



**HAL**  
open science

# Étude du bioraffinage de bois de feuillus en amont du procédé papetier kraft : influence des conditions d'extraction et de purification sur la production de molécules cibles

Nicolas Beaufls

► **To cite this version:**

Nicolas Beaufls. Étude du bioraffinage de bois de feuillus en amont du procédé papetier kraft : influence des conditions d'extraction et de purification sur la production de molécules cibles. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT : 2019INPT0126 . tel-04887669

**HAL Id: tel-04887669**

**<https://theses.hal.science/tel-04887669v1>**

Submitted on 15 Jan 2025

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

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



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

---

Présentée et soutenue par

**Nicolas BEAUFILS**

Le 4 décembre 2019

**Etude du bioraffinage de bois de feuillus en amont du procédé papetier kraft :  
influence des conditions d'extraction et de purification sur la production de  
molécules cibles.**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences des Agroressources**

Unité de recherche :

**LCA - Laboratoire de Chimie Agro-industrielle**

Thèse dirigée par

**Pierre-Yves PONTALIER et Laure CANDY**

Jury

**M. Stéphane Grelier, Rapporteur**  
**Mme Laurence Muhr, Rapporteur**  
**M. Patrice Bacchin, Examineur**  
**M. Dominique Lachenal, Examineur**  
**Mme Hélène Carrère, Examinatrice**  
**M. Pierre-Yves Pontalier, Directeur de thèse**  
**Mme Laure Candy, Co-directrice de thèse**

**M. Luc Rigal, invité**  
**Mme Marie-José Villette, invitée**









## REMERCIEMENTS

*Avec ce manuscrit se sont trois ans et demi de travail qui se clôturent, mais c'est aussi l'aboutissement de plusieurs années d'études pendant lesquelles j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes qui m'ont poussé, qui m'ont soutenu et encouragé pour que j'en sois là aujourd'hui.*

*Je tiens dans un premier temps à remercier l'équipe de direction du laboratoire : M. Gérard Vilarem et M. Carlos Vaca García respectivement directeur et directeur adjoint du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (LCA), pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans votre laboratoire. Je vous remercie aussi séparément, M. Gérard Vilarem pour les discussions que l'on a pu avoir sur le projet FUI Bio<sup>3</sup> et sur la Côte Vermeille et M. Carlos Vaca García pour les échanges que l'on a eus sur les plans d'expériences.*

*Je remercie aussi M. Patrick Chiron, ancien directeur de l'usine Fibre Excellence Saint Gaudens SAS, de m'avoir permis de réaliser cette thèse CIFRE.*

*Je souhaite dire merci à mes deux encadrants de thèse. Mon directeur de thèse, M. Pierre-Yves Pontalier, qui depuis longtemps me soutient dans mes études et mon projet professionnel, qui au fil du temps est devenu un exemple à suivre tant d'un point de vue humain que professionnel. Ma co-directrice de thèse, Mme Laure Candy, qui est un véritable couteau suisse de connaissance allant de la chimie organique aux procédés en passant par l'analytique, ton niveau d'exigence, ton implication et ta gentillesse ont permis de faire de cette thèse ce qu'elle est aujourd'hui.*

*Je remercie Mme Marie-José Villette, directrice de R&D Kraft, rattachée à Fibre Excellence SAS, qui a été mon encadrante en entreprise et sans qui le projet FUI Bio<sup>3</sup> ne serait pas là aujourd'hui. Je vous remercie pour les échanges que l'on a pu avoir durant les réunions liées à la thèse ou au projet et lorsque j'étais présent sur le site de Fibre Excellences Saint Gaudens.*

*Je remercie les membres du jury qui ont pris le temps d'évaluer cette thèse :*

- A M. Dominique Lachenal, qui a accepté d'être président de ce jury, dont l'expertise sur le bois, l'oxydation des lignines et les procédés papetier sont reconnus mondialement. Je vous remercie*

*aussi des discussions que l'on a eues lors des comités de pilotage du projet Bio<sup>3</sup>.*

- A Mme Laurence Muhr et Stéphane Grelier, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je vous remercie pour les échanges que nous avons eus lors de l'oral. Vos domaines de compétences, bien que différents, ont permis d'apporter des éclairages complémentaires sur mon travail.*
- A Mme Hélène Carrère et M. Patrice Bacchin, qui ont accepté d'être examinateur de ce travail. Mme Hélène Carrère, je vous remercie de m'avoir accepté en 2012 puis en 2013 dans votre équipe au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) où j'ai pu faire mes premières armes dans le domaine de la valorisation de la biomasse végétale et où j'ai aussi découvert le monde de la recherche et de la méthanisation. M. Patrice Bacchin, vous avez été un de mes enseignants lors de mes années sur la faculté de Toulouse III où vous m'avez appris beaucoup sur les interactions entre les colloïdes et les conséquences de ces phénomènes sur la filtration membranaire, mais aussi sur les phénomènes de transfert dans le génie des procédés.*

*Je remercie aussi M. Luc Rigal, ingénieur de recherche au LCA, qui était avec M. Gérard Vilarem, coordinateur du projet pour le laboratoire. Durant ces années de thèse, vous avez toujours eu la porte ouverte pour que l'on discute de l'avancée du projet, de ces tenants et aboutissants, mais aussi de la transformation de la biomasse en général.*

*Je remercie aussi les personnes que j'ai pu rencontrer durant ces années de thèse. Les doctorants, ceux du bureau 2-a2-27: Rémi, Etienne, Nydia, Laurent, Margaux, Pauline, Gabriella pour les bons moments que l'on a passés ensemble ! Plus largement ceux des autres bureaux : Elise, Julia, Alexendra, Alejandra, Christopher, Esaïe, Niki, Clément, Sara, Vincent, Jésus, Francisco et tous les autres. Un merci à tous ceux qui ont été présent à la pause-café du matin : Jérôme, Guadalupe, Karine, Céline, Murielle, Antoine, Eric et Laure pour ces moments de convivialité. Un grand merci aussi à Romain (d'ailleurs il me faut encore du méthanol !), et Emmanuel pour leur bonne humeur. Je n'oublie pas de remercier aussi Flor qui pendant une année a été mes petites mains pour faire une grosse quantité d'analyse (#folinalafolie #potapipi).*

*Un grand merci à mes amis dans la vie de tous les jours : Kévin, Bastien, Marion, Kim, Laura, Yannick, Christophe « Pollo » et Agnès pour ne citer qu'eux ! Des bisous les amis !*

*Pour finir, un grand merci à ma famille notamment ma mère, qui m'a toujours soutenu et encouragé. J'ai une pensée aussi pour mon père qui nous a quitté au début de la thèse. Pour continuer sur la famille, je remercie aussi celle qui partage ma vie depuis déjà de longues années et qui, durant la thèse, est devenue à la fois ma femme et la mère de nos enfants : Maylis. Tu m'as souvent poussé et encouragé dans les moments les plus difficiles, cette thèse c'est aussi un peu (beaucoup ?) la tienne.*

*Même si au moment où j'écris ces lignes ils ne sont pas encore dans la capacité de les lire, je remercie mes petits loulous : Elioth et Lily, qui ont débarqué en force en début de troisième année et qui ont radicalement changé ma vie !*

*...À mon père et à ma mère...*

*...à ma femme...*

*...et à mes enfants...*

*Tempus fugit*

# SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>6</b>
<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>10</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS .....</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>22</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>26</b>
<b>SOMMAIRE DU CHAPITRE.....</b>	<b>27</b>
<b>1 INDUSTRIE PAPETIERE ET BIORAFFINERIE .....</b>	<b>29</b>
1.1 PROCÉDES DE FABRICATION DES PATES A PAPIER [1] .....	29
1.1.1 Procédés physiques.....	29
1.1.2 Procédés chimiques.....	29
1.2 CONTEXTE ECONOMIQUE ET EVOLUTION DE L'INDUSTRIE PAPETIERE .....	30
1.3 PRESENTATION DU PROJET BIO <sup>3</sup> .....	32
<b>2 LE BOIS : RESSOURCES, STRUCTURE MORPHOLOGIQUE ET COMPOSITION CHIMIQUE .....</b>	<b>33</b>
2.1 RESSOURCE EN BIOMASSE FORESTIERE .....	33
2.2 STRUCTURE MORPHOLOGIQUE DES ARBRES .....	33
2.2.1 Structure macroscopique des bois.....	34
2.2.2 Structure microscopique .....	35
2.3 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS .....	37
2.3.1 La cellulose .....	37
2.3.2 Les hémicelluloses.....	38
2.3.3 Les lignines .....	39
2.3.4 Métabolites secondaires et composés extractibles .....	40
<b>3 LES COMPOSES PHENOLIQUES.....</b>	<b>40</b>
3.1 CLASSIFICATION DES COMPOSES PHENOLIQUES DANS LA MATIERE VEGETALE .....	40
3.2 3.2. LES PRINCIPAUX COMPOSES PHENOLIQUES DES BOIS DE FEUILLUS .....	42
3.2.1 Les acides phénoliques.....	42
3.2.2 Les Flavonoïdes .....	43
3.2.3 Les tannins.....	44
<b>4 EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES BOIS DE FEUILLUS .....</b>	<b>46</b>
4.1 ASPECTS THEORIQUES ET PHENOMENOLOGIQUES DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE .....	46
4.2 L'EAU A L'ETAT SUBCRITIQUE COMME SOLVANT D'EXTRACTION.....	47
4.3 EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN VOIE ACIDE ET EN MILIEU SUBCRITIQUE DES HEMICELLULOSES .....	48
4.3.1 Mécanisme d'extraction des hémicelluloses en voie acide et en milieu subcritique .....	48
4.3.2 Influence du temps et de la température .....	50
4.3.3 Influence de la taille des particules.....	51
4.3.4 Influence du ratio L/S .....	51
4.3.5 Autres facteurs influents et interconnexion des facteurs.....	52
4.4 EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN CONDITIONS EAU SUBCRITIQUE DES COMPOSES PHENOLIQUES .....	53

4.4.1	Extraction de lignines .....	53
4.4.2	Extraction solide/liquide des tannins de bois .....	55
4.5	INTEGRATION DANS LES PROCEDES PAPETIERS .....	59
<b>5</b>	<b>TECHNIQUES DE PURIFICATIONS D'EXTRAITS.....</b>	<b>60</b>
5.1	FILTRATION MEMBRANAIRE .....	60
5.1.1	Présentation générale .....	60
5.1.2	Flux de perméat .....	62
5.1.3	Polarisation de concentration et colmatage.....	63
5.1.4	Application des techniques de filtration membranaire à la purification d'extraits aqueux .....	64
5.2	TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES.....	65
5.2.1	Les résines adsorbantes .....	65
5.2.2	Les résines échangeuses d'ions.....	66
5.2.3	Désorption et régénération.....	68
5.2.4	Application à la purification d'extraits aqueux de bois.....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>

## **CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES..... 72**

<b>SOMMAIRE DU CHAPITRE.....</b>	<b>73</b>
<b>1 ORIGINE, CONDITIONNEMENT ET CARACTERISATION DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS .....</b>	<b>75</b>
1.1 ORIGINE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS.....	75
1.2 PRETRAITEMENT DES COPEAUX DE BOIS .....	75
1.2.1 Séchage .....	75
1.2.2 Tamisage.....	75
1.2.3 Broyage.....	75
1.3 CARACTERISATION CHIMIQUE DES COPEAUX DE BOIS.....	76
1.3.1 Détermination des teneurs en matières sèches et minérales .....	76
1.3.2 Détermination de la composition en fibres pariétales .....	76
1.3.3 Détermination de la composition en sucres structuraux et en lignine Klason .....	77
1.3.4 Détermination de la composition en azote total .....	78
1.3.5 Détermination de la teneur en composés hydrosolubles.....	79
1.4 COMPOSITION MASSIQUE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS.....	79
<b>2 MODELISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES [114], [115].....</b>	<b>81</b>
2.1 PRESENTATION DES PLANS D'EXPERIENCES.....	81
2.1.1 Application des plans de Doehlert à l'extraction en eau subcritique en ASE et réacteur autoclave 8L.....	82
2.1.2 Application de plan non conventionnel à l'extraction en eau subcritique en lessiveur 20L.....	83
2.2 CALCUL DES COEFFICIENTS ET STATISTIQUE APPLIQUEE AUX PLANS D'EXPERIENCES .....	85
2.2.1 Calcul des coefficients .....	85
2.2.2 Statistiques appliquées aux plans d'expériences.....	86
<b>3 EXTRACTION EN CONDITIONS SUBCRITIQUES – APPLICATION AUX COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS DU MASSIF PYRENEEN.....</b>	<b>88</b>
3.1 EXTRACTION EN UTILISANT L' <i>ACCELERATED SOLVENT EXTRACTOR</i> (ASE) .....	88
3.2 EXTRACTION EN REACTEUR AUTOCLAVE DE 8L.....	89
3.2.1 Présentation du réacteur autoclave.....	89
3.2.2 Essais préliminaires .....	90

3.2.3	Présentation des essais autoclave .....	91
3.3	EXTRACTION EN LESSIVEUR 20L.....	93
<b>4</b>	<b>TECHNIQUES SEPARATIVES APPLIQUEES A LA VALORISATION D'EXTRAITS RICHES EN COMPOSES PHENOLIQUES ..</b>	<b>95</b>
4.1	TECHNIQUES MEMBRANAIRES .....	95
4.2	TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES.....	97
4.2.1	Résines utilisées .....	97
4.2.2	Chromatographie en colonne .....	97
4.2.3	Application au traitement d'extrait de châtaignier.....	98
4.2.4	Application à la percolation de solution modèle .....	98
<b>5</b>	<b>METHODES ANALYTIQUES POUR LA CARACTERISATION DES EXTRAITS .....</b>	<b>99</b>
5.1	METHODES APPLIQUEES CHEZ FIBRE EXCELLENCE .....	99
5.1.1	Détermination de la teneur en matières sèches d'un hydrolysat/extrait .....	99
5.1.2	Détermination de la composition en sucres .....	99
5.1.3	Mesure des teneurs en furfural, HMF et acide acétique dans un hydrolysat.....	101
5.2	METHODES ANALYTIQUES APPLIQUEES AU LCA .....	101
5.2.1	Évaluation de la teneur en matières sèches des extraits.....	101
5.2.2	Détermination de la concentration en xylose total et monomère .....	102
5.2.3	Système de détection pour la quantification des sucres .....	103
5.2.4	Évaluation de la teneur en composés phénoliques totaux.....	103
5.2.5	Évaluation de la teneur en acides phénoliques .....	104
	<b>CHAPITRE III : EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN CONDITIONS EAU SUBCRITIQUE .....</b>	<b>106</b>

**SOMMAIRE DU CHAPITRE.....107**

<b>1</b>	<b>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES HEMICELLULOSES DE BOIS DE FEUILLUS EN LESSIVEUR 20L</b>	<b>108</b>
1.1	JEU DE DONNEES.....	108
1.2	COEFFICIENTS DES MODELES POUR LES REPNSES MESUREES ET ANALYSES STATISTIQUES DES RESULTATS.....	109
1.3	SIGNIFICATIVITE DES COEFFICIENTS ET INTERPRETATION DES RESULTATS.....	111
1.4	INFLUENCE DES FACTEURS ETUDIES.....	113
1.4.1	Rendement en xylose .....	113
1.4.2	Rendement en furfural.....	114
1.4.3	Rendement en lignine totale.....	115
1.4.4	Optimisation de l'extraction.....	117
1.5	RENDEMENT D'EXTRACTION EN POLYPHENOLS TOTAUX DANS LES JUS D'ETUVAGE .....	118
<b>2</b>	<b>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DE DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS DE FEUILLUS EN CONDITIONS EAU SUBCRITIQUE .....</b>	<b>120</b>
2.1	OBJECTIFS DE L'ETUDE .....	120
2.2	MODELISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN ASE ET EN REACTEUR AUTOCLAVE .....	120
2.2.1	Choix des essences modèles .....	120
2.2.2	Choix des facteurs du plan d'expériences.....	121
2.2.3	Plan d'optimisation – Plan de Doehlert .....	122
2.2.4	Validité statistique des modèles obtenus à partir des plans d'expériences .....	122
2.2.5	Étude des rendements d'extraction.....	127
2.2.6	Influence du temps et de la température sur la composition des extraits ASE et autoclave .	141
2.3	ÉTUDE DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTRACTION EN REACTEUR 20L.....	147
2.3.1	Influence des conditions opératoires.....	147

2.3.2 Comparaison entre le lessiveur 20L et le réacteur autoclave 8L .....	148
<b>3 CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>150</b>
<b>4 ANNEXES DU CHAPITRE.....</b>	<b>151</b>
4.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS LORS DES ESSAIS D'EXTRACTION DES HEMICELLULOSES EN LESSIVEUR 20L SUR LE MELANGE MIX BIO <sup>3</sup> .....	152
4.2 REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU CHATAIGNIER EN ASE. ....	154
4.3 REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU HETRE EN ASE. ....	155
4.4 REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU CHATAIGNIER EN REACTEUR AUTOCLAVE. ....	156
4.5 REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU HETRE EN REACTEUR AUTOCLAVE. ....	157

#### **CHAPITRE IV : PURIFICATION D'EXTRAITS DE BOIS DE FEUILLUS RICHES EN COMPOSES**

#### **PHENOLIQUES .....**

#### **SOMMAIRE DU CHAPITRE.....159**

#### **1 TECHNIQUE MEMBRANAIRE APPLIQUEE A LA PURIFICATION D'UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER RICHE EN COMPOSES PHENOLIQUES .....**

#### **1.1 ÉVOLUTION DES FLUX DE PERMEAT..... 161**

#### **1.1.1 Évolution du flux de perméat en fonction du temps .....**

#### **1.1.2 Évolution du flux de perméat en fonction de la PTM .....**

#### **1.2 ÉVOLUTION DU TAUX DE RETENTION .....**

#### **1.2.1 Évolution des taux de rétention en composés phénoliques totaux .....**

#### **1.2.2 Évolution des taux de rétention des acides phénoliques .....**

#### **1.3 INFLUENCE DU LAVAGE DE LA MEMBRANE .....**

#### **1.4 CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....**

#### **2 TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES APPLIQUEES A LA PURIFICATION D'UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER RICHE EN COMPOSES PHENOLIQUES .....**

#### **2.1 PERCOLATION.....**

#### **2.2 ÉLUTION.....**

#### **2.3 CONCLUSION INTERMEDIAIRE.....**

#### **3 COMPREHENSION DES MECANISMES DE FIXATION DES ACIDES PHENOLIQUES SUR RESINE.....**

#### **3.1 FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE ET DE L'ACIDE GALLIQUE .....**

#### **3.1.1 Fixation sur une résine adsorbante.....**

#### **3.1.2 Fixation sur une résine échangeuse d'ions .....**

#### **3.2 INFLUENCE D'UN SECOND SOLUTE SUR LA FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE .....**

#### **4 CONCLUSION .....**

#### **ANNEXE DU CHAPITRE.....**

#### **4.1 ÉVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT EN FONCTION DU DEBIT D'ALIMENTATION (VARIATION DE FORME) DU DEBIT D'ALIMENTATION (VARIATION DE COULEUR). A) MEMBRANE DE 5KDA, B) MEMBRANE DE 10KDA, C) MEMBRANE DE 30KDA, D) MEMBRANE DE 50KDA.....**

#### **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....**

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....**

**RESUME .....207**

**ABSTRACT .....207**

# TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE 1: VUE D'ENSEMBLE DU PROCEDE KRAFT [1].....	30
FIGURE 2 : EVOLUTION MONDIALE DE LA PRODUCTION EN PATE A PAPIER PAR CONTINENT ET PAYS PRODUCTEURS .....	31
FIGURE 3 : REPRESENTATION DE L'INTEGRATION DU CONCEPT DE BIORAFFINERIE DANS L'INDUSTRIE DE LA PATE A PAPIER [4] .....	32
FIGURE 4 : REPARTITION DU BOIS VIVANT SUR PIED PAR ESSENCE EN FRANCE [5].....	33
FIGURE 5 : DIFFERENCES ENTRE LES BOIS RESINEUX ET FEUILLUS. A : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN RESINEUX GNERIQUE. B : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN FEUILLU GNERIQUE. C : COUPE TRANSVERSALE DE PSEUDOTSUGA MENZIESII (SAPIN DE DOUGLAS). D : COUPE TRANSVERSALE DE BETULA ALLEGHANIENSIS (BOULEAU JAUNE) [6].....	34
FIGURE 6 : ANATOMIE D'UN TRONC D'ARBRE [7].....	34
FIGURE 7 : SCHEMA DE COUPE TRANSVERSALE, RADIALE ET TANGENTIELLE D'UN BOIS DE RESINEUX (A) ET D'UN BOIS DE FEUILLUS (B) [8]–[10].....	36
FIGURE 8 : COUPE TRANSVERSALE DE CHENE BLANC FRANÇAIS (A), DE MERISIER (B) ET DE CHARME (C) [9].....	36
FIGURE 9 : STRUCTURE PARTIELLE DE LA CELLULOSE [6].....	37
FIGURE 10 : MONOLIGNOLS PRECURSEURS DES UNITES H, G ET S PRESENTES DANS LA LIGNINE (D'APRES [14]).....	40
FIGURE 11: REPRESENTATION DES FAMILLES ET SOUS FAMILLES DE COMPOSES PHENOLIQUES [21].....	42
FIGURE 12 : EXEMPLE D'ACIDE HYDROXYBENZOÏQUES ET ALDEHYDES.....	43
FIGURE 13 : EXEMPLES D'ACIDES HYDROXY-CINNAMIQUES.....	43
FIGURE 14 : STRUCTURE PRINCIPALE DES FLAVONOÏDES.....	43
FIGURE 15: A : CATECHINE. B : PROCYANIDINE B2.....	44
FIGURE 16 : 1, 2, 3, 4, 6-PENTAGALLOYLGLUCOSE.....	44
FIGURE 17 : A GAUCHE : REPRESENTATION DE LA LIAISON META-DEPSIDE (CERCLE ROUGE) ENTRE DEUX MOLECULES D'ACIDE GALLIQUE (ACIDE DIGALLIQUE). A DROITE : EXEMPLE DE GALLOTANNIN : L'ACIDE TANNIQUE.....	45
FIGURE 18 : EXEMPLE D'ELLAGITANNINS : LA CASTALAGINE. EN ROUGE, LE GROUPEMENT HHDD.....	45
FIGURE 19 : FORMATION DE L'ACIDE ELLAGIQUE A PARTIR DE L'ACIDE HEXAHYDROXYDIPHENIQUE.....	46
FIGURE 20 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE L'EAU, DU PRODUIT IONIQUE ET DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE POUR DES TEMPERATURES ALLANT DE 0 A 800°C POUR DES PRESSIONS DE 25, 50 ET 100 MPA [33].....	47
FIGURE 21 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SOLUBILISATION DES XYLANES, LEUR HYDROLYSE A L'INTERIEUR ET A L'EXTERIEUR DU COPEAU ET LA DIFFUSION DES COMPOSES DE L'INTERIEUR DU COPEAU VERS L'EXTERIEUR.....	50
FIGURE 22 : ÉVOLUTION DES RENDEMENTS EN XYLOSE OLIGOMERE ET XYLOSE MONOMERE EN FONCTION DU RATIO L/S POUR DU BOIS D'EUCALYPTUS. TEMPERATURE D'EXTRACTION : 150°C, TEMPS D'EXTRACTION : 100MIN. D'APRES [45].....	52
FIGURE 23 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUENÇANT L'EXTRACTION DES HEMICELLULOSES. LES FLECHES REPRESENTENT L'INFLUENCE D'UN PARAMETRE SUR UN AUTRE [44].....	52
FIGURE 24 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION DES TANNINS EN FONCTION DU TYPE DE SOLVANT UTILISE. A) DONNEES PROVENANT DE SCOPUS, B) DONNEES PROVENANT DE WEB OF SCIENCE. D'APRES [50].....	58
FIGURE 25 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE RENDEMENT DE PRODUCTION DE L'ACIDE GALLIQUE (A) ET DE DU PYROGALLOL (B) EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE ET A PARTIR DE GALLOTANNINS. D'APRES [60].....	58
FIGURE 26 : SCHEMA D'UNE BIORAFFINERIE INTEGREE A UN PROCEDE DE FABRICATION DE PATE A PAPIER UTILISANT L'EAU SUBCRITIQUE COMME SOLVANT DE PRE-EXTRACTION [87].....	60
FIGURE 27 : PRESENTATION DES DIFFERENTES CATEGORIES DE MEMBRANES DE FILTRATION EN FONCTION D'EXEMPLES DE MOLECULES RETENUES PAR CELLES-CI. D'APRES [88].....	61
FIGURE 28 : COMPARAISON ENTRE LA FILTRATION CLASSIQUE ET LA FILTRATION TANGENTIELLE.....	61

FIGURE 29 : INFLUENCE DU COLMATAGE ET DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION SUR LE FLUX DE PERMEAT. D'APRES [89].....	63
FIGURE 30 : ISOTHERME D'ÉCHANGE D'IONS A ET B. 1 : ISOTHERME LINEAIRE $K_{B,A}=1$ ; 2: ISOTHERME CONCAVE $K_{B,A}>1$ (ÉCHANGE FAVORABLE A L'ION B);3: ISOTHERME CONVEXE $K_{B,A}<1$ (ÉCHANGE DÉFAVORABLE A L'ION B) ; 4 : ISOTHERME SIGMOÏDE (INVERSION D'AFFINITE). D'APRES [96]. .....	67
FIGURE 31 : REPARTITION DES POINTS EXPERIMENTAUX POUR UN PLAN DE DOEHLERT. ....	82
FIGURE 32 : REACTEUR AUTOCLAVE DE 8L.....	90
FIGURE 33 : PROFIL DE TEMPERATURE POUR L'ESSAI 1. ....	91
FIGURE 34 : PID ET PHOTOGRAPHIE DU LESSIVEUR DE LABORATOIRE FIBRE EXCELLENCE .....	94
FIGURE 35 : SCHEMATISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN COLONNE.....	98
FIGURE 36 : NIVEAUX DES COEFFICIENTS POUR CHAQUE MODELE. LES "*" INDIQUENT SI UN COEFFICIENT EST SIGNIFICATIF POUR UNE PROBABILITE DE 0,05.....	112
FIGURE 37: RENDEMENT D'EXTRACTION EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSI) OBTENU EXPERIMENTALEMENT ET A PARTIR DU MODELE.....	114
FIGURE 38 : RENDEMENT D'EXTRACTION EN XYLOSE TOTAL, EXPERIMENTAL ET CALCULE EN FONCTION DU RATIO L/S POUR UN TEMPS DE 120MIN D'EXTRACTION. ....	114
FIGURE 39 : COURBES D'ISOREPONSES POUR LES RENDEMENTS EN XYLOSE TOTAL, FURFURAL ET LIGNINE TOTALE POUR DIFFERENTS RATIOS L/S.....	116
FIGURE 40 : ÉVOLUTION DU RENDEMENT EN XYLOSE EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE TEMPERATURE DE 170°C ET UN RATIO L/S DE 2,06.....	118
FIGURE 41 : TENEUR EN EXTRAIT SEC DANS LES JUS D'ETUVAGE OBTENUE DANS LE DIGESTEUR DE LABORATOIRE DE FIBRE EXCELLENCE SAS. ....	119
FIGURE 42 : TENEUR EN POLYPHENOLS TOTAUX DANS LES JUS D'ETUVAGE OBTENUE DANS LE DIGESTEUR DE LABORATOIRE DE FIBRE EXCELLENCE SAS. ....	119
FIGURE 43 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN MATIERE SECHE EXTRAITE (G/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE. ....	127
FIGURE 44 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN MATIERE SECHE EXTRAITE (G/100GMSI) : CAS DU HETRE EN ASE.....	127
FIGURE 45 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE.....	128
FIGURE 46 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSI) : CAS DU HETRE EN ASE. ....	128
FIGURE 47 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE. .....	129
FIGURE 48 : COURBE D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSI) : CAS DU HETRE EN ASE. ...	129
FIGURE 49 : COMPARAISON DE QUATRE ESSENCES DE BOIS DE FEUILLUS POUR UNE HEURE D'EXTRACTION EN ASE. ...	130
FIGURE 50 : RENDEMENTS D'EXTRACTION EN POLYPHENOLS TOTAUX (G GAE/100GMSI) POUR LES DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS. ....	132
FIGURE 51 : COURBES D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN MATIERE SECHE EXTRAITE (G/100G MSi) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE. ....	133
FIGURE 52 : COURBES D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN MATIERE SECHE EXTRAITE (G/100G MSi) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	133
FIGURE 53 : COURBES D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GGAE/100G MSi) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	134
FIGURE 54 : COURBES D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GGAE/100G MSi) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE. ....	134
FIGURE 55 : COURBES D'ISO-REPONSES DU RENDEMENT EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	135

FIGURE 56 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSI) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	135
FIGURE 57 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN XYLOSE LIBRE (G/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	136
FIGURE 58 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN XYLOSE LIBRE (G/100GMSI) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	136
FIGURE 59 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN XYLOSE OLIGOMERE (G/100GMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	136
FIGURE 60 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN XYLOSE OLIGOMERE (G/100GMSI) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	136
FIGURE 61 : COMPARAISON DE QUATRE ESSENCES DE FEUILLUS POUR UNE HEURE D'EXTRACTION EN REACTEUR AUTOCLAVE.....	137
FIGURE 62 : COMPARAISON DES DIFFERENTES REPONSES A T = 0 MIN ET T = 60 MIN POUR LE CHATAIGNIER (A) ET LE HETRE (B).....	138
FIGURE 63 : INFLUENCE DU FACTEUR DE SEVERITE SUR L'EXTRACTION DU XYLOSE EN ASE (A) ET EN REACTEUR AUTOCLAVE (B).....	140
FIGURE 64 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN ACIDE ELLAGIQUE (G/KGMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE.....	141
FIGURE 65 : COURBES D'ISO-REPNSES DU RENDEMENT EN ACIDE ELLAGIQUE (G/KGMSI) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	141
FIGURE 66 : COURBES D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSE) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE.....	142
FIGURE 67 : COURBES D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSE) : CAS DU HETRE EN ASE.....	142
FIGURE 68 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSE) : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE.....	143
FIGURE 69 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSE) : CAS DU HETRE EN ASE.....	143
FIGURE 70 : COURBE D'ISO-REPNSES POUR LE RATIO PPT/XYLOSE : CAS DU CHATAIGNIER EN ASE.....	144
FIGURE 71 : COURBE D'ISO-REPNSES POUR LE RATIO PPT/XYLOSE : CAS DU HETRE EN ASE.....	144
FIGURE 72 : COURBE D'ISOREPNSES DE LA TENEUR EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSE) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	144
FIGURE 73 : COURBE D'ISOREPNSES DE LA TENEUR EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX (GEAG/100GMSE) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	144
FIGURE 74 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSE) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 75 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE TOTAL (G/100GMSE) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 76 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE LIBRE (G/100GMSE) : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 77 : COURBE D'ISO-REPNSES DE LA TENEUR EN XYLOSE LIBRE (G/100GMSE) : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 78 : COURBE D'ISOREPNSES POUR LE RATIO PPT/XYLOSE : CAS DU CHATAIGNIER EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 79 : COURBE D'ISOREPNSES POUR LE RATIO PPT/XYLOSE : CAS DU HETRE EN AUTOCLAVE.....	146
FIGURE 80 : RENDEMENTS D'EXTRACTION EN LESSIVEUR. EN BLEU : RENDEMENTS POUR UNE EXTRACTION EN UN SEUL ETAGE OU POUR LE PREMIER ETAGE DE L'EXTRACTION FRACTIONNEE ; EN ORANGE : RENDEMENTS POUR LE DEUXIEME ETAGE DE L'EXTRACTION FRACTIONNEE.....	147
FIGURE 81 : COMPARAISON ENTRE LE REACTEUR AUTOCLAVE ET LE LESSIVEUR POUR UNE EXTRACTION SUR DU CHATAIGNIER (1H, 170°C).....	149

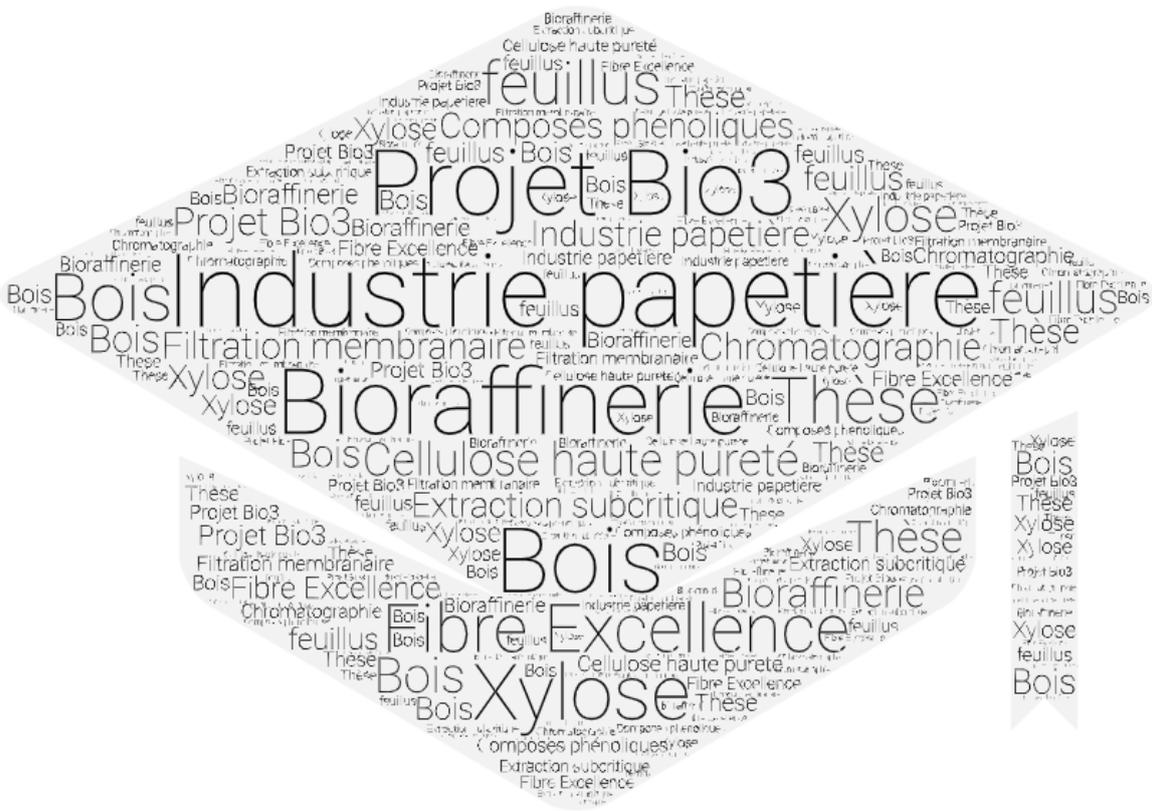
FIGURE 82 : ÉVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT EN FONCTION DU TEMPS POUR UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER.	164
FIGURE 83 : INFLUENCE DE LA PTM SUR LE FLUX DE PERMEAT POUR CHAQUE MEMBRANE. A) 5kDA, B) 10kDA, C) 30kDA, D) 50kDA ET D) 100kDA.	165
FIGURE 84 : RESISTANCE HYDRAULIQUE DE LA MEMBRANE ( $R_M$ ) ET RESISTANCE HYDRAULIQUE SUPPLEMENTAIRE ( $R_S$ ) EN FONCTION DU SEUIL DE COUPURE.	167
FIGURE 85 : INFLUENCE DE LA PTM SUR LE TAUX DE RETENTION DES COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX D'UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER. A) MEMBRANE DE 5kDA, B) MEMBRANE DE 10kDA, C) MEMBRANE DE 30kDA, D) MEMBRANE DE 50kDA ET D) MEMBRANE DE 100kDA.	169
FIGURE 86 : INFLUENCE DE LA PTM SUR LE TAUX DE RETENTION DE L'ACIDE GALLIQUE (AG) ET L'ACIDE ELLAGIQUE (AE). A) MEMBRANE DE 5kDA, B) MEMBRANE DE 10kDA, C) MEMBRANE DE 30kDA, D) MEMBRANE DE 50kDA ET D) MEMBRANE DE 100kDA. AG : ACIDE GALLIQUE ET AE : ACIDE ELLAGIQUE.	171
FIGURE 87 : PERMEABILITE A L'EAU A 25°C AVANT ESSAIS (INITIAL), APRES ESSAIS ET LAVAGE A L'EAU (PERMEABILITE APRES LAVAGE A L'EAU) ET APRES ESSAIS, LAVAGE A L'EAU ET A L'EAU DE JAVEL (100 PPM PH11) (PERMEABILITE APRES LAVAGE A L'EAU DE JAVEL (PH11) POUR CHAQUE MEMBRANE TESTEE.	174
FIGURE 88 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SORTIE DE COLONNE DES COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX, DE L'ACIDE GALLIQUE ET DE L'ACIDE ELLAGIQUE EN FONCTION DU VOLUME DE SOLUTION PERCOLEE, RESINE AMBERLITE FPX66.	176
FIGURE 89 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDES PHENOLIQUES EN SORTIE DE COLONNE LORS DE L'ELUTION AVEC DE L'ETHANOL A 70% SUR RESINE AMBERLITE FPX66.	178
FIGURE 90 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ACIDE GALLIQUE ET ACIDE COUMARIQUE EN SORTIE DE COLONNE EN FONCTION DU VOLUME PERCOLE SUR UNE RESINE AMBERLITE FPX66.	179
FIGURE 91 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ACIDE GALLIQUE ET ACIDE COUMARIQUE EN SORTIE DE COLONNE EN FONCTION DU VOLUME PERCOLE SUR UNE RESINE AMBERLITE IRA900CL.	181
FIGURE 92 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SORTIE DE COLONNE DE L'ACIDE COUMARIQUE EN PRESENCE OU NON DE XYLOSE POUR LA RESINE IRA 900 CL.	182
FIGURE 93 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SORTIE DE COLONNE DE L'ACIDE COUMARIQUE ET DU XYLOSE POUR LA RESINE IRA 900 CL.	183
FIGURE 94 : COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES SUR LA FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE EN PRESENCE OU NON DE XYLOSE SUR RESINE AMBERLITE IRA900CL.	185
FIGURE 95 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE BIORAFFINERIE DE BOIS DE FEUILLU EN FONCTION DE LA PROPORTION D'ESSENCES DE BOIS ET DE LEUR MORPHOLOGIE POUR LA PRODUCTION DE DIFFERENTES FRACTIONS DE MOLECULES.	191
TABLEAU 1 : PRINCIPALES CATEGORIES D'HEMICELLULOSES PRESENTES DANS LES BOIS DE RESINEUX [6], [12].	38
TABLEAU 2 : PRINCIPALES CATEGORIES D'HEMICELLULOSES DANS LES BOIS DE FEUILLUS [6], [12].	39
TABLEAU 3 : CLASSIFICATION DES COMPOSES PHENOLIQUES EN FONCTION DE LEUR SQUELETTE CARBONE [20].	41
TABLEAU 4 : SOLVANTS ET CATALYSEURS UTILISES DANS LA DELIGNIFICATION ORGANOSOLV [48].	54
TABLEAU 5 : EXEMPLES DE CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'EXTRACTION DES TANNINS A PARTIR DE PLUSIEURS ESSENCES ET PARTIES DE BOIS. <sup>^</sup> : DONNEE OBTENUE PAR LA METHODE DE FOLIN-CIOCALTEU, LE STANDARD UTILISE PEUT VARIER D'UN AUTEUR A L'AUTRE.	56
TABLEAU 6 : TABLEAU COMPARATIF DE DIFFERENTS ADSORBANTS UTILISES SUR DES AUTOHYDROLYSATS ET DES HYDROLYSATS ACIDES DE BOIS.	68
TABLEAU 7 : COMPOSITION MASSIQUE DU MELANGE MIX BIO <sup>3</sup> ENTRANT DANS LE PROCEDE KRAFT DE FIBRE EXCELLENCE SAINT GAUDENS SAS.	75
TABLEAU 8 : COMPOSITION MASSIQUE DES ESSENCES DE BOIS FEUILLUS ET DU MIX BIO3.	80
TABLEAU 9 : DOMAINE EXPERIMENTAL DU PLAN D'EXPERIENCES	82

