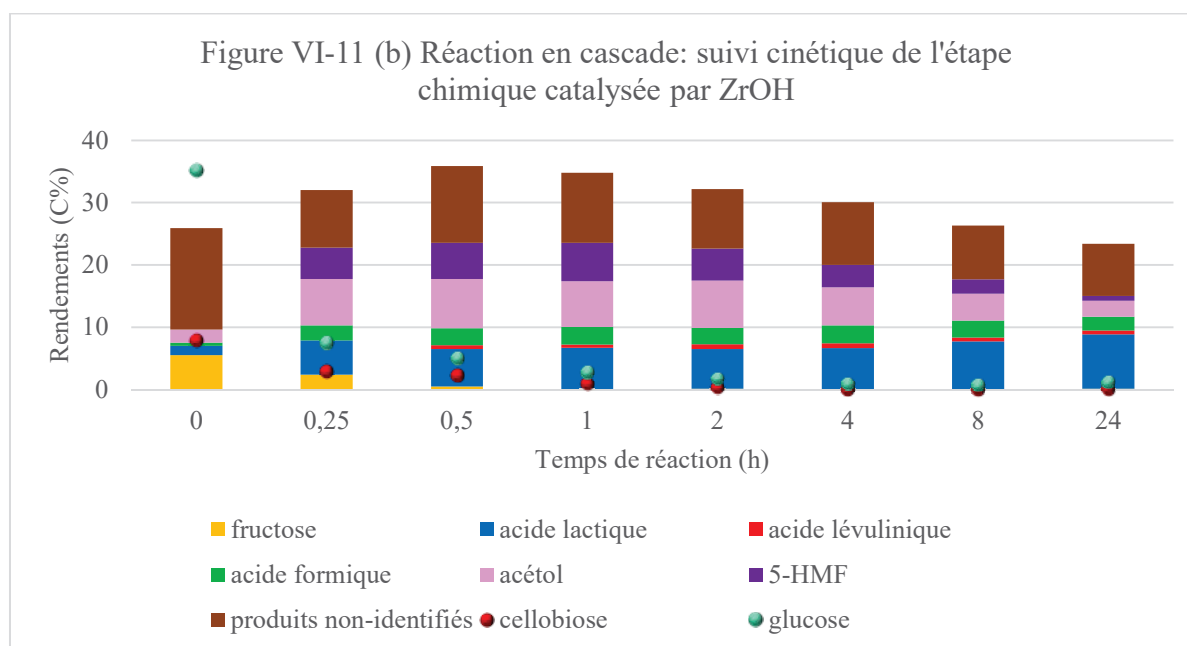
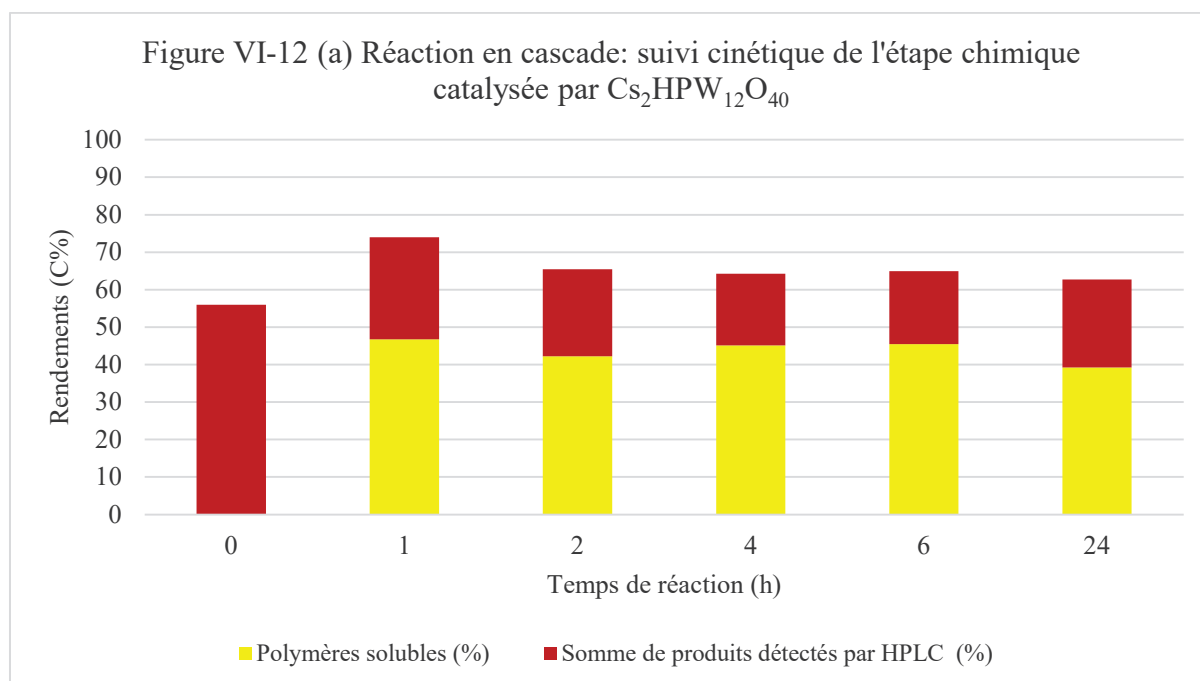