TABLEAU 10 : MATRICE DU PLAN DE DOEHLERT EN VALEURS CODEES (GAUCHE) ET EN VALEURS REELLES (DROITE). ....	83
TABLEAU 11: NIVEAUX DES FACTEURS UTILISES POUR L'EXTRACTION A L'EAU SUBCRITIQUE EN LESSIVEUR 20L.....	83
TABLEAU 12 : MATRICE DU PLAN NON CONVENTIONNEL EN VALEURS REELLES (GAUCHE) ET VALEURS CODEES (DROITE). .....	84
TABLEAU 13 : MATRICE DU MODELE POUR LES PLANS DE DOEHLERT.....	85
TABLEAU 14 : MATRICE DU MODELE POUR LE PLAN NON CONVENTIONNEL. ....	85
TABLEAU 15 : PARAMETRES OPERATOIRES POUR L'EXTRACTION EN MODE BATCH ET CYCLE DE L'ASE. ....	89
TABLEAU 16 : TABLEAU RECAPITULATIF DES ESSAIS D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE REALISES EN ASE ET EN REACTEUR AUTOCLAVE. LES ESSAIS POUR LE CHATAIGNIER ET LE HETRE SONT CEUX REALISES VIA LE PLAN D'EXPERIENCE. ....	91
TABLEAU 17 : CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'EXTRACTION DU BOIS DE CHATAIGNIER SUR LE LESSIVEUR 20L FIBRE EXCELLENCE. ....	93
TABLEAU 18 : PROPRIETES DES MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION. ....	95
TABLEAU 19 : MODES DE CONFIGURATION DU MODULE D'ULTRAFILTRATION. ....	96
TABLEAU 20 : CONDITIONS D'EXTRACTION POUR LA PRODUCTION D'EXTRAITS DE CHATAIGNIER. ....	97
TABLEAU 21 : CARACTERISTIQUES DES RESINES UTILISEES POUR LA PURIFICATION DES EXTRAITS. ....	97
TABLEAU 22 : CONDITIONS OPERATOIRES APPLIQUEES POUR LES ESSAIS DE PERCOLATION. ....	99
TABLEAU 23 : ÉVOLUTION DES RATIOS L/S DES ESSAIS EN FONCTION DU TEMPS. ....	108
TABLEAU 24 : COEFFICIENTS DES MODELES POUR LES DIFFERENTES REPONSES MESUREES. AIL : LIGNINE SOLUBLE DANS L'ACIDE, ASL : LIGNINE INSOLUBLE DANS L'ACIDE. A <sub>0</sub> : CENTRE DU MODELE, A <sub>1</sub> : COEFFICIENT DE REPONSE POUR LA TEMPERATURE, A <sub>2</sub> : COEFFICIENT DE REPONSE POUR LE TEMPS, A <sub>3</sub> , COEFFICIENT DE REPONSE POUR LE RATIO L/S, A <sub>i,j</sub> : COEFFICIENT D'INTERACTION ENTRE LES FACTEURS, A <sub>i,i</sub> : COEFFICIENT DU CARRE DES FACTEURS. ....	110
TABLEAU 25 : ANALYSE STATISTIQUE APPLIQUEE AUX MODELES. R <sup>2</sup> : COEFFICIENT DE DETERMINATION, N : NOMBRE D'ESSAIS DIFFERENTS, P : NOMBRE DE COEFFICIENTS A CALCULER, N : NOMBRE D'ESSAIS TOTAUX, DOFA : DEGRE DE LIBERTE POUR LA VARIANCE D'AJUSTEMENT, DOFE : DEGRE DE LIBERTE POUR LA VARIANCE EXPERIMENTALE, DOFR : DEGRE DE LIBERTE POUR LA VARIANCE RESIDUELLE, $\sigma_{aj}^2$ : VARIANCE D'AJUSTEMENT, $\sigma_{exp}^2$ : VARIANCE EXPERIMENTALE, $\sigma_{res}^2$ : VARIANCE RESIDUELLE, F : VALEUR DU TEST DE FISHER CORRESPONDANT AU RAPPORT ENTRE $\sigma_{aj}^2/\sigma_{exp}^2$ , F <sub>FISHER</sub> : VALEUR DE LA TABLE DE FISHER POUR UNE PROBABILITE DE 0,05. ....	111
TABLEAU 26 : VALEURS DES CONDITIONS OPTIMALES, POUR UNE OPTIMISATION INDEPENDANTE PUIS COMBINEE DE $\Delta 1$ ET $\Delta 2$ . ....	117
TABLEAU 27 : CONDITIONS ET RENDEMENTS OPTIMAUX DEFINIS A PARTIR DES ESSAIS EXPERIMENTAUX ET DES CONTRAINTES TECHNIQUES. ....	118
TABLEAU 28 : VALEURS DES COEFFICIENTS DU MODELE POUR CHAQUE REPONSE ET ANALYSE DU PLAN D'EXPERIENCES EN ASE POUR LE CHATAIGNIER.....	123
TABLEAU 29 : VALEURS DES COEFFICIENTS DU MODELE POUR CHAQUE REPONSE ET ANALYSE DU PLAN D'EXPERIENCES EN ASE POUR LE HETRE. ....	124
TABLEAU 30 : VALEURS DES COEFFICIENTS DU MODELE POUR CHAQUE REPONSES ET ANALYSE DU PLAN D'EXPERIENCES EN REACTEUR AUTOCLAVE POUR LE CHATAIGNIER. ....	125
TABLEAU 31 : VALEURS DES COEFFICIENTS DU MODELE POUR CHAQUE REPONSE ET ANALYSE DU PLAN D'EXPERIENCES EN REACTEUR AUTOCLAVE POUR LE HETRE.....	126
TABLEAU 32 : COMPOSITION EN XYLOSE TOTAL ET EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX DES EXTRAITS PRODUITS EN LESSIVEUR. ....	148
TABLEAU 33 : CONDITIONS OPERATOIRES D'EXTRACTION POUR LA PRODUCTION D'EXTRAIT DE CHATAIGNIER.....	160
TABLEAU 34 : COMPOSITION EN MS ET COMPOSES PHENOLIQUES DE L'EXTRAIT DE CHATAIGNIER EN LESSIVEUR 20L.....	160
TABLEAU 35 : PROPRIETES DES MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION. ....	161
TABLEAU 36 : NOMBRE DE REYNOLDS POUR CHAQUE DEBIT D'ALIMENTATION ET POUR LES DIFFERENTES MEMBRANES UTILISEES. AVEC N : NOMBRE DE FIBRES PAR MODULE, D : DIAMETRE INTERNE D'UNE FIBRE, QV : DEBIT VOLUMIQUE, S : SECTION D'UNE FIBRE, V <sub>MOY</sub> : VITESSE MOYENNE A L'INTERIEUR D'UNE FIBRE, Re : NOMBRE DE REYNOLDS. ....	166

TABLEAU 37 : RENDEMENT DE FIXATION ET CAPACITE DE FIXATION OBTENUS POUR L'ACIDE GALLIQUE ET L'ACIDE ELLAGIQUE SUR LA RESINE AMBERLITE FPX 66. ....	177
TABLEAU 38 : RENDEMENT DE DESORPTION, PERTE SUR LA RESINE ET RENDEMENT GLOBAL DU PROCEDE POUR LES ACIDES PHENOLIQUES SUR RESINE AMBERLITE FPX66. ....	178
TABLEAU 39 : RENDEMENT ET CAPACITE DE FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE ET DE L'ACIDE GALLIQUE SUR LA RESINE FPX 66. ....	180
TABLEAU 40 : RENDEMENTS ET CAPACITES DE FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE ET DE L'ACIDE GALLIQUE SUR LA RESINE IRA 900CL. ....	181
TABLEAU 41 : CAPACITE D'ADSORPTION ET CONSTANCE DE LANGMUIR POUR L'ACIDE COUMARIQUE EN PRESENCE OU NON DE XYLOSE. D'APRES [116].....	184
TABLEAU 42 : PROPRIETES DE LA RESINE AMBERLITE IRA 900 CL. ....	184



# INTRODUCTION GENERALE



L'industrie papetière telle que nous la connaissons aujourd'hui et telle qu'elle existe depuis près d'un siècle, représente la première industrie travaillant et valorisant la biomasse végétale et notamment le bois. Les procédés industriels qui y sont associés n'ont eu de cesse de s'améliorer, d'optimiser les rendements de production en diminuant la consommation en réactifs chimiques voir de recycler une partie de ces produits chimiques, de valoriser une partie des refus de biomasse (écorces, nœuds, refus) ainsi qu'une partie des effluents en énergie électrique, rendant les usines de fabrication de pâte à papier autonomes énergétiquement. De ce fait, ces usines sont considérées comme étant les premières bioraffineries car valorisant intégralement la biomasse entrante.

Cependant, aujourd'hui, l'industrie papetière française, et plus largement européenne, fait face à une importante concurrence provenant des pays d'Asie et d'Amérique Latine, combinée avec une diminution de l'utilisation du papier. Afin de maintenir une activité durable d'un point de vue économique, les usines fabrication de pâte à papier s'intéressent à la valorisation des molécules autres que la cellulose, notamment les hémicelluloses et les lignines. Aujourd'hui, certaines anciennes usines de pâte à papier se définissent comme étant des bioraffineries comme par exemple l'usine Rayonier Advanced Material (ex Tembec) à Tartas en France ou l'usine Borregaard à Sarpsborg en Norvège.

C'est dans ce contexte que Fibre Excellence Saint Gaudens SAS, usine de pâte à papier localisée à Saint Gaudens (31) a mis en place le projet Fond Unique Interministériel Bio<sup>3</sup> (Sélection et Bioraffinage de la Biomasse bois pour le secteur de la chimie Biosourcée) regroupant plusieurs partenaires industriels : Roquette, SEPPIC, Pennakem et Eurodia ainsi que deux partenaires académiques : le Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers et le Laboratoire de Chimie Agroindustrielle. L'objectif global du projet est de convertir le site de Saint Gaudens en une bioraffinerie permettant de produire une cellulose de haute pureté et des sous-produits issus de l'extraction des hémicelluloses notamment le xylose, le furfural, l'acide acétique ainsi que la valorisation des composés phénoliques co-extraits. Fibre Excellence SAS souhaite développer un procédé plus respectueux de l'environnement en utilisant l'eau comme solvant d'extraction dans des conditions dites subcritiques (haute température et haute pression) où les propriétés de l'eau sont modifiées et permettent d'extraire plus efficacement les molécules d'intérêt.

La thèse s'inscrit dans ce projet et plus particulièrement dans la dernière partie sur la valorisation des composés phénoliques. Les objectifs de la thèse sont multiples allant des procédés d'extraction aux procédés de purification et peuvent être exprimés par les questions ci-dessous :

- Comprendre comment les composés phénoliques et les hémicelluloses présents dans les différents bois de feuillus sont extraits en conditions subcritiques :
  - o Quelle est l'influence des conditions opératoires sur l'extraction en conditions eau subcritique ?
  - o Quelle est l'influence (morphologique) des essences de bois qui constituent le mélange entrant dans l'usine, sur les rendements d'extraction ?
  - o Quelles sont les influences des procédés utilisés sur les rendements d'extraction ?
  - o Est-il possible de proposer un schéma d'extraction à plusieurs étages de façon à extraire sélectivement les différents composés présents dans le bois ?
- Comprendre comment obtenir différentes fractions riches en composés phénoliques à partir d'extraits obtenus en conditions eau subcritique :
  - o Quels sont les paramètres influant sur la filtration membranaire d'un extrait riche en composés phénoliques ?
  - o Quels sont les phénomènes limitant la filtration membranaire d'extraits riches en composés phénoliques ?

- Est-ce que les techniques chromatographiques représentent une solution alternative intéressante par rapport à la filtration membranaire ?

Pour répondre à ces questions, le document se découpe en quatre chapitres. Le premier chapitre s'ouvre par un état de l'art sur le bois comme matière première et présente les différences de structures morphologiques et chimiques entre les résineux et les feuillus ainsi que les différences dans la structure au sein des feuillus. Dans une seconde partie du chapitre, l'extraction solide/liquide est abordée en présentant l'eau subcritique comme solvant d'extraction et son utilisation pour l'extraction des hémicelluloses, des lignines et des tannins. Enfin la purification sera abordée via le prisme des technologies membranaires et chromatographiques appliquées à la purification.

Le deuxième chapitre présente les matières premières et leurs caractérisations ainsi que les technologies d'extraction et de purification et les conditions opératoires utilisées. Une partie de ce chapitre présente la méthodologie des plans d'expériences, comment ceux-ci ont été utilisés durant la thèse, et le traitement statistique associé.

Le troisième chapitre présente l'extraction en conditions eau subcritique de différentes essences de bois de feuillus et d'un mélange d'essences représentant le mélange moyen de bois rentrant dans le procédé papetier. Plus particulièrement, les conditions opératoires mises en œuvre dans différents procédés, allant de l'échelle laboratoire à une échelle pilote, ont été optimisées selon la méthodologie des plans d'expériences. L'extraction est abordée selon l'angle des rendements d'extraction et de la composition des extraits en xylose et composés phénoliques, molécules cibles du projet Bio<sup>3</sup>.

Le chapitre quatre présente les travaux menés sur la purification d'extraits riches en composés phénoliques en étudiant, dans un premier temps, l'ultrafiltration d'une solution modèle d'extrait de châtaignier obtenue suivant les conditions optimales du chapitre trois. Plusieurs paramètres comme le seuil de coupure des membranes, la pression transmembranaire et le débit d'alimentation seront étudiés. Les techniques chromatographiques seront aussi évaluées, dans un premier temps pour comparer le traitement de l'extrait de châtaignier et par la suite d'un point de vue plus fondamental les mécanismes intervenant dans la fixation d'acides phénoliques et l'influence que peut avoir la présence d'autres composés sur cette fixation.





## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b>INDUSTRIE PAPETIERE ET BIORAFFINERIE .....</b>	<b>29</b>
1.1	PROCEDES DE FABRICATION DES PATES A PAPIER [1] .....	29
1.1.1	PROCEDES PHYSIQUES.....	29
1.1.2	PROCEDES CHIMIQUES .....	29
1.2	CONTEXTE ECONOMIQUE ET EVOLUTION DE L'INDUSTRIE PAPETIERE .....	30
1.3	PRESENTATION DU PROJET BIO <sup>3</sup> .....	32
<b>2</b>	<b>LE BOIS : RESSOURCES, STRUCTURE MORPHOLOGIQUE ET COMPOSITION CHIMIQUE.....</b>	<b>33</b>
2.1	RESSOURCE EN BIOMASSE FORESTIERE .....	33
2.2	STRUCTURE MORPHOLOGIQUE DES ARBRES.....	33
2.2.1	STRUCTURE MACROSCOPIQUE DES BOIS .....	34
2.2.2	STRUCTURE MICROSCOPIQUE .....	35
2.3	COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS .....	37
2.3.1	LA CELLULOSE.....	37
2.3.2	LES HEMICELLULOSES.....	38
2.3.3	LES LIGNINES .....	39
2.3.4	METABOLITES SECONDAIRES ET COMPOSES EXTRACTIBLES.....	40
<b>3</b>	<b>LES COMPOSES PHENOLIQUES .....</b>	<b>40</b>
3.1	CLASSIFICATION DES COMPOSES PHENOLIQUES DANS LA MATIERE VEGETALE .....	40
3.2	LES PRINCIPAUX COMPOSES PHENOLIQUES DES BOIS DE FEUILLUS .....	42
3.2.1	LES ACIDES PHENOLIQUES.....	42
3.2.2	LES FLAVONOÏDES .....	43
3.2.3	LES TANNINS .....	44
<b>4</b>	<b>EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES BOIS DE FEUILLUS.....</b>	<b>46</b>
4.1	ASPECTS THEORIQUES ET PHENOMENOLOGIQUES DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE.....	46
4.2	L'EAU A L'ETAT SUBCRITIQUE COMME SOLVANT D'EXTRACTION.....	47
4.3	EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN VOIE ACIDE ET EN MILIEU SUBCRITIQUE DES HEMICELLULOSES.....	48
4.3.1	MECANISME D'EXTRACTION DES HEMICELLULOSES EN VOIE ACIDE ET EN MILIEU SUBCRITIQUE.....	48
4.3.2	INFLUENCE DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE .....	50
4.3.3	INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES .....	51
4.3.4	INFLUENCE DU RATIO L/S .....	51
4.3.5	AUTRES FACTEURS INFLUENTS ET INTERCONNEXION DES FACTEURS.....	52
4.4	EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN CONDITIONS EAU SUBCRITIQUE DES COMPOSES PHENOLIQUES.....	53
4.4.1	EXTRACTION DE LIGNINES .....	53
4.4.2	EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES TANNINS DE BOIS.....	55
4.5	INTEGRATION DANS LES PROCEDES PAPETIERS .....	59

<b>5</b>	<b><u>TECHNIQUES DE PURIFICATIONS D'EXTRAITS</u></b> .....	<b>60</b>
<b>5.1</b>	<b>FILTRATION MEMBRANAIRE</b> .....	<b>60</b>
5.1.1	PRESENTATION GENERALE .....	60
5.1.2	FLUX DE PERMEAT .....	62
5.1.3	POLARISATION DE CONCENTRATION ET COLMATAGE .....	63
5.1.4	APPLICATION DES TECHNIQUES DE FILTRATION MEMBRANAIRE A LA PURIFICATION D'EXTRAITS AQUEUX.....	64
<b>5.2</b>	<b>TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES</b> .....	<b>65</b>
5.2.1	LES RESINES ADSORBANTES.....	65
5.2.2	LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS.....	66
5.2.3	DESORPTION ET REGENERATION .....	68
5.2.4	APPLICATION A LA PURIFICATION D'EXTRAITS AQUEUX DE BOIS .....	68
<b>6</b>	<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>69</b>

L'objectif de cette synthèse bibliographique est d'aborder le bois comme matière en allant de sa composition spécifique par rapport à d'autres types de biomasses, de son utilisation dans l'industrie papetière et des possibilités d'intégration de différents procédés pour sa valorisation intégrale et son fractionnement. Deux parties plus fondamentales sur les deux piliers de la thèse, que sont les procédés d'extraction et les procédés de purification, présenteront l'état de la recherche dans chacune de ces thématiques.

## 1 Industrie papetière et bioraffinerie

Cette première partie décrit l'industrie papetière dans sa situation actuelle, en présentant les différentes techniques de production de pâtes à papier et l'évolution de ces procédés en intégrant le concept de bioraffinerie.

### 1.1 Procédés de fabrication des pâtes à papier [1]

Deux familles principales de procédés sont utilisées pour produire des pâtes à papier, les procédés mécaniques (défibreur à meule, procédés thermomécaniques, bi-vis) et les procédés chimiques (procédés alcalins, procédés acides).

#### 1.1.1 Procédés physiques

De nombreux procédés physiques sont mis en œuvre pour la production de pâtes à papier. Ils peuvent être classés en trois catégories, (i) Les procédés utilisant une meule abrasive en rotation. Les fibres sont alors soumises à des forces de compression et de contrainte lors du passage des grains. (ii) Les procédés utilisant des raffineurs à disques. Les disques possèdent des lames et des rainures en rotation. Les particules de bois lors de leur passage dans les raffineurs vont subir des cycles de compression et de détente, grâce à la présence d'eau qui permet l'absorption d'énergie en entraînant la rupture mécanique des liaisons interfibres. (iii) Le procédé utilisant un raffineur mais avec un traitement thermique (110°C à 130°C) ou chimique.

#### 1.1.2 Procédés chimiques

Les procédés chimiques sont classés en deux catégories : procédés de fabrication alcalins et procédés de fabrication acides.

**Le procédé acide ou au bisulfite** est utilisé pour les bois résineux. Il est basé sur la réaction entre la lignine et l'hydrogénosulfite de calcium/sodium/ammonium/magnésium. Lors de la cuisson, les réactions chimiques entraînent la dissolution des lignines et des hémicelluloses par dégradation des pentosanes dans un premier temps, puis des hexosanes.

**Le procédé au sulfate ou procédé kraft** (Figure 1) est le plus utilisé dans le monde et notamment par l'usine de Fibre Excellence sur le site de Saint Gaudens. Lors de l'étape de cuisson, les fibres du bois sont libérées dans le milieu par dissolution de la lignine et d'une partie des hémicelluloses grâce aux réactifs présents dans la liqueur blanche (hydroxyde de sodium et sulfure de sodium). Le traitement chimique des copeaux se fait dans des lessiveurs à des températures comprises entre 155°C et 175°C pour des durées allant de 2h à 5h. La liqueur additionnée aux copeaux est appelée liqueur blanche. Lors de la cuisson, les composés soufrés réagissent avec les lignines pour former des thiolignines qui seront récupérées dans la liqueur noire avec les autres produits chimiques. En sortie de procédé, la liqueur noire contient 14 à 18% de matière sèche et va être concentrée jusqu'à atteindre une teneur en matière sèche de 65 à 75%. Elle est ensuite brûlée dans le but de produire de l'énergie. Après la combustion, un salin est obtenu et est remis en solution (liqueur verte) avant d'être traité à la chaux pour reformer la liqueur blanche.

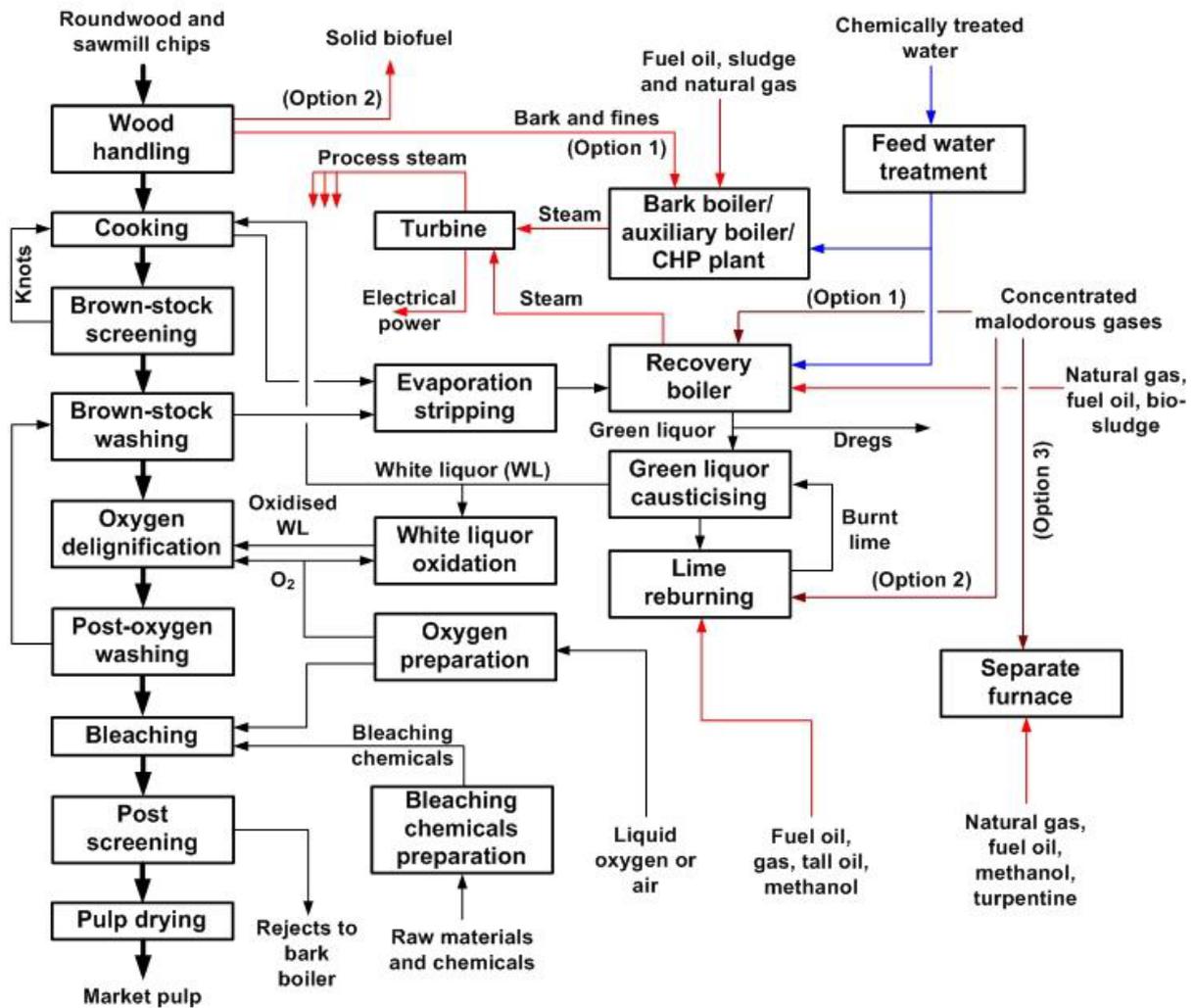


Figure 1: Vue d'ensemble du procédé Kraft [1].

## 1.2 Contexte économique et évolution de l'industrie papetière

La Figure 2 présente l'évolution de la production de pâte à papier dans différentes zones du monde, notamment en Europe (France, Suède, Finlande et Norvège), en Amérique du Nord (Canada et États-Unis d'Amérique), en Amérique du Sud et en Asie d'après la base de données de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO - <http://www.fao.org>) [2].

Aujourd'hui, le continent américain et notamment les États-Unis sont les plus gros producteurs de pâte à papier à l'échelle mondiale. En dehors des zones émergentes, la production des pâtes à papier a connu une forte augmentation jusqu'à la fin des années 90. Mais, avec la démocratisation d'internet et des supports numériques (ordinateur, smartphone et autres), l'utilisation du papier a largement diminué. Cette concurrence, couplée à une augmentation de la production de pâte en Asie et en Amérique du Sud, a entraîné une diminution de la production en Europe et en Amérique du Nord avant de se stabiliser depuis 2010.

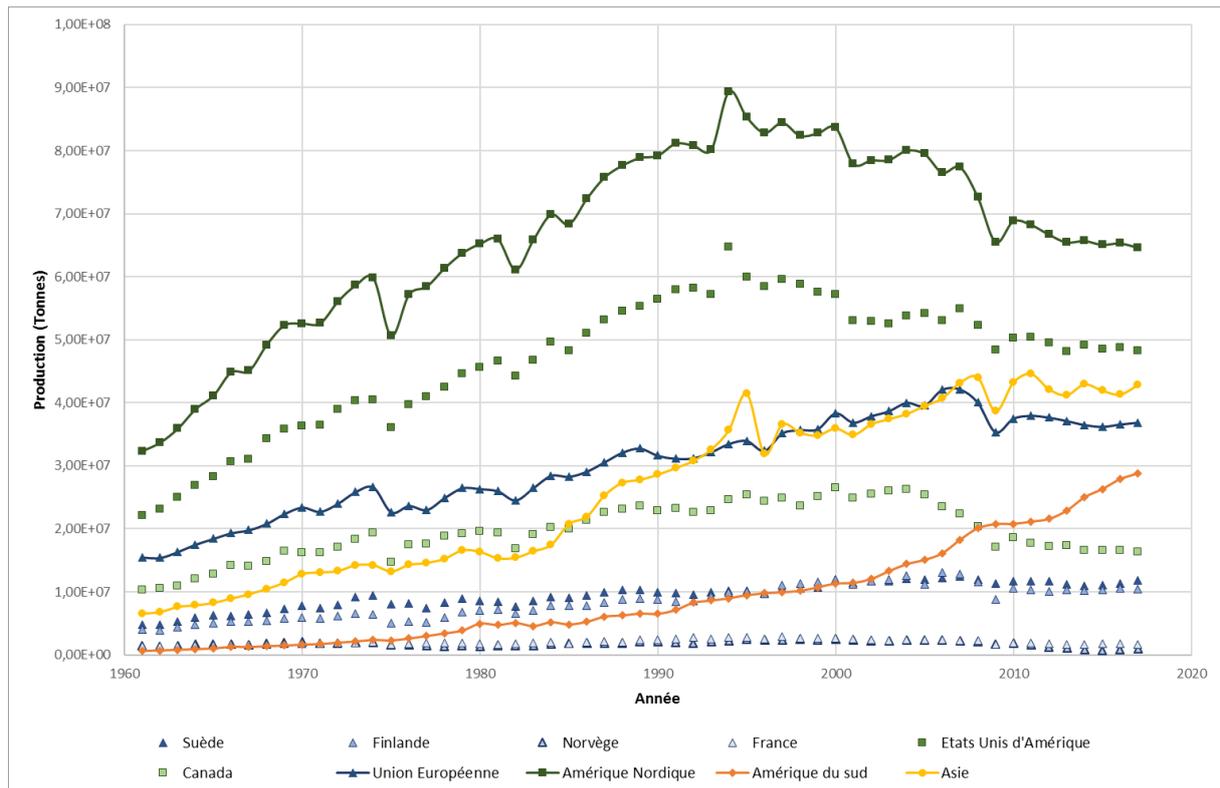


Figure 2 : Evolution mondiale de la production en pâte à papier par continent et pays producteurs .

En France, l'industrie papetière employait, en 2017, 12 334 salariés répartis dans 75 entreprises et 85 usines produisant au total 1713kt de pâte à papier [3]. En croissance jusqu'à la fin des années 90, l'industrie papetière française fait face aujourd'hui à des problèmes économiques, ce qui la pousse à essayer de se développer sur de nouveaux secteurs.

Les usines de pâte à papier ont pour objectif principal de produire de la cellulose à partir de bois et donc d'extraire les composés non-cellulosiques tout en gardant la fibre de cellulose intacte. Les molécules extraites sont valorisées sous forme d'énergie électrique, servant à alimenter l'usine et/ou à alimenter le réseau électrique. En cela, les usines de pâte à papier sont considérées comme les premières bioraffineries, proposant une valorisation intégrale d'une biomasse végétale en un produit majoritaire et en valorisant le reste des molécules sous forme d'énergie renouvelable. Or, ces molécules extraites peuvent avoir des applications industrielles dans des domaines très variés, ce qui pourrait permettre de dégager une marge économique plus importante, assurant l'avenir de cette industrie (Figure 3). Les procédés permettant la valorisation de ces molécules peuvent être en amont ou en aval du procédé papetier principal. On retrouve principalement :

- L'extraction des hémicelluloses
- La gazéification de liqueurs noires
- La précipitation des lignines à partir des liqueurs noires
- L'extraction des huiles de Tall.

Aujourd'hui, certaines usines de production de pâte à papier se sont reconverties en « bioraffinerie ». On peut notamment citer l'exemple de l'usine Rayonier Advanced Materials à Tartas en France produisant de la cellulose haute pureté et des lignosulfonates ou encore les usines Borregaard à Sarpsborg en Norvège et Fernandina Beach aux Etats Unis d'Amérique fabriquant aussi de la cellulose haute pureté et produisant des produits issus des lignines.

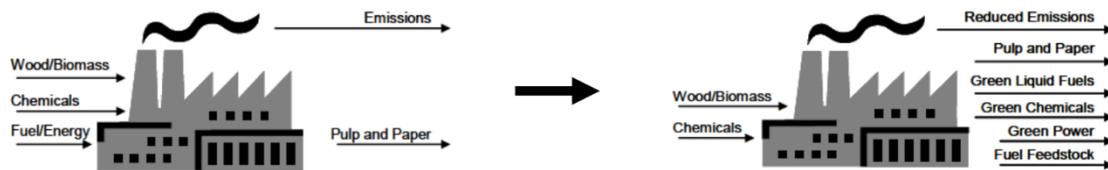


Figure 3 : Représentation de l'intégration du concept de bioraffinerie dans l'industrie de la pâte à papier [4]

### 1.3 Présentation du projet Bio<sup>3</sup>

C'est dans ce contexte, qu'en 2015, la société Fibre Excellence a lancé le projet FUI Bio<sup>3</sup> (Sélection et **Bioraffinage** de **Biomasse** bois pour le secteur de la chimie **Biosourcée**), d'une durée de 4 ans, visant à diversifier ses activités en proposant un schéma de bioraffinerie englobant la production de cellulose à haute pureté et la valorisation des coproduits présents dans le bois.

L'usine Fibre Excellence Saint Gaudens basée dans la ville du même nom, est une usine produisant 300 000 tonnes de pâte à papier par an, principalement à base de bois de feuillus et, dans une plus faible part, de bois de résineux. La pâte à papier est utilisée principalement pour des applications dans l'impression et l'écriture (60%), l'industrie textile (30%) et dans des applications de spécialités (10%). 1 100 000 tonnes de bois, provenant d'un rayon de 200 km autour de l'usine, sont ainsi transformées chaque année.

Les enjeux du projet Bio<sup>3</sup> sont triples :

- Aspect sociétal : en dynamisant la filière forêt-bois en Midi-Pyrénées, en optimisant la mobilisation de la ressource actuellement sous exploitée et/ou en augmentant la valeur ajoutée des produits issus de la filière bois.
- Aspect économique : en cherchant à valoriser d'autres constituants présents dans le bois comme les hémicelluloses et les composés phénoliques (lignines/tannins/acides phénoliques).
- Aspect environnemental : en développant un modèle économique basé sur une chimie biosourcée à partir de produits issus de matières renouvelables tout en répondant au nouveau règlement européen REACH.

Les objectifs du projet Bio<sup>3</sup> sont donc multiples :

- Proposer une cellulose à haute pureté pour l'application viscosse
- Extraire les sucres en C5 et C6 présents dans les hémicelluloses pour des applications diverses :
  - Alimentaire avec le xylitol
  - Chimie fine avec le furfural
  - Cosmétique avec la synthèse de tensio-actifs présentant un sucre comme tête hydrophile
- Valoriser les composés phénoliques co-extraits avec les sucres.

Le projet regroupe différents acteurs industriels et académiques. Parmi les partenaires industriels, Fibre Excellence a pour objectif d'étudier l'autohydrolyse du bois pour l'extraction des hémicelluloses et leur hydrolyse secondaire en sucres monomères. EURODIA Industrie est chargée de la purification des sucres. Les trois partenaires industriels dit « applicateurs » sont (i) Roquette qui étudie la transformation du xylose en xylitol à destination alimentaire, (ii) SEPPIC, qui étudie la transformation des mono-/di- ou tri-saccharides par voies chimiques afin de former des tensio-actifs pour des applications cosmétiques et (iii) Pennakem, qui étudie la synthèse de furfural et HMF et

autres dérivés à partir de sucres C5 et C6 pour des applications en chimie. Pennakem intervient aussi dans la valorisation de certains composés phénoliques pour des applications en cosmétique.

Concernant les acteurs académiques, on retrouve Grenoble-INP, au travers du LGP2 (Laboratoire Génie des Procédés Papetiers) et Toulouse-INP à travers le LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle). Le LGP2 intervient à deux niveaux dans le projet, (i) la production de cellulose à haute pureté en étudiant la cuisson des résidus de copeaux après autohydrolyse par différentes voies (cuisson kraft et cuisson à la soude), l'impact de l'autohydrolyse des copeaux sur le blanchiment de la pâte produite en présence ou en absence de chlore et l'aptitude des pâtes au procédé viscosé et (ii) l'hydrolyse chimique et enzymatique des hémicelluloses extraites lors de l'autohydrolyse.

Le LCA intervient dans la valorisation des composés phénoliques co-extraits et qui pourront se retrouver dans différentes fractions lors de la purification des sucres. Le LCA étudie (i) la purification de ces composés phénoliques (ii) les propriétés des extraits/poudres obtenus en vue d'applications potentielles.

## 2 Le bois : ressources, structure morphologique et composition chimique

### 2.1 Ressource en biomasse forestière

Traditionnellement, les industries de pâte à papier utilisent comme matière première le bois. Aujourd'hui, d'après les chiffres de l'IGN (Institut National de l'Information Géographique et Forestière), en France, la forêt recouvre 16,9 millions d'hectares soit 31% du territoire métropolitain [5]. Sur ses 16,9 millions d'hectares, 67% des arbres sont des feuillus (Figure 4).