Figure VI-11: Réaction cinétique en cascade à 190°C en présence du catalyseur acide de Lewis, ZrOH, (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 190°C/24h, 1,2MPa Ar.

Pour rappel le taux de solubilisation (ou conversion) et les rendements en acide lactique à partir de MN100 et de glucose dans l'eau sont de 51 et 10% et de 64 et 10% respectivement après 24h de réaction à 190°C (Figures V-12 et V-14 du chapitre V). Les cinétiques montraient une évolution lente du taux de solubilisation du carbone tout comme l'augmentation lente des rendements en produits analysés par HPLC. Ceci indique que les évolutions observées ici proviennent surtout des transformations des sucres, glucose et cellobiose, produits lors du prétraitement enzymatique. Donc, comme ce type de catalyseur ne nous permet pas de valoriser les sucres simples issus du prétraitement enzymatique par rapport à la cellulose non prétraitée, les résultats obtenus peuvent s'expliquer par le fait que le glucose produit par le prétraitement enzymatique se transforme préférentiellement en produits solides en présence de ce catalyseur dans ces conditions réactionnelles. On peut aussi noter que la somme des rendements en produits identifiés par HPLC à la fin de l'étape chimique est bien inférieure dans la transformation cascade (25% à 24h) (Figure VI-11 (a)) que dans la transformation directe (38% à 24h) (Figure V-12 (a), chapitre V). Ceci s'explique par la trop grande réactivité du glucose dans ces conditions.

VI.2.2.2. Catalyseur acide de Brønsted

La réaction en cascade en présence du catalyseur acide de Brønsted, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, aboutit à la formation de 7% d'acide glycolique, de 5% d'acétol et de 2% d'acide formique après 24h de réaction avec un taux de solubilisation de 63% (Figure VI-12). Pour rappel, lors de la solubilisation de MN100 non-prétraitée, en eau surchauffée en présence du $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, les rendements en produits principaux (en acides lévulinique, formique et glycolique) sont de 5, 4 et 4% respectivement avec 47% de solubilisation uniquement après 24h (Figure V-15 du chapitre V). Mais aussi, la conversion de glucose en présence de ce catalyseur a formé 8, 3 et 2% d'acides lévulinique, formique et glycolique respectivement, avec un taux de solubilisation limité à 50% à 24h de réaction (Figure V-17 du chapitre V). Donc, on peut constater dans ce cas que l'étape du prétraitement enzymatique a augmenté le taux de solubilisation, ce qui a changé la sélectivité suite à l'étape catalytique en faveur de l'acide glycolique et de l'acétol aux dépens des acides levuliniques et formiques. L'augmentation du taux de solubilisation est vraisemblablement liée au milieu tamponné qui limite la transformation des produits solubles en polymères carbonés solides dans la phase homogène de moindre acidité.



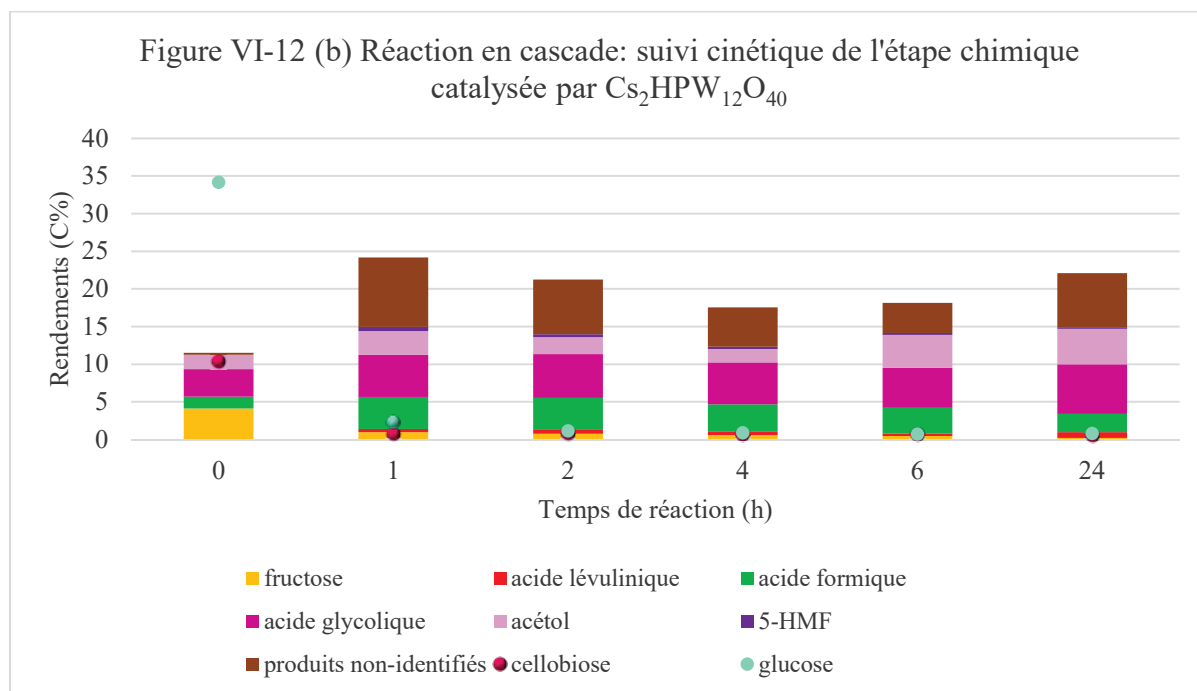


Figure VI-12: Réaction cinétique en cascade à $190^{\circ}C$ en présence du catalyseur acide de Brønsted $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, $190^{\circ}C/24h$, 1,2MPa Ar.

VI.2.2.3. Catalyseur métallique

En présence du catalyseur métallique, 1% Pt/charbon actif, le produit principal issu de la réaction en cascade est l'acétol avec des rendements qui augmentent dans les 2 premières heures (son rendement maximal est de 23% à 2h) (Figure VI-13). Puis ce rendement commence à diminuer avec la formation de PG; ce qui indique sa conversion en cette nouvelle molécule (PG), donnant les rendements, à 24h, de 8 et 7% en acétol et en PG respectivement, avec 3 et 1% de BDO et EG respectivement. A noter que le taux de solubilisation est stabilisé vers 90% pendant toute la durée de l'hydrolyse jusqu'à 24h de réaction. Dans le cas de MN100 vierge, transformée en conditions hydrothermales non tamponnées en présence de Pt/Charbon, à 24h, le taux de solubilisation n'était plus que de 54% avec des rendements de 10, 5, 5, 3 et 2% dans les principaux produits, respectivement sorbitol, dihydroxyacétone, BDO, PG et EG (Figure V-18 du chapitre V). Pour rappel, pour la conversion de glucose en conditions hydrothermales non tamponnées et en présence de Pt/C, le taux de solubilisation était de 76% après 24h, avec la formation de 3, 1, 8, 6 et 2% de sorbitol, dihydroxyacétone, BDO, PG et EG respectivement (Figure V-20 du chapitre V). Donc l'étape de prétraitement enzymatique en milieu tamponné

a amélioré la sélectivité de la transformation, avec un rendement de 23% en acétol à 2h de réaction qui se convertit ensuite en PG.