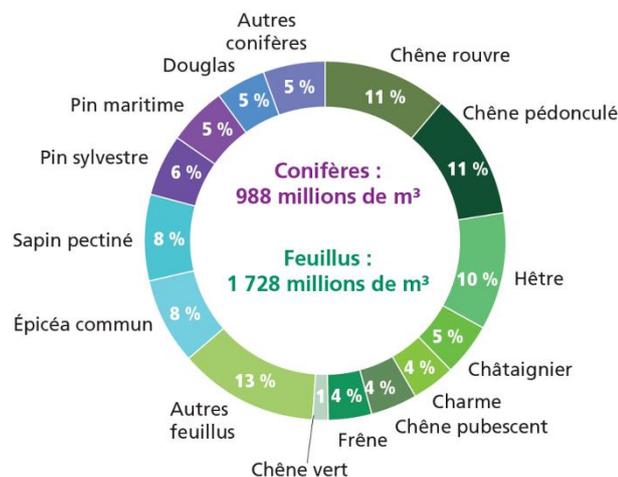


Figure 4 : Répartition du bois vivant sur pied par essence en France [5].

En France, les essences majoritaires appartenant à la famille des feuillus sont les chênes tandis que pour les conifères, ce sont l'épicéa et le sapin qui représentent la part majoritaire.

### 2.2 Structure morphologique des arbres

Les résineux et les feuillus sont deux catégories de bois ayant des origines phylogéniques et des structures internes différentes. Les résineux sont des gymnospermes (l'ovule est à nu, autrement dit sans fleur) tandis que les feuillus proviennent des angiospermes (l'ovule est contenu dans une fleur) conduisant à des différences macroscopiques au niveau de la forme et de la structure des arbres

(Figure 5, A et B). Mais surtout, les feuillus possèdent des cellules caractéristiques, appelées éléments vasculaires ou pores, tandis que les résineux n'en possèdent pas (Figure 5, C et D).

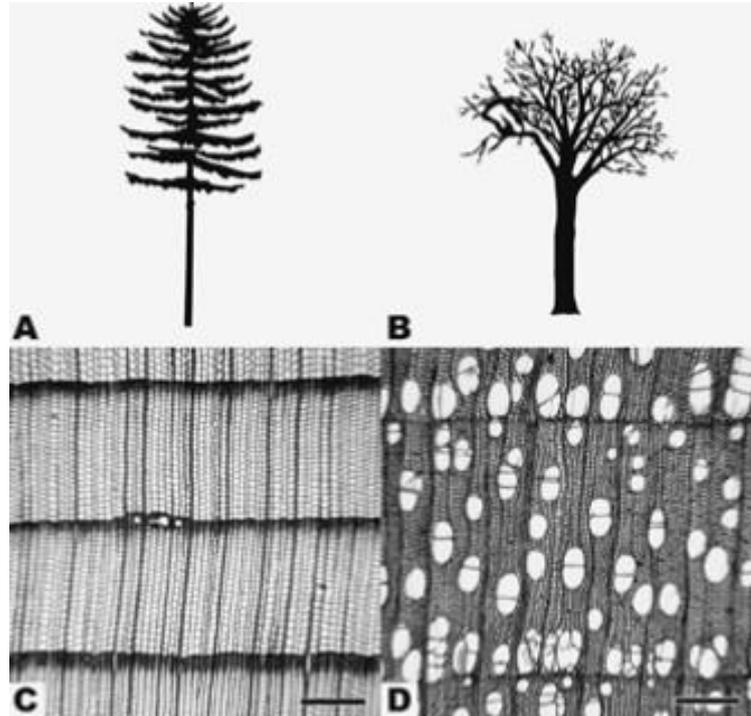


Figure 5 : Différences entre les bois résineux et feuillus. A : représentation schématique d'un résineux générique. B : représentation schématique d'un feuillu générique. C : coupe transversale de *Pseudotsuga menziesii* (sapin de Douglas). D : coupe transversale de *Betula alleghaniensis* (bouleau jaune) [6].

### 2.2.1 Structure macroscopique des bois

Le tronc d'un arbre est constitué de plusieurs couches : l'écorce, le cambium, l'aubier et le duramen (Figure 6).

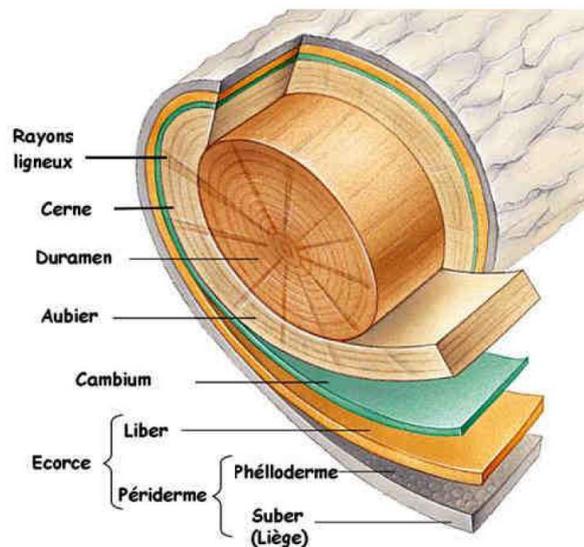


Figure 6 : Anatomie d'un tronc d'arbre [7].

#### 2.2.1.1 L'écorce

L'écorce, qui est en contact avec le milieu extérieur, sert de barrière protectrice pour l'arbre. Elle est séparée en deux couches, le phloème secondaire appelé aussi le liber et le périoderme. Ce

dernier est principalement constitué de cellules mortes, imperméabilisées par la subérine qui les couvre [8]. Le liber est une couche conductrice de sève élaborée permettant notamment l'acheminement des glucides, issus de la photosynthèse au niveau des feuilles, vers les racines [7].

#### 2.2.1.2 *Le cambium*

Le cambium est une couche de cellules méristématiques (cellules indifférenciées qui après division cellulaire vont se différencier) ajoutant des cellules au xylème secondaire et au liber.

#### 2.2.1.3 *Le xylème secondaire*

Le xylème secondaire est ce que l'on nomme couramment le bois et c'est cette partie de l'arbre qui est utilisée dans la production de pâte à papier. On retrouve, dans le xylème secondaire, le duramen et l'aubier. L'aubier, appelé aussi le bois imparfait, est situé sous le cambium et assure le transport de la sève brute (eau + minéraux). Il est constitué de cellules vivantes produites par le cambium. Les couches les plus récentes sont alors celles situées le plus à l'extérieur du tronc. La nouvelle couche d'aubier étant plus grande que la précédente, l'acheminement de la sève est donc plus important. Le duramen, appelé aussi bois de cœur ou bois parfait, est la partie centrale du bois et est formé d'anciennes cellules d'aubier qui en vieillissant s'enrichissent en composés phénoliques, comme les tannins, et n'assurent plus de transport de la sève.

### 2.2.2 *Structure microscopique*

Si la structure macroscopique présente des similitudes entre les espèces au niveau de la superposition des couches qui vont constituer le tronc, la structure microscopique va quant à elle être très différente entre les feuillus et les résineux (Figure 7).

#### 2.2.2.1 *Anatomie des bois de résineux*

Le bois de résineux est un bois relativement simple dans sa composition et son organisation. Il est dit homoxylé car la présence de pores n'est pas observable et présente donc un aspect homogène.

Il est principalement constitué par des trachéides longitudinales représentant 90% du volume [6], [9]. Les trachéides longitudinales sont des cellules mortes dont il ne reste plus que la paroi cellulaire. Celles-ci sont de forme allongée et vont servir à la fois de conducteur de sève brute et de soutien mécanique. En fonction de la saison de végétation, on va distinguer une modification de la forme des trachéides longitudinales. Celles formées au printemps possèdent une paroi mince et vont permettre un apport important de sève afin de répondre aux besoins de l'arbre au moment de la reprise de la croissance (trachéide longitudinale du bois initial). Celles formées en été sont plus petites et possèdent une paroi plus épaisse et vont jouer un rôle de soutien en plus de la conduction de la sève (trachéide longitudinale du bois final).

En plus des trachéides, il y a également les cellules du parenchyme radial, associées au rayon ligneux, qui participent au transport des produits issus de la photosynthèse et les canaux résinifères qui sont la source et le lieu de transport de l'oléorésine qui est sécrétée par des cellules présentes sur la paroi des canaux.

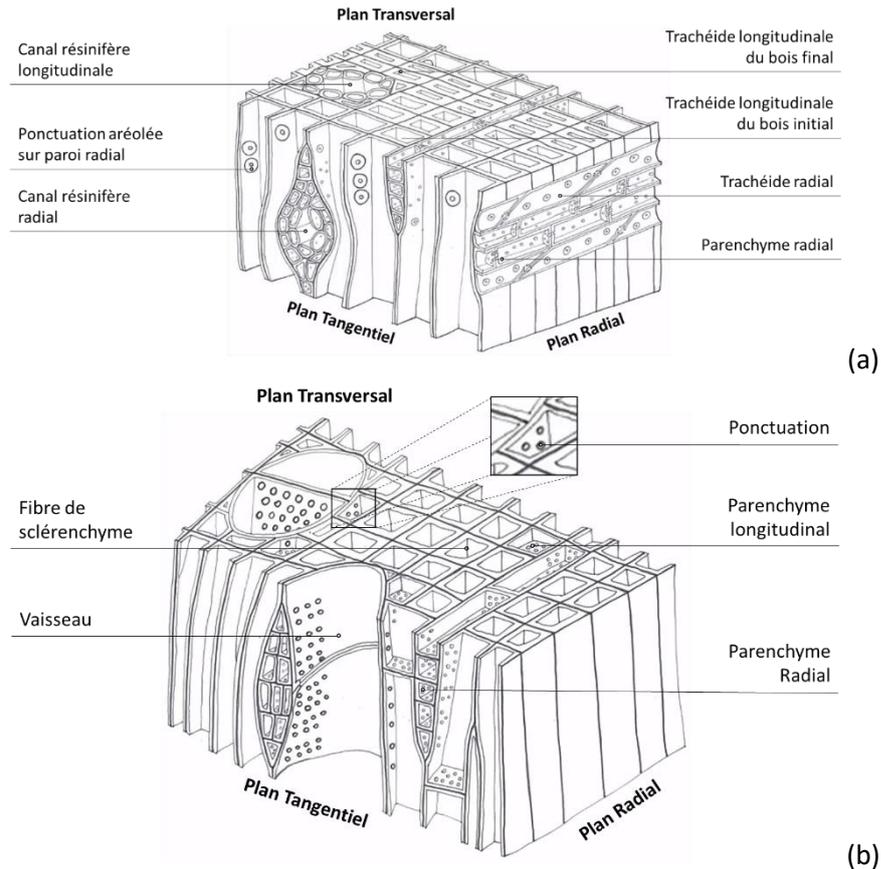


Figure 7 : Schéma de coupe transversale, radiale et tangentielle d'un bois de résineux (a) et d'un bois de feuillus (b) [8]–[10].

### 2.2.2.2 Anatomie des bois de feuillus

Le bois de feuillus est plus complexe que le bois de résineux dans sa composition microscopique. La principale différence provient du fait que pour les feuillus, des organes vont être spécifiques pour la conduction de la sève tandis que d'autres vont jouer le rôle de support. On différencie donc le bois de feuillus, dit hétéroxylé, avec la présence de vaisseaux, du bois de résineux dit homoxylé.

La conduction de la sève est assurée par les vaisseaux qui sont construits par empilement de cellules de forme allongée de longueur comprise entre 350 à 800µm et de diamètre variable en fonction des essences et de la saison. La répartition des vaisseaux permet de classer les feuillus en trois catégories ; (i) les feuillus à zone initiale poreuse (ZIP), (ii) les feuillus à zone semi-poreuse (ZSP) et (iii) les feuillus à pore diffus.

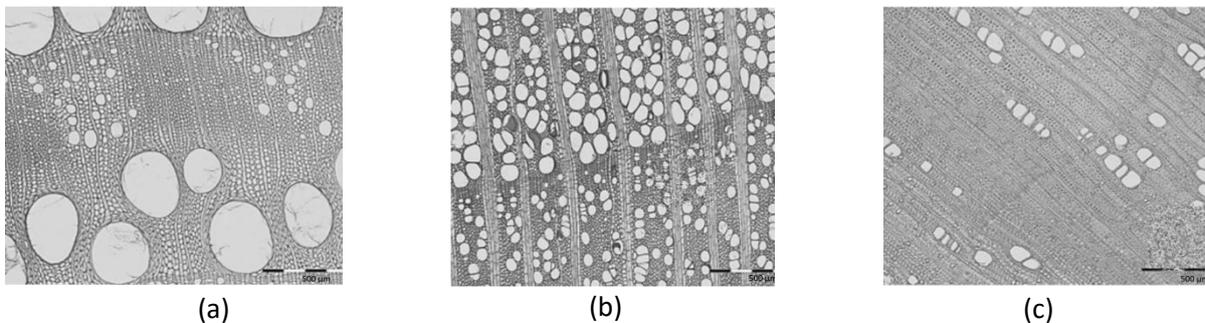


Figure 8 : Coupe transversale de chêne blanc français (a), de merisier (b) et de charme (c) [9].

Les feuillus ZIP (Figure 8, (a)) présentent une concentration importante de vaisseaux de grand diamètre en début de cerne, et cette concentration va progressivement diminuer en fonction de la

saison de végétation. On peut citer comme exemple de feuillus à ZIP, le châtaignier, le chêne, le frêne, l'orme et le robinier.

Les feuillus à ZSP (Figure 8,(b)) présentent une diminution de la taille des pores en fonction de la saison de végétation. On peut citer comme exemple de feuillus à ZSP le noyer et le merisier.

Les feuillus à pores diffus (Figure 8, (c)) présentent une homogénéité dans la taille et la répartition des pores lors de la saison de végétation. La transition entre les feuillus à ZSP et à pores diffus n'est pas strictement identifiée. Par exemple, le peuplier qui est considéré comme un feuillu à pore diffus peut présenter une tendance semi-poreuse [9].

Après les vaisseaux, on retrouve les fibres et une définition du terme fibre est ici nécessaire. Habituellement, le terme fibre s'applique pour définir une cellule animale ou végétale qui a une forme allongée. En anatomie du bois, le terme fibre désigne une cellule de feuillu morte à l'issue de sa différenciation et ayant un rôle de soutien.

Enfin, on trouve les rayons ligneux qui sont des rayons orientés dans le sens radial et composés de cellules de parenchyme. Les rayons sont dits homogènes ou hétérogènes en fonction de l'arrangement des cellules qui les composent.

## 2.3 Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est caractérisée par les trois principaux constituants des parois des cellules végétales que sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. A cela vont s'ajouter des composés dit « extractibles » associés à des métabolites secondaires.

### 2.3.1 La cellulose

La cellulose est le principal composant de la biomasse végétale et le polymère naturel le plus répandu dont la production par la biomasse végétale est estimée à près de  $1,5 \times 10^{12}$  tonnes par an [11]. La cellulose est un polymère linéaire de glucose dont chaque unité est reliée à l'autre par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 9). Le motif de répétition résultant de ce type de liaison est une unité de cellobiose qui va être répétée. Dans le cas de la cellulose native, le degré de polymérisation (DP) varie en fonction du type de plante et est généralement compris entre 9 000 à 10 000 mais allant parfois jusqu'à 15000 [6].

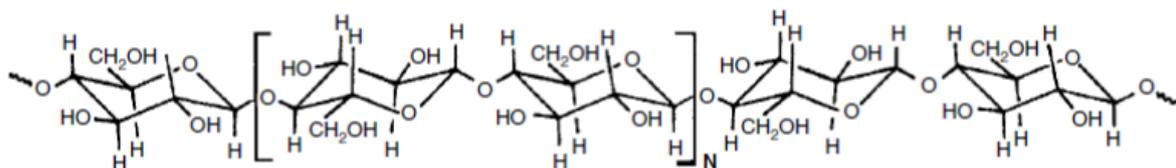


Figure 9 : Structure partielle de la cellulose [6].

La cellulose forme des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires conduisant à des structures organisées (zone cristalline ou cellulose cristalline) et des zones moins organisées (zone amorphe ou cellulose amorphe). Cette organisation définit alors deux types de cellulose, accessible ou non accessible à l'eau, aux enzymes ou aux microorganismes etc. La surface de la cellulose cristalline est accessible tandis que le reste de la cellulose cristalline ne l'est pas. Dans le cas des parties amorphes de la cellulose, celles-ci sont plus accessibles. Mais la présence d'hémicelluloses et de lignines réduit encore l'accessibilité à la cellulose.

### 2.3.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont définies comme étant des polysaccharides pouvant être extraits par des solutions alcalines. Elles représentent le deuxième polymère naturel le plus répandu après la cellulose représentant entre 20 et 30% de la matière sèche des parois cellulaires dans la plante.

Les hémicelluloses sont constituées de sucres en C5 et en C6 dont la répartition est variable selon les essences de bois. Les principaux sucres constitutifs sont les pentoses (xylose, arabinose), les hexoses (glucose, mannose, galactose) et en plus faible quantité, les désoxyaldoses (rhamnose) et les acides uroniques. En 1964, T.E Timell a proposé une classification structurale des hémicelluloses des bois de feuillus et des bois de résineux qui est exposée ci-après [12].

#### 2.3.2.1 Les hémicelluloses de bois de résineux

Les hémicelluloses de résineux sont complexes mais le squelette est majoritairement constitué de galactose, glucose et mannose, pour former des galacto-glucomannanes. On retrouve ainsi plusieurs types d'hémicelluloses possédant différentes structures et présentes à différents pourcentages en fonction des essences (Tableau 1). Les bois de résineux sont aussi constitués d'arabinoglucuronoxylanes composés d'un squelette de xylose sur lequel sont greffées des unités d'acides 4-O-méthyl- $\alpha$ -D-glucuronique ainsi que des unités de L-arabinofuranose. Enfin, la dernière catégorie d'hémicelluloses présentes est celle des arabinogalactanes. Ceux-ci sont constitués d'un squelette de D-galactopyranose sur lequel sont greffées des unités de  $\alpha$ -L-Arabinofuranose et  $\beta$ -D-Arabinopyranose.

La principale forme d'hémicelluloses dans les bois de résineux est le galacto-glucomannane présent sous deux formes, dont la différence réside dans la proportion de galactose. Le glucose et le mannose constituent le squelette de base des galactoglucomannanes avec la présence de galactose en proportion variable, généralement greffé sur la chaîne principale par liaison  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6). Des groupements acétyles peuvent être également greffés sur les carbones 2 et 3 toutes les 3 ou 4 unités d'hexoses du squelette. Suivant les galactoglucomannanes, les bois de résineux sont aussi constitués d'arabinoglucuronoxylanes constitués d'un squelette de xylose sur lequel est greffée une unité d'acide 4-O-méthyl- $\alpha$ -D-glucuronique ainsi que des unités de L-arabinofuranose.

Tableau 1 : Principales catégories d'hémicelluloses présentes dans les bois de résineux [6], [12].

Type d'hémicelluloses	DP	Pourcentage dans le bois	Unités	Ratio molaire	Liaison
Galactoglucomannane	100	5-8	$\beta$ -D-Manp	3	1 $\rightarrow$ 4
			$\beta$ -D-Glup	1	1 $\rightarrow$ 4
			$\alpha$ -D-Galp	1	1 $\rightarrow$ 6
Galactoglucomannane	100	10-15	$\beta$ -D-Manp	4	1 $\rightarrow$ 4
			$\beta$ -D-Glup	1	1 $\rightarrow$ 4
			$\alpha$ -D-Galp	0,1	1 $\rightarrow$ 6
			Acétyle	1	
Arabinoglucuronoxylane	100	7-10	$\beta$ -D-Xylp	10	1 $\rightarrow$ 4
			4-O-Me- $\alpha$ -D-Glup	2	1 $\rightarrow$ 2
			$\alpha$ -L-Araf	1,3	1 $\rightarrow$ 2
Arabinogalactane	200	5-35	$\beta$ -D-Galp	6	1 $\rightarrow$ 4
			$\alpha$ -L-Araf	2-3	1 $\rightarrow$ 6
			$\beta$ -D-Arap	1-3	1 $\rightarrow$ 3

### 2.3.2.2 Les hémicelluloses de bois de feuillus

Les hémicelluloses de bois de feuillus sont plus simples que celles de résineux, puisqu'il n'en existe que deux types. La fraction principale est constituée de *O*-Acetyl-4-*O*-methylglucurono-xylanes, appelée plus couramment glucuronoxylanes, et elle représente 15 à 35% du bois. Ces hémicelluloses sont constituées de 200 unités de xylopyranose liées par des liaisons osidiques  $\beta(1\rightarrow4)$ , dont certaines vont être acétylées sur le carbone 2 ou 3 de l'unité de xylose (Tableau 2). La deuxième forme d'hémicellulose est appelée glucomannane (2 à 5% du bois) et est composée d'un squelette de glucopyranose et de mannopyranose reliés par des liaisons  $\beta(1\rightarrow4)$ .

A la différence des hémicelluloses de résineux, les hémicelluloses de feuillus, notamment les glucuronoxylanes, représentent une source importante en xylose comme sucre majoritaire présent après le glucose provenant de la cellulose.

Tableau 2 : Principales catégories d'hémicelluloses dans les bois de feuillus [6], [12].

Type d'hémicellulose	DP	Pourcentage dans le bois	Unités	Ratio molaire	Liaison
Glucuronoxylane	100	15-30	$\beta$ -D-Xylp	10	1 $\rightarrow$ 4
			4-O-Me- $\alpha$ -D-GlupA	1	1 $\rightarrow$ 2
			Acétyle	7	
Glucomannane	200	2-5	$\beta$ -D-Manp	1-2	1 $\rightarrow$ 4
			$\beta$ -D-Glup	1	1 $\rightarrow$ 4

### 2.3.3 Les lignines

Après la cellulose et les hémicelluloses, la lignine représente le dernier des composants principaux des parois cellulaires. La lignine est une macromolécule très complexe dont la caractérisation, à l'état natif ou une fois la lignine extraite, fait encore beaucoup couler d'encre [13]. De plus, à la différence de la cellulose ou des hémicelluloses, les lignines sont des polymères polyphénoliques ayant une structure très ramifiée et amorphe. Elles sont formées à partir de trois précurseurs, l'alcool coumarylique, l'alcool coniférikique et l'alcool synapylique qui sont à l'origine des unités H pour *p*-hydroxyphényle, G pour guïacyle et S pour syringyle (Figure 10).

Ces différentes unités sont liées par deux types de liaisons, (i) les liaisons labiles de type éther, principalement  $\beta$ -O-4 qui sont facilement hydrolysables et qui permettent notamment la délignification dans les procédés papetiers, (ii) les liaisons condensées (liaison carbone-carbone) qui sont plus résistantes à la dégradation et nécessitent des traitements plus sévères comme des traitements thermiques (pyrolyse) pour être rompus.

Les lignines de résineux et de feuillus, comme les hémicelluloses, ont une composition différente. Ainsi les lignines de résineux sont majoritairement constituées d'unités G (82 à 98%) et en plus faible quantité d'unités S (2 à 18%) tandis que les lignines de feuillus sont constituées d'unités G (30 à 40%) et d'unités S (60 à 70%) [6], [14].

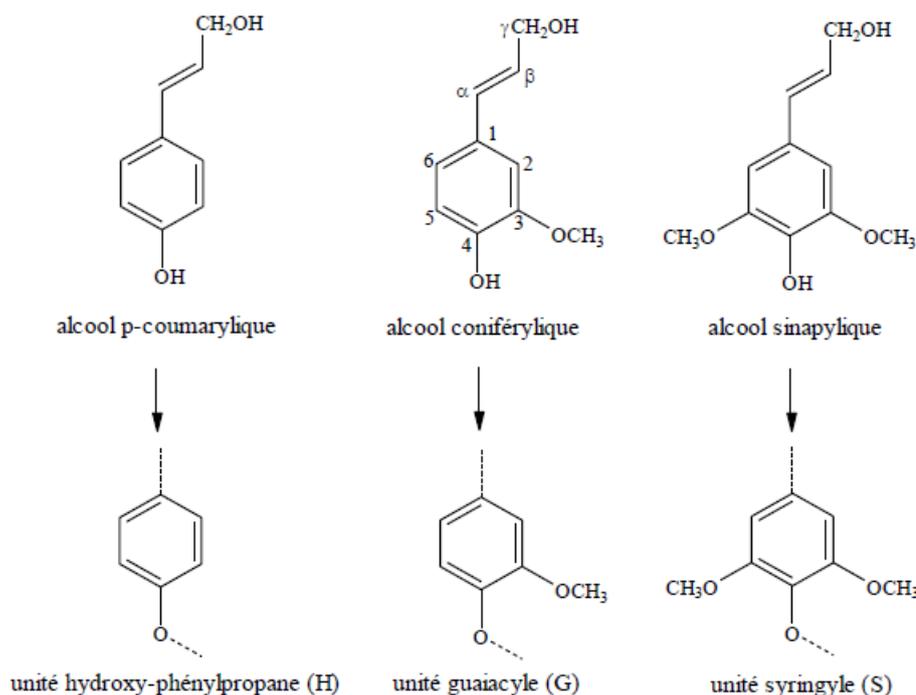


Figure 10 : Monolignols précurseurs des unités H, G et S présentes dans la lignine (d'après [14]).

### 2.3.4 Métabolites secondaires et composés extractibles

Les composés extractibles regroupent plusieurs classes de molécules, extraites à l'aide de solvants comme l'eau ou des solvants organiques qui ne vont pas déstructurer la structure lignocellulosique du bois [15]. Il existe plus d'une centaine de composés extractibles dans le bois et leur extraction est fonction du solvant. Les grandes catégories de composés extractibles sont les composés lipophiles, les acides et alcools gras, les composés phénoliques, les terpènes, les stérols, des résines et des cires. Les résineux sont généralement plus riches en composés extractibles que les bois de feuillus. Néanmoins, certains feuillus comme le chêne ou le châtaignier sont connus pour être riches en composés phénoliques hydrosolubles appartenant à la classe des tannins hydrolysables [16]–[19].

## 3 Les composés phénoliques

### 3.1 Classification des composés phénoliques dans la matière végétale

Les composés phénoliques ou polyphénols sont définis comme des composés qui ont un ou plusieurs groupements hydroxyles attachés directement à un noyau aromatique. Le plus simple des composés phénoliques est le phénol présentant un noyau aromatique (benzène) auquel est attaché un groupement hydroxyle. D'un point de vue chimique, les polyphénols sont similaires à des alcools de structure aromatique où le groupement hydroxyle est attaché à une chaîne de carbone. La présence du cycle aromatique influence l'hydrogène des groupements hydroxyles, le rendant labile et faisant ainsi des phénols des acides faibles. En plus du ou des groupements hydroxyles sur le cycle aromatique, on peut aussi retrouver d'autres structures (Tableau 3) [20].

Une représentation figurée sous forme de classification en fonction des différentes familles peut être retenue (Figure 11).

Tableau 3 : Classification des composés phénoliques en fonction de leur squelette carboné [20]

Structure	Classe
C6	Phénol simple
C6 - C1	Acides phénoliques et composés associés
C6 - C2	Acétophénonnes et acides phénylacétiques
C6 - C3	Acide cinnamique, aldéhyde cinnamique, alcool cinnamique
C6 - C3	Coumarines, isocoumarines, and chrimones
C15	Chalcones, aurones, dihydrochalcones
C15	Flavanes
C15	Flavones
C15	Flavanones
C15	Flavanonols
C15	Anthocyanidines
C15	Anthocyanines
C30	Biflavonyles
C6 - C1 - C6, C6 - C2 - C6	Benzophénones, xanthonnes, stilbènes
C6, C10, C14	Quinones
C18	Bétacyanines
Lignans, neolignans	Dimères et oligomères
Lignine	Polymères
Tannins	Oligomères et polymères
Phlobaphènes	Polymères



Figure 11: Représentation des familles et sous familles de composés phénoliques [21].

## 3.2 Les principaux composés phénoliques des bois de feuillus

### 3.2.1 Les acides phénoliques

On retrouve deux classes d'acides phénoliques : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques. Leurs structures sont majoritairement présentes dans les lignines où certaines servent de pont entre les lignines et les hémicelluloses.

Les acides hydroxybenzoïques, sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements carboxyles et/ou méthoxyles (Figure 12). Les acides hydroxycinnamiques (Figure 13) possèdent un squelette en C6-C3. Alors que les acides hydroxy-benzoïques se présentent majoritairement sous forme libre, les acides hydroxy-cinnamiques peuvent exister sous une forme estérifiée.

La composition en acides phénoliques a été largement étudiée pour le chêne principalement et pour le châtaignier de par leur utilisation dans l'industrie vinicole et l'influence des composés phénoliques sur le goût du vin. B. Zhang *et al* présentent les différents acides phénoliques identifiés dans le chêne [16]. Pour les acides hydroxybenzoïques, ont été identifiés l'acide gallique, l'acide *p*-hydroxybenzoïque, l'acide protocatéchique, l'acide syringique, l'acide vanilique, l'acide ellagique. Pour les acides hydroxycinnamiques, ont été identifiés l'acide *p*-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide sinapique. A ces acides phénoliques sont aussi associés certains aldéhydes comme le 4-hydroxybenzaldéhyde, le syringaldéhyde, la vanilline, la sinapaldéhyde. Pour le châtaignier [22] et l'eucalyptus [23] les acides phénoliques qui ont été identifiés sont identiques à ceux énoncés pour le chêne précédemment.

Concernant certaines autres essences de feuillus comme le peuplier et le hêtre, la composition en acides phénoliques a été moins explorée puisque ces bois sont connus pour être pauvres en composés phénoliques par nature.

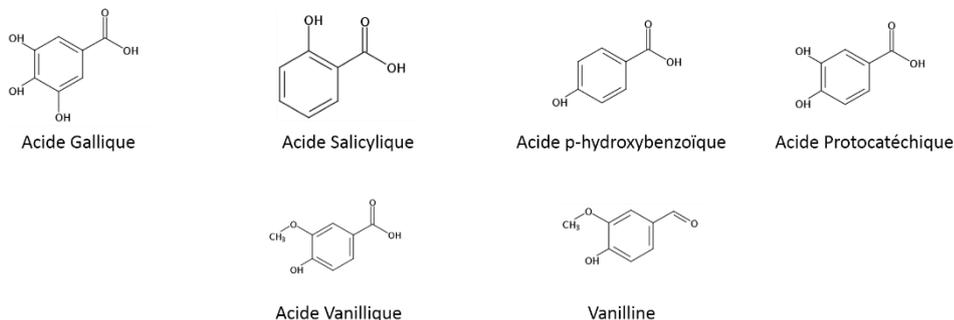


Figure 12 : Exemples d'acides hydroxybenzoïques et aldéhydes.

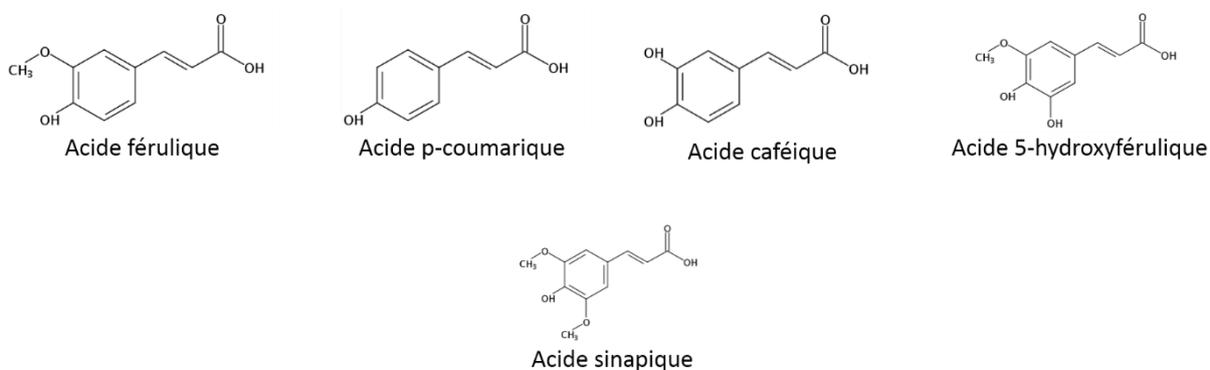


Figure 13 : Exemples d'acides hydroxycinnamiques.

### 3.2.2 Les Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont formés d'un squelette de base en C6-C3-C6 (Figure 14). Plusieurs sous-familles sont réunies sous ce nom, les flavones, les flavonols, les flavanonols, les flavanones, les aurones, les chalcones, les dihydrochalcones, les flavanols, les anthocyanidines, les anthocyanines et autres.

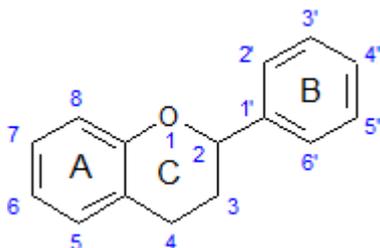


Figure 14 : Structure principale des flavonoïdes.

E. Conde *et al* ont montré que pour l'eucalyptus, le bois ne contenait pas de flavonoïdes à l'inverse des écorces [23]. Sur des nœuds de peuplier, K. Hartonen *et al* ont mis en évidence la présence de flavonoïdes [24]. Mais c'est surtout dans les écorces (bois de feuillus ou bois de résineux) que sont retrouvées des structures appartenant aux flavonoïdes [25]–[28].

### 3.2.3 Les tannins

Les tannins forment un vaste groupe de composés phénoliques regroupant différents types de structures et dont la principale propriété est de faire précipiter les protéines. Historiquement, le nom tannins provient de l'utilisation des tannins dans le procédé de tannage des peaux d'animaux. On distingue trois catégories de tannins : (i) les tannins hydrolysables dans lesquels sont présents les gallotannins et les ellagitannins, (ii) les tannins condensés et (iii) les tannins complexes. Ils se retrouvent de façon abondante dans certains végétaux (chêne, châtaignier, sumac, vinaigrier) ainsi que dans les feuilles, les écorces et les fruits. Ils vont assurer un rôle protecteur contre les infections et les parasites.

#### 3.2.3.1 Les tannins condensés

Les tannins condensés, comme la procyanidine B2 (Figure 15 b), sont une classe des tannins faisant référence aux pro-anthocyanidines. Ils sont constitués à partir de plusieurs molécules de flavan-3-ol, autrement appelées catéchines.

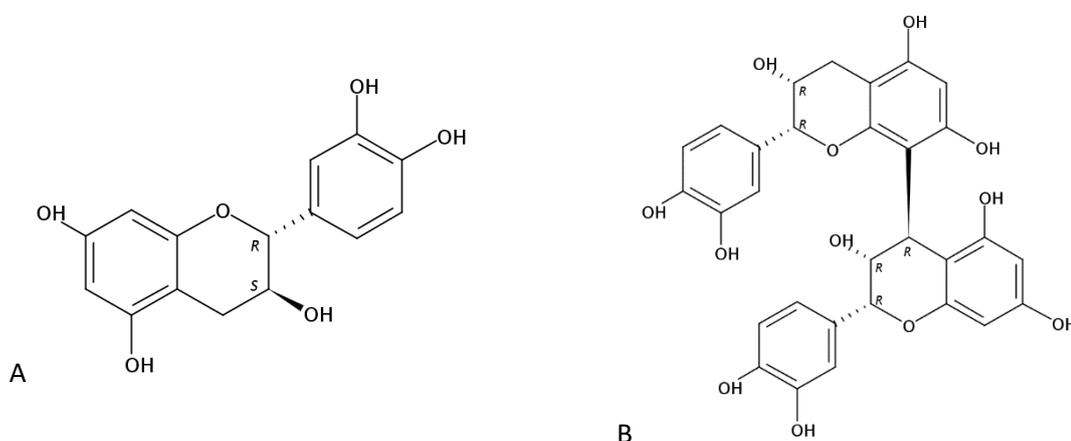


Figure 15: A : Catéchine. B : Procyanidine B2.

#### 3.2.3.2 Les tannins complexes

Les tannins complexes sont une famille de tannins formée à partir de tannins condensés et de tannins complexes. Ils sont principalement retrouvés lors du vieillissement du vin [20].

#### 3.2.3.3 Les tannins hydrolysables

##### 3.2.3.3.1 Les gallotannins

Les gallotannins sont des tannins hydrolysables (Figure 16) formés à partir d'un polyol, principalement le glucose, dont les groupements hydroxyles sont substitués par un ou plusieurs résidus d'acide gallique.

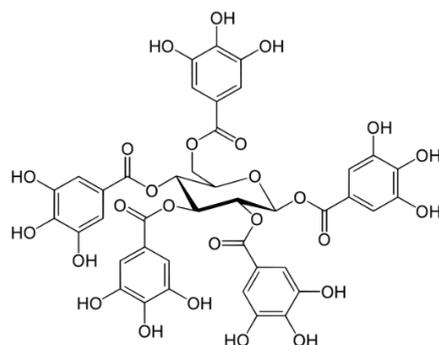


Figure 16 : 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose.

De plus, les gallotannins ont comme caractéristique principale la liaison meta-depside qui relie deux unités d'acide gallique, comme dans le cas de l'acide digallique (Figure 17). Cette liaison est plus labile qu'une liaison ester aliphatique et peut être méthanolisée en présence d'un acide faible dans du méthanol. Par cette liaison, les gallotannins vont être formés d'une première couche de résidus d'acide gallique, directement rattaché au polyol, puis d'autres résidus d'acide gallique qui vont venir se greffer sur les premiers via la liaison meta-depside.

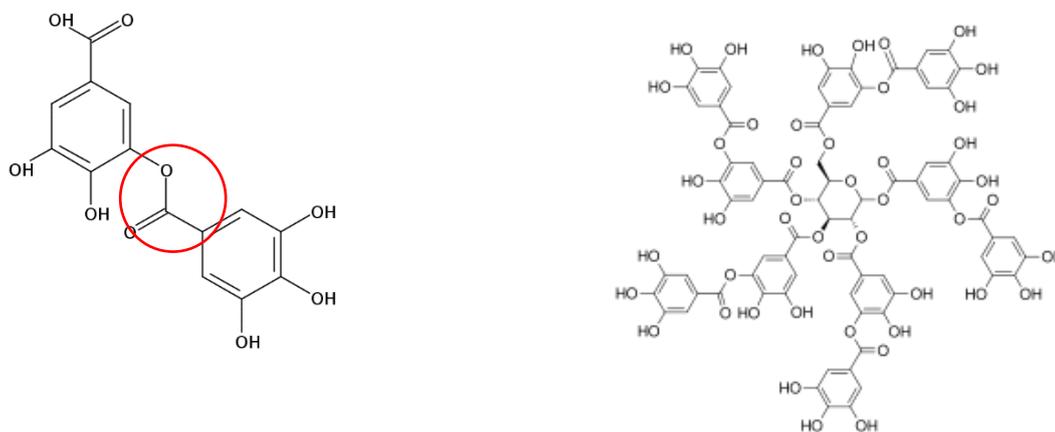


Figure 17 : A gauche : représentation de la liaison meta-depside (cercle rouge) entre deux molécules d'acide gallique (acide digallique). A droite : exemple de gallotannin : l'acide tannique.

### 3.2.3.3.2 Les ellagitannins

Les ellagitannins sont des tannins hydrolysables formés à partir du pentagalloyl glucose, mais à la différence des gallotannins, ils possèdent une liaison C-C entre deux groupements galloyls qui vont former l'unité hexahydroxydiphényle (HHDD) (Figure 18).

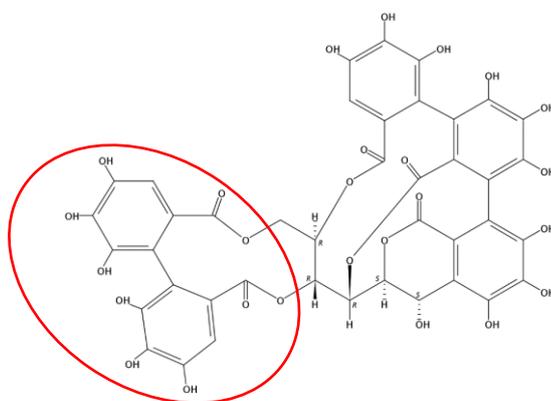


Figure 18 : Exemple d'ellagitannins : la castalagine. En rouge, le groupement HHDD.

Le terme d'ellagitannins est dérivé de l'acide ellagique qui est formé lors de la libération des groupements HHDD sous forme d'acide hexahydroxydiphénique qui, en milieu aqueux, va former spontanément par estérification l'acide ellagique (Figure 19).

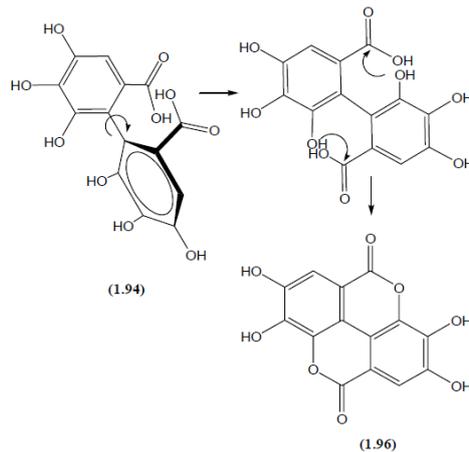


Figure 19 : Formation de l'acide ellagique à partir de l'acide hexahydroxydiphénylique.

Les composés phénoliques représentent une famille large en terme moléculaire allant de macromolécules comme les lignines ou les tannins aux monomères comme les acides phénoliques. Dans les bois de feuillus, ces composés ont été largement étudiés pour le chêne et le châtaignier car ces essences sont utilisées dans la fabrication des tonneaux dans le cadre de la vinification et la composition en composés phénoliques impacte directement les qualités organoleptiques des vins. Pour les autres essences de feuillus, ce sont principalement les organes autres que le bois (bois de cœur), comme les écorces ou les nœuds, qui ont été étudiés pour valoriser les polyphénols.

## 4 Extraction solide/liquide des bois de feuillus

Comme montré précédemment, la biomasse lignocellulosique et plus particulièrement les bois de feuillus représentent une source importante de molécules diverses et variées. Cependant pour récupérer ces diverses molécules, il convient de mettre en œuvre leur extraction à l'aide d'un ou plusieurs solvant d'extraction. Cette étape qui la première opération unitaire (hors prétraitement) est l'extraction solide/liquide.

### 4.1 Aspects théoriques et phénoménologiques de l'extraction solide/liquide

L'extraction liquide/solide est une étape nécessaire dans les procédés de bioraffinerie. Elle est présente généralement entre une étape de préparation de la matière comme le séchage ou le broyage destinée à augmenter l'accessibilité du soluté au solvant lors de l'étape d'extraction, et une étape ou plusieurs étapes de purifications de l'extrait et du post-traitement du solide. L'extraction solide/liquide peut être définie comme un procédé de séparation basé sur une différence de solubilité [29]. Si le soluté est soluble dans le solvant utilisé, la séparation est alors réalisée par diffusion du soluté dont la force motrice est le gradient de concentration entre la concentration à l'intérieur du solide et la concentration dans le milieu. Ce phénomène peut être décrit par la seconde loi de Fick dont l'équation est la suivante :

$$\text{(Eq. 1):} \quad \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{x^{\varphi-1}} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^{\varphi-1} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)$$

Avec :  $t$  est le temps,  $x$  la distance radiale dans la direction du transfert de matière,  $\varphi$  le facteur de forme ( $\varphi = 1, 2, 3$  respectivement pour une forme plane, un cylindre infini et une sphère).

Il existe d'autres étapes entrant dans le processus d'extraction :

- La diffusion du solvant qui représente le transport du solvant dans le solide et qui est influencée par l'affinité entre le solvant et la matrice solide, la viscosité et la porosité.
- La libération du soluté qui représente la rupture des liaisons chimiques, la diffusion au travers d'une membrane ou encore la dissolution du soluté.
- La diffusion du soluté, représentant le transport du soluté solvaté, dans le solide vers l'extérieur de celui-ci, mais aussi le transport du soluté en périphérie du solide vers le solvant (ou phase continue). Cette étape est influencée par la porosité de la matrice solide, l'intégrité des membranes et la viscosité.

Dans certains cas, on peut aussi retrouver une étape de réaction chimique si le solvant permet de mettre en œuvre une réaction. C'est notamment le cas lors de l'extraction des hémicelluloses en milieu acide [30] ou à l'eau subcritique [31], [32].

L'extraction liquide/solide peut être réalisée dans différentes configurations (batch, semi-continu, continu), ce qui modifie les phénomènes limitants. Dans le cas d'une extraction en batch sans agitation, seule la diffusion contrôle l'extraction alors que dans celui d'une extraction en batch avec une recirculation du solvant (exemple d'un lessiveur), en semi-continu voir continu, l'hydrodynamique va avoir un effet sur l'extraction.

#### 4.2 L'eau à l'état subcritique comme solvant d'extraction

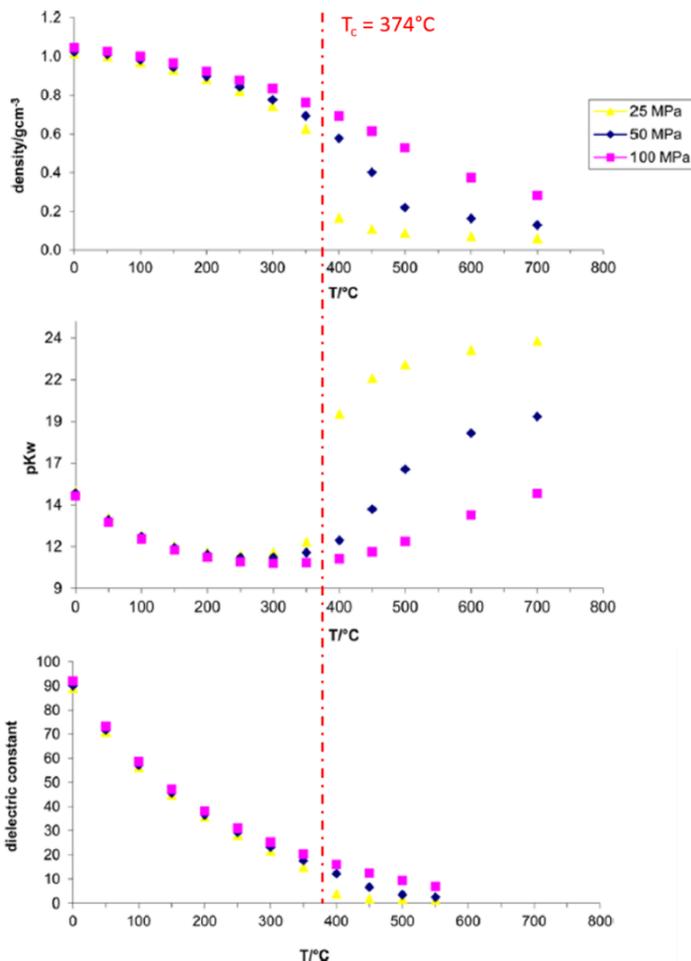


Figure 20 : Evolution de la densité de l'eau, du produit ionique et de la constante diélectrique pour des températures allant de 0 à 800°C pour des pressions de 25, 50 et 100 MPa [33].

D'un point de vue thermodynamique, l'eau peut être décrite par sa pression et sa température et donc être présente sous trois états : solide, liquide et gazeux. A ces trois états, s'ajoute l'état supercritique dont les propriétés physico-chimiques du fluide sont entre un gaz et un liquide.

L'eau subcritique ou eau sous-critique ou encore eau chaude sous pression ou eau chaude pressurisée décrit l'eau comme étant à l'état liquide mais pour un couple (P, T) supérieur au point d'ébullition (1 atm, 100°C) et inférieur au point critique (22.1 MPa, 374°C). L'augmentation combinée de la température et de la pression permet de maintenir l'eau à l'état liquide et de modifier ses propriétés physico-chimiques comme sa densité, son produit ionique et sa constante diélectrique (Figure 20). L'augmentation de la pression est nécessaire pour maintenir l'eau à l'état liquide mais elle n'a pas d'effet majeur sur les propriétés de l'eau à faible température. L'effet de la

pression n'est sensible que lorsque la température s'approche du point critique et lorsque l'on est en milieu supercritique [33], [34].

Dans le cas de l'extraction en milieu subcritique, la température joue un rôle important, notamment sur les propriétés physico-chimiques de l'eau en tant que solvant, mais aussi sur d'autres facteurs. Ainsi, une augmentation de température peut détruire les forces d'interaction entre le soluté et la matrice solide due aux forces de Van der Waals et aux attractions dipolaires permettant de faciliter la dissolution du soluté dans le solvant [34].

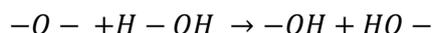
Comme pour l'extraction liquide/solide classique, d'autres facteurs sont influents. Diminuer la taille des particules permet d'augmenter la surface spécifique, permettant au solvant de pénétrer plus facilement dans la matrice solide, mais aussi de réduire le temps nécessaire pour le transfert interne. Dans le cas d'une extraction continue ou semi-continue, le débit de solvant va avoir une influence sur l'extraction, notamment grâce au déplacement de l'équilibre du soluté présent dans la phase continue et du soluté présent dans la phase dispersée.

#### 4.3 Extraction solide/liquide en voie acide et en milieu subcritique des hémicelluloses

Au sein de la paroi végétale, les hémicelluloses et les lignines apportent de la résistance physique et chimique aux cellules. Dans le bois, ces deux polymères se retrouvent souvent reliés par trois types de liaisons, appelées phényl-glycosides, ester et benzyl-éthers [35], [36]. L'extraction des hémicelluloses passe par la rupture de ces liaisons dans différentes conditions opératoires : acide, basique, aqueuse ou solvant ; conditions qui font intervenir différents mécanismes. Puisque dans le cas de l'extraction à l'eau subcritique, les mécanismes sont identiques à ceux que l'on retrouve pour l'extraction en milieu acide, nous nous limiterons à exposer ces mécanismes d'extraction [36].

##### 4.3.1 Mécanisme d'extraction des hémicelluloses en voie acide et en milieu subcritique

Les xylanes sont principalement constitués d'unités de xylose reliées par des liaisons osidiques  $\beta(1\rightarrow4)$ , de résidus greffés sur le squelette incluant les groupements acétyles. Ces composés sont reliés entre eux par des liaisons de type - O - . Ce type de liaison peut facilement être rompue par hydrolyse, exemple :



L'hydrolyse, appelée aussi autohydrolyse permet de couper la chaîne en créant une terminaison hydroxyle de chaque côté. L'hydrolyse des xylanes va alors entraîner la formation de sucres à partir des unités de sucres, d'acide acétique à partir des groupements acétyles et du méthanol à partir des groupements méthoxyles [32].

L'extraction des hémicelluloses est représentée comme un mélange entre phénomène de transfert, réaction d'hydrolyse et solubilisation [32]. Chen *et al.* ainsi que Mittal *et al.* [37], [38] décrivent l'hydrolyse des hémicelluloses de copeaux de bois par plusieurs réactions parallèles et le transfert des différents composés de l'intérieur des copeaux vers l'extérieur. Nous proposons une représentation schématique de l'ensemble des conclusions précédentes dans la Figure 21. Il est à noter que la solubilisation et la diffusion des xylanes est possible pour des DP inférieurs à 25 [38].

S. Lui *et al.* décrivent la complexité de l'extraction des hémicelluloses comme étant un couplage entre les phénomènes de transfert de matière et des réactions chimiques qui peut être décrit de la façon suivante [31] :

Etape 1 : Des ions hydrogène et/ou de petites molécules formant de fortes liaisons hydrogène migrent du milieu liquide vers la surface de la particule solide ;

Etape 2 : Des phénomènes de chimisorption (formation de liaisons hydrogène, par exemple) se produisent sur la surface solide ;

Etape 3 : Les ions hydrogène (protons) et les xylanes réagissent à la surface ;

Etape 4 : Les xylooligomères résultant se solubilisent partiellement ou totalement ;

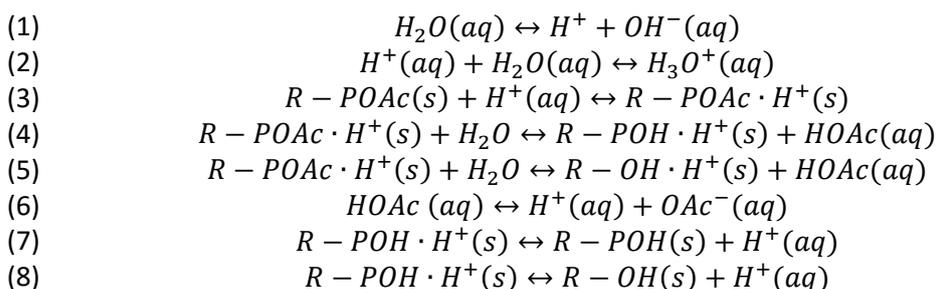
Etape 5 : Les xylooligomères dissous diffusent de l'intérieur du solide vers l'extérieur.

Dans certains cas où la granulométrie des copeaux est fine, les étapes 1 et 5 faisant intervenir les phénomènes de transfert peuvent être négligées et dans ce cas, c'est la cinétique chimique qui contrôle l'extraction. Dans le même article, S. Lui *et al* simplifie l'étape 3 comme étant une étape élémentaire où seule la liaison osidique va être rompue et dans ce cas, c'est cette réaction qui va contrôler la cinétique globale de réaction [31].

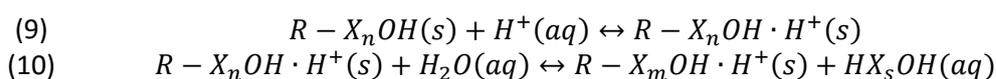
Bien qu'une élévation de la température permette de faciliter la dissociation de l'eau, la concentration en ion hydrogène reste relativement faible. La réaction peut cependant être catalysée par d'autres composés présents dans le bois comme l'acide acétique provenant de la rupture des groupements acétyles, mais aussi d'autres composés solubles possédant une fonction acide.

A partir des hypothèses présentées dans les deux précédents paragraphes, l'extraction réactive des hémicelluloses peut être décrite par le modèle suivant [31]:

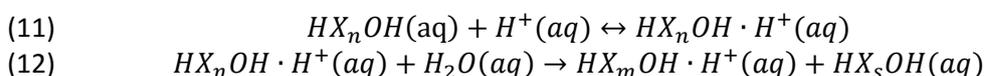
Etape 1 : Réaction formant les protons ou les ions hydronium :



Etape 2 : Réaction de solubilisation des hémicelluloses :



Etape 3 : Réaction de réduction de la longueur des chaînes dans le milieu liquide (hydrolyse) :



Où  $m+s=n$ , R- : représente la cellulose et/ou des liaisons lignine à la biomasse, P : représente une sous unité d'hémicellulose ou de lignine,  $X_n$  : représente un groupe de n-xylooligomères dans le polymère comme par exemple  $(-O-C_5H_8O_3)_n$ ,  $HX_nOH$  : représente un n-xylooligomère complet, HOAc : représente l'acide acétique.

L'adsorption de l'ion hydrogène à la surface est représentée par les équations (3) et (9). Les réactions de surface sont représentées par les équations (4), (5) et (10) en fonction des espèces en présence. Ces 12 équations représentent l'extraction/solubilisation et l'hydrolyse des hémicelluloses. A noter que lorsqu'une étape d'hydrolyse secondaire est réalisée après l'extraction sur l'hydrolysate

(solution contenant l'extrait riche en poly/oligo/mono-saccharides), ce sont les réactions (11) et (12) qui interviennent.

Dans le cas où l'hydrolyse vient à former du xylose (ou un autre monosaccharide), il est intéressant de prendre en compte la dégradation liée à la présence de l'ion  $H^+$  formant un ou plusieurs produits de dégradation comme le furfural.

D'autres sous réactions peuvent aussi être prises en compte comme la condensation des polysaccharides sur la biomasse ou encore des réactions de polymérisation par déshydratation des xylooligomères.

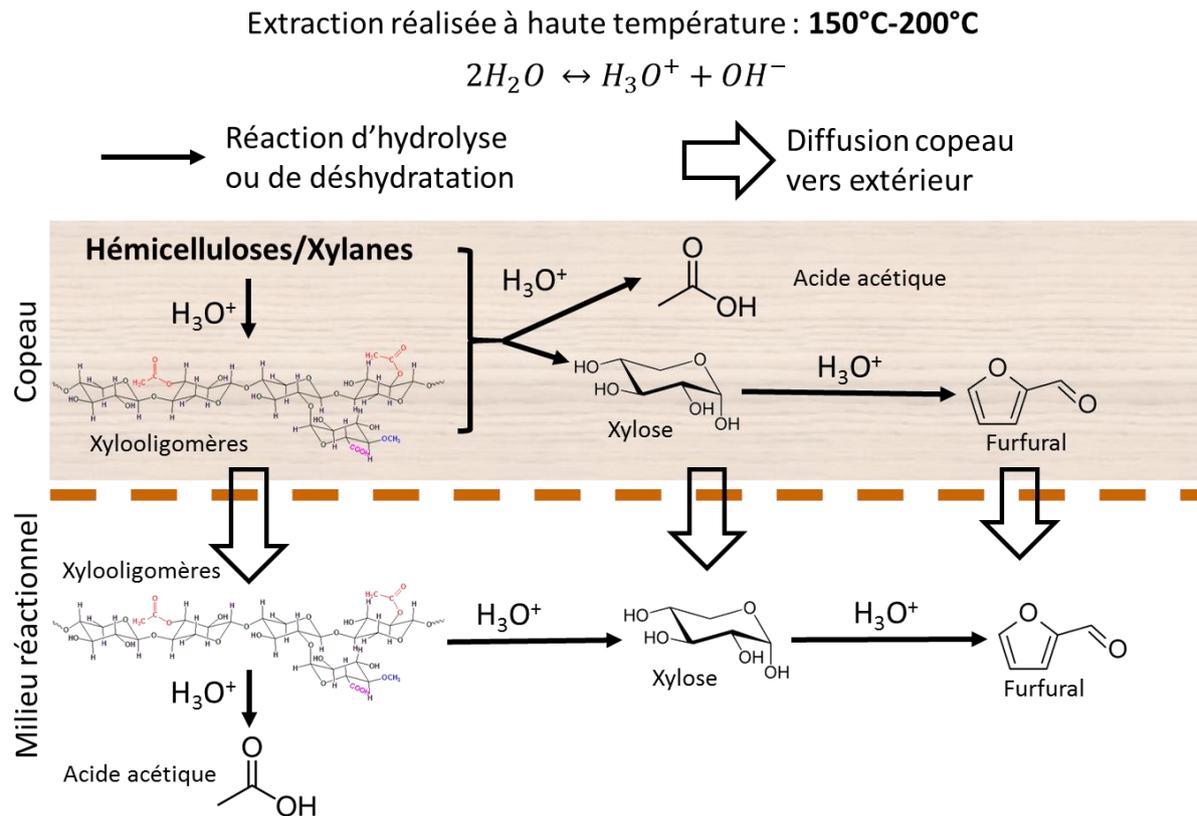


Figure 21 : Représentation schématique de la solubilisation des xylanes, leur hydrolyse à l'intérieur et à l'extérieur du copeau et la diffusion des composés de l'intérieur du copeau vers l'extérieur.

#### 4.3.2 Influence du temps et de la température

Comme vu précédemment, l'extraction des hémicelluloses couple des phénomènes chimiques à des phénomènes de transfert. Ainsi le temps et la température jouent des rôles majeurs sur la cinétique (globale) d'extraction. De plus, la plupart des études relie l'hydrolyse des hémicelluloses à des modèles cinétiques de premier ordre avec des constantes de vitesse suivant la loi d'Arrhenius par rapport à la température.

Le temps et la température vont jouer un rôle à différents niveaux lors de l'extraction des hémicelluloses. Ces deux paramètres ont été liés par des facteurs (P-Factor, H-Factor) qui vont être utilisés pour des cas spécifiques, par exemple, le P-Factor est utilisé pour l'hydrolyse des hémicelluloses et le H-Factor dans la délignification dans le procédé kraft [39]. Dans le cas de procédés utilisant l'eau comme solvant, un facteur de sévérité  $R_0$  a été développé par Overend et Chornet [40] en 1987. Celui-ci est basé sur les cinétiques de premier ordre et se présente sous la forme :

$$(Eq. 2) \quad R_0 = \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) * t$$

Avec T : représentant la température de travail,  $T_{ref}$  : représentant la température de référence, t : représentant le temps de mise en contact entre le solvant la biomasse et  $\omega$  : représentant une constante dont la valeur est souvent assignée à 14,75. (basée sur l'énergie d'activation utilisée dans les cinétiques de premier ordre [41]).

Sous cette forme, le facteur de sévérité est valable pour des expériences réalisées avec un système dont la température est constante du début à la fin de l'essai (système isotherme). Or, de nombreux procédés nécessitent une montée et une descente en température avant de soutirer l'extrait et, dans certains cas, le procédé peut aussi subir des variations de température. Dans ces cas, le facteur de sévérité s'écrit sous la forme :

$$(Eq. 3) \quad R_0 = \int_0^{t_f} \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) * dt$$

Avec t variant de 0 à  $t_f$ .

#### 4.3.3 Influence de la taille des particules

Certaines études se sont concentrées sur l'influence de la taille des particules sur l'extraction des hémicelluloses. Song *et al* [42] et Li *et al* [43] ont montré que la granulométrie influence l'extraction, notamment sur les rendements en composés extractibles et en hémicelluloses. En regardant les rendements d'extraction en hémicelluloses, une diminution de la taille des particules permet de favoriser l'extraction. Cette diminution de la taille des particules permet aussi d'extraire des hémicelluloses avec des poids moléculaires supérieurs.

Song *et al* [42] ont étudié l'influence de la granulométrie sur l'extraction des galactoglucomannanes d'épicéa. Les conditions opératoires étaient fixées à 170°C pour la température et un temps d'extraction d'une heure. Différentes tailles de copeaux ont ainsi été traitées, de 0,1 mm à 1,25 mm - 2 mm. Le rendements d'extraction de la matière sèche dissoute par rapport à la matière sèche initiale sur la fraction de plus grande taille est de 60 à 80% inférieur à celui obtenue sur la taille la plus fine (27%MS<sub>i</sub>). Cette tendance est aussi observée dans des proportions similaires pour les poly- et les oligosaccharides qui vont représenter 50% de la matière sèche dissoute.

Li *et al* [43] obtiennent des tendances similaires avec du peuplier dans des conditions de temps et températures identiques en signifiant que pour les particules les plus fines, la dégradation des sucres et notamment du xylose intervient plus rapidement du fait de l'extraction rapide et de l'hydrolyse des hémicelluloses.

#### 4.3.4 Influence du ratio L/S

Peu d'études se sont intéressées à l'influence du ratio L/S sur l'extraction des hémicelluloses. On peut citer le travail de M. Andérez Fernandez *et al* qui ont étudié l'influence de ratio L/S sur du bois de pin avec des ratio L/S de 10 et de 20 à 150°C. Pour cette gamme de ratio L/S, peu influence sur les rendements d'extraction et les tailles des hémicelluloses a été notée [44].

Dans des conditions de temps et température similaires, M.S. Tunc s'est intéressé spécifiquement à l'effet du ratio L/S en le faisant varier de 3 à 50. Les conclusions en sont qu'il y a une diminution du rendement d'extraction en hémicelluloses (xylooligosaccharide/xylose) avec l'augmentation du ratio L/S (Figure 22). Cette diminution est, d'après l'auteur, liée à l'augmentation

du pH, elle-même liée à l'extraction de certains composés présents dans le bois. Autrement dit, en augmentant le volume de la phase liquide, le pH de l'extrait augmente et donc limite l'hydrolyse des hémicelluloses et du même coup diminue les rendements d'extraction.

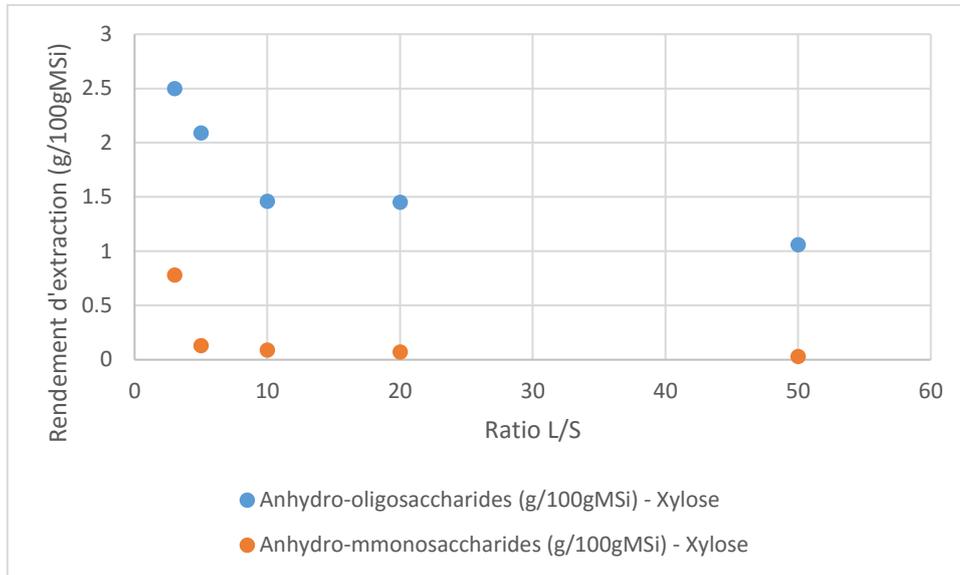


Figure 22 : Évolution des rendements en xylose oligomère et xylose monomère en fonction du ratio L/S pour du bois d'Eucalyptus. Température d'extraction : 150°C, temps d'extraction : 100min. D'après [45].

Kleen *et al* ont aussi étudié l'influence du ratio L/S sur de l'épicéa avec des ratios allant de 5 à 10. Dans la gamme étudiée, le ratio L/S a une faible influence par rapport à la température (150°C à 180°C) et au temps [46].

#### 4.3.5 Autres facteurs influents et interconnexion des facteurs

D'autres facteurs peuvent influencer l'extraction des hémicelluloses, comme notamment le pH de l'extrait par la présence d'acide acétique comme montré précédemment. Dans leur article, J.V ; Rissanen *et al* [44] représentent sous forme de schéma les relations entre les différents facteurs influençant la cinétique d'extraction globale (Figure 23).

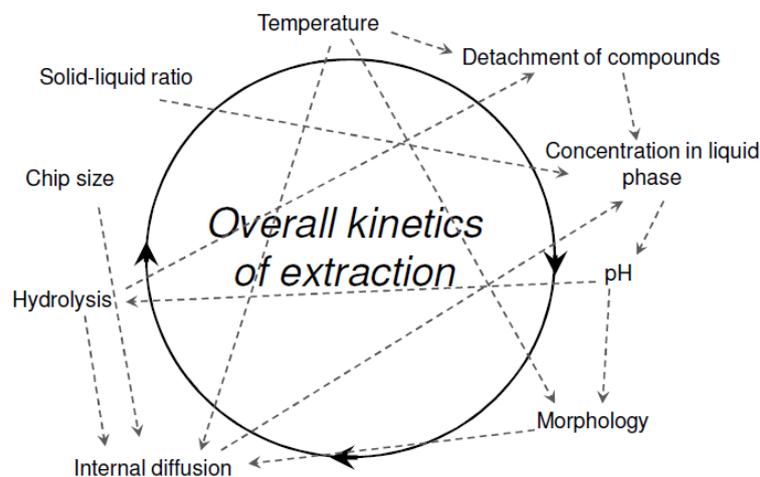


Figure 23 : Représentation schématique des relations entre les différents paramètres influençant l'extraction des hémicelluloses. Les flèches représentent l'influence d'un paramètre sur un autre [44].

Le schéma montre bien la complexité de l'extraction des hémicelluloses et l'interconnexion des différents facteurs. Si on regarde plus précisément les facteurs qui vont être indépendants, ce sont : le temps, la température, le ratio L/S et la taille des copeaux.

#### 4.4 Extraction solide/liquide en conditions eau subcritique des composés phénoliques

Comme vu dans le chapitre I, les composés phénoliques représentent une large famille de molécules dans laquelle cohabitent différentes sous familles comme les lignines, les tannins et d'autres encore. De fait, plusieurs techniques ou solvants peuvent être utilisés : solvant organique, eau, par fluide sub et supercritique, par ultrasons et autres. L'objectif de cette partie est de présenter l'extraction à l'eau des lignines et des tannins qui sont les composés phénoliques majoritairement présents dans les bois de feuillus.

##### 4.4.1 Extraction de lignines

###### 4.4.1.1 *Techniques classiques d'extraction des lignines*

Les lignines sont des molécules très complexes, avec une grande variabilité en fonction de leurs origines. Cependant, les propriétés communes des lignines permettent de les extraire suivant différents procédés et parmi ceux-là les procédés papetiers sont parmi les plus utilisés pour extraire les lignines présentes dans les bois.

On retrouve notamment le procédé kraft qui consiste en une cuisson dans une solution de soude et de sulfure de sodium à 170°C pendant 2 à 5h. Cette cuisson permet la rupture des liaisons esters entre les lignines et les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et ainsi que la rupture des liaisons labiles alkyles aryles éthers qui sont induites par l'attaque des ions hydroxydes et hydrogènesulfures.

Utilisé aussi dans la production de pâte à papier, le procédé au bisulfite consiste en une cuisson à 140°C dans un milieu à pH compris entre 1 et 2 en utilisant comme agent le dihydrogènesulfite de sodium, de calcium, d'ammonium ou de magnésium qui permet la sulfonation des lignines. Celles-ci sont ainsi solubilisées en phase aqueuse sous forme de sels de lignosulfonates.

Le dernier groupe de procédés utilisés pour l'extraction des lignines sont les procédés Organosolv. Ces procédés utilisent des solvants organiques permettant une bonne solubilisation des lignines. L'ajout d'un catalyseur est utilisé afin de dépolymériser la lignine, principalement par rupture des liaisons alkyle aryle éthers. C'est cette dépolymérisation qui permet une meilleure solubilisation des lignines. Plusieurs solvants et catalyseurs peuvent être utilisés (Tableau 4). On distingue trois principaux types de procédés : le procédé Alcell utilisant un mélange eau/éthanol, le procédé Organocell utilisant un mélange eau/méthanol et le procédé Acétosolv utilisant l'acide acétique comme solvant. Les réactions de délignification mises en jeu lors des procédés Organosolv sont l'hydrolyse des liaisons  $\alpha$ -aryl-ether et des liaisons entre les lignines et les hémicelluloses ainsi que la dissolution des lignines par le clivage entre les liaisons  $\alpha$ -aryl et liaison aryl-glycérol- $\beta$ aryl-ether.[47]

Tableau 4 : Solvants et catalyseurs utilisés dans la délignification Organosolv [48]

<b>Solvants</b>	<b>Méthanol</b>			
			Ethanol	
			n-butanol	
			Ethylène glycol	
			Ethylène glycol méthyl éther	
			Triéthylène glycol	
			Dioxanne	
			Acétone	
			Acide formique	
			Acétate d'éthyle	
			Phénol	
			Hexaméthylène diamine	
			Diméthyl sulfoxyde	
		Sans catalyse	Autocatalyse (catalyse réalisée par la libération d'un acide (ex : l'acide acétique) durant la réaction)	
<b>Catalyseurs</b>	Catalyses acides	Acide de Bronsted	HCl	
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
			SO <sub>2</sub>	
			C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
			AlCl <sub>3</sub>	
			BF <sub>3</sub>	
	Autres catalyses		Acide de Lewis	MgCl <sub>2</sub>
				NaOH
				NaHSO <sub>3</sub>
				Ammoniaque
		Sulfure d'ammonium		

#### 4.4.1.2 Extraction à l'eau subcritique des lignines

L'extraction à l'eau subcritique vise plutôt à extraire les hémicelluloses, la lignine étant un composé co-extrait et gênant car la séparation entre les hémicelluloses ou leurs dérivés (mono- ou oligosaccharides) n'est pas simple.

Lors de l'extraction des hémicelluloses, ces dernières sont solubilisées mais il y a aussi une libération d'acide acétique qui entraîne des modifications de la structure des lignines et notamment la solubilisation de petites quantités de lignines. Basé sur la littérature, M. Leschinsky *et al* expliquent que deux types de réactions consécutives ont lieu pendant l'étape de pré-hydrolyse ; les premières seraient des réactions rapides entraînant la dépolymérisation de la lignine et le clivage des liaisons lignines-carbohydrates et les deuxièmes des réactions plus lentes de re-polymérisation [49]. Dans le même article, les auteurs se sont intéressés aux types de lignines qui se solubilisent lors de l'autohydrolyse d'Eucalyptus et concluent qu'une petite partie des lignines se solubilise durant le traitement et qu'une partie de ces lignines extraites précipite lors du refroidissement de l'extrait. De plus la réaction principale responsable de la dégradation des lignines serait le clivage des liaisons aryl-éther augmentant la formation de groupement hydroxyle tout en réduisant la présence de liaisons  $\beta$ -O-4 à la fois dans les résidus solides mais aussi dans les lignines extraites. La formation de groupements hydroxyles augmente la solubilité des lignines dans le milieu aqueux.

Dans une seconde partie de leur article, M. Leschinsky *et al* se sont intéressés à l'influence des conditions opératoires, notamment le temps et la température sur la structure des lignines [49]. Plus les conditions opératoires sont sévères, plus la taille des lignines diminue. De plus, la lignine soluble à bas poids moléculaire a tendance à servir de catalyseur acide dans des réactions de condensation pour les lignines à haut poids moléculaire ce qui conduit à leur précipitation lors des opérations de stockage.

#### 4.4.2 Extraction solide/liquide des tannins de bois

Les principales études se focalisent sur l'extraction des tannins et des composés phénoliques à partir de bois mais aussi à partir des coproduits des industries utilisant le bois comme matière première, comme par exemple les écorces (Tableau 5). Concernant le bois de cœur, les principales études sont orientées sur la caractérisation des molécules présentes dans le bois et le transfert de ces molécules dans le vin lors de la vinification en fût [16].

De même que pour les lignines, l'extraction des tannins peut être réalisée en utilisant divers solvants. Dans leur publication de 2019, P.L. de Hoyos-Martinez *et al* ont réalisé une étude bibliographique basée sur les différents solvants utilisés pour l'extraction des tannins de diverses biomasses à partir des bases de données de Scopus et Web Of Science et traitées en utilisant le système de gestion des références de Mendeley [50]. Les résultats sont présentés dans la Figure 24. A noter que l'extraction à l'eau chaude renvoie à une extraction utilisant de l'eau à haute température et à pression atmosphérique. Il en ressort que les études sur l'extraction des tannins sont orientées sur l'extraction en utilisant des solvants organiques, notamment le méthanol, l'éthanol et l'acétone [51]–[53]. L'intérêt d'utiliser ces solvants d'extraction en combinaison avec l'eau est de pouvoir modifier le pouvoir solvant du mélange et ainsi cibler des molécules de façon plus spécifique [50].

L'extraction à l'eau chaude à pression atmosphérique représente une technique intéressante d'un point de vue sécurité et environnementale. Son utilisation peut être réalisée avec l'ajout d'une base pour augmenter les rendements d'extraction [27], [54]–[56]. M. Ravber *et al* ont étudié l'extraction dans des conditions subcritiques allant d'une température de 100°C à 300°C et avec la présence ou non d'un alcool comme co-solvant [57]. Ils ont démontré qu'une augmentation de température entraîne la disparition de certains composés phénoliques par dégradation de ceux-ci. La dégradation de composés phénoliques a aussi été étudiée par différents auteurs. J. Snow Boles *et al* ont décrit la dégradation de l'acide gallique en pyrogallol pour des températures allant de 105°C à 150°C avec une disparition de l'acide gallique augmentant avec une augmentation de la température [58]. Dans la même logique, T. J. Kim *et al* et Lu *et al* ont étudié la dégradation de l'acide tannique, du tannin de tara et de divers autres tannins hydrolysables en conditions subcritiques [59], [60]. En augmentant la température les gallotannins produisent rapidement de l'acide gallique qui, comme vu précédemment, est dégradé en pyrogallol suivant une loi du premier ordre (Figure 25).

Tableau 5 : Exemples de conditions opératoires pour l'extraction des tannins à partir de plusieurs essences et parties de bois. <sup>a</sup> : donnée obtenue par la méthode de Folin-Ciocalteu, le standard utilisé peut varier d'un auteur à l'autre.