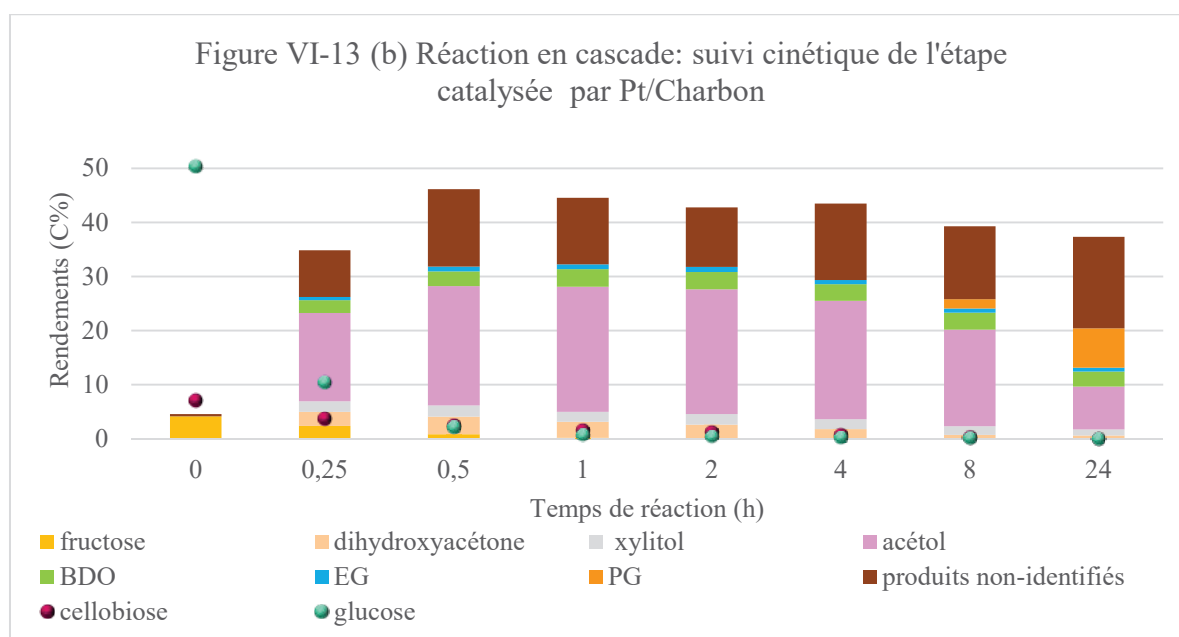
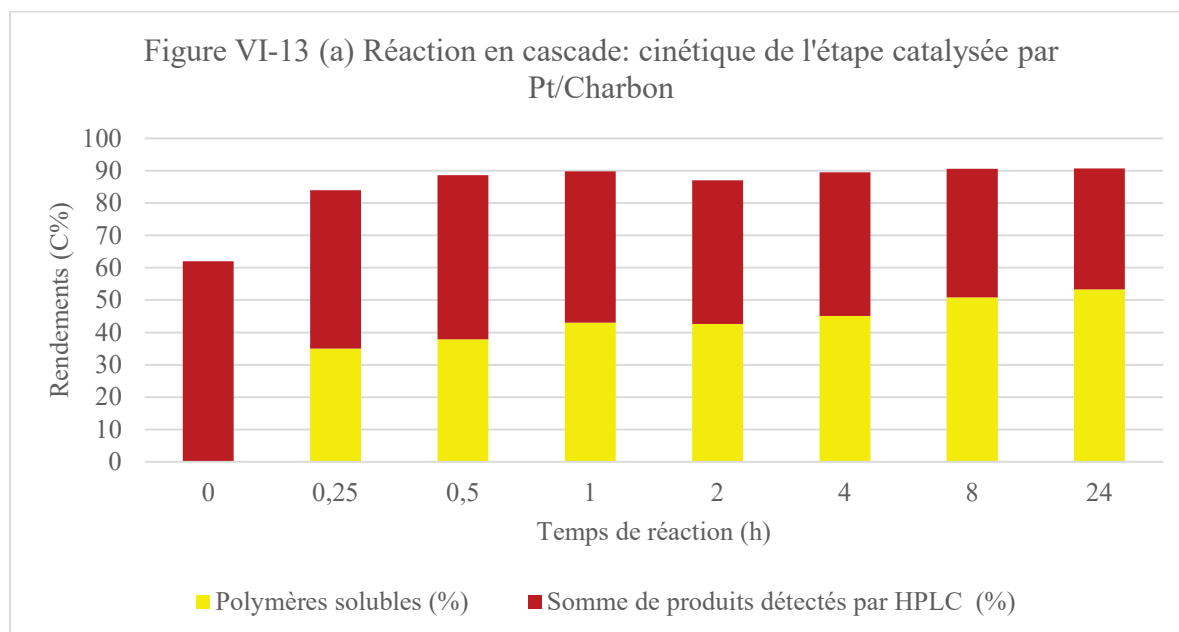


Figure VI-13: Réaction cinétique en cascade à 190°C en présence du catalyseur métallique 1%Pt/Charbon actif, (a) Rendements en polymères solubles (C%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (C%) et taux de solubilisation (C%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (C%) et sous-produits (C%). Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 190°C/24h, 6MPa H₂.

Une autre réaction en cascade, en utilisant le même cocktail d'enzymes, Celluclast sous forme lyophilisé dans l'étape de prétraitement, confirme ces résultats, donnant des rendements de 12,

3 et 2% en PG, BDO et sorbitol respectivement et un taux de solubilisation de 93% après 24h tout en formant à temps plus court de réaction, plus de 27% d'acétol (Figure VI-14).