Espèce	Partie de la plante	Solvant	Conditions d'extraction (Ratio L/S, temps, température)	Rendement d'extraction (% g/g <sub>bois sec initial</sub> )	Pureté en tannin (mg/g <sub>extrait sec</sub> ) <sup>a</sup>	Références
<i>Pinus radiata</i>	Écorce	Eau	20:1, 2h, 100°C	19,6	887	[54]
		Eau + NaOH (1%)		30,5	828	
<i>Pinus pinaster</i>	Écorce	Eau + NaOH (2,5%)	10:1, 0,5h, 70°C	16,5	965	[55]
		Eau + NaOH (5%)		18,9	875	
		Eau + NaOH (2,5%)	10:1, 0,5h, 90°C	23,2	963	
		Eau + NaOH (5%)		25,0	812	
<i>Acacia mearnsii</i>	Écorce	Éthanol	10:1, 24h	-	237	[61]
<i>Pinus radiata</i>	Écorce	Acétone (70%)	5:1, 1h à 6h	12	62,1	[62]
<i>Pinus oocarpa</i>	Écorce	Eau	5:1, 6h, T <sub>Ebullition</sub>	4,84	655,6	[56]
		Eau + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1%)		30,94	857,2	
		Eau + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5%)		35,74	890,1	
		Eau + NaHSO <sub>3</sub> (1%)		19,86	846,4	
		Eau + NaHSO <sub>3</sub> (5%)		26,70	722,8	
<i>Pinus pinaster</i>	Écorce	Eau + NaOH (1%) + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,25%)+ NaHSO <sub>3</sub> (0,25%)	9:1, 2h, 80°C	22,06	489,7	[27]
		Eau + NaOH (5%) + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,25%)+ NaHSO <sub>3</sub> (0,25%)		31,30	176,2	
<i>Pinus radiata</i>	Écorce	Acétone (25%)	20:1, 2h, 40°C	3,5	350	[51]
		Ethanol (25%)		3	310	
		Acétone (25%)	20:1, 2h, 120°C	11	220	
		Ethanol (25%)		10,1	250	

Espèce	Partie de la plante	Solvant	Conditions d'extraction (Ratio L/S, temps, température)	Rendement d'extraction (% g/g <sub>bois sec initial</sub> )	Pureté en tannin (mg/g <sub>extrait sec</sub> ) <sup>a</sup>	Références
<i>Picea abies</i>	Écorce	Eau + NaHSO <sub>3</sub> (2%) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0,5%)	20:1, 2h, 60°C	16,1	330	[63]
			20:1, 2h, 90°C	20,9	480	
<i>Quercus robur</i>	Bois de cœur	Méthanol (50%)	32:1, 24h, T <sub>amb</sub>	7,77	728	[53]
<i>Quercus petraea</i>				7,87	893	
<i>Quercus pyrenaica</i>				8,26	950	
<i>Quercus faginea</i>				8,93	999	
<i>Acer rubrum</i>	Écorce	Eau	[5:1; 10:1; 20:1], [1; 2]h, [60; 80; 100]°C	18,2 - 20,2	528,8 - 540,3	[64]
<i>Acer saccharum</i>				6,9 - 7,3	298,6	
<i>Abies alba</i>	Écorce	Eau	9:1, 5 min, 60°C	3,35	279	[26]
<i>Larix decidua</i>				4,58	467	
<i>Picea abies</i>				1,86	341	
<i>Pseudotsuga menziesii</i>				2,33	308	
<i>Pinus sylvestris</i>				0,35	130	
<i>Pinus pinaster</i>				Nœuds	Eau	
	Ecorces	10,6	179			
	Souche	8,3	72			
<i>Populus tremula</i>	Nœuds			4,5	88	
	Ecorces			7,3	233	

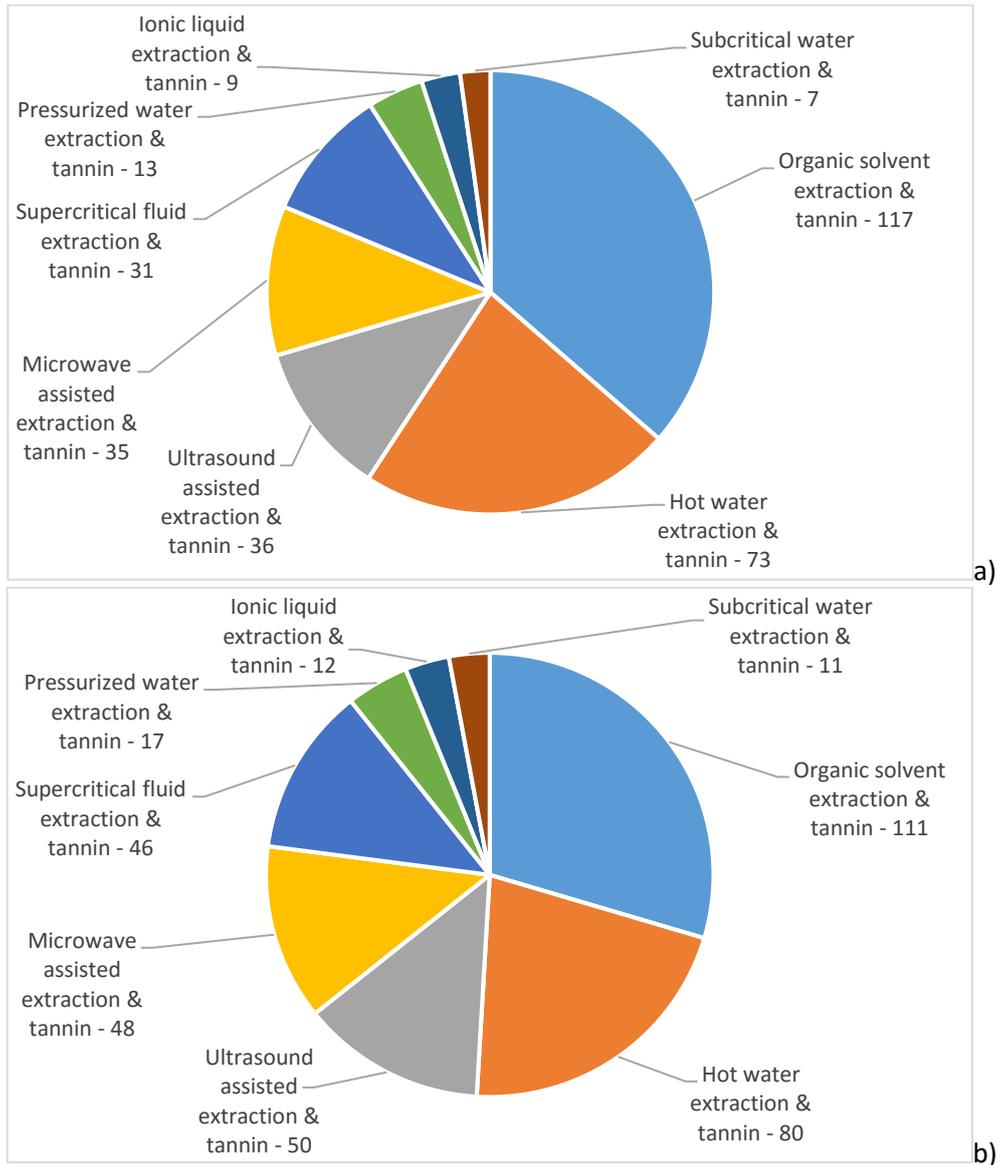


Figure 24 : Étude bibliographique sur l'extraction des tannins en fonction du type de solvant utilisé. a) données provenant de Scopus, b) données provenant de Web Of Science. D'après [50].

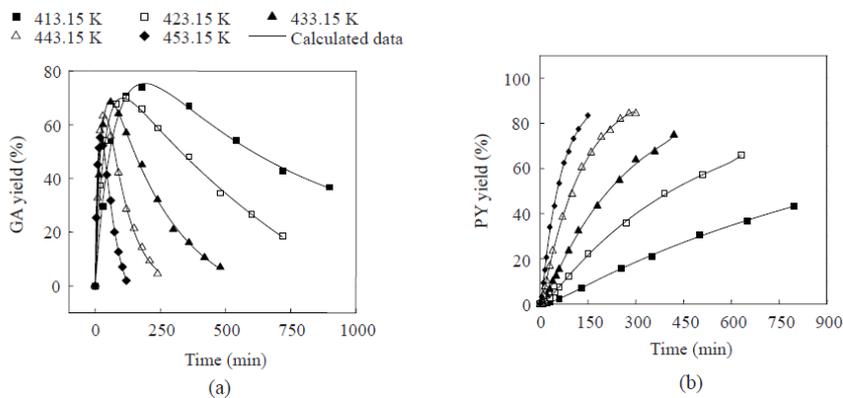


Figure 25 : Effet de la température sur le rendement de production de l'acide gallique (a) et de du pyrogallol (b) en fonction du temps et de la température et à partir de gallotannins. D'après [60].

L'extraction des tannins et plus largement des composés phénoliques, est une extraction « simple » à la différence de l'extraction des hémicelluloses ou des lignines. Seule la diffusion gouverne l'extraction. Dès lors les facteurs qui vont jouer sur l'extraction sont :

- La polarité du solvant qui permet de solubiliser le ou les composés que l'on veut extraire
- La température qui modifie certaines propriétés du solvant (masse volumique, viscosité, diffusivité) ce qui améliore l'extraction jusqu'à un certain point qui est la dégradation des composés phénoliques,
- Le ratio L/S dont l'augmentation favorise l'extraction,
- La taille des particules : plus les particules sont petites, plus les phénomènes de transfert à l'intérieur de celles-ci sont courts. La diminution de la taille des particules par une technique de broyage peut aussi permettre la déstructuration des cellules végétales et des composants à l'intérieur de ces cellules permettant la libération de certains composés comme notamment le cas des polyphénols qui sont accumulés dans des vacuoles.

#### 4.5 Intégration dans les procédés papetiers

Pour conclure cette partie, l'extraction sur des bois de feuillus notamment avec l'utilisation de l'eau subcritique comme solvant d'extraction présente un intérêt important pour les industries papetières. En effet, cette étape, pouvant être placée en amont du procédé papetier (généralement le procédé Kraft), permet d'extraire plusieurs familles de composés, notamment les hémicelluloses, une partie des lignines et d'autres composés aromatiques comme le présente la Figure 26 qui représente un schéma d'une bioraffinerie où chaque composant du bois serait valorisé.

Beaucoup d'études se sont penchées sur l'extraction des hémicelluloses à l'eau subcritique [65]–[74], [42], [43], [75]–[83]. Les objectifs de l'extraction des hémicelluloses vont être divers, selon si l'on souhaite récupérer les hémicelluloses sous forme oligomère ou monomère. Si la finalité est l'obtention de sucre monomère, l'étape d'extraction est généralement suivie d'une étape d'hydrolyse acide dont l'objectif est de dépolymériser les hémicelluloses en passant d'une forme oligomère à une forme monomère [84]–[86]. Cette étape est appelée hydrolyse secondaire en comparaison à l'hydrolyse primaire qui a lieu durant l'étape d'extraction. L'hydrolyse secondaire est généralement suivie d'une ou plusieurs étapes de purification afin de séparer les différentes molécules présentes dans l'hydrolysate pour notamment obtenir des sucres purifiés, de l'acide acétique et des composés aromatiques.

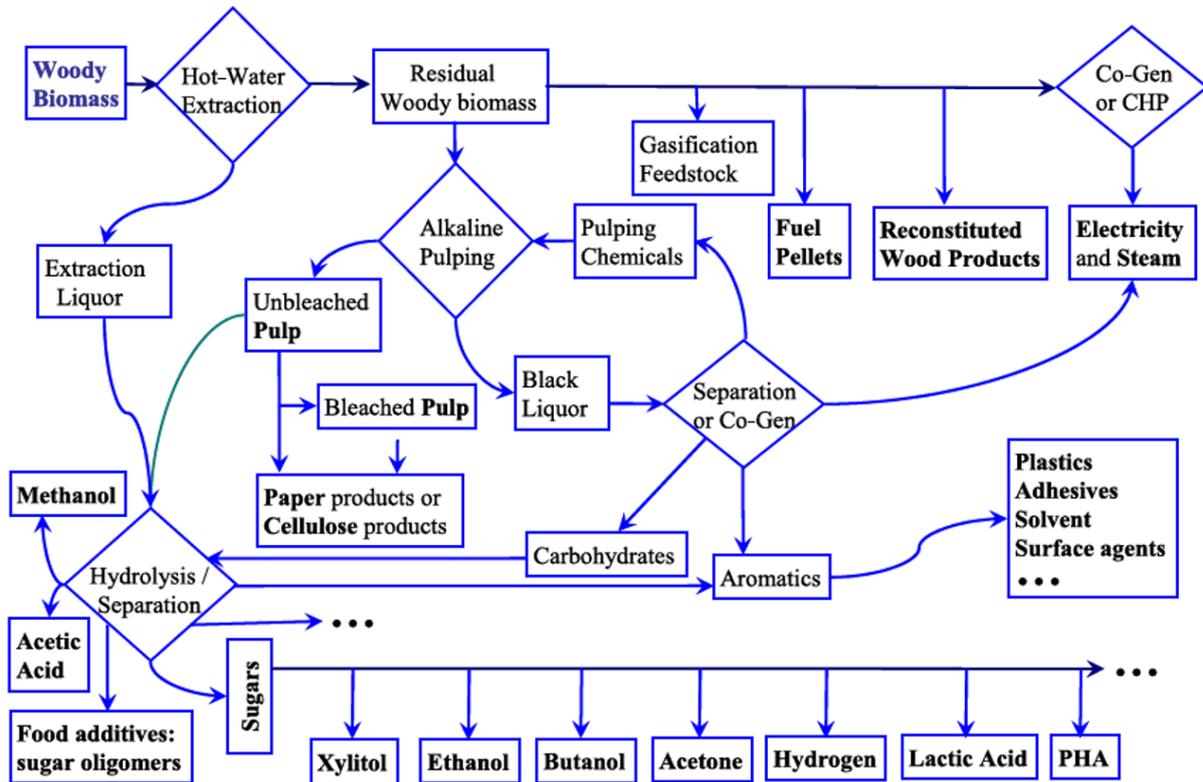


Figure 26 : Schéma d'une bioraffinerie intégrée à un procédé de fabrication de pâte à papier utilisant l'eau subcritique comme solvant de pré-extraction [87].

## 5 Techniques de purifications d'extraits

L'extraction est généralement la première étape d'une chaîne d'opérations unitaires qui va de la préparation de la biomasse à la purification des molécules que l'on souhaite récupérer. Le choix des technologies de purification dépend des conditions d'extraction. Ainsi, de nombreuses techniques sont utilisées, étudiées que ce soit en recherche ou d'un point de vue industriel. On retrouve, notamment la sédimentation, la centrifugation et la filtration pour séparer un extrait du résidu solide, l'extraction liquide/liquide, la précipitation, la cristallisation, la filtration membranaire et les techniques chromatographiques. Ce sont ces deux dernières qui vont nous intéresser plus particulièrement car elles sont utilisées dans les procédés les plus proches du développement industriel.

### 5.1 Filtration membranaire

#### 5.1.1 Présentation générale

« Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle se définissent comme des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes perméables sous l'action d'un gradient de pression. » [88]. Comme annoncé dans la définition, il existe différents types de membranes qui sont classées en fonction de leur porosité et de la taille des particules qu'elles peuvent retenir (Figure 27). De par les différentes membranes utilisées, il est possible de traiter des solutions contenant différents composés en réalisant une séparation en fonction de la taille des molécules.

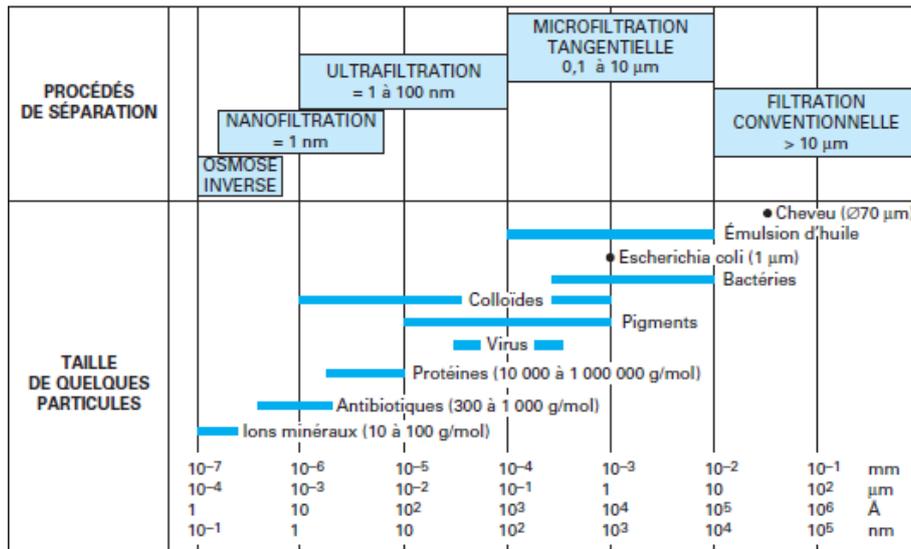


Figure 27 : Présentation des différentes catégories de membranes de filtration en fonction d'exemples de molécules retenues par celles-ci. D'après [88].

Il existe beaucoup de types de membranes classées en fonction des matériaux utilisés, de la géométrie et de la structure des membranes. Concernant les matériaux utilisés, deux grandes catégories existent : les membranes organiques (acétate de cellulose, polyamide, polysulfone, etc.) et les membranes céramiques. Les premières sont les plus répandues à cause de leur faible coût mais elles présentent une plus faible résistance chimique. A l'inverse, les membranes céramiques sont moins chères et présentent une plus grande résistance chimique. Plusieurs géométries sont aussi utilisées pour mettre en œuvre les membranes. On retrouve les membranes planes, les membranes planes spiralées, les membranes fibres creuses et les membranes tubulaires.

Deux modes de filtration peuvent être utilisés pour filtrer une solution, le mode frontal ou le mode tangentiel. Dans le cas de la filtration frontale la suspension à traiter est apportée de façon perpendiculaire à la membrane. Ce mode de fonctionnement entraîne une diminution du débit de perméat lié à une accumulation de matière retenue par la membrane entraînant une augmentation du dépôt. La filtration tangentielle est définie par l'écoulement du fluide qui est tangentiel à la membrane. Ce mode de fonctionnement permet de limiter l'accumulation de molécules au niveau de la membrane à l'aide de forces de cisaillement induites par le débit d'alimentation.

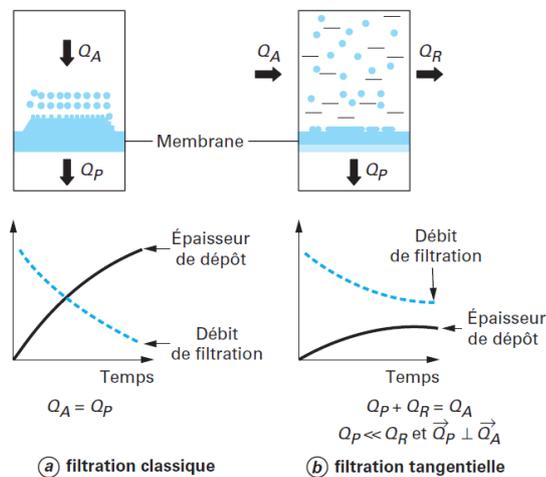


Figure 28 : Comparaison entre la filtration classique et la filtration tangentielle.

Pour la suite du document, nous ne considérerons que le mode de fonctionnement en filtration tangentielle.

### 5.1.2 Flux de perméat

Le flux de perméat représente le débit de fluide passant au travers de la membrane rapportée à la surface de la membrane. Lors d'un essai à l'eau, le flux est fonction de la pression transmembranaire (PTM) suivant la loi de Darcy :

$$(Eq. 4) \quad J_p = L_p \cdot PTM = \frac{1}{\mu \cdot R_M} \cdot PTM$$

Avec  $L_p$  : perméabilité à l'eau,  $\mu$  : viscosité de la solution,  $R_M$  : résistance hydraulique de la membrane, PTM : pression transmembranaire définie de la façon suivante :

$$(Eq. 5) \quad PTM = \frac{P_{in} - P_{out}}{2} - P_p$$

Avec :  $P_{in}$  : la pression en entrée du module de filtration,  $P_{out}$  : la pression à la sortie du module côté rétentat,  $P_p$  : la pression à la sortie du module côté perméat.

Lors de la filtration d'une solution, une partie des molécules va être retenue par la membrane et modifier la perméabilité de la membrane, et de façon directe le flux de perméat. La loi de Darcy peut alors être modifiée de la façon suivante :

$$(Eq. 6) \quad J_p = a \cdot (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{1}{\mu(R_m + R_S)} \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$(Eq. 7) \quad R_S = R_{ads} + R_{rev} + R_{irrev}$$

$$(Eq. 8) \quad PTM = (\Delta P - \Delta \pi)$$

Avec,  $\Delta P$  : pression moyenne entre l'entrée du module d'ultrafiltration et la sortie du module coté perméat,  $\Delta \pi$  : pression osmotique entre l'entrée du module et la sortie du module côté perméat,  $a$  : coefficient directeur égal à l'inverse du produit entre la viscosité de la solution et la somme des résistances hydrauliques,  $R_S$  : résistance hydraulique supplémentaire définie comme étant la somme des résistances hydrauliques liées à l'adsorption de molécules à la surface ou dans les pores de la membrane ( $R_{ads}$ ), la résistance hydraulique liée au colmatage réversible ( $R_{rev}$ ) (couche de polarisation de concentration) ou irréversible ( $R_{irrev}$ ) (formation d'un gâteau ou adsorption).

Tel que décrit ci-dessus, l'évolution du flux de perméat reste fonction de la PTM. Cependant, en augmentant la pression, il arrive un moment où l'augmentation de flux n'est plus linéaire et devient indépendante de la PTM (Figure 29). Bacchin *et al* ont défini le flux critique comme étant le flux au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît et où un dépôt se forme [89]. Ce dépôt est formé lorsque les forces répulsives des macromolécules sont inférieures aux forces de traînées. Le dépôt alors formé crée une résistance limitant fortement le flux de perméat. On parle alors de flux limite.

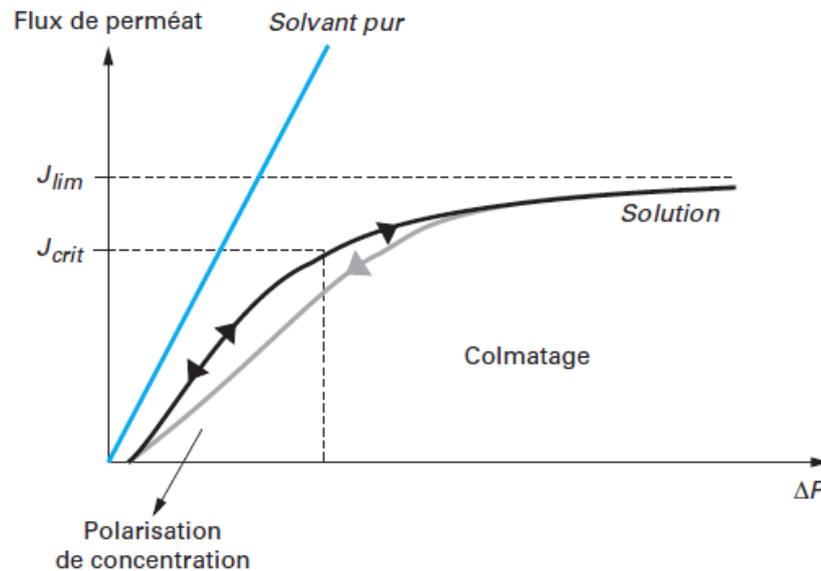


Figure 29 : Influence du colmatage et de la polarisation de concentration sur le flux de perméat. D'après [89]

#### 5.1.2.1 Taux de rétention et seuil de coupure

Le taux de rétention représente la capacité de la membrane à retenir une molécule. Il est déterminé de la façon suivante :

$$(Eq. 9) \quad TR = 1 - \frac{C_P}{C_A}$$

Avec :  $C_P$  : la concentration dans le perméat et  $C_A$  : la concentration dans l'alimentation.

La valeur du taux de rétention est généralement comprise entre 0 et 1 (ou 0% et 100%). Une rétention de 1 signifie que la molécule étudiée est complètement retenue par la membrane, tandis qu'une rétention de 0 indique que la molécule n'est pas retenue par la membrane et que la concentration dans le perméat est égale à la concentration dans l'alimentation. Dans certains cas, il arrive que la rétention soit négative ( $C_P > C_A$ ). Cet effet est appelé effet Gibbs-Donnan ou plus simplement effet Donnan et apparaît lorsque de chaque côté de la membrane il y a une distribution inégale de molécules chargées. Un champ électrique se crée, qui force le passage de ces molécules à travers la membrane entraînant une concentration supérieure côté perméat par rapport à l'alimentation. Le champ créé est une force additionnelle au gradient de pression, et ces molécules chargées passent plus vite que le solvant.

Le seuil de coupure d'une membrane est défini par la rétention à au moins 90% d'un étalon dont le poids moléculaire est connu. Le seuil de coupure s'exprime en Dalton (g/mol).

#### 5.1.3 Polarisation de concentration et colmatage

Comme décrit plus haut, lors de la filtration d'une solution, un phénomène d'accumulation de matière a lieu au niveau de la membrane, engendrant une baisse de productivité de la filtration par la diminution du flux de perméat. Cette diminution peut être liée à deux phénomènes différents. Dans un premier cas, on parle de polarisation de concentration, où l'accumulation de molécules a lieu au niveau de la membrane. Cette accumulation peut entraîner une diminution de la perméabilité. Cependant, ce phénomène est réversible car en diminuant la pression de travail, les molécules présentes dans la couche vont diffuser loin de la membrane. Cette polarisation de concentration

entraîne, en plus d'une diminution du flux de perméat, une variation de la sélectivité car la couche de polarisation joue le rôle de seconde membrane. L'augmentation de la concentration en macromolécules dans la couche de polarisation peut atteindre une concentration critique entraînant le deuxième cas où il y a formation d'un gel ou d'un dépôt de matière à l'interface ou à l'intérieur des pores de la membrane créant un colmatage. Ce colmatage n'est pas directement réversible, il peut être diminué en augmentant la vitesse tangentielle, mais nécessite un lavage chimique pour que la membrane retrouve ses propriétés initiales.

Lorsque la filtration est menée en continu, l'épaisseur de la couche de matière se stabilise et donc le flux devient constant. Il est alors en régime permanent, le flux pouvant continuer de décroître lentement à cause du colmatage progressif de la membrane.

#### 5.1.4 Application des techniques de filtration membranaire à la purification d'extraits aqueux

Les procédés à membranes ont été largement étudiés pour la purification d'extraits obtenus en conditions acide ou basique. Dans le cas des extraits acides, les membranes ne présentent pas de performances intéressantes, car la séparation consiste à séparer des monomères de xylose et de glucose et ce sont les procédés chromatographiques qui sont les plus efficaces. En revanche, les procédés à membrane sont intéressants lors de la purification d'oligomères d'hémicelluloses ou de lignine dans des extraits basiques. Néanmoins, la filtration membranaire seule est inefficace car les flux de perméat sont très bas en début dès le début et déclinent rapidement vers 0 L/(h.m<sup>2</sup>) à cause d'un colmatage important de la membrane [86], [90].

##### 5.1.4.1 Application aux traitements d'extraits hémicellulosiques

Il est à noter qu'une grande partie des essais décrits dans la littérature utilise des systèmes de filtration fonctionnant en filtration tangentielle sur de petites cellules agitées de type Amicon.

Dans une publication de 2013, Sainio *et al* proposent un schéma de purification d'extrait subcritique de bois de pin extrait à 150°C pendant 1h [86]. Leur étude a montré qu'une séparation réalisée en deux étapes d'ultrafiltration (UF) avant une étape de chromatographie présente une configuration optimale pour la séparation des différents composés. L'objectif de la première étape d'UF est de séparer les polyphénols (lignines) et une partie des hémicelluloses. La deuxième étape permet de séparer une partie de l'arabinose (monomérique) et de concentrer les hémicelluloses retenues. Les hémicelluloses sont ensuite hydrolysées par de l'acide sulfurique avant l'étape de chromatographie réalisée pour séparer l'acide des monomères.

Dans le même état d'esprit, pour éviter un colmatage rapide, Chen *et al* [91] ont réalisé une séparation en deux étapes de filtration membranaire sur un extrait de peuplier obtenu en conditions subcritiques (L/S = 6, T = 170°C et t = 1h). Une première étape avec une membrane de microfiltration permet de retenir les lignines à haut poids moléculaire. La deuxième étape est une étape d'ultrafiltration. Le procédé global permet une élimination de 93% de la lignine tout en gardant une bonne perméabilité de la membrane.

De même que précédemment, Koivula *et al* [90] ont travaillé sur des extraits en conditions subcritiques de bois d'eucalyptus et de bouleau. Ils ont mis en évidence que l'UF des extraits riches en hémicelluloses était difficile. Pour enlever une partie des lignines, les auteurs ont étudié la fixation de celles-ci sur différents types d'adsorbants en amont de l'étape de filtration. L'utilisation des résines XAD-7 et XAD-16 a permis de diminuer la concentration en lignine limitant ainsi le colmatage de la membrane.

Ces différents essais mettent en évidence que la filtration d'extraits hémicellulosiques obtenus en conditions subcritiques est grandement limitée par la présence des lignines qui sont co-extraites et qui engendrent un colmatage important au niveau des membranes d'ultrafiltration.

#### 5.1.4.2 Application aux extraits tanniques

Peu d'études existent sur la filtration d'extraits de tannins obtenus en conditions subcritiques. En effet, les techniques d'extraction sont généralement optimisées pour extraire de façon sélective les composés phénoliques. Dans la littérature, les publications s'intéressant à la purification de solutions contenant des tannins qui proviennent soit du traitement des eaux usées issues de l'industrie du cuir [92] soit de l'industrie de transformation du liège [93], [94].

Dans leur publication, Minhalma *et al* ont étudié le traitement d'eaux usées issues de la fabrication du liège en ultrafiltration [93]. Leur solution de départ est riche en acides phénoliques, notamment les acides gallique, vanillique, syringique, ferulique et ellagique qui sont des acides phénoliques pouvant aussi être retrouvés dans les extraits issus de bois de feuillus. A partir de leurs observations sur des membranes de 6kDa et 98kDa en suivant l'évolution des flux de perméats et les rétentions de chaque acide phénolique, leurs conclusions sont que les rétentions des acides phénoliques sont différentes et peuvent être corrélées à leur caractère hydrophile/hydrophobe. Par exemple, le composé le plus hydrophobe, l'acide ellagique, est fortement retenu de façon indépendante du seuil de coupure de la membrane et des conditions opératoires. La rétention des autres acides phénoliques montre de grandes variations en fonction de la PTM et du débit d'alimentation (allant de 100 L/h à 200L/h). De façon globale, une diminution importante est observée à cause du colmatage qui se forme au niveau de la membrane [92]–[95] et ce sont les mêmes phénomènes que ceux observés pour le colmatage lié à la lignine.

## 5.2 Techniques chromatographiques

Les procédés étudiés lors de la purification d'extraits de bois combinent très fréquemment les techniques chromatographiques aux procédés à membranes. Les procédés chromatographiques sont utilisés depuis de nombreuses années dans les séparations sucrières, en particulier dans la séparation glucose-fructose, et sont donc particulièrement adaptés à la bioraffinerie du bois.

Lors de la mise en contact entre une phase mobile et une phase solide, une partie des molécules de la phase mobile peut se fixer sur la phase solide par des interactions de natures différentes :

- Les interactions électrostatiques ou adsorption d'échange ou d'échange d'ion permettant la fixation de molécules chargées sur des sites de charge opposée,
- Les interactions de Van Der Waals (VDW), appelées aussi adsorption physique,
- Les interactions hydrophobes mettant en jeu les zones hydrophobes des molécules sur des sites hydrocarbonés,

Ces différentes interactions peuvent être classées selon si on a une adsorption physique (physisorption) comme dans le cas des interactions de type VDW ou électrostatique, ou une adsorption chimique (chimisorption), mettant en œuvre des forces de liaisons chimiques (transfert d'électrons, rupture ou création de liaisons chimiques) qui sont plus fortes que celles rencontrées lors de la physisorption rendant le procédé moins réversible voire irréversible.

### 5.2.1 Les résines adsorbantes

Tous les solides peuvent être considérés comme des adsorbants. Cependant, la capacité des adsorbants industriels réside dans leurs propriétés physico-chimiques. En effet, ceux-ci possèdent une

surface spécifique allant d'une centaine de m<sup>2</sup>/g à plus d'un millier de m<sup>2</sup>/g. Ce sont des solides très poreux avec des tailles de pores variables allant d'un diamètre inférieur à 2 nm pour les résines microporeuses à des pores allant de 2 nm à 50 nm pour les résines mésoporeuses.

Les adsorbants les plus couramment utilisés dans des applications industrielles sont :

- Les charbons actifs, constitués de petites couches de graphite, très populaires pour des applications industrielles dans divers domaines (alimentaire, traitement des eaux, traitement de l'air...),
- Les adsorbants minéraux notamment à base de silice, d'argile ou encore les alumines et les zéolithes,
- Les résines polymériques, dont le noyau est constitué d'un polymère sur lequel des sites actifs spécifiques peuvent être greffés.

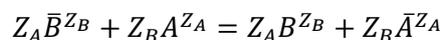
La capacité d'adsorption dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- Les propriétés de l'adsorbant (la porosité, la surface spécifique, la taille des particules),
- Les propriétés du soluté (solubilité dans le solvant, la charge ionique, le pKa, le poids moléculaire, la concentration du soluté),
- Les propriétés du solvant (pH, température, force ionique, présence ou non d'autres solutés)
- Les interactions à l'interface solide/liquide,
- Le dispositif expérimental.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système donné sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions. Ces isothermes représentent la quantité de soluté adsorbée dans la phase solide (q) en fonction de la quantité de soluté résiduelle dans la phase liquide (c) à l'équilibre. En fonction de la forme de l'isotherme, on peut qualifier l'adsorption de favorable (forme concave), linéaire ou non favorable (forme convexe).

### 5.2.2 Les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions consiste à séparer des molécules en fonction de leur différence de charge. Une résine échangeuse d'ion est constituée d'une matrice sur laquelle sont présents des groupements en équilibre avec un contre ion. L'ensemble est donc électriquement neutre. Lors du passage d'une phase mobile possédant des molécules chargées, il se crée un échange entre les molécules et les contre ions de la résine. L'équilibre entre une résine avec un contre ion B de valence Z<sub>B</sub>, et une molécule chargée A de valence Z<sub>A</sub> de même charge donne :



Avec :  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$  : les molécules fixées sur le support, A et B : les molécules présentes en solution.

Dans le cas d'un échange binaire, le coefficient d'échange K<sub>B,A</sub> et le facteur de séparation S<sub>B,A</sub> sont définis de la façon suivante :

$$K_{B,A} = \frac{\bar{X}_B^{-Z_A} * X_A^{Z_B}}{\bar{X}_A^{-Z_B} * X_B^{Z_A}} = \frac{[\bar{B}]^{Z_A} * [A]^{Z_B}}{[B]^{Z_A} * [\bar{A}]^{Z_B}} \text{ et } S_{B,A} = \frac{\bar{X}_B * X_A}{\bar{X}_A * X_B} = \frac{[\bar{B}] * [A]}{[\bar{A}] * [B]}$$

Avec  $\bar{X}$  et X : représentent respectivement les fractions molaires dans les phases solide et liquide et  $[\bar{X}]$  et [X] : représentent respectivement les concentrations dans les phases solide et liquide.

Dans le cas simple d'un échange binaire entre deux ions monovalents, on obtient  $Z_B = Z_A = 1$  et  $X_B + \bar{X}_B = \bar{X}_A + X_A = 1$ , la constante d'équilibre devient :

$$K_{B,A} = \frac{\bar{X}_B * X_A}{X_A * \bar{X}_B}$$

L'équilibre peut être représenté par un diagramme appelé isotherme d'échange d'ions et représentant la répartition entre la phase liquide et la phase solide d'un ion à l'équilibre (Figure 50).

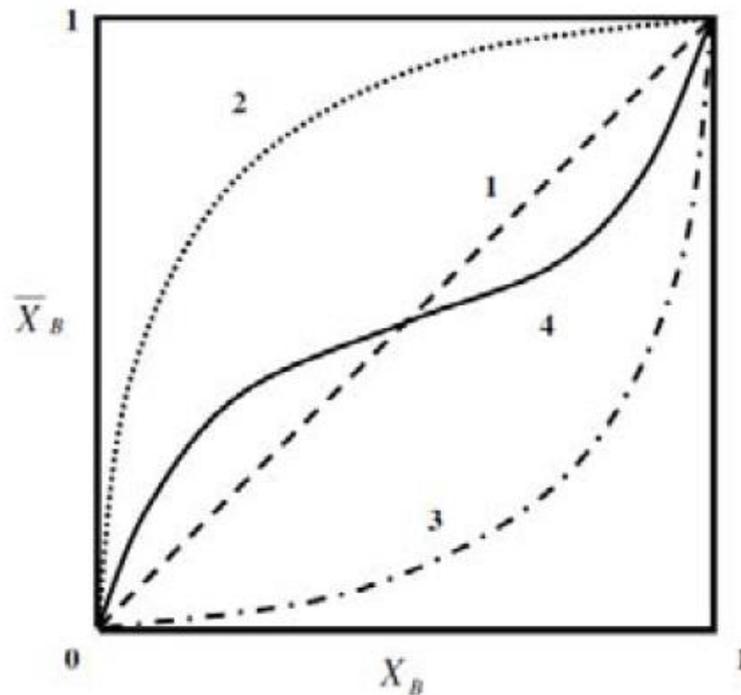


Figure 30 : Isotherme d'échange d'ions A et B. 1 : isotherme linéaire  $K_{B,A}=1$  ; 2 : isotherme concave  $K_{B,A}>1$  (échange favorable à l'ion B); 3 : isotherme convexe  $K_{B,A}<1$  (échange défavorable à l'ion B) ; 4 : isotherme sigmoïde (inversion d'affinité). D'après [96].

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un squelette, principalement polystyrénique ou polyacrylique, et de groupes fonctionnels fixés sur le squelette. Ces groupes fonctionnels sont de natures chimiques différentes. Dans le cas des échangeurs de cations, deux types d'échangeurs de cations peuvent être distingués, ceux dits fortement acides à base de groupements sulfoniques et ceux dits faiblement acides à base de groupements carboxyliques. Pour les échangeurs d'anions, le groupement fonctionnel est constitué d'une amine ou de l'ammoniac. De fait, à cause du grand nombre d'amines disponibles, il existe une plus grande variété d'échangeur d'anions. On les regroupe généralement en deux types : le type 1 correspondant aux résines les plus fortement basiques possédant un ammonium quaternaire tandis que le type 2 ont une basicité plus faible.

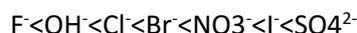
La préférence d'un échangeur pour un ion donné est liée à la :

- Sélectivité et valence : le contre ion avec la valence la plus élevée sera celui qui aura le plus d'interactions avec l'échangeur. Le phénomène est plus marqué en présence d'un échangeur fort avec une solution diluée.
- Affinité, phénomène de solvatation et de gonflement : la pression de gonflement et la taille des ions solvatés affectent aussi l'équilibre d'échange d'ions. Les résines attirent en priorité les ions qui produisent le plus faible gonflement (à valence égale).

De fait, pour une résine cationique forte on retrouve la classification suivante :



Pour une résine anionique forte on a :



Il est à noter que certaines résines adsorbantes peuvent avoir un comportement proche de l'échange d'ion. Celles-ci sont classées en fonction de leur polarité [97]:

- Les résines adsorbantes ionisées : ce sont des échangeurs fortement basiques utilisés sous la forme de chlorure (ex : l'amberlite IRA 900 Cl),
- Les résines adsorbantes phénoliques, possédant une fonction phénol ou faiblement basiques (ex : Amberlite XAD-761),
- Les résines adsorbantes inertes, composées de co-polymères macroporeux de styrène et de DVB à très haute réticulation et forte porosité (ex : l'amberlite XAD-4 et XAD-16)

### 5.2.3 Désorption et régénération

L'efficacité d'un procédé chromatographique repose sur la capacité à pouvoir récupérer les composés fixés de façon à valoriser ses composés tout en régénérant la résines avant une nouvelle utilisation. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Les plus répandues sont celles faisant intervenir un changement de pH ou le passage d'un solvant spécifique.

La régénération des résines échangeuse d'ions se fait en utilisant des solutions aqueuses contenant des ions échangeables avec les solutés fixés sur l'échangeur. Ces solutions peuvent être des solutions constituées d'ions de charges ou de concentrations plus élevées, voir dans certains cas des solutions avec un pH entraînant une modification de la charge des ions fixés.

### 5.2.4 Application à la purification d'extraits aqueux de bois

Les résines (adsorbantes ou échangeuses d'ions) peuvent être employées pour différents objectifs. Les résines peuvent être utilisées en pré-traitement pour limiter les phénomènes de colmatage d'une étape de filtration tangentielle, en fixant la lignine [90], [98]. Dans d'autres cas, les résines vont être utilisées pour enlever des molécules inhibitrices, associées aux lignines, de milieu de fermentation [99]–[109].

Tableau 6 : Tableau comparatif de différents adsorbants utilisés sur des autohydrolysats et des hydrolysats acides de bois.

Auteur	Adsorbant	Extraits
[99]	Zéolites	Autohydrolysats de peuplier
[100]	Charbon actif	Hydrolysats acide d'eucalyptus
[103]	Charbon actif	Hydrolysats acide d'eucalyptus
	Terre de diatomée	Hydrolysats acide d'eucalyptus
[104]	Charbon actif	Hydrolysats acide d'eucalyptus
[102]	Charbon actif	Hydrolysats acide d'eucalyptus
	Résine anionique	
	Résine cationique	
[106]	Résine anionique	Hydrolysats acide de peuplier
[107]	Charbon actif	Hydrolysats acide de chêne
	Résine anionique	
	Résine cationique	
	Résine non ionique	

Auteur	Adsorbant	Extraits
[108]	Résine échangeuse d'ion	Hydrolysate acide de chêne
[109]	Résine échangeuse d'anion	Hydrolysate acide dilué d'épicéa
[98]	Charbon actif	Autohydrolysate de bois de bouleau et d'épicéa
[110]	Résine échangeuse d'anion	Autohydrolysate de peuplier
[111]	Résine échangeuse d'anion	Autohydrolysate d'épicéa

Le Tableau 6 présente différents adsorbants appliqués sur des autohydrolysats et des hydrolysats acides de bois afin de retirer les lignines des milieux. Il en ressort que les résines anioniques représentent le type de résine le plus utilisé pour fixer les lignines avec une bonne efficacité. Cela permet aussi de récupérer les composés fixés pour analyse ou pour valorisation. A l'inverse, le charbon actif qui est aussi régulièrement utilisé ne permet pas de récupérer les composés fixés mais présente des rendements de fixation de près de 100%.

## 6 Conclusion

La littérature est très riche sur la transformation du bois. L'objectif de ce chapitre était de présenter un état de l'art sur l'industrie papetière, les matières premières utilisées dans cette industrie, notamment le bois de feuillus et de résineux en mettant en avant les différences morphologiques et chimiques entre ces deux catégories mais aussi entre les essences des bois de feuillus. Par la suite, après un rappel sur la théorie de l'extraction solide liquide, l'extraction aqueuse des hémicelluloses de bois de feuillus en conditions subcritiques a été présentée en rappelant les mécanismes de réaction et d'extraction qui y sont associés ainsi que les différents paramètres influençant l'extraction. La température représente notamment un paramètre clé. L'extraction des composés phénoliques, et notamment des lignines et des tannins, a été abordée avec un constat qui est que peu d'études se sont portées sur l'extraction des lignines et des tannins en conditions subcritiques. Un élargissement à d'autres techniques d'extraction a été abordé pour comprendre les mécanismes liés à l'extraction de ces catégories de molécules et envisager ce qui pourra gouverner l'extraction en condition subcritique. Enfin, la purification d'extraits aqueux de bois a été abordée via les techniques membranaires et les techniques chromatographiques. Concernant les techniques membranaires, les principales études se rattachant à la purification d'autohydrolysats de bois, contenant à la fois des oligo/monosaccharides et des composés phénoliques dérivant de la lignine, indiquent que des phénomènes de colmatage importants ont lieu à cause de la présence de la lignine qui entraîne une diminution importante des flux de perméats. De même pour certains extraits riches en tannins et acides phénoliques, des phénomènes de colmatage important sont observés. Concernant les techniques chromatographiques, celles-ci sont utilisées soit en amont de la filtration membranaire afin de faciliter la filtration par fixation des lignines, soit après la filtration membranaire afin de séparer la fraction sucre/non sucre. Pour des extraits aqueux de bois riches en hémicelluloses et lignines, l'utilisation des résines a été étudiée pour fixer les lignines et d'autres composés inhibiteurs, pour faciliter la fermentation des sucres présents dans ces extraits.

Cette étude bibliographique, spécifique aux extraits de bois de feuillus en conditions subcritiques, montre qu'il existe peu de données concernant l'extraction et encore moins sur un procédé global de fractionnement du bois, incluant les procédés de purification. L'objectif de la thèse sera dans un premier temps d'essayer de définir les conditions optimales d'extraction des composés phénoliques et des hémicelluloses afin de mener une extraction fractionnée qui permettra de faciliter les étapes avalées de purification. Les travaux se focaliseront ensuite sur la compréhension des mécanismes impliqués dans la séparation des composés phénoliques et des hémicelluloses, puis des

différents composés phénoliques. Une combinaison de techniques chromatographiques et membranaires sera menée sur des solutions synthétiques puis sur des extraits industriels de bois de feuillus.





## Sommaire du chapitre

<b>SOMMAIRE DU CHAPITRE.....</b>	<b>73</b>
<b>1 ORIGINE, CONDITIONNEMENT ET CARACTERISATION DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS .....</b>	<b>75</b>
1.1 ORIGINE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS .....	75
1.2 PRETRAITEMENT DES COPEAUX DE BOIS .....	75
1.2.1 SECHAGE .....	75
1.2.2 TAMISAGE .....	75
1.2.3 BROYAGE.....	75
1.3 CARACTERISATION CHIMIQUE DES COPEAUX DE BOIS .....	76
1.3.1 DETERMINATION DES TENEURS EN MATIERES SECHES ET MINERALES .....	76
1.3.2 DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN FIBRES PARIETALES .....	76
1.3.3 DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN SUCRES STRUCTURAUX ET EN LIGNINE KLASON .....	77
1.3.4 DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN AZOTE TOTAL.....	78
1.3.5 DETERMINATION DE LA TENEUR EN COMPOSES HYDOSOLUBLES.....	79
1.4 COMPOSITION MASSIQUE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS.....	79
<b>2 MODELISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES [114], [115].....</b>	<b>81</b>
2.1 PRESENTATION DES PLANS D'EXPERIENCES.....	81
2.1.1 APPLICATION DES PLANS DE DOEHLERT A L'EXTRACTION EN EAU SUBCRITIQUE EN ASE ET REACTEUR AUTOCLAVE 8L .....	82
2.1.2 APPLICATION DE PLAN NON CONVENTIONNEL A L'EXTRACTION EN EAU SUBCRITIQUE EN LESSIVEUR 20L.....	83
2.2 CALCUL DES COEFFICIENTS ET STATISTIQUE APPLIQUEE AUX PLANS D'EXPERIENCES .....	85
2.2.1 CALCUL DES COEFFICIENTS .....	85
2.2.2 STATISTIQUES APPLIQUEES AUX PLANS D'EXPERIENCES.....	86
<b>3 EXTRACTION EN CONDITIONS SUBCRITIQUES – APPLICATION AUX COPEAUX DE BOIS DE FEUILLUS DU MASSIF PYRENEEN .....</b>	<b>88</b>
3.1 EXTRACTION EN UTILISANT L'ACCELERATED SOLVENT EXTRACTOR (ASE).....	88
3.2 EXTRACTION EN REACTEUR AUTOCLAVE DE 8L .....	89
3.2.1 PRESENTATION DU REACTEUR AUTOCLAVE.....	89
3.2.2 ESSAIS PRELIMINAIRES .....	90
3.2.3 PRESENTATION DES ESSAIS AUTOCLAVE.....	91
3.3 EXTRACTION EN LESSIVEUR 20L .....	93
<b>4 TECHNIQUES SEPARATIVES APPLIQUEES A LA VALORISATION D'EXTRAITS RICHES EN COMPOSES PHENOLIQUES .....</b>	<b>95</b>
4.1 TECHNIQUES MEMBRANAIRES .....	95
4.2 TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES.....	97

4.2.1	RESINES UTILISEES .....	97
4.2.2	CHROMATOGRAPHIE EN COLONNE .....	97
4.2.3	APPLICATION AU TRAITEMENT D'EXTRAIT DE CHATAIGNIER.....	98
4.2.4	APPLICATION A LA PERCOLATION DE SOLUTION MODELE .....	98
<b>5</b>	<b>METHODES ANALYTIQUES POUR LA CARACTERISATION DES EXTRAITS.....</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b>METHODES APPLIQUEES CHEZ FIBRE EXCELLENCE .....</b>	<b>99</b>
5.1.1	DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIERES SECHES D'UN HYDROLYSAT/EXTRAIT.....	99
5.1.2	DETERMINATION DE LA COMPOSITION EN SUCRES.....	99
5.1.3	MESURE DES TENEURS EN FURFURAL, HMF ET ACIDE ACETIQUE DANS UN HYDROLYSAT .....	101
<b>5.2</b>	<b>METHODES ANALYTIQUES APPLIQUEES AU LCA .....</b>	<b>101</b>
5.2.1	ÉVALUATION DE LA TENEUR EN MATIERES SECHES DES EXTRAITS.....	101
5.2.2	DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN XYLOSE TOTAL ET MONOMERE .....	102
5.2.3	SYSTEME DE DETECTION POUR LA QUANTIFICATION DES SUCRES.....	103
5.2.4	ÉVALUATION DE LA TENEUR EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX .....	103
5.2.5	ÉVALUATION DE LA TENEUR EN ACIDES PHENOLIQUES.....	104

# 1 Origine, conditionnement et caractérisation des copeaux de bois de feuillus

## 1.1 Origine des copeaux de bois de feuillus

Quatre essences de bois de feuillus ont été utilisées dans le cadre de cette thèse : le peuplier (*Populus*), le hêtre (*Fagus sylvatica*), le châtaignier (*Castanea sativa*) et le chêne (*Quercus robur*). Ces essences représentent les essences de feuillus les plus utilisées par l'usine Fibre Excellence Saint Gaudens SAS comme entrant pour la fabrication de pâte à papier de feuillus.

Ces différentes essences ont été fournies par Fibre Excellence en début d'année 2016. Les copeaux ont été récupérés sur site en sortie de broyeur, en zone de stockage avant alimentation du réacteur kraft de l'usine. Les copeaux reçus en l'état n'ont pas été classés.

Des essais ont été réalisés avec chaque essence individuelle mais aussi avec un mélange de bois représentant la composition moyenne annuelle entrante dans le procédé papetier. La composition de ce mélange, dénommé Mix Bio<sup>3</sup>, est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition massique du mélange Mix Bio<sup>3</sup> entrant dans le procédé kraft de Fibre Excellence Saint Gaudens SAS.

	%Massique
<b>Peuplier</b>	47%
<b>Hêtre</b>	24%
<b>Chêne</b>	17%
<b>Châtaignier</b>	12%

## 1.2 Prétraitement des copeaux de bois

### 1.2.1 Séchage

Les copeaux de bois étant frais, ils présentent une teneur en matière sèche de 50%. Pour les préserver de la dégradation induite par la moisissure, ils ont été séchés sur des plateaux, dans des étuves à 45°C, pendant 3 jours pour atteindre une teneur en matière sèche de l'ordre de 90%.

### 1.2.2 Tamisage

Les copeaux séchés ont été tamisés à l'aide d'un tamis vibrant continu de la marque Perrier avec une grille à maille carrée de 2,5x2,5cm. Une fois secs et classés, les copeaux de bois ont été stockés dans des sacs en toile de jute et placés dans la halle de stockage des végétaux du LCA. Ces copeaux ont été directement mis en œuvre pour les essais d'extraction en réacteur autoclave 8L et en lessiveur 20L.

Les refus de la grille ont été récupérés pour être broyés plus finement.

### 1.2.3 Broyage

Pour les caractérisations des matières premières et les essais en ASE, les différentes essences de bois ont été broyées indépendamment à l'aide d'un broyeur à couteaux Pulverisette FRITSCH BRO 181 équipé d'une grille d'exclusion de taille variable (0,5 à 6 mm). Un nettoyage complet de l'appareil a été réalisé entre chaque essence.

Afin d'éviter l'échauffement de la matière et l'engorgement du broyeur, le broyage a été réalisé en deux étapes :

- Une première étape de broyage avec une grille de 6 mm,

- Une deuxième étape consécutive de broyage avec une grille de 1 mm.

Les copeaux broyés ont été alors stockés dans des contenants en plastique.

### 1.3 Caractérisation chimique des copeaux de bois

#### 1.3.1 Détermination des teneurs en matières sèches et minérales

Pour les matières premières, les teneurs en matières sèches ont été déterminées avant chaque caractérisation ou chaque essai d'extraction, i) sur les copeaux classés pour les essais en réacteur autoclave 8L et lessiveur 20L et ii) sur les copeaux broyés pour les essais en ASE.

La teneur en matière sèche a été déterminée suivant la norme NF V 03-903. Une masse ( $m_i$ ) d'échantillon (1 à 5 g) a été introduite dans un creuset en porcelaine préalablement séché à 103°C et dont la tare a été mesurée préalablement ( $m_0$ ). L'ensemble a été ensuite placé dans une étuve ventilée à 103±2°C jusqu'à poids constant ( $m_{103}$ ). La matière sèche, exprimée en pourcent, a été alors calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 10) \quad \%MSi = \frac{m_{103} - m_0}{m_i} * 100$$

Le pourcentage de matière minérale ou cendre a été déterminée par calcination selon la norme NF V 03-322. Les échantillons secs, préparés selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent, ont été introduits dans un four à 550°C pendant 6h. Après refroidissement dans un dessiccateur, les creusets ont été de nouveaux pesés ( $m_{550}$ ). La teneur en matières minérales, exprimée en pourcent, a été alors calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 11) \quad \%MMi = \frac{m_{550} - m_0}{m_i * \%MS} * 100$$

#### 1.3.2 Détermination de la composition en fibres pariétales

La composition en fibres pariétales a été déterminée par la méthode ADF (acide detergent fiber)-NDF (neutral detergent fiber), autrement appelée méthode Van Soest and Wine du nom des personnes qui ont développé la méthode [112]. La méthode permet de déterminer la part de cellulose, hémicellulose et lignine dans la biomasse végétale par extraction séquencée des différents composés.

L'extraction a été réalisée à partir de 1 g de matière introduite dans des frittés spéciaux préalablement tarés et s'adaptant sur un système Tecator Fibertec M1017 (Foss). L'appareil est équipé d'une première rampe permettant de réaliser l'extraction à ébullition à l'aide d'un chauffage à reflux et d'une deuxième rampe non chauffée pour réaliser les extractions à température ambiante. Les deux rampes sont reliées à un système sous vide permettant de séparer la phase liquide en conservant la phase solide sur le fritté. Les solutions utilisées sont constituées des réactifs suivants :

- Réactif NDF : Laurylsulfate de sodium (150 g), éthylène diamine tétra-acétate de sodium (93,05 g), phosphate dissodique (22,8 g), borate de sodium décahydraté (34,05 g), éthylcellulose (5 L à 1 %) pour les constituants non fibreux,
- Réactif ADF : Hexadécyltriméthylammonium bromide à 2% dans de l'acide sulfurique 1N pour les hémicelluloses,
- Réactif au permanganate de potassium : 2 volumes d'une solution de permanganate de potassium saturée pour 1 volume de solution tampon : nitrate de fer (6 g), solution aqueuse

de nitrate d'argent à 0,13 % (100 mL), acide acétique glacial (500 mL), acétate de potassium (5 g), alcool butylique tertiaire (400 mL) pour les lignines,

- Solution déminéralisante : Acide oxalique dihydraté (50 g), éthanol à 95 % (700 mL), acide chlorhydrique 12N (50 mL), eau distillée (250 mL),

L'extraction au réactif NDF permet d'extraire la fraction non pariétale. Elle a été réalisée en ajoutant 100 mL de solution NDF. Après une heure d'extraction à ébullition, les phases liquide et solide ont été séparées. Le résidu solide dans le fritté a été lavé avec de l'eau déminéralisée bouillante jusqu'à disparition de la mousse puis placé dans une étuve à 103°C pendant 12h avant d'être pesé puis calciné à 450°C pendant 6h. Le fritté a été ensuite placé dans un dessiccateur avant d'être pesé. Cette mesure permet de déterminer la teneur globale en cellulose, hémicellulose et lignine.

L'extraction au réactif ADF permet d'extraire la fraction hémicellulosique laissant ainsi la cellulose et la lignine. Cette extraction est réalisée dans les mêmes conditions de temps, de température et de volume de solution que l'extraction au réactif NDF sur 1 g de matière. Après extraction et séparation de la phase liquide et lavage du résidu solide à l'eau bouillante, le fritté et le résidu restant sont placés dans une étuve à 103°C pendant 12h avant d'être pesés. La fraction organique restante est constituée de cellulose et de lignine.

L'extraction au permanganate de potassium permet d'extraire la lignine dans le résidu de l'extraction ADF. Elle a été réalisée à température ambiante à l'aide d'une solution saturée de permanganate de potassium et d'une solution tampon (2/1 v/v). Après 90 min de mise en contact, la phase liquide a été retirée par aspiration et le résidu a été lavé à l'aide d'une solution déminéralisante jusqu'à l'obtention d'une fibre blanche. Deux lavages à l'éthanol ont été ensuite effectués avant le séchage à l'étuve pendant 12h et sa calcination pendant 6h à 450°C. La pesée après chaque étape de séchage et calcination permet de calculer la fraction de lignine et de cellulose.

La teneur pour chaque fraction a été calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 12) \quad \%Cell = \frac{(m_3 - m_1) * (1 - \%MM)}{m_i * \%MSi} * 100$$

$$(Eq. 13) \quad \%Lig = \frac{(m_2 - m_3)}{m_i * \%MSi} * 100$$

$$(Eq. 14) \quad \%HCell = \frac{(m_2 - m_1) - (m_i * \%MS) * (\%MM + \%Cell + \%Lig)}{m_i * \%MSi} * 100$$

Avec %Cell : pourcentage de cellulose dans la biomasse exprimé par rapport à la matière sèche initiale, %Lig : pourcentage de lignine dans la biomasse exprimé par rapport à la matière sèche initiale, %HCell : pourcentage de hémicellulose dans la biomasse exprimé par rapport à la matière sèche initiale  
 $m_1$  : tare du fritté sec,  $m_2$  : la masse du fritté après extraction au NDF,  $m_3$  : masse du fritté après extraction au permanganate de potassium,  $m_i$  : masse initiale de matière brute, %MSi : matière sèche initiale, %MM : matière minérale des copeaux.

### 1.3.3 Détermination de la composition en sucres structuraux et en lignine Klason

Le dosage des sucres structuraux et des lignines a été réalisé suivant un protocole adapté du protocole développé par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) dans leur procédure NREL/TP-510-42618 [113]. Le principe de la méthode consiste à réaliser deux hydrolyses successives, la première avec de l'acide sulfurique à 72% à température ambiante pendant une heure et la deuxième avec de l'acide sulfurique à 4% à une température de 121 °C et durant 1 h. La partie solide

résiduelle (lignines acido-insolubles ou lignines Klason) est alors séparée de la phase liquide contenant les monomères de sucres et la lignine acido-soluble.

Dans un premier temps, 300 mg de copeaux broyés à 1 mm ont été introduits dans un tube en pyrex de 100 mL auquel sont ajoutés 3 mL d'acide sulfurique à 72%. Les tubes sont placés dans un bain marie à 30°C avec une tige en téflon ou en verre afin d'agiter le milieu toutes les 5 min.

Après 1h de mise en contact, 84 mL d'eau sont ajoutés dans le tube afin de diluer l'acide sulfurique de 72% à 4%. Les tubes sont ensuite fermés hermétiquement avant d'être introduits dans un autoclave de paillasse (Alphaklave 23 – classic 3) pendant 1h à 121°C.

Une fois les tubes refroidis, le contenu des tubes est filtré sur un fritté sec et préalablement taré (marque Robu, porosité 4), fixé sur un dispositif de fiole à vide permettant de récupérer la phase liquide. La phase solide est récupérée sur le fritté qui est ensuite placé à l'étuve pendant 24h avant d'être pesé puis placé dans un four à calcination pendant 6h à 450°C avant d'être refroidi puis pesé.

La phase liquide est neutralisée à l'aide d'une solution de soude afin d'atteindre un pH compris entre 5 et 7. Le volume de soude ajouté est mesuré afin de déterminer le facteur de dilution induit par l'ajout de soude. Une fois neutralisés, les échantillons sont filtrés à 0,22 µm avec des filtres en acétate de cellulose et dilués avant d'être introduits dans des vials HPIC pour analyser la composition en sucres selon la méthode chromatographique décrite dans la suite du chapitre.

Les compositions en les différentes fractions sont calculées comme suit :

$$(Eq. 15) \quad \%Lignin\ Klason = \frac{(m_{sec} - m_{tare}) * V_{hydrolysat}}{m_i * \%MSi}$$

$$(Eq. 16) \quad \%Sucre = \frac{C_{sucre} * V_{hydrolysat}}{m_i * \%MSi}$$

Avec :  $m_{sec}$  : masse du fritté + du résidu solide retenu par le fritté après 24h à 103°C,  $m_{tare}$  : tare du fritté sec,  $C_{sucre}$  : représente la concentration en sucre (glucose, xylose, arabinose, galactose, mannose) de l'échantillon donné par la HPLIC,  $V_{hydrolysat}$  : représente le volume d'hydrolysat (soit 87mL).

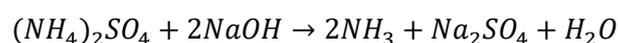
#### 1.3.4 Détermination de la composition en azote total

La détermination de la teneur en azote total a été réalisée par la méthode Kjeldhal (NF V 18-100) en deux étapes. Une première étape de conversion de l'azote organique contenu dans l'échantillon en azote minéral et une seconde étape le dosage de l'ammoniaque ainsi formé par un dosage acido-basique.

La transformation, par minéralisation en milieu acide, de l'azote organique contenu dans l'échantillon conduit à la formation de sulfate d'ammonium suivant la réaction :



Le protocole est le suivant : 0,5 à 1,5 g d'échantillon sont pesés dans les tubes d'analyse dans lesquels sont introduits 12,5 mL d'acide sulfurique concentré à 95 % et deux pastilles de catalyseur ( $CuSO_4$ ). Elle est effectuée pendant 2 h à une température de consigne de 400 °C (Tecator Kjeltex 2000 (Foss)). La minéralisation est suivie d'une distillation. Lors de la distillation, l'ammoniaque formée ( $NH_4^+$ ) est convertie en  $NH_3$  par action de la soude (la solution de soude utilisée est à 40 %) suivant la réaction :



80 mL d'eau distillée ont été ajoutés à 50 mL de NaOH à 40 % dans le tube de minéralisation contenant l'échantillon minéralisé. La distillation du contenu du tube permet d'entraîner à la vapeur, de façon automatique, l'ammoniac produit par l'ajout de la soude. L'ammoniac est piégé dans l'erlenmeyer contenant 30 mL d'acide borique à 4 %, du vert de bromocrésol et du rouge de méthyle par barbotage de la vapeur dans la solution aqueuse d'acide borique. L'indicateur coloré, rouge intense, vire au vert en présence d'un composé alcalin tel que l'ammoniac.

Afin de déterminer la teneur en azote total de l'échantillon, l'ammoniac a été ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique de 0,05 M ou 0,1 M, selon la teneur estimée dans l'échantillon, et la précision de la mesure désirée. La couleur de l'indicateur vire alors du vert au rose. La quantité d'acide chlorhydrique est directement proportionnelle à la quantité d'azote présente dans le milieu initial. La teneur en azote total a été calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 17) \quad \%Azote = \frac{(V - V') * N * M_N}{m_i * \%MSi} * 100$$

Avec V : volume d'acide utilisé pour la titration de l'échantillon (L), V' : volume d'acide utilisé pour la titration du blanc (L), N : Normalité de l'acide chlorhydrique (mol/L), M<sub>N</sub> : masse molaire de l'azote (g/mol).

### 1.3.5 Détermination de la teneur en composés hydrosolubles

Le système Tecator Fibertec M1017 (Foss) a été utilisé pour déterminer le rendement en composés solubles extraits à partir des essences de bois, avec le solvant d'extraction suivant : eau déminéralisée. Pour chaque matière, les extractions ont été réalisées en triplicat.

1 g de matière première broyée à 1 mm a été pesé précisément dans chacun des frittés et placé dans le Fibertec. 100 mL de solvant (soit un ratio L/S = 100) ont été ajoutés et l'extraction a été effectuée à la température d'ébullition du solvant pendant 1 h à pression atmosphérique.

L'extrait et les solutions de lavage ont été récupérés par aspiration à l'aide d'une trompe à vide puis placés dans une fiole jaugée de 200 mL dont le volume a été ajusté avec le solvant d'extraction. Les solutions de lavage sont les solutions récupérées par rinçages du résidu solide restant sur le fritté par le même solvant qui a servi à l'extraction.

Les taux de matière sèche des extraits (10 à 15 g de chaque extrait) ont été déterminés selon la norme NF V 03-903 présentée plus haut.

Le rendement en composés extractibles (ou potentiel en extractibles) est exprimé en pourcentage par rapport à la matière sèche initiale :

$$(Eq. 18) \quad \%Hydrosolubles = \frac{m_{\text{extrait}} \times \%MS_{\text{extrait}}}{m_i \times \%MSi} * 100$$

Avec m<sub>extrait</sub> : masse d'extrait récupéré (g), %MS<sub>extrait</sub> : taux de matière sèche de l'extrait, m<sub>i</sub> : masse initiale (g), %MS<sub>i</sub> : teneur en matière sèche initiale (%).

Ces extraits ont aussi été analysés pour déterminer leur teneur en polyphénols totaux selon la méthode de Folin Ciocalteu décrite dans la suite du chapitre.

## 1.4 Composition massique des copeaux de bois de feuillus.

La composition massique pour les différentes essences étudiées et le mix Bio<sup>3</sup> est présenté dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition massique des essences de bois feuillus et du mix Bio3.

Essences	%lignine Klason (g/100gMSi)	%Glucose (g/100gMSi)	%Xylose (g/100gMSi)	%Arabinose (g/100gMSi)	%Galactose (g/100gMSi)	%Mannose (g/100gMSi)	%Hydrosoluble (g/100gMSi)	%Polyphénols totaux hydrosoluble (gEAG/100gMSi )	%Azote total (g/100gMSi)	%MM (g/100gMSi)
Peuplier	29,33	42,80	15,80	0,50	0,70	2,40	4,00	1,00	0,10	0,80
Hêtre	19,38	46,70	21,50	0,00	1,20	1,30	2,80	1,30	0,07	0,46
Chêne	27,92	38,20	17,50	0,90	1,60	1,80	9,20	6,10	0,16	0,43
Châtaignier	23,28	40,10	16,10	0,00	1,20	2,10	11,20	8,70	0,12	0,48
Mix Bio3	25,00	42,00	17,00	0,40	1,00	2,20	2,40	2,20	0,10	0,57

## 2 Modélisation de l'extraction solide/liquide des copeaux de bois de feuillus par la méthodologie des plans d'expériences [114], [115]

### 2.1 Présentation des plans d'expériences

La modélisation par les plans d'expériences est la représentation d'une réponse mathématique fonction de l'évolution de plusieurs facteurs dans un domaine expérimental défini. De façon générale, la méthodologie des plans d'expériences et notamment les plans d'optimisations permet d'étudier un système en cherchant à limiter le nombre d'essais à réaliser. Par exemple, pour résoudre un modèle mathématique possédant 6 coefficients à déterminer, un minimum de 7 expériences réparties sur le domaine expérimental est nécessaire pour calculer les coefficients. Il est cependant à noter que plus le nombre d'essais réalisés sera important, meilleure sera l'analyse statistique validant le modèle.

Le modèle mathématique pour une réponse ( $Y$ ) va dépendre du nombre de facteurs étudiés. Il est basé sur un développement limité de Taylor dans lequel on suppose que les dérivés du développement sont considérés comme constantes. On obtient alors un polynôme du second degré :

$$(Eq. 19) \quad Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + e$$

Avec  $X_i$  : niveau attribué au facteur  $i$ ,  $a_0$  : coefficient du modèle mais aussi valeur de la réponse au centre du domaine,  $a_i$  : coefficient du facteur  $i$  étudié,  $a_{ii}$  : carré du facteur  $i$  et  $a_{ij}$  : coefficient d'interaction entre le facteur  $i$  et  $j$ .

L'équation précédente peut être représentée de la façon suivante :

$$(Eq. 20) \quad y = Xa + e$$

Avec  $y$  : le vecteur des réponses,  $X$  : la matrice de calcul qui dépend des points expérimentaux,  $a$  : vecteur des coefficients et  $e$  : vecteur des résidus

Il est à noter que les valeurs centrées réduites sont utilisées dans le modèle.

Parmi les plans d'optimisation existants, les plans de Doehlert présentent une bonne répartition des expériences dans le domaine expérimental. Pour deux facteurs, le domaine expérimental représente un cercle dont les points expérimentaux sont répartis de façon uniforme autour du cercle à égale distance du centre du domaine expérimental (Figure 31).

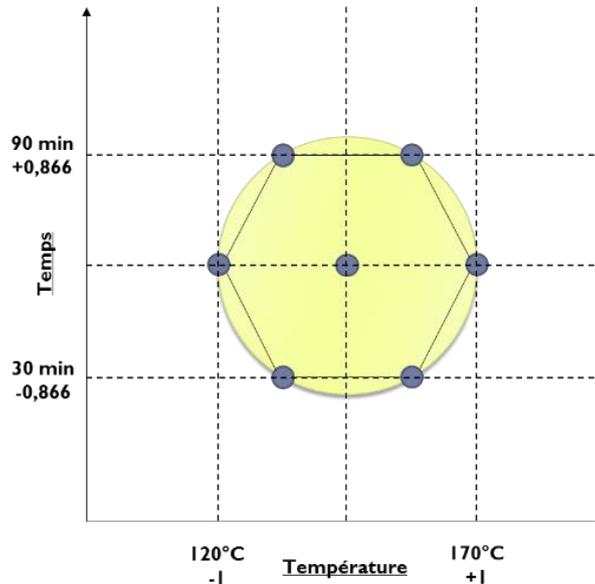


Figure 31 : Répartition des points expérimentaux pour un plan de Doehlert.

Sachant que dans ce type de plan, le premier facteur (F1) aura 5 niveaux d'étude et le deuxième facteur (F2) n'aura que 3 niveaux d'étude, il est nécessaire de faire un choix sur le facteur devant être favorisé.

### 2.1.1 Application des plans de Doehlert à l'extraction en eau subcritique en ASE et réacteur autoclave 8L

Les plans de Doehlert ont été utilisés pour étudier l'influence du temps et de la température sur l'extraction en eau subcritique de différentes essences bois dans deux systèmes d'extraction : l'ASE et un réacteur autoclave de 8L. Pour ces essais le domaine expérimental a été défini de la façon suivante :

Tableau 9 : Domaine expérimental du plan d'expériences

Facteur	Unités	Niveau						$\Delta$	
		-1	-0,866	-0,5	0	0,5	0,866		1
Température	°C	120		132,5	145	157,5		170	25
Temps	min		30,0		60		90,0		34,6

La répartition des expériences selon les plans de Doehlert pour deux facteurs est présentée dans la Figure 31. Les points expérimentaux représentent les coordonnées des essais sous la forme de coordonnées centrées réduites dont les valeurs sont comprises entre -1 et +1, appelées variables centrées réduites. Le passage des variables centrées réduites aux variables réelles est réalisé par l'équation suivante :

$$(Eq. 21) \quad A = A_0 + \Delta X$$

Avec  $A_0$  : valeur réelle centrale du facteur étudié,  $A$  : valeur réelle,  $\Delta$  : pas de variation représentant l'écart absolu entre le bord du domaine (-1 ou +1) et la valeur centrale,  $X$  : variable centrée réduite. Les valeurs expérimentales à appliquer sont donc calculées à partir des valeurs données par le plan de Doehlert.

Il est couramment admis que pour réaliser une analyse statistique du modèle de répliquer les essais au centre du domaine expérimental de façon à réaliser une analyse de la variance du modèle. De fait, un triplicat du point au centre est réalisé portant à 9 le nombre d'essais (Tableau 10).

Tableau 10 : Matrice du plan de Doehlert en valeurs codées (gauche) et en valeurs réelles (droite).

n°	X1	X2	n°	Température (°C)	Temps (min)
1	1	0	1	170	60
2	-1	0	2	120	60
3	0,5	0,867	3	157,5	90
4	-0,5	-0,867	4	132,5	30
5	0,5	-0,867	5	157,5	30
6	-0,5	0,867	6	132,5	90
7	0	0	7	145	60
8	0	0	8	145	60
9	0	0	9	145	60

### 2.1.2 Application de plan non conventionnel à l'extraction en eau subcritique en lessiveur 20L

Initialement, l'étude de l'extraction en eau subcritique devait être menée selon un plan de Doehlert avec comme facteurs le ratio L/S et la température. Cependant, un problème technique a été détecté durant les essais. La vanne d'alimentation en vapeur du réacteur avait une fuite laissant entrer durant l'extraction de la vapeur modifiant ainsi le ratio L/S en continu dans le réacteur. Heureusement, des prélèvements au cours du temps et un suivi de la vapeur ont permis de calculer l'entrée en vapeur dans le réacteur et de suivre l'extraction au cours du temps. Par contre, les résultats ne pouvaient plus être traités comme un plan de Doehlert. Le temps a donc été intégré comme facteur et chaque point considéré comme une expérience à part entière.

On se retrouve alors avec un plan non conventionnel à trois facteurs avec des essais supplémentaires venant renforcer le modèle. Le domaine expérimental est défini dans le Tableau 11.

Tableau 11: Niveaux des facteurs utilisés pour l'extraction à l'eau subcritique en lessiveur 20L.

Facteur	Unités	Niveau			$\Delta$
		-1	0	1	
Température	°C	160	165	170	5,0
Temps	min	30	75	120	45,0
Ratio L/S		2,1	3,7	5,3	1,6

Les variables centrées réduites sont calculées à partir des conditions de chaque essai fourni par Fibre Excellence. Le calcul de valeurs centrées réduites est réalisé à partir de l'équation présentée précédemment et les valeurs sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Matrice du plan non conventionnel en valeurs réelles (gauche) et valeurs codées (droite).

n°	T (°C)	t (min)	L/S	X1	X2	X3
1	165	30	3,8	0,00	-1,00	0,09
2	165	60	3,8	0,00	-0,33	0,04
3	165	90	3,9	0,00	0,33	0,09
4	165	120	3,9	0,00	1,00	0,14
5	160	30	4,3	-1,00	-1,00	0,40
6	160	60	4,4	-1,00	-0,33	0,45
7	160	90	4,5	-1,00	0,33	0,50
8	160	120	4,6	-1,00	1,00	0,55
9	165	30	5,1	0,00	-1,00	0,85
10	165	60	5,2	0,00	-0,33	0,90
11	165	90	5,3	0,00	0,33	0,95
12	165	120	5,3	0,00	1,00	1,00
13	170	30	3,9	1,00	-1,00	0,13
14	170	60	4,0	1,00	-0,33	0,18
15	165	30	3,8	0,00	-1,00	0,08
16	165	60	3,9	0,00	-0,33	0,13
17	165	90	4,0	0,00	0,33	0,18
18	165	120	4,1	0,00	1,00	0,23
19	160	30	3,8	-1,00	-1,00	0,05
20	160	60	3,9	-1,00	-0,33	0,10
21	160	90	4,0	-1,00	0,33	0,15
22	160	120	4,0	-1,00	1,00	0,20
23	165	30	2,8	0,00	-1,00	-0,56
24	165	60	2,8	0,00	-0,33	-0,56
25	165	90	2,9	0,00	0,33	-0,51
26	165	120	2,9	0,00	1,00	-0,46
27	170	30	3,3	1,00	-1,00	-0,23
28	170	60	3,4	1,00	-0,33	-0,17
29	170	90	3,5	1,00	0,33	-0,12
30	170	120	3,6	1,00	1,00	-0,07
31	165	30	3,2	0,00	-1,00	-0,29
32	165	60	3,3	0,00	-0,33	-0,24
33	165	90	3,4	0,00	0,33	-0,18
34	165	120	3,5	0,00	1,00	-0,13
35	165	30	3,1	0,00	-1,00	-0,35
36	165	60	3,2	0,00	-0,33	-0,30
37	165	90	3,3	0,00	0,33	-0,25
38	165	120	3,4	0,00	1,00	-0,19
39	165	30	2,1	0,00	-1,00	-1,00
40	165	60	2,1	0,00	-0,33	-0,95
41	165	90	2,2	0,00	0,33	-0,90
42	165	120	2,3	0,00	1,00	-0,85

## 2.2 Calcul des coefficients et statistique appliquée aux plans d'expériences

Le traitement des données obtenues pour les différents plans d'expériences a été réalisée avec le logiciel Excel. Le traitement graphique pour obtenir les différents courbes d'isoréponses a été effectué avec le logiciel Scilab.