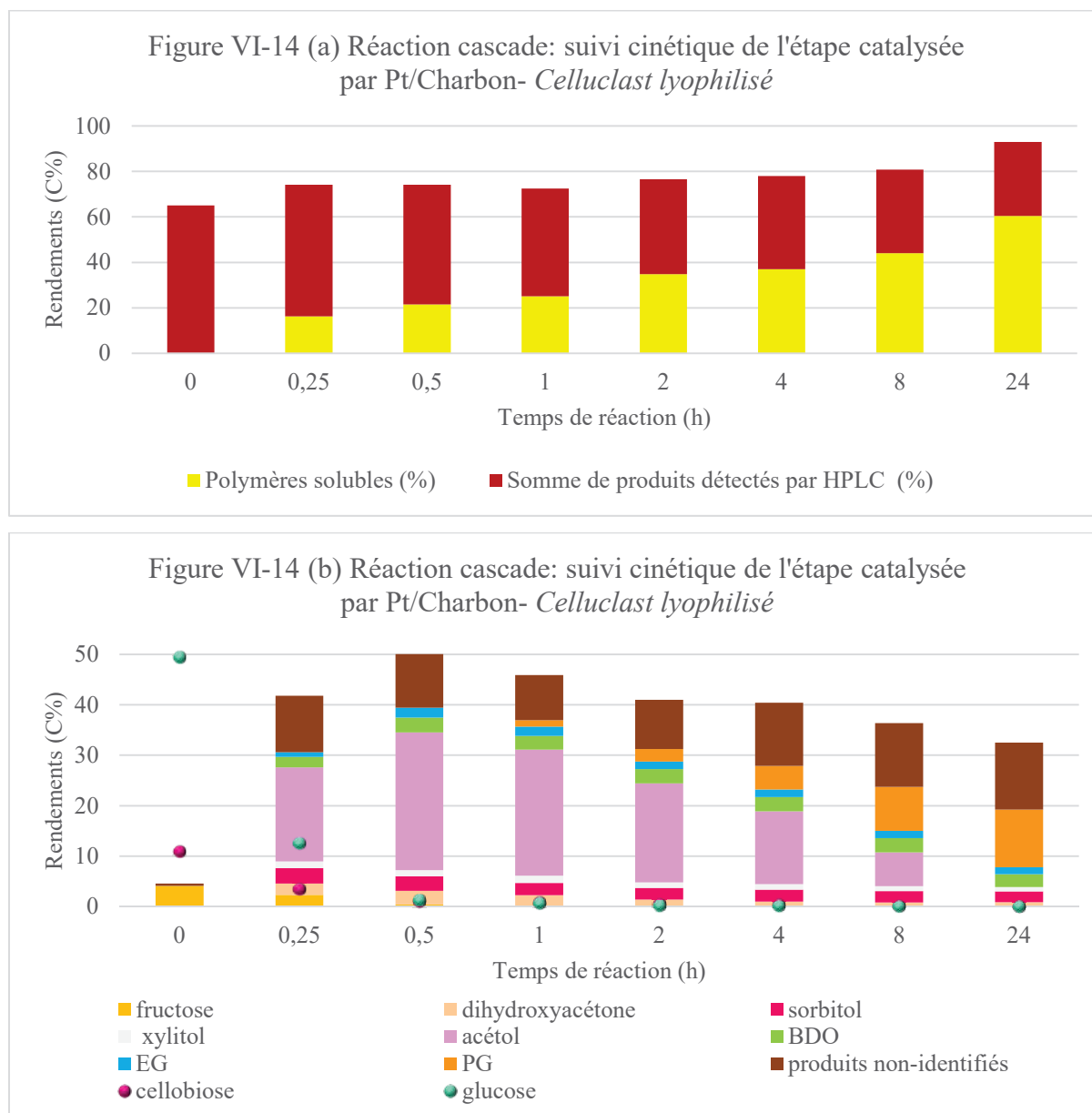


Figure VI-14: Réaction cascade : suivi cinétique à 190°C de l'étape catalysée par catalyseur métallique 1%Pt/Charbon actif, (a) Rendements en polymères solubles (%), somme des rendements des produits détectés par HPLC (%) et taux de solubilisation (%) (=COT) et (b) Rendements en bioproduits (%) et sous-produits (%). Conditions du prétraitement enzymatique: 1,6g de cellulose MN100, *Celluclast lyophilisé* 800μL, 65mL de tampon de pH 4,75, 50°C. Conditions de la réaction catalytique: la totalité de la suspension issue du prétraitement, 0,68 g de catalyseur, 190°C/24h, 6 MPa H₂.