### 2.2.1 Calcul des coefficients

Le calcul des coefficients du modèle a été réalisé via l'opération mathématique suivante :

$$(Eq. 22) \quad \hat{a} = ({}^tXX)^{-1} {}^tXY$$

Avec X la matrice du modèle et Y la matrice des réponses expérimentales,  ${}^tX$  : matrice transposée de X,  ${}^tXX$  : matrice d'information et  $({}^tXX)^{-1}$  : matrice de dispersion.

La matrice du modèle représente l'ensemble des valeurs centrées réduites utilisées dans le modèle mathématique. A noter que pour le facteur  $a_0$  les valeurs centrées réduites associées sont toutes égales à +1. On obtient alors, dans le cas des plans de Doehlert le Tableau 13, et pour le plan non conventionnel le Tableau 14.

Tableau 13 : Matrice du modèle pour les plans de Doehlert.

X0	X1	X2	X1 <sup>2</sup>	X2 <sup>2</sup>	X1X2
1,000	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000
1,000	-1,000	0,000	1,000	0,000	0,000
1,000	0,520	0,866	0,270	0,750	0,450
1,000	-0,480	-0,866	0,230	0,750	0,416
1,000	0,520	-0,866	0,270	0,750	-0,450
1,000	-0,480	0,866	0,230	0,750	-0,416
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tableau 14 : Matrice du modèle pour le plan non conventionnel.

X0	X1	X2	X3
1,000	0,000	-1,000	0,085
1,000	0,000	-0,333	0,041
1,000	0,000	0,333	0,092
1,000	0,000	1,000	0,143
1,000	-1,000	-1,000	0,395
1,000	-1,000	-0,333	0,446
1,000	-1,000	0,333	0,497
1,000	-1,000	1,000	0,547
1,000	0,000	-1,000	0,848
1,000	0,000	-0,333	0,899
1,000	0,000	0,333	0,949
1,000	0,000	1,000	1,000
1,000	1,000	-1,000	0,129

X0	X1	X2	X3
1,000	1,000	-0,333	0,180
1,000	0,000	-1,000	0,082
1,000	0,000	-0,333	0,133
1,000	0,000	0,333	0,184
1,000	0,000	1,000	0,234
1,000	-1,000	-1,000	0,052
1,000	-1,000	-0,333	0,103
1,000	-1,000	0,333	0,154
1,000	-1,000	1,000	0,204
1,000	0,000	-1,000	-0,560
1,000	0,000	-0,333	-0,560
1,000	0,000	0,333	-0,510
1,000	0,000	1,000	-0,459
1,000	1,000	-1,000	-0,226
1,000	1,000	-0,333	-0,175
1,000	1,000	0,333	-0,124
1,000	1,000	1,000	-0,073
1,000	0,000	-1,000	-0,286
1,000	0,000	-0,333	-0,235
1,000	0,000	0,333	-0,184
1,000	0,000	1,000	-0,134
1,000	0,000	-1,000	-0,347
1,000	0,000	-0,333	-0,296
1,000	0,000	0,333	-0,245
1,000	0,000	1,000	-0,194
1,000	0,000	-1,000	-1,000
1,000	0,000	-0,333	-0,949
1,000	0,000	0,333	-0,899
1,000	0,000	1,000	-0,848

## 2.2.2 Statistiques appliquées aux plans d'expériences

### 2.2.2.1 Validité des modèles

La validité des modèles a été évaluée en calculant le coefficient de détermination ( $R^2$ ) et par l'analyse de la variance suivant un test de Fisher avec une probabilité de 5%.

Le  $R^2$  est calculé de la façon suivante :

$$(Eq. 23) \quad R^2 = \frac{\sum (y_{i,\text{théorique}} - y_{\text{moyen}})^2}{\sum (y_{i,\text{expérimentale}} - y_{\text{moyen}})^2}$$

Avec :

$y_{i,\text{théorique}}$  : réponse calculée par le modèle

$y_{i,\text{expérimentale}}$  : réponse expérimentale

$y_{moyen}$ : moyenne des réponses pour les réplicats

L'analyse de la variance est menée de la façon suivante :

- Calcul de la variance d'ajustement :  $\sigma_{adj}^2$

$$(Eq. 24) \quad \sigma_{adj}^2 = \frac{\sum (y_{i,théorique} - y_{moyen})^2}{dofa}$$

Avec :

dofa : degré de liberté de la variance d'ajustement = nombre de points différents dans le plan d'expériences (n) – nombre de coefficients calculés (p).

- Calcul de la variance expérimentale :  $\sigma_{exp}^2$

$$\sigma_{exp}^2 = \frac{\sum (y_{i,expérimentale} - y_{moyen})^2}{dofe}$$

Avec :

dofe : degré de liberté de la variance expérimentale = nombre d'expériences (N) – nombre de points différents dans le plan d'expériences (n).

- Calcul de la variance résiduelle :  $\sigma_{res}^2$

$$(Eq. 25) \quad \sigma_{res}^2 = \frac{\sum (y_{i,expérimentale} - y_{i,théorique})^2}{dofr}$$

Avec :

dofr : degré de liberté de la variance résiduelle = nombre d'expériences (N) – nombre de coefficients calculés (p).

La valeur F correspond au rapport entre le  $\sigma_{adj}^2$  et  $\sigma_{exp}^2$ . La valeur est comparée à la valeur présente dans la table de Fisher pour une probabilité inférieure à 5%. Si la valeur F est inférieure à la valeur obtenue dans la table de Fisher alors le modèle sera considéré comme statistiquement valable. Pour déterminer la valeur dans la table de Fisher on utilise comme degrés de liberté dofa et dofe.

#### 2.2.2.2 Significativité des coefficients

Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, un test de significativité des coefficients peut être réalisé pour déterminer d'un point de vue statistique si un facteur est influent ou non sur la réponse étudiée.

Dans un premier temps, la dispersion des coefficients est évaluée à partir d'une formule donnant l'erreur sur les coefficients du modèle lorsqu'on possède une estimation du résidu. La formule est la suivante :

$$(Eq. 26) \quad \text{Diag } V(\hat{a}) = \sigma_{res}^2 \text{Diag} ({}^tXX)^{-1}$$

Cette équation représente les variances des coefficients qui sont égales à la variance du résidu multipliée par l'élément diagonal de la matrice de dispersion. Les variances des coefficients sont donc les termes présents dans la diagonale de la matrice  $V(\hat{a})$ .

Pour tester la significativité des coefficients, on calcule le rapport entre le coefficient et son écart type et on compare cette valeur à la valeur obtenue dans la table de Student pour un degré de liberté égal à  $df$  pour une probabilité de 5%. Le coefficient est alors considéré comme significatif si :

$$(Eq. 27) \quad \frac{\hat{a}}{\sqrt{Diag V(\hat{a})}} > t - student$$

### 3 Extraction en conditions subcritiques – application aux copeaux de bois de feuillus du massif pyrénéen

Plusieurs systèmes d'extractions ont été mis en œuvre dans le cadre de la thèse et sont présentés dans cette partie. Les systèmes d'extraction vont de l'échelle laboratoire avec l'ASE, jusqu'au pilotes d'extraction batch dans un réacteur de 8L et dans un lessiveur de 20L sur site industriel.

#### 3.1 Extraction en utilisant l'*Accelerated Solvent Extractor* (ASE)

Les essais à l'échelle analytique ont été réalisés en ASE (Accelerated Solvent Extractor). Le principe de l'extraction en ASE est de réaliser une extraction solide liquide en travaillant sous pression, ce qui permet de maintenir le solvant à l'état liquide même à haute température. Les extractions sont donc réalisées dans des conditions dites sub-critiques.

Les extractions ont été réalisées sur un appareil Dionex ASE 350, constitué de 4 parties :

- Un carrousel où sont stockées les cellules contenant la matière sur laquelle sera réalisée l'extraction.
- Un carrousel contenant les vials dans lesquels seront récupérés les extraits.
- Les réservoirs à solvant permettant de réaliser des extractions avec un solvant pur, un binaire ou un ternaire.
- Un four à température contrôlée dans lequel est réalisée l'extraction.

Les cellules ASE sont montées de la façon suivante :

- Dans un premier temps, un filtre en fibre de verre est placé sur le fritté de la cellule, puis le corps de la cellule est vissé afin d'assurer le maintien du filtre.
- 0,5 g de matière première broyée à 1mm sont mélangés avec 2,5g de terre de diatomée dans un bécher. La terre de diatomée permet de diluer la matière première pour éviter les phénomènes de saturation et assurer le contrôle de la pression dans la cellule. Le mélange est introduit dans la cellule en tassant légèrement.
- La cellule est ensuite fermée.

Une fois les cellules prêtes, celles-ci sont placées dans le carrousel. La température des essais étant variable une séquence est programmée avec notamment un classement des cellules en fonction de la température de fonctionnement de façon à éviter les descentes de température du four de l'ASE pendant la séquence.

L'ASE a été utilisée de deux façons différentes : avec une seule extraction (mode batch) ou par extraction multi-étagée (mode cycle) (Tableau 15). La pression dans la cellule est fixée à 100 bar par le constructeur. Le ratio L/S obtenu lors de l'extraction est de 60 pour chaque vial.

Le mode batch a été utilisé (Tableau 16) :

- dans le cadre des plans d'expériences pour le châtaignier et le hêtre, dont les conditions opératoires sont présentées, conjointement à celles des essais autoclave, dans la partie 2.1.1.
- pour les essais sur le peuplier, le chêne et le mix d'essences qui ont été réalisés à 120°C et 170°C pour un temps de 60 min.

Le mode cycle a été utilisé pour déterminer le rendement maximal d'extraction en composés phénoliques à 170°C en réalisant plusieurs extractions consécutives sur un même résidu solide de façon à l'épuiser. L'épuisement de matière a été testé sur chaque essence de bois de feuillus. Les différents paramètres étudiés pour ces essais sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres opératoires pour l'extraction en mode batch et cycle de l'ASE.

Paramètres	Mode batch	Mode cycle
Masse initiale	0,5 g	0,5 g
Solvant	Eau	Eau
Température	[120°C - 170°C]	170°C
Pression	100 Bars	100 Bars
Nombre de cycle/vial	1	1
Nombre de vials	1	12
Temps par cycle	[30 min – 90 min]	5 min
Vidange cellule	100%	100%

## 3.2 Extraction en réacteur autoclave de 8L

### 3.2.1 Présentation du réacteur autoclave

Le réacteur autoclave est un réacteur en acier inoxydable de 8L fabriqué par la société Top Industrie (Figure 32). Il est équipé d'un panier en acier inox de 2,6L permettant d'introduire et de sortir facilement les copeaux du réacteur. La configuration du réacteur et du panier a limité le ratio liquide/solide à 6 pour avoir une quantité suffisante au recouvrement du lit de copeaux tassés dans le panier. Des ratio liquide/solide inférieurs n'ont pas été envisageables (voir 3.2.2).

La chauffe du réacteur est assurée par une double enveloppe constituée d'un collier électrique relié à un contrôleur/régulateur et à une sonde de température plongeant entre le panier de copeaux et la paroi du réacteur. Un isolant est placé autour du réacteur afin de limiter les pertes thermiques et un manomètre de type bourdon indique la pression dans le réacteur.



Figure 32 : Réacteur autoclave de 8L.

### 3.2.2 Essais préliminaires

Des essais préliminaires avec de l'eau seule ont été réalisés afin de connaître expérimentalement l'inertie du réacteur pour optimiser la montée en température. Cette optimisation sera ensuite transférée à un mélange eau/copeaux. Les premiers essais avec l'eau ont montré que pour atteindre la température souhaitée, une première température de consigne inférieure de 10°C à la température de travail souhaitée est entrée en début d'essais. L'inertie thermique du réacteur engendre un dépassement de la première température de consigne de 10°C qui permet d'atteindre la valeur de travail. La deuxième valeur de consigne égale à la température de travail est entrée dans le régulateur. Le régulateur va ensuite réguler de façon précise en prenant en compte les pertes thermiques. L'intérêt de cette méthode est de prendre en compte l'important delta de température entre la température de consigne et la température initiale dans le réacteur et de limiter la puissance fournie par la double enveloppe qui pourrait entraîner une surchauffe du milieu.

Un test préliminaire (Essai 0) a ensuite été réalisé avec des copeaux de peuplier en remplissant le panier de copeaux et en immergeant celui-ci dans l'eau. La température du premier essai est de 150°C. Les profils de température de consigne et du procédé lors de l'essai sont présentés dans la Figure 33. On obtient un temps de montée à la température souhaitée de 35min, un temps de palier de 100min et un temps de refroidissement avant de pouvoir soutirer ( $T < 95^{\circ}\text{C}$ ) de 60min.

Un bilan en matière sèche a été réalisé afin d'estimer les pertes dans le procédé. Les pertes sont estimées à 3% par rapport à la matière entrante. Elles sont principalement dues à la matière restée collée aux parois du réacteur.

Le principal problème ici est le ratio L/S initial de 8,6, trop élevé par rapport au domaine expérimental initialement visé (L/S : 3 à 5). L'ajout de billes en verre dans le réacteur a été testé pour minimiser le ratio L/S mais cela a engendré un problème technique. Un dépôt important de matière a été observé sur les billes, les rendant collantes les unes aux autres. Le panier de copeaux était alors difficile à sortir. Cette solution a donc été abandonnée. Un optimum technique a été trouvé en remplissant le panier avec une quantité de copeaux telle qu'une fois placé dans le réacteur et après ajout d'eau, le ratio L/S soit de 6 pour les différentes essences testées.

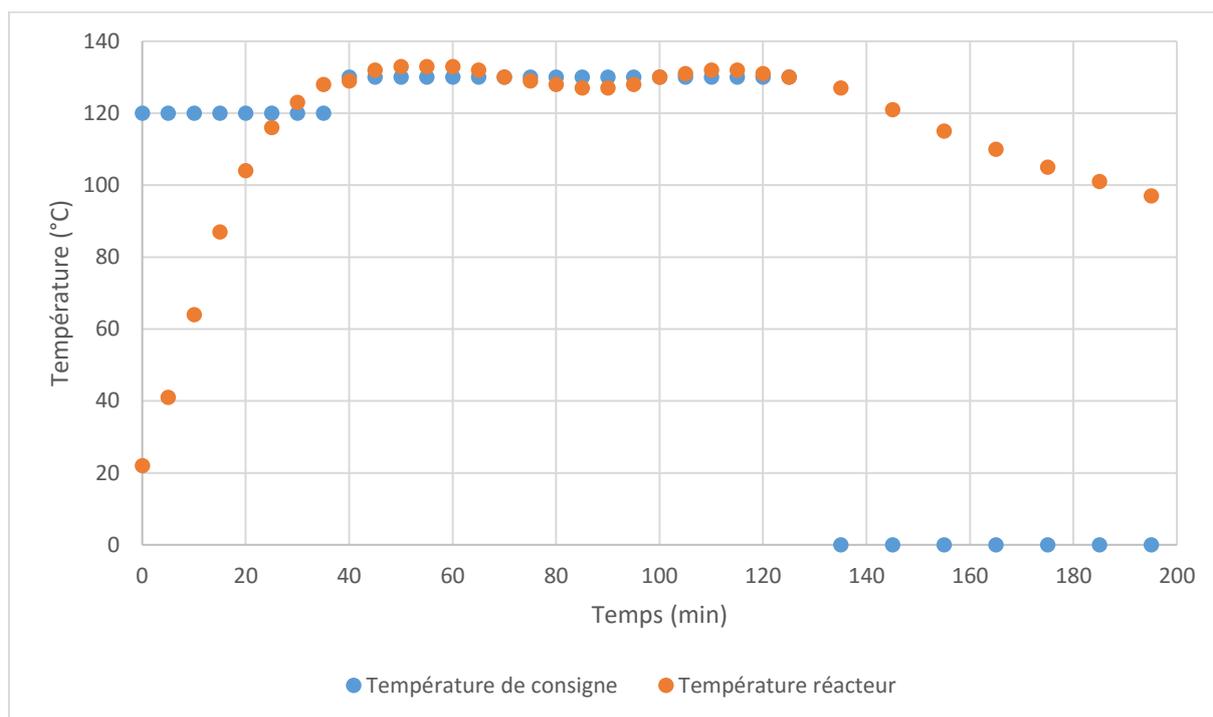


Figure 33 : Profil de température pour l'essai 0.

### 3.2.3 Présentation des essais autoclave

Les essais réalisés dans l'autoclave de 8L ont suivi les plans d'expériences présentés dans la partie 2.1.1. pour le châtaignier et le hêtre. A ce plan, se sont ajoutés 3 essais pour ces mêmes essences représentant l'effet de montée pour atteindre la température de travail et la descente de température avant soutirage.

De plus, des essais supplémentaires avec le peuplier, le chêne et le mélange Mix Bio<sup>3</sup> ont été réalisés pendant 60 min à 120°C et 170°C.

L'ensemble des conditions opératoires pour l'extraction en autoclave est présenté dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des essais d'extraction solide/liquide réalisés en ASE et en réacteur autoclave. Les essais pour le châtaignier et le hêtre sont ceux réalisés via le plan d'expérience.

Essais	Technologie	Matière première	T (°C)	t (min)
1	ASE	Châtaignier	170	60
2	ASE	Châtaignier	120	60
3	ASE	Châtaignier	158	90
4	ASE	Châtaignier	133	30
5	ASE	Châtaignier	158	30
6	ASE	Châtaignier	133	90
7	ASE	Châtaignier	145	60
8	ASE	Châtaignier	145	60
9	ASE	Châtaignier	145	60
10	ASE	Hêtre	170	60
11	ASE	Hêtre	120	60
12	ASE	Hêtre	158	90

Essais	Technologie	Matière première	T (°C)	t (min)
13	ASE	Hêtre	133	30
14	ASE	Hêtre	158	30
15	ASE	Hêtre	133	90
16	ASE	Hêtre	145	60
17	ASE	Hêtre	145	60
18	ASE	Hêtre	145	60
19	ASE	Peuplier	120	60
20	ASE	Peuplier	170	60
21	ASE	Chêne	120	60
22	ASE	Chêne	170	60
23	ASE	Mix Bio <sup>3</sup>	120	60
24	ASE	Mix Bio <sup>3</sup>	170	60
25	Autoclave	Châtaignier	171,1	60
26	Autoclave	Châtaignier	120,1	60
27	Autoclave	Châtaignier	157,5	90
28	Autoclave	Châtaignier	133,5	30
29	Autoclave	Châtaignier	155,5	30
30	Autoclave	Châtaignier	131,6	90
31	Autoclave	Châtaignier	144,6	60
32	Autoclave	Châtaignier	146,8	60
33	Autoclave	Châtaignier	145,3	60
34	Autoclave	Châtaignier	120,0	0
35	Autoclave	Châtaignier	145,0	0
36	Autoclave	Châtaignier	170,0	0
37	Autoclave	Hêtre	170,7	60
38	Autoclave	Hêtre	122,2	60
39	Autoclave	Hêtre	157,8	90
40	Autoclave	Hêtre	137,7	30
41	Autoclave	Hêtre	161,6	30
42	Autoclave	Hêtre	132,6	90
43	Autoclave	Hêtre	144,8	60
44	Autoclave	Hêtre	150,3	60
45	Autoclave	Hêtre	145,0	60
46	Autoclave	Hêtre	119,0	0
47	Autoclave	Hêtre	141,0	0
48	Autoclave	Hêtre	168,0	0
49	Autoclave	Peuplier	126,3	60
50	Autoclave	Peuplier	170,8	60
51	Autoclave	Chêne	120,9	60
52	Autoclave	Chêne	169,8	60
53	Autoclave	Mix Bio <sup>3</sup>	118	60
54	Autoclave	Mix Bio <sup>3</sup>	169,1	60

### 3.3 Extraction en lessiveur 20L

Des essais ont été réalisés sur le site de Fibre Excellence Saint Gaudens sur le lessiveur de laboratoire de 20L afin de transférer les connaissances acquises au LCA (Figure 34).

Le lessiveur est un réacteur batch calorifugé équipé d'une recirculation permettant de faire circuler le liquide et de le maintenir à température via un échangeur de chaleur sur la boucle de recirculation. L'injection d'eau se fait à l'état vapeur via le circuit de vapeur de l'usine.

Comme dans le cas du réacteur autoclave, la pression est autogène et est donc dépendante de la température de travail.

Deux campagnes ont été réalisées sur le réacteur autoclave de 20L. Une première campagne d'essais où Fibre Excellence et le LCA ont mis en place une stratégie d'étude de l'extraction des hémicelluloses. Les conditions expérimentales ont été définies par les deux partenaires. Les essais et les analyses des extraits ont été réalisés par Fibre Excellence. Le choix, la mise en place du plan d'expériences et le traitement des données ont été réalisés par le LCA. Les conditions opératoires pour étudier l'extraction des hémicelluloses sont les conditions décrites dans la partie 2.1.2. Les essais ont été réalisés sur le mélange de bois de feuillus utilisé dans le projet Bio<sup>3</sup> présenté dans la partie 1.1.

Une deuxième campagne d'essais a été réalisée afin d'étudier l'extraction du bois de châtaignier pour trois températures (120°C, 145°C, 170°C) pour une heure d'extraction avec un ratio L/S de 6. L'objectif était de démontrer qu'avec une essence modèle, il était possible de réaliser une extraction des composés phénoliques en amont de l'extraction des hémicelluloses et ainsi de pouvoir proposer une extraction séquencée. Quatre essais ont été réalisés suivant les conditions opératoires présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Conditions opératoires pour l'extraction du bois de châtaignier sur le lessiveur 20L Fibre Excellence.

Essais	Température (°C)	Temps (min)
55	120	30
56	145	60
57	170	60
58	Etage 1	30
	Etage 2	60

Une dernière campagne d'essais a été réalisée sur le lessiveur 20L de Fibre Excellence avec une visée de production d'un extrait de châtaignier riche en composés phénoliques.

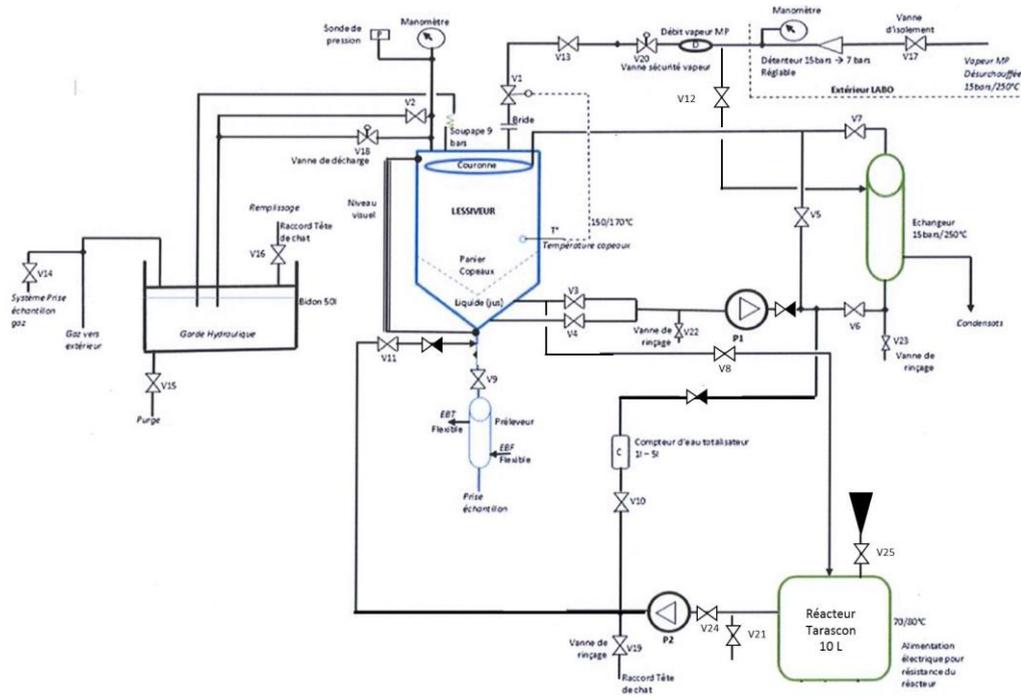


Figure 34 : PID et photographie du lessiveur de laboratoire Fibre Excellence

## 4 Techniques séparatives appliquées à la valorisation d'extraits riches en composés phénoliques

Durant la thèse, plusieurs systèmes de purification ont été utilisés pour traiter les extraits.

### 4.1 Techniques membranaires

Plusieurs membranes ont été utilisées dans les essais de filtration afin d'étudier l'influence du seuil de coupure. Les membranes ont été fournies par la société GE Healthcare (Tableau 18).

Tableau 18 : Propriétés des membranes d'ultrafiltration.

	<b>UFP-5-E-4X2MA</b>	<b>UFP-10-C-4X2MA</b>	<b>UFP-30-C-4X2MA</b>	<b>UFP-50-C-4X2MA</b>	<b>UFP-100-C-4X2MA</b>
<b>Type de membrane</b>	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse
<b>Matériau de la membrane</b>	Poly sulfone	Poly sulfone	Poly sulfone	Poly sulfone	Poly sulfone
<b>Surface de la membrane (cm<sup>2</sup>)</b>	850	1400	1400	1400	1400
<b>Nombre de fibre/module</b>	50	140	140	140	140
<b>Diamètre interne des fibres (mm)</b>	1	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Seuil de coupure (kDa)</b>	5	10	30	50	100
<b>Gamme de pH</b>	2-13	2-13	2-13	2-13	2-13
<b>Gamme de Température (°C)</b>	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80
<b>Gamme de pression (bar)</b>	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1
<b>Perméabilité initiale à l'eau à 25°C (L/h/m<sup>2</sup>/bar)</b>	58	90	96	151	305

Le liquide à filtrer est placé dans une cuve en acier inoxydable, placée sur une plaque chauffante, équipée d'une sonde de température, reliée à un régulateur. Le liquide peut ainsi être chauffé à la température de travail. Le module est ensuite composé d'une pompe à membrane à volume fixe dont la vitesse de pulsation peut être contrôlée de pour modifier le débit du liquide passant dans la pompe. Un débitmètre est placé en sortie de pompe et un manomètre de type bourdon, permettant de relever la pression du liquide, est placé en entrée de module. Le liquide passe ensuite dans le module de filtration ; une partie passera au travers pour former le perméat tandis que la partie ne passant pas au travers de la membrane forme le rétentat dont le débit est également mesuré. En sortie de module côté rétentat, un autre manomètre de type bourdon permet de mesurer la pression en sortie de module et ainsi de calculer la perte de charge et, en considérant que la pression coté perméat est égale à la pression atmosphérique, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 28) \quad PTM = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_3$$

Avec :  $P_1$  : pression à l'entrée du module de filtration,  $P_2$  : pression en sortie coté rétentat et  $P_3$  : pression en sortie coté perméat.

Le module d'ultrafiltration permet de travailler sous différentes configurations (Tableau 19)).

Tableau 19 : Modes de configuration du module d'ultrafiltration.

<b>Circuit fermé</b>		<p>Le fonctionnement en circuit fermé consiste à faire revenir le rétentat et le perméat dans le bac d'alimentation afin d'étudier l'influence de la PTM et de la vitesse tangentielle à l'état stationnaire. Il permet d'étudier la formation du colmatage. Le fonctionnement en circuit fermé n'a pas de visée industrielle et sert principalement en laboratoire.</p>
<b>Batch</b>		<p>Le fonctionnement en batch consiste à partir d'un certain volume d'alimentation et à réaliser la séparation dans une condition opératoire définie.</p>
<b>Concentration</b>		<p>Le fonctionnement en mode concentration a pour objectif de concentrer une solution en recyclant le rétentat dans le bac d'alimentation et en soutirant le perméat. Le facteur de concentration volumique, rapport entre le volume initial et le volume de perméat, est le principal facteur suivi. Il est effectué dans une condition opératoire fixe.</p>
<b>Diafiltration</b>		<p>Le fonctionnement en mode diafiltration est similaire à celui du mode concentration, mais le débit de perméat est remplacé par un débit équivalent de solvant pur afin de maintenir constante la concentration des molécules retenues. La diafiltration permet de « nettoyer » une solution en limitant certains phénomènes apparaissant lors d'un fonctionnement en concentration.</p>
<b>Continue</b>		<p>Le fonctionnement en mode continu permet de filtrer la solution sur une longue durée. Une fois le régime transitoire atteint, le flux de perméat et la rétention n'évoluent plus au cours du temps.</p>

Dans le cadre de la thèse, l'ultrafiltration a été utilisée pour étudier la séparation de différentes fractions phénoliques dans un extrait modèle de châtaignier riche en composés phénoliques dont les conditions d'extraction sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Conditions d'extraction pour la production d'extraits de châtaignier.

<b>Temps de montée en température</b>	<b>11 min</b>
<b>Temps à 120°C</b>	60 min
<b>Ratio L/S</b>	5
<b>MSi</b>	1,5 kg
<b>Pression de travail moyenne</b>	3,5 Bar

Le fonctionnement du module de filtration membranaire pour ces essais a été en mode circuit fermé. Un volume de 5L d'extrait de châtaignier est placé dans une cuve de 10L et est chauffé à 25°C. Une fois à température, le module est alimenté en augmentant progressivement le débit d'alimentation jusqu'à atteindre le débit d'alimentation souhaité. Lorsque le débit de travail est atteint, la vanne de contre-pression est fermée doucement tout en ajustant le débit d'alimentation. La fermeture de la vanne de contre-pression va alors permettre l'élévation de la pression transmembranaire (PTM). Le flux de perméat est alors mesuré en sortie de module au cours du temps pour déterminer le régime permanent.

Pour chaque membrane étudiée, trois débits d'alimentation (30 L/h, 60 L/h et 90 L/h) ont été testés par membrane et pour chaque débit d'alimentation, cinq PTM ont été testées (0,4 bar, 0,8 bar, 1,2 bar, 1,6 bar et 2 bar), autrement dit pour une membrane, quinze essais ont été réalisés.

A la fin de chaque essai, au bout de 30 min, un prélèvement du perméat a été réalisé pour analyse.

## 4.2 Techniques chromatographiques

### 4.2.1 Résines utilisées

Deux types de résines ont été utilisées, une résine adsorbante (FPX 66) et une résine échangeuse d'ions (IRA 900-Cl) fabriquées par la société DuPont (Tableau 21).

Tableau 21 : Caractéristiques des résines utilisées pour la purification des extraits.

	<b>Amberlite FPX 66</b>	<b>Amberlite IRA 900 Cl</b>
<b>Forme physique</b>	Bille blanche	Perles sphérique beige
<b>Matrice</b>	Polymère aromatique macroréticulé	Copolymère styrène divinylbenzène
<b>Groupe fonctionnelle</b>		Triméthyl ammonium
<b>Teneur en humidité (%)</b>	60 - 68	58 - 64
<b>Densité spécifique</b>	1.015 - 1.025	1.06
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	700	
<b>Taille moyenne des particules (mm)</b>	0.6 - 0.7	0.64 - 0.80
<b>Porosité (ml/ml)</b>	1.4	

### 4.2.2 Chromatographie en colonne

Les deux résines ont été évaluées par des essais de percolation en colonne. Les colonnes utilisées étaient des colonnes en verre de 5cm de diamètre, équipées d'un fritté et d'une vanne permettant de régler le débit en sortie. Une pompe péristaltique permettait d'alimenter la colonne. Les essais en colonne ont été réalisés en deux phases, la fixation et l'élution (Figure 35). La première

phase consiste à percoler une ou plusieurs molécules en fonction de leur affinité entre la résine et le solvant. L'objectif de cette phase est d'obtenir une courbe de percée et de déterminer quand a lieu la saturation de la résine pour un composé donné. L'éluion consiste à récupérer les molécules précédemment retenues par un second solvant. Pour chaque phase, la fraction liquide est collectée dans des pots en plastique de 50ml.

La colonne est alimentée par une pompe péristaltique Cole palmer Masterflex L/S. Un volume de solution est généré au-dessus du lit de résines pour éviter toute déformation lors de la chute du liquide d'alimentation. Le solvant d'éluion utilisé est de l'éthanol à 70% (v/v) choisi d'après les résultats obtenus dans la thèse d'Assad Mogni [116].

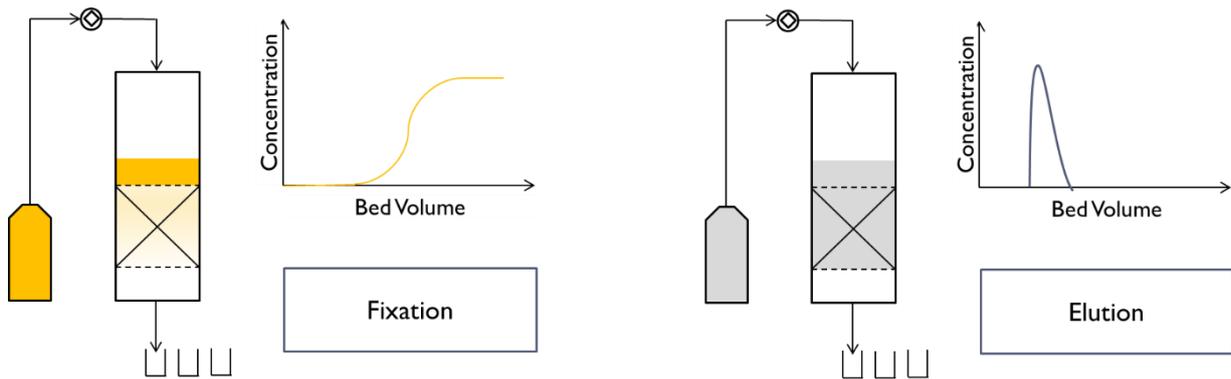


Figure 35 : Schématisation de la chromatographie en colonne.

Le calcul du rendement de fixation, la capacité de fixation ont été calculée pour les essais de percolation, et le rendement de récupération et le rendement global ont été calculés après les phases d'éluion par les formules suivantes :

$$(Eq. 29) \quad \text{Rendement de fixation} = \frac{\text{masse fixée sur la résine}}{\text{masse totale passée à travers la résine}}$$

$$(Eq. 30) \quad \text{Capacité de fixation} = \frac{\text{masse fixée sur la résine}}{\text{Volume de résine}}$$

$$(Eq. 31) \quad \text{Rendement de désorption} = \frac{\text{masse récupérée après éluion}}{\text{masse fixée sur la résine}}$$

$$(Eq. 32) \quad \text{Rendement global} = \frac{\text{masse récupérée après éluion}}{\text{masse totale passée à travers la résine}}$$

#### 4.2.3 Application au traitement d'extrait de châtaignier

L'extrait de châtaignier présenté dans la partie 4.1 a été utilisé pour un essai de percolation sur la résine Amberlite FPX 66.

Le débit d'alimentation a été fixé à 10 BV/h (Bed Volume ou volume de lit = 100mL) pour la fixation et l'éluion. Les fractions collectées a été stockées en chambre froide positive (+4°C) avant analyse.

#### 4.2.4 Application à la percolation de solution modèle

*Dans cette partie plusieurs essais ont été réalisés sur les deux résines, les conditions expérimentales sont synthétisées dans le*

Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions opératoires appliquées pour les essais de percolation.

Résine	Acide gallique	Acide coumarique	Acide coumarique + Xylose
<b>FPX 66</b>	[AG]feed = 0,55 g/L - Qvfeed = 10 BV/h	[AC] = 0,33 g/L - Qvfeed = 20 BV/h	
<b>IRA 900 CI</b>	[AG]feed = 0,55 g/L - Qvfeed = 10 BV/h	[AC] = 0,33 g/L - Qvfeed = 10 BV/h	[AC] = 0,5 g/L - [Xylose] = 0,8 g/L - Qvfeed = 10 BV/h

## 5 Méthodes analytiques pour la caractérisation des extraits

### 5.1 Méthodes appliquées chez Fibre Excellence

Les différentes méthodes présentées ci-dessous sont les méthodes mises en place et utilisées pour la caractérisation des extraits produits lors du plan d'expériences sur l'optimisation de l'extraction des hémicelluloses.

#### 5.1.1 Détermination de la teneur en matières sèches d'un hydrolysats/extrait

La teneur en matières sèches de l'hydrolysats correspond à la différence entre la masse totale et la masse d'eau présente dans l'hydrolysats. Il s'agit donc de la somme des espèces solubles (monosaccharides, polysaccharides, acides organiques, furfural, HMF, polyphénols...). La détermination de la teneur en MS a été réalisée par lyophilisation, qui présente l'inconvénient de vaporiser l'acide acétique, le HMF et le furfural qui ne sont donc pas comptabilisés dans la mesure.

L'hydrolysats est centrifugé ou filtré pour éliminer les matières en suspensions (MES), qui ne sont pas comptabilisées ici.

Un volume connu d'hydrolysats (100 mL) est introduit dans des ballons préalablement séchés dans une étuve à 105°C et de masse connue. Les ballons sont ensuite placés sur un lyophilisateur pendant 24h et puis sont ensuite pesés.

La concentration en matière sèche (g/L) est donnée par l'équation suivante :

$$(Eq. 33) \quad MS = \frac{m_f}{V_{hydrolysats}}$$

Avec :

- $V_{hydrolysats}$  : volume d'hydrolysats introduit dans le ballon en litres (0,1 L)
- $m_f$  et  $m_i$  en grammes

#### 5.1.2 Détermination de la composition en sucres

La teneur en sucres est une donnée primordiale pour caractériser les hydrolysats, puisqu'il s'agit de la fraction qui va être valorisée.

La concentration en monomères se mesure directement sur l'hydrolysats brut par la réalisation d'une analyse en chromatographie liquide.