VI.3. CONCLUSION

Dans le but de surmonter les limitations potentielles de la combinaison du prétraitement enzymatique avec la catalyse hétérogène dans une réaction en cascade, le comportement de différents catalyseurs chimiques hétérogènes dans les conditions du milieu d'incubation a été étudié. L'acétate du tampon inhibe la transformation hydrothermale de la cellulose, et par conséquent, l'activité des catalyseurs hétérogènes acides de Lewis est aussi inhibée. Cet effet inhibiteur sur l'activité du catalyseur acide de Lewis est regrettable car parmi les trois familles de catalyseurs évalués, seul l'acide de Lewis s'est révélé sensible à la diminution du DP des celluloses. Cet effet inhibiteur est expliqué par la diminution de la concentration en ions H_3O^+ produite dans l'eau surchauffée, en raison de leur interaction avec les anions acétate de la solution tampon. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats obtenus en utilisant l'acide de Brønsted, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, pour catalyser l'étape conduite en conditions hydrothermales: la présence d'acétate n'a pas affecté l'activité catalytique de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, en raison de sa capacité à fournir au milieu l'acidité de Brønsted (H^+) intrinsèque du catalyseur hétérogène. Par contre, le catalyseur métallique (Pt/Charbon) a montré la meilleure performance catalytique dans le milieu tampon, permettant à l'issue de la transformation en cascade de produire sélectivement du PG et de l'EG à 240°C et de l'acétol et PG à une température plus basse. On a suggéré que cela pourrait être lié à la génération *in situ* d'ions H^+ par clivage hétérolytique de la liaison H-H de l'hydrogène moléculaire à la surface du catalyseur. Dans le cas du catalyseur métallique, le bénéfice du prétraitement enzymatique n'est pas lié à la diminution du DP de la cellulose résiduelle mais provient surtout du fait que le glucose peut être converti dans les mêmes conditions réactionnelles que la cellulose sans conduire à la formation de résidus solides. En conclusion, le prétraitement enzymatique de la biomasse cellulosique augmente les performances des catalyseurs métalliques pour former sélectivement du PG ou de l'acétol à partir de cellulose.

VI.4. REFERENCES

- [1] M. Makkee, “Combined action of Enzyme and Metal Catalyst, applied to the preparation of D-Mannitol.” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 19, pp. 930-931, 1980.
- [2] C. Luo, S. Wang, and H. Liu, “Zuschriften Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water” *Angew. Chem.*, vol. 119, pp. 7636–7639, 2007.
- [3] J. Wang, X. Zhao, N. Lei, L. Li, L. Zhang, and S. Xu, “Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol under Low Hydrogen Pressure over WO_x-Supported Single / Pseudo-Single Atom Pt Catalyst,” *ChemSusChem*, vol. 9, pp. 1–8, 2016.
- [4] A. Fukuoka and P. L. Dhepe, “Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 31, pp. 5161–5163, 2006.
- [5] R. Palkovits, K. Tajvidi, M. Ruppert, and J. Procelewska, “Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols” *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 576–578, 2011.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail visait à combiner la catalyse chimique hétérogène et la catalyse enzymatique dans une seule réaction en cascade dans le but d'améliorer la performance du catalyseur chimique sous effet du prétraitement enzymatique de la cellulose. D'après la littérature, l'hydrolyse enzymatique de la cellulose est considérée efficace puisque c'est une réaction hautement sélective, produisant principalement des sucres simples, comme le glucose et la cellobiose. D'autre part, la transformation de la cellulose en conditions hydrothermales est maintenant largement étudiée. Des transformations variées catalysées par différentes familles de solides acides ou métalliques permettent de produire diverses molécules d'intérêt. Pour cela, trois différentes familles de catalyseurs ont été étudiées: les catalyseurs acides de Lewis, les catalyseurs acides de Brønsted et les catalyseurs métalliques, et un cocktail des enzymes cellulases a été choisi pour l'étape du prétraitement enzymatique. Les cellulases catalysent l'hydrolyse des liaisons β -1,4-glycosidiques de la cellulose en produisant des sucres réducteurs.

D'après le chapitre III, il a été montré que le prétraitement enzymatique produit principalement du glucose et diminue le degré de polymérisation (DP) de la cellulose résiduelle (qui forme des polymères de DP inférieurs avec des nouvelles extrémités réductrices libres). Ce prétraitement augmente légèrement le taux de cristallinité de la cellulose résiduelle, puisque les régions amorphes de la cellulose sont hydrolysées facilement alors que les régions cristallines sont plus résistantes à l'attaque enzymatique. Les verrous ont été alors de chercher un catalyseur qui pourrait transformer à la fois le glucose obtenu et les polymères avec des DP inférieurs, cela plus efficacement qu'en utilisant une cellulose non prétraitée comme substrat. On a trouvé, parmi les catalyseurs étudiés, que seuls les acides de Lewis, à base de zirconium, se sont révélés sensibles à la diminution du DP des celluloses, mais dans nos conditions réactionnelles ils convertissent le glucose en résidus carbonés solides (chapitre V). Par ailleurs, le catalyseur acide de Brønsted, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, n'est pas vraiment affecté par le DP des celluloses, mais il a montré une performance un peu améliorée dans le cas du glucose. Par contre, le catalyseur métallique, platine sur charbon actif, s'est révélé insensible au DP mais il a permis de valoriser le glucose en polyols comme le propylène et l'éthylène glycols (PG e EG), sans produire des résidus carbonés.

La combinaison du prétraitement enzymatique avec la catalyse hétérogène dans une réaction en cascade ne pouvait pas être réalisée sans surmonter les limitations potentielles du milieu d'incubation des enzymes (le tampon d'acétate de sodium/acide acétique). Les ions acétate présents dans le tampon ont inhibé la transformation hydrothermale de la cellulose en diminuant la concentration des ions H^+ du milieu eau surchauffée. Par conséquent, l'activité de catalyseur hétérogène de type acide de Lewis, $ZrOH$, est aussi inhibée puisqu'elle requiert un effet de synergie entre les ions hydronium issus de l'eau surchauffée et ses sites acides de Lewis présents en surface du catalyseur. Par ailleurs, l'activité de l'acide de Brønsted hétérogène, $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, qui semble ne pas être perturbée par la présence des ions acétate dans la phase homogène à cause de son acidité forte intrinsèque, se traduit par la formation des acides carboxyliques qui sont formés par l'acidité de surface du catalyseur. Le tampon n'a pas vraiment d'influence sur l'activité du catalyseur métallique, Pt/charbon actif, probablement à cause de la dissociation hétérolytique de H_2 (pressurisé dans le réacteur) en ions H^+ à la surface du catalyseur qui compenserait la diminution des ions hydronium dans la solution tampon. Ces sites protoniques générés *in situ* ont conduit à l'hydrolyse acide de la cellulose en oligosaccharides solubles qui s'hydrogénéolysent par la suite en PG par ce catalyseur métallique.

En combinant les deux étapes catalytiques (enzymatique/chimique) dans une réaction en cascade, seul le catalyseur métallique a montré une meilleure performance dans le milieu tampon, car il permet à la fois l'hydrogénolyse de la cellulose résiduelle et du glucose obtenu à partir du prétraitement enzymatique pour produire sélectivement du PG et de l'EG à $240^\circ C$ et de l'acétol et PG à une température plus basse.

Une étude de l'acidité des catalyseurs acide de Lewis à base de zircons dopées par différents éléments de transition (W, Mo, Ta, Nb) a montré que la nature, le nombre et la force des sites acides dépendent de l'élément dopant. Ces catalyseurs ont présenté différents effets sur la conversion hydrothermale de la cellulose. Il a été montré que ZrNb et ZrTa n'ont pas d'impact sur la voie de transformation de la cellulose observée en l'absence de catalyseur solide à $240^\circ C$, conduisant à la formation de 5-HMF, la voie dominée par un mécanisme promu par une catalyse acide de Brønsted pure. En revanche, ZrW et ZrMo orientent la conversion de la cellulose vers la formation de l'acide lactique comme mécanisme principal. Cela peut être expliqué par la plus grande quantité de sites acides de Lewis forts fournis dans le milieu par ces deux derniers catalyseurs. L'ajout de la fonction métallique Pt oriente la réaction pour former sélectivement du propylène glycol, d'autres glycols (EG, 1,2-butanediol) et 2,5-

hexanedione, sans corrélation évidente avec la fonction acidité de Lewis. Nous croyons que dans ces conditions réductrices, les fonctions, métal et acides de Lewis, peuvent toutes deux favoriser les ruptures C-C, C-O et les étapes du transfert d'hydrogène. Si cette vision est correcte, cela explique l'absence de corrélation simple avec l'acidité de Lewis.

Par ailleurs, les zircons non-calcinés ont montré une activité catalytique supérieure à leurs homologues calcinés dans un milieu aqueux, alors que le contraire est observé dans le milieu éthanol. Ceci est attribué à l'activité des sites acides de Lewis de Zr^{4+} à proximité des groupes hydroxydes OH^- sous conditions hydrothermales, alors que les espèces W joueraient le premier rôle dans la conversion de la cellulose en milieu éthanol.

Même si la combinaison des systèmes catalytiques enzymatiques et hétérogènes a permis d'aboutir à des résultats supérieurs à ceux de la catalyse hétérogène seule, uniquement dans le cas d'une combinaison avec le catalyseur hétérogène métallique, les études menées au cours de cette thèse ont permis d'identifier les difficultés de cette combinaison. Cette étape a été le prérequis pour pouvoir proposer des voies alternatives. Afin de les surmonter il serait intéressant pour la suite de ce travail de chercher des catalyseurs qui travaillent à plus basse température pour valoriser mieux le glucose. D'autres améliorations pourraient être applicables en faisant des encapsulations des enzymes pour les récupérer après chaque prétraitement, ou en travaillant dans des conditions sans acétate pour surmonter son effet inhibiteur dans l'auto-hydrolyse de cellulose. Mais aussi, il serait très intéressant d'appliquer cette démarche sur un substrat lignocellulosique brut, directement à partir de bois, en fragilisant préférentiellement un des biopolymères du bois. La transformation directe de cellulose non isolé, c'est à dire la cellulose native du bois, est une approche très récente dans le domaine de la catalyse hétérogène.

RESUME

Ces travaux de thèse portent sur la possibilité de combiner la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique dans une réaction en cascade de transformation de la cellulose en produits d'intérêt. Le prétraitement enzymatique (Celluclast, un cocktail de cellulases) a été choisi comme première étape de transformation de la cellulose en vue de la fragiliser; elle est réalisée dans une solution tampon acétate à pH 4,75, à 50°C. Cette étape produit principalement du glucose et modifie structurellement la cellulose résiduelle en diminuant seulement son degré de polymérisation (DP), fournissant de nouvelles extrémités réductrices sans toucher sa cristallinité. L'identification des verrous de la deuxième étape de catalyse hétérogène, réalisée en autoclave à une température supérieure ou égale à 190°C, a consisté à trouver un catalyseur hétérogène qui peut tolérer le milieu réactionnel enzymatique tamponné, qui peut avoir une activité catalytique favorisée sur les celluloses de DP inférieures et qui peut valoriser le glucose obtenu dans des conditions identiques à la cellulose. Parmi les différentes familles de catalyseurs testés, le catalyseur métallique à base de Pt/charbon, s'est révélé plus efficace que les catalyseurs acides de Lewis et de Brønsted en raison de sa résistance au milieu tamponné et de sa capacité à convertir la cellulose et le glucose dans des conditions identiques malgré l'insensibilité de ce type de catalyseur de la diminution du DP de la cellulose prétraitée. Il a permis de convertir sélectivement la cellulose en propylène et éthylène glycols à 240°C dans une transformation cascade incluant une étape enzymatique suivie d'une étape catalytique hétérogène.

Mots-clés: catalyse hétérogène, catalyse enzymatique, réaction en cascade, transformation de la cellulose, produits d'intérêt.

ABSTRACT

This thesis deals with the possibility of combining heterogeneous catalysis and enzymatic catalysis in a cascade reaction for cellulose transformation into value-added products. The enzymatic pretreatment was chosen as the first cellulose transformation step to weaken the cellulose structure which is carried out in a buffer solution of acetic acid and sodium acetate at a pH 4.75, at 50°C. This step is selective, producing mainly glucose, and it has structurally modified the residual cellulose by only decreasing its degree of polymerization (DP) by providing new reducing ends without affecting its crystallinity. The challenges of the second step, heterogeneous catalysis, which is done in a closed autoclave at a temperature greater than or equal to 190°C, were then to find a heterogeneous catalyst that can tolerate the buffered enzyme reaction medium, that can have a favored activity on lower DP celluloses and that can valorize the obtained glucose and cellulose in identical conditions. Among the different families of catalysts tested, the metallic catalyst based on Pt/carbon was shown to be more efficient than the other Lewis and Brønsted acid catalysts due to its resistance to the buffer medium and its abilities to valorize glucose and cellulose in equivalent conditions despite the independence of this type of catalyst to the reduction of the DP of the pretreated cellulose. It allowed to selectively convert cellulose into propylene and ethylene glycols at 240°C in a cascade reaction including an enzymatic catalytic step and a heterogeneously catalyzed one.

Keywords: heterogeneous catalysis, enzymatic catalysis, cascade reaction, cellulose transformation, value-added products.