La concentration en oligomères est évaluée indirectement selon la méthode NREL. L'hydrolysats subit une hydrolyse secondaire dans des conditions qui permettent de convertir tous les oligomères sous forme de monomères, tout en évitant des réactions de dégradation de ces

monomères. L'analyse est réalisée en mélangeant 10mL d'hydrolysats avec 2mL d'acide sulfurique à 24% en chauffant dans un autoclave à 120°C pendant 60min. L'hydrolysats obtenu est refroidi puis analysé par chromatographie, ce qui permet de quantifier la quantité totale de sucres dans l'hydrolysats, monomères et oligomères confondus.

La différence de ces deux analyses permet de déterminer la quantité d'oligomères présents dans l'hydrolysats.

Pour un sucre donné, sa concentration en monomère dans l'hydrolysats est donnée par l'équation suivante :

$$(Eq. 34) \quad C_{monomère} = D \times C_{chromato} \times \frac{Aire_{fucose,étalon}}{Aire_{fucose,échantillon}}$$

Avec :

- $C_{monomère}$  : Concentration en monomères dans l'hydrolysats (g/L)
- $C_{chromato}$  : Concentration donnée par le chromatographe (g/L)
- $D$  : Facteur de dilution avant injection
- $Aire_{fucose,étalon}$  : Aire moyenne du pic de fucose dans les étalons
- $Aire_{fucose,échantillon}$  : Aire du pic de fucose dans l'échantillon

Pour un sucre donné, sa concentration totale (monomères + oligomères) dans l'hydrolysats est donnée par l'équation suivante :

$$(Eq. 35) \quad C_{totale} = \frac{12}{10} D \times C_{chromato} \times \frac{Aire_{fucose,étalon}}{Aire_{fucose,échantillon}}$$

Avec

- $C_{monomère}$  : Concentration en monomères dans l'hydrolysats (g/L)
- $C_{chromato}$  : Concentration donnée par le chromatographe (g/L)
- $D$  : Facteur de dilution avant injection
- $Aire_{fucose,étalon}$  : Aire moyenne du pic de fucose dans les étalons
- $Aire_{fucose,échantillon}$  : Aire du pic de fucose dans l'échantillon

Le ratio 12/10 vient de la dilution effectuée pour faire l'hydrolyse secondaire (2 mL d'acide sulfurique 24% avec 10 mL d'hydrolysats).

Cette concentration est exprimée en équivalent monomères.

La concentration en oligomères est donnée par l'équation suivante :

$$(Eq. 36) \quad C_{oligomère} = C_{totale} - C_{monomère}$$

Lors de la réaction d'hydrolyse, permettant d'obtenir des monomères à partir d'un oligomère, chaque monomère libéré gagne une molécule d'eau. Ainsi 1 g/L d'oligomères conduit à la formation de plus d'1 g/L de monomère. Afin de connaître la quantité exacte d'oligomères dans l'hydrolysats, ou extraits du bois, il faut appliquer les équations suivantes :

Pour les hexoses (glucose, mannose et galactose) :

$$(Eq. 37) \quad C_{anhydre} = \frac{162}{180} \times C_{oligomères} = 0,9 \times C_{oligomères}$$

180 : Masse molaire d'un hexose sous forme monomère (g/mol)

162 : Masse molaire d'un hexose anhydre composant un oligomère (=180-18 ; 18 étant la masse molaire de l'eau) (g/mol)

Pour les pentoses (xylose et arabinose) :

$$(Eq. 38) \quad C_{anhydre} = \frac{132}{150} \times C_{oligomères} = 0,88 \times C_{oligomères}$$

150 : Masse molaire d'un pentose sous forme monomère (g/mol)

132 : Masse molaire d'un pentose anhydre composant un oligomère (=150-18 ; 18 étant la masse molaire de l'eau) (g/mol).

### 5.1.3 Mesure des teneurs en furfural, HMF et acide acétique dans un hydrolysats

Les concentrations en furfural, HMF et acide acétique sont mesurées simultanément par chromatographie liquide selon une méthode propre à Fibre Excellence.

## 5.2 Méthodes analytiques appliquées au LCA

### 5.2.1 Évaluation de la teneur en matières sèches des extraits

La teneur en matières sèches est mesurée avant chaque essai pour la matière avant extraction et pour le résidu solide après extraction. De même, la teneur en matières sèches de l'extrait est mesurée.

La teneur en matière sèche est évaluée en introduisant dans un creuset, préalablement séché, une quantité connue d'extrait (≈5 g). Le creuset est placé dans une étuve à 103°C et pesé jusqu'à poids constant (≈24h). La teneur en matière sèche est calculée de la façon suivante :

$$(Eq. 39) \quad \%MS_{Extrait} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$

Avec :  $m_1$  : tare du creuset,  $m_2$  : tare du creuset + masse initiale d'échantillon,  $m_3$  : tare du creuset + masse de l'échantillon sec.

Le rendement en matière sèche dissoute (TDS) pour les essais en réacteur autoclave est calculé de la façon suivante en supposant que la matière sèche récupérée est égale à celle introduite en début de manipulation afin de lisser les écarts au bilan :

$$(Eq. 40) \quad \%Extractible(g/100gMSi)_{Autoclave} = \frac{\%MS_{Extrait} * m_{extrait}}{\%MS_{Extrait} * m_{extrait} + \%MS_{Résidu} * m_{Résidu}} * 100$$

Pour l'ASE, le solide résiduel ne pouvant pas être récupéré, le rendement est calculé partir de la matière sèche initiale comme suit :

$$(Eq. 41) \quad \%Extractible(g/100gMSi)_{ASE} = \frac{\%MS_{Extrait} * m_{extrait}}{\%DM_i * m_i} * 100$$

### 5.2.2 Détermination de la concentration en xylose total et monomère

Pour déterminer la concentration en xylose total dans les extraits, la méthode développée par le National Renewable Energy Laboratory [117] a été appliquée. La méthode consiste à effectuer une hydrolyse acide, à haute température, de l'échantillon en ajoutant une quantité d'acide sulfurique afin d'atteindre un teneur de 4% en acide. Pour cela, 5mL d'échantillon pour les extraits ASE et 10mL d'échantillon pour les extraits autoclaves sont introduits dans un tube en pyrex. Le volume d'acide sulfurique à 72% ( $V_{72\%}$ ) à ajouter est calculé en fonction du pH de l'extrait via la formule suivante :

$$(Eq. 42) \quad V_{72\%} = \frac{[(C_{4\%} * V_S) - (V_S * [H^+] * 98.08 \frac{gH_2SO_4}{2} moles H^+)]}{C_{72\%}}$$

Avec :  $V_S$  : volume d'échantillon (mL),  $C_{4\%}$  : concentration de l'acide sulfurique à 4% (41g/L),  $C_{72\%}$  est la concentration de l'acide sulfurique à 72% (1176.3g/L),  $[H^+]$  : concentration en ion  $H^+$  en mol/L.

Une fois l'acide additionné, les échantillons sont placés dans un autoclave pendant 1h à 121°C. Après refroidissement, l'échantillon est neutralisé jusqu'à pH 6-7 avec du  $CaCO_3$  sous agitation vigoureuse afin d'évacuer rapidement le  $CO_2$  formé. Une fois l'échantillon neutralisé, celui-ci est filtré à 0,22 $\mu$ m puis dilué avant analyse HPLC.

La concentration en xylose est déterminée par HPLC soit par injection directe de l'extrait après dilution (concentration en xylose libre ou monomère), soit après une hydrolyse acide de l'extrait (concentration en xylose total = oligomères + monomère). La différence entre les deux concentrations permet d'obtenir la concentration en xylose oligomères.

La concentration en xylose (avec ou sans hydrolyse) est déterminée par analyse HPLC.

Les rendements en xylose total et libre par rapport à la matière sèche initiale ont été calculés de la façon suivante pour l'autoclave et l'ASE :

$$(Eq. 43) \quad \%Xylose\ total/monomère\ (g/100gDMi)_{Autoclave} = \frac{[Xylose]_{HPLC} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{\%MS_{Extrait} * m_{extrait} + \%MS_{Résidu} * m_{Résidu}}$$

$$(Eq. 44) \quad \%Xylose\ total/monomère\ (g/100gDMi)_{ASE} = \frac{[Xylose]_{HPLC} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{\%MS_i * m_i}$$

Avec :  $[Xylose]_{HPLC}$  : concentration en xylose (g/L),  $m_{Extrait}$  : masse de l'extrait (kg),  $\rho_{extrait}$  : masse volumique de l'extrait (kg/L).

Les rendements et la teneur en xylose oligomère ont été calculés par différence entre le xylose total et le xylose libre.

Les rendements en xylose rapportés à la quantité de xylose initiale sont calculés de la façon suivante :

$$(Eq. 45) \quad \frac{\text{Total/Free Xylose (g/100gXyli)}_{\text{Autoclave}}}{\frac{[\text{Xylose}]_{\text{HPLC}} * m_{\text{Extrait}} * \rho_{\text{Extrait}} * 100}{(\%MS_{\text{Extrait}} * m_{\text{extrait}} + \%MS_{\text{Résidu}} * m_{\text{Résidu}}) * \%Xylose \text{ initial}}}$$

$$(Eq. 46) \quad \frac{\text{Total/Free Xylose (g/100gXyli)}_{\text{ASE}}}{\frac{[\text{Xylose}]_{\text{HPLC}} * m_{\text{Extrait}} * \rho_{\text{Extrait}} * 100}{(\%MS_i * m_i) * \%Xylose \text{ initial}}}$$

Avec : %Xylose initial : quantité de xylose initialement présente dans le bois étudié et rapportée à la matière sèche.

La teneur en xylose total ou libre dans l'extrait a été calculée en faisant le rapport entre le rendement en xylose et le rendement en matière sèche extraite et est exprimée en g/100gDME.

### 5.2.3 Système de détection pour la quantification des sucres

#### 5.2.3.1 Système HPLC

La détection par un système HPLC (chromatographie liquide haute performance) pour la quantification des sucres a été réalisé en utilisant un système Dionex (Pompe P580, Injecteur ASI-100) équipé d'un détecteur réfractomètre Varian 350 à 50°C. Un volume de 20µL a été injecté dans une colonne Rezex RHM-Monosaccharide H+ (8%) (30x7,8mm) équipée d'une cartouche de sécurité de la même phase. La colonne a été placée dans un four et a été maintenue à 80°C. Le débit d'éluant (eau milli Q) a été fixé à 0,6 mL/min. L'analyse a été réalisée en 35 min. Un étalonnage externe a été réalisé avec une gamme étalon allant de 0,1g/L à 5g/L.

#### 5.2.3.2 Système HPLIC

La détection par un système HPLIC (chromatographie liquide haute performance à échange ionique) a été réalisée en utilisant un système de chromatographie ionique de type Dionex ICS-3000 qui contient un dispositif de pompage, un auto-injecteur, un détecteur électrochimique avec une électrode en or, une électrode de référence Ag/AgCl et un logiciel d'analyse et de traitement Chromeleon version 6,8 (Dionex corp, USA). Une pré-colonne (4 x 50 mm, Dionex) reliée à une colonne CarboPac PA1 (4 x 250 nm, Dionex) sont utilisées comme phase stationnaire, en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 mM comme éluant. Les échantillons ont été injectés automatiquement (25 µl) et la séparation des sucres a été effectuée à 25 °C pour un débit de 1 ml/min. La quantification de chaque sucre (arabinose, glucose, galactose, xylose et mannose) a été réalisée par un étalonnage externe où pour chaque sucre, une gamme de standard a été préparée allant de 10 mg/L à 100 mg/L. La réponse du détecteur a été corrélée à la concentration via un modèle quadratique. Un étalon interne (fucose) a été ajouté dans chaque vial de façon à prendre en compte et corriger les potentielles variations de volume injecté.

### 5.2.4 Évaluation de la teneur en composés phénoliques totaux

Les teneurs en polyphénols totaux des extraits ont été déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu (méthode colorimétrique) qui consiste à faire réagir le réactif de Folin constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique[118]. Ce réactif est réduit lors de l'oxydation des phénols en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de la couleur évaluée à 700nm est proportionnelle au taux de composés phénoliques oxydés. Une courbe d'étalonnage est réalisée en utilisant l'acide gallique comme standard avec des concentrations croissantes (0, 25, 50, 75 et 100 mg/L).

Le dosage a été réalisé, en microplaques 96 puits par une méthode adaptée [119] et chaque puits est constitué par additions successives de :

- 20µl d'étalon acide gallique de concentration initiale comprise entre 0 et 100 mg/L ou d'échantillon
- 10µL de réactif de Folin-Ciocalteu (réactif commercial)
- 170µL de base Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 2,36%.

Les étalons et les échantillons sont analysés respectivement dans 8 puits. Chaque échantillon analysé a été préalablement dilué pour que sa concentration finale en polyphénols totaux soit dans la gamme de concentrations de la courbe d'étalonnage.

La microplaque 96 puits est placée une première fois dans le lecteur de plaques BMG-Labtech Spectrostar-Nano après addition du réactif de Folin pour être agitée 10 secondes. Une fois le carbonate additionné, la plaque est introduite dans le lecteur, puis agitée 10 secondes avant de lancer l'analyse. La lecture d'absorbance à 700 nm est réalisée à 45°C pour un temps de réaction de 45 minutes. La concentration est exprimée en Équivalent Acide Gallique (gEAG/L).

Le rendement en polyphénols totaux est calculé de la façon suivante :

- Pour les extraits hydrosolubles :

$$(Eq. 47) \quad \%PPT = \frac{C_{PPT} * V_{extrait}}{m_i * \%MSi} * 100$$

Avec C<sub>PPT</sub> : concentration en polyphénols totaux (g/L), V<sub>extrait</sub> : volume de l'extrait (L), m<sub>i</sub> : masse initiale (g), %MSi : teneur en matière sèche initiale (%).

Pour les extraits autoclave et ASE :

$$(Eq. 48) \quad \%Polyphénols\ totaux\ (gGAE/100gDMi)_{Autoclave} = \frac{C_{PPT} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{(\%MS_{Extrait} * m_{extrait} + \%MS_{Résidu} * m_{Résidu})}$$

$$(Eq. 49) \quad \%Polyphénols\ totaux\ (gGAE/100gDMi)_{ASE} = \frac{C_{PPT} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{(\%MSi * m_i)}$$

La teneur en polyphénols totaux des extraits est calculée en faisant le rapport entre le rendement en polyphénols totaux et le rendement en matière sèche extraite et est exprimée en gGAE/100gDMe.

### 5.2.5 Évaluation de la teneur en acides phénoliques

Pour les extraits de châtaignier produits dans les réacteurs autoclaves et en ASE, la quantité d'acide ellagique a été évaluée par analyse chromatographique selon une méthode adaptée de celle développée par Canas et al. [22].

L'analyse a été réalisée sur un système de chromatographie en phase liquide haute performance Dionex Ultimate 3000, associant une pompe (P680), un détecteur à barrette de diodes (Dionex (DAD) UVD340U) et un injecteur automatique (ASI-100). La colonne mise en œuvre est une colonne Lichrospher RP 18 (5µm) (40x4mm) équipée d'une précolonne. La séparation est réalisée à 40°C avec un gradient composé de deux solutions ; solution A : eau/acide formique (98 :2 vol) et solution B : méthanol/eau/acide formique (70 :28 :2 vol). Le gradient retenu est : 0%B isocratique pendant 3min, 0 à 40%B en 22min, 40%B à 60%B en 18min, 60%B en isocratique pendant 12min, 60 à 80%B en 5min, 80%B isocratique pendant 5min. La détection est réalisée en utilisant un détecteur UV

à barrettes de diode. Pour l'analyse quantitative des standards et des échantillons, une longueur d'onde de 280 nm a été choisie. L'acquisition des données a été réalisée au moyen du logiciel Chromeleon 6.80 Chromatography Data System (Dionex).

Dans le cas des essais en ASE et en Autoclave sur le châtaignier, les rendements en acide ellagique sont calculés de la façon suivante :

$$(Eq. 50) \quad \%Acide\ Ellagique\ (g/100gMSi)_{Autoclave} = \frac{[EA]_{HPLC} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{(\%MS_{Extrait} * m_{extrait} + \%MS_{R\acute{e}sidu} * m_{R\acute{e}sidu})}$$

$$(Eq. 51) \quad \%Acide\ Ellagique\ (g/100gMSi)_{ASE} = \frac{[EA]_{HPLC} * m_{Extrait} * \rho_{Extrait} * 100}{(\%MSi * m_i)}$$

La teneur en acide ellagique est calculée comme le rapport entre le rendement en acide ellagique libre et le rendement en matière sèche et est exprimée en g/100gDMe.

Suite à un problème technique, les analyses réalisées sur dans la partie purification de la thèse ont été réalisées sur une autres chaîne HPLC utilisant la même méthode et la même colonne.



## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b><u>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES HEMICELLULOSES DE BOIS DE FEUILLUS EN LESSIVEUR 20L.....</u></b>	<b><u>108</u></b>
1.1	JEU DE DONNEES .....	108
1.2	COEFFICIENTS DES MODELES POUR LES REPONSES MESUREES ET ANALYSES STATISTIQUES DES RESULTATS ....	109
1.3	SIGNIFICATIVITE DES COEFFICIENTS ET INTERPRETATION DES RESULTATS .....	111
1.4	INFLUENCE DES FACTEURS ETUDIES .....	113
1.4.1	RENDEMENT EN XYLOSE .....	113
1.4.2	RENDEMENT EN FURFURAL .....	114
1.4.3	RENDEMENT EN LIGNINE TOTALE .....	115
1.4.4	OPTIMISATION DE L'EXTRACTION .....	117
1.5	RENDEMENT D'EXTRACTION EN POLYPHENOLS TOTAUX DANS LES JUS D'ETUVAGE.....	118
<b>2</b>	<b><u>OPTIMISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DE DIFFERENTES ESSENCES DE BOIS DE FEUILLUS EN CONDITIONS EAU SUBCRITIQUE.....</u></b>	<b><u>120</u></b>
2.1	OBJECTIFS DE L'ÉTUDE .....	120
2.2	MODELISATION DE L'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE EN ASE ET EN REACTEUR AUTOCLAVE .....	120
2.2.1	CHOIX DES ESSENCES MODELES.....	120
2.2.2	CHOIX DES FACTEURS DU PLAN D'EXPERIENCES.....	121
2.2.3	PLAN D'OPTIMISATION – PLAN DE DOEHLERT .....	122
2.2.4	VALIDITE STATISTIQUE DES MODELES OBTENUS A PARTIR DES PLANS D'EXPERIENCES .....	122
2.2.5	ÉTUDE DES RENDEMENTS D'EXTRACTION.....	127
2.2.6	INFLUENCE DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE SUR LA COMPOSITION DES EXTRAITS ASE ET AUTOCLAVE .....	141
2.3	ÉTUDE DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTRACTION EN REACTEUR 20L .....	147
2.3.1	INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	147
2.3.2	COMPARAISON ENTRE LE LESSIVEUR 20L ET LE REACTEUR AUTOCLAVE 8L.....	148
<b>3</b>	<b><u>CONCLUSION DU CHAPITRE.....</u></b>	<b><u>150</u></b>
<b>4</b>	<b><u>ANNEXES DU CHAPITRE.....</u></b>	<b><u>151</u></b>
4.1	RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS LORS DES ESSAIS D'EXTRACTION DES HEMICELLULOSES EN LESSIVEUR 20L SUR LE MELANGE MIX Bio <sup>3</sup> . .....	152
4.2	REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU CHATAIGNIER EN ASE. ....	154
4.3	REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU HETRE EN ASE. ....	155
4.4	REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU CHATAIGNIER EN REACTEUR AUTOCLAVE.....	156
4.5	REPONSES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DU PLAN D'EXPERIENCES D'EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DU HETRE EN REACTEUR AUTOCLAVE. ....	157

Le chapitre 3 étudie l'utilisation de l'eau subcritique comme solvant d'extraction de diverses molécules à partir de plusieurs essences de bois de feuillus (châtaignier, chêne, hêtre et peuplier) et cela par la mise en œuvre de trois procédés allant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. Premièrement, les résultats obtenus lors d'une campagne d'essais réalisés entre Fibre Excellence et le LCA sont présentés. Cette campagne a pour objet l'optimisation, dans un lessiveur de 20 L, de l'extraction des hémicelluloses d'un mélange de bois de feuillus caractéristique du mélange entrant dans l'usine. Ensuite, l'étude s'est orientée vers la compréhension des mécanismes et de l'influence de certains paramètres opératoires sur les rendements d'extraction. L'échelle des procédés est alors du laboratoire par extraction ASE et celle du réacteur pré-pilote par extraction en autoclave 8L. Pour chaque technologie, deux essences modèles ont été extraites en conditions aqueuses subcritiques selon la méthodologie des plans d'expériences. L'influence des facteurs temps et température sur les rendements d'extraction et compositions des extraits a été étudiée. Plus particulièrement, ce sont les rendements en xylose et composés phénoliques qui ont été évalués et discutés en fonction de l'essence et des paramètres opératoires de chaque procédé. Enfin, à partir des résultats obtenus, une proposition de schéma d'extraction fractionnée a été formulée en utilisant une essence modèle. La problématique transversale à ce chapitre est la compréhension de l'influence des paramètres opératoires, de différents procédés, sur l'extraction en voie subcritique d'essences de bois de feuillus, notamment sur le rendement et la sélectivité.

## 1 Optimisation de l'extraction solide/liquide des hémicelluloses de bois de feuillus en lessiveur 20L

Dans le cadre du projet Bio<sup>3</sup>, une étape d'optimisation de l'extraction des hémicelluloses des copeaux de bois de feuillus, en amont du procédé Kraft, a été réalisée. L'objectif était d'extraire un maximum de xylose tout en limitant la production de produits de dégradation, notamment de furfural. Cette optimisation a été réalisée sur un pilote d'extraction de 20L sur le site de Fibre Excellence. Les extractions et les analyses ont été réalisées sur le site de Fibre Excellence et les données ont été traitées au LCA.

### 1.1 Jeu de données

Initialement, un plan de Doehlert devait être réalisé pour étudier l'influence de la température et du ratio L/S. ce qui représentait 7 expériences plus 2 répétitions au centre. Durant les expériences, une fuite sur la vanne d'alimentation en vapeur a été détectée entraînant ainsi une alimentation continue de vapeur dans le réacteur. Cette entrée de vapeur non contrôlée a induit une variation du ratio L/S au cours du temps. Il est donc apparu que les résultats ne pouvaient pas être traités comme prévu initialement à cause de ce problème technique. Par contre, des prélèvements ont été réalisés au cours du temps afin d'acquérir des cinétiques d'extraction. Chaque prélèvement a donc été considéré comme un point du plan d'expériences à part entière (Tableau 23).

Tableau 23 : Évolution des ratios L/S des essais en fonction du temps.

Essais	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Température								
<b>Tps palier hydrolyse</b>	165	160	165	170	165	160	165	170	165
<b>30</b>	3,8	4,3	5,1	3,9	3,8	3,8	2,8	3,3	3,2
<b>60</b>	3,9	4,4	5,2	4,0	3,9	3,9	2,9	3,4	3,3
<b>90</b>	3,9	4,5	5,3	4,1	4,0	4,0	2,9	3,5	3,4
<b>120</b>	4,0	4,6	5,3	4,2	4,1	4,0	3,0	3,6	3,5

En plus des 36 expériences (9 expériences du plan de Doehlert et 4 temps de prélèvement), 3 essais supplémentaires ont été ajoutés au plan, soit un total de 48 expériences. Par contre, comme pour un de ces 3 essais, seuls 2 temps (30 min et 60 min) ont été évalués, le nombre d'essais a été ramené finalement à 46 essais. Toutes les conditions expérimentales (en valeurs réelles et en valeurs codées) sont présentées dans l'annexe du chapitre.

Concernant les réponses étudiées, plusieurs rendements exprimés en kg/tonne de bois sec, ont été suivis :

- Rendement en sucres totaux (arabinose, galactose, glucose, mannose),
- Rendement en acide acétique,
- Rendement en produits de dégradation (furfural, hydroxyméthylfurfural),
- Rendement en lignine acido-soluble et en lignine acido-insoluble et en lignine total,
- Rendement en pentose total, hexose total et sucres totaux.

## 1.2 Coefficients des modèles pour les réponses mesurées et analyses statistiques des résultats

L'ensemble des résultats a permis de construire la matrice des résultats et de calculer les coefficients du modèle permettant la meilleure description de l'évolution des rendements en fonction des paramètres étudiés (Tableau 24).

Pour chaque modèle obtenu, le coefficient de détermination a été calculé et une analyse de variance a été réalisée pour valider ou non le modèle (Tableau 25)).

On considère généralement qu'un modèle est fiable lorsque le  $R^2$  tend vers 1. Néanmoins, le  $R^2$  ne donne pas de réponse exacte quant à la fiabilité du modèle et laisse comme seul juge la personne qui traite et interprète les données. Dans le cas présent, compte tenu des problèmes pour obtenir un ratio L/S précis sans variation au cours de l'essai, les valeurs de  $R^2$  sont parfois assez faibles. L'analyse de la variance ou ANOVA (ANalysis Of VAriance) a donc été utilisée afin de caractériser la validité des modèles. La valeur F obtenue par le modèle et la valeur  $F_{\text{Fisher}}$  obtenue pour un niveau de précision de 0,05 ont été comparées et tous les modèles ont été validés. Les modèles peuvent donc nous servir pour la recherche d'un optimum pour l'extraction des hémicelluloses et notamment du xylose.

Tableau 24 : Coefficients des modèles pour les différentes réponses mesurées. AIL : lignine acido-soluble dans l'acide, ASL : lignine acido-insoluble dans l'acide.  $A_0$  : centre du modèle,  $A_1$  : coefficient de réponse pour la température,  $A_2$  : coefficient de réponse pour le temps,  $A_3$ , coefficient de réponse pour le ratio L/S,  $A_{ij}$  : coefficient d'interaction entre les facteurs,  $A_{ij}$  : coefficient du carré des facteurs.

	arabinose	galactose	glucose	xylose	mannose	Acide acétique	HMF	Furfural	ASL	AIL	Lignine total	Pentoses	Hexoses	Total sucres
$A_0$	0,22	0,39	0,72	5,25	0,60	1,23	0,04	0,50	1,56	1,23	2,42	5,47	1,71	7,18
$A_1$	0,03	0,13	0,09	0,63	0,04	0,26	0,02	0,31	0,42	0,16	0,67	0,65	0,26	0,91
$A_2$	0,00	0,09	0,21	1,57	0,16	1,00	0,04	0,72	0,35	0,06	0,29	1,56	0,46	2,02
$A_3$	0,15	0,19	0,16	1,07	0,27	0,63	0,03	0,22	0,49	0,37	1,55	1,22	0,63	1,85
$A_{12}$	-0,03	0,02	-0,02	-0,10	-0,04	0,13	0,02	0,29	0,11	-0,09	0,08	-0,14	-0,04	-0,17
$A_{13}$	-0,16	-0,72	-0,37	-5,05	-0,33	-0,15	-0,01	-0,03	-0,66	-0,16	-0,76	-5,21	-1,42	-6,63
$A_{23}$	0,01	0,09	0,02	0,10	0,08	0,12	0,01	0,20	-0,03	-0,06	0,21	0,10	0,19	0,29
$A_{11}$	-0,01	-0,09	-0,05	-1,35	-0,04	-0,01	0,00	0,17	0,02	-0,08	0,24	-1,36	-0,18	-1,55
$A_{22}$	-0,06	-0,07	-0,16	-1,32	-0,20	0,21	0,02	0,27	-0,07	-0,57	-0,66	-1,38	-0,43	-1,81
$A_{33}$	0,05	0,04	0,04	-1,38	0,18	-0,34	-0,03	0,19	-0,30	-0,09	-0,68	-1,32	0,26	-1,07

Tableau 25 : Analyse statistique appliquée aux modèles.  $R^2$  : coefficient de détermination,  $n$  : nombre d'essais différents,  $p$  : nombre de coefficients à calculer,  $N$  : nombre d'essais totaux,  $dofa$  : degré de liberté pour la variance d'ajustement,  $dofe$  : degré de liberté pour la variance expérimentale,  $dofr$  : degré de liberté pour la variance résiduelle,  $\sigma_{aj}^2$  : variance d'ajustement,  $\sigma_{exp}^2$  : variance expérimentale,  $\sigma_{res}^2$  : variance résiduelle,  $F$  : valeur du test de Fisher correspondant au rapport entre  $\sigma_{aj}^2/\sigma_{exp}^2$ ,  $F_{fisher}$  : valeur de la table de Fisher pour une probabilité de 0,05.

	arabinose	galactose	glucose	xylose	mannose	Acide acétique	HMF	Furfural	ASL	AIL	Lignine totale	Pentoses	Hexoses	Total sucres
$R^2$	0,77	0,80	0,73	0,64	0,57	0,84	0,73	0,92	0,65	0,60	0,63	0,64	0,82	0,70
$n$	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
$p$	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$N$	42	42	42	42	42	34	34	34	34	34	42	34	34	34
$dofa$	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
$dofe$	14	14	14	14	14	6	6	6	6	14	14	14	14	14
$dofr$	32	32	32	32	32	24	24	24	24	32	32	32	32	32
$\sigma_{aj}^2$	0,00	0,01	0,02	1,87	0,04	0,39	0,00	0,17	0,38	0,08	0,29	1,95	0,11	2,54
$\sigma_{exp}^2$	0,00	0,01	0,02	2,84	0,06	1,24	0,00	0,41	1,11	0,28	1,14	6,73	0,32	9,57
$\sigma_{res}^2$	0,00	0,01	0,02	1,96	0,05	0,62	0,00	0,24	0,55	0,12	0,65	2,67	0,12	3,52
$F$	1,71	1,01	1,16	0,66	0,71	0,31	0,19	0,43	0,34	0,68	0,25	0,68	0,79	0,62
$F_{fisher}$	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	3,90	3,90	3,90	3,90	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
<b>Validité</b>	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide	valide

### 1.3 Significativité des coefficients et interprétation des résultats

La significativité des coefficients permet de montrer quel coefficient a une influence importante sur la réponse. Pour chaque coefficient de chaque modèle obtenu pour les réponses étudiées, les niveaux des coefficients sont présentés dans la Figure 36. Un facteur est significatif s'il est suivi d'un astérisque « \* ».

Le coefficient  $A_0$  représente la réponse du modèle si tous les niveaux des facteurs sont à 0 ( $T=165^\circ\text{C}$ ,  $t=75\text{min}$  et  $L/S=3,7$ ). Ce coefficient représente la réponse moyenne de la réponse étudiée. Ainsi, il se dégage que le xylose, la lignine (soluble et non soluble), l'acide acétique et le furfural sont les composés principalement présents dans les extraits. La réponse concernant les pentoses est liée à la quantité importante de xylose extrait et la réponse concernant les hexoses à la somme des sucres en C6, en quantités relativement faibles pris séparément mais non négligeables lorsque sommés.

L'influence directe des facteurs doit être discutée en prenant en compte les coefficients des interactions et les coefficients du second degré. Le temps et le ratio L/S sont des facteurs qui influencent fortement les rendements d'extraction en xylose. La température a une influence plus faible mais non négligeable. De plus, il faut aussi prendre en compte son interaction avec les autres facteurs. En effet, les coefficients d'interaction  $A_{11}$ ,  $A_{13}$ ,  $A_{22}$  et  $A_{33}$  vont fortement jouer sur la réponse. Ainsi même si la température seule n'a pas une grosse influence, son niveau au carré va fortement influencer la réponse.

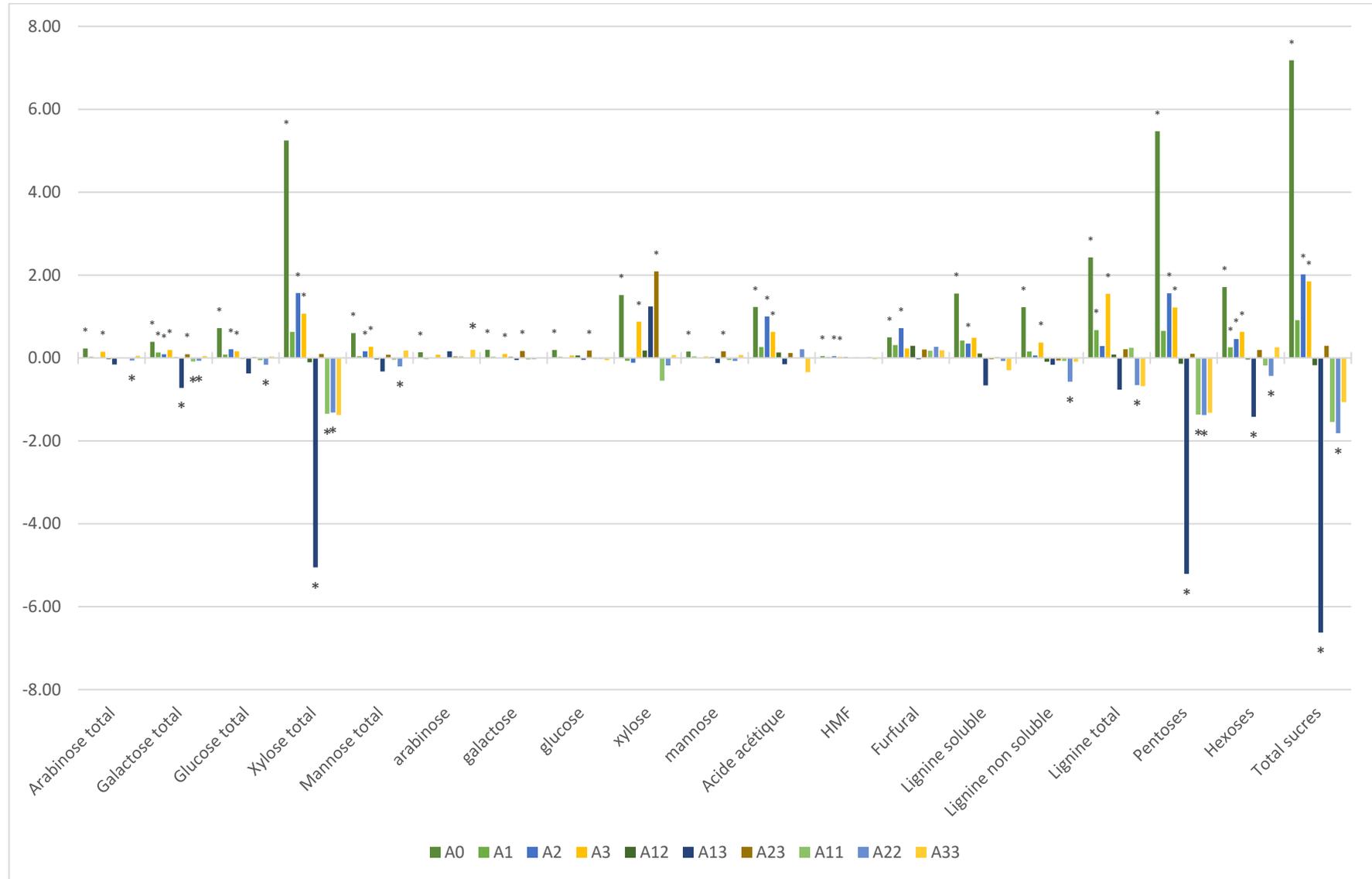


Figure 36 : Niveaux des coefficients pour chaque modèle. Les "\*" indiquent si un coefficient est significatif pour une probabilité de 0,05.

## 1.4 Influence des facteurs étudiés

Pour déterminer un optimum à l'extraction, l'étude a été recentrée sur les rendements en xylose total, en furfural et en lignine totale. Le xylose étant le composé cible à extraire, son rendement d'extraction doit être maximisé. Le furfural étant le produit de dégradation du xylose, son rendement doit être minimisé pour éviter la perte en xylose. La présence de lignine est problématique pour la purification du xylose, il est donc aussi important de minimiser son rendement d'extraction.

### 1.4.1 Rendement en xylose

La Figure 37 présente, pour chaque condition opératoire, les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par le modèle. La Figure 39 présente les courbes d'iso-réponses obtenues à partir du modèle mathématique.

De façon générale, les courbes obtenues par le modèle décrivent bien les résultats obtenus expérimentalement exception faite pour :

- L'essai à 160°C avec un ratio L/S de 4,5 où une diminution du rendement est observée, pouvant être expliquée par un défaut lors de l'analyse de l'échantillon correspondant,
- A 165°C, pour le ratio L/S de 4 les résultats au cours du temps ne semblent pas suivre la même tendance que les autres essais et sont inférieurs pour des durées de 30min, 60min et 90min.
- Toujours à 165°C, pour l'essai avec un ratio L/S de 3,8, les résultats suivent bien la même tendance que les autres essais mais avec des rendements bien supérieurs.

Les deux essais à 165°C ont des conditions opératoires très proches, qui ne justifient pas de tels écarts de résultats sauf si d'autres biais sont survenus lors des essais (variabilité du mélange entrant, paramètre non contrôlé lors de l'essais, etc...) ou lors des analyses.

Le rendement en xylose augmente de manière asymptotique avec le temps et tend vers une valeur maximale atteinte après environ 90 min, dans toutes les conditions évaluées. Une augmentation de température est bénéfique à l'extraction du xylose puisque le rendement augmente légèrement, passant de 4 à 5% entre 160 et 170°C. L'influence du temps dépend du ratio L/S. Pour le ratio L/S de 5,3 le temps a un effet négatif car on observe une disparition du xylose. A l'inverse pour un ratio L/S de 2,1, le temps a un effet positif avec une apparition de xylose dans le milieu. Pour le ratio L/S intermédiaire, le temps semble avoir peu d'effet. A une température donnée (Figure 38), il apparaît que le rendement en xylose n'augmente plus au-delà d'un rapport L/S de 4.

Les interactions entre température et ratio L/S permettent d'expliquer pourquoi les variations du rendement en xylose en fonction du temps et de la température sont très différentes pour les 3 ratios L/S étudiés.

Le solveur d'Excel a été utilisé pour optimiser le rendement d'extraction en xylose de façon indépendante. La résolution s'est faite en cherchant à maximiser le rendement avec comme contrainte que les valeurs codées et utilisées pour la résolution du modèle soient comprises entre -1 et 1. La résolution du système s'est faite en utilisant l'algorithme évolutionnaire du solveur avec une convergence de 0,0001 et une durée maximale sans amélioration de 100. L'optimum a été atteint pour une température de 160°C, un temps de 105 min et un ratio L/S de 5,3 conduisant à un rendement de 8,61 g/100gMSi.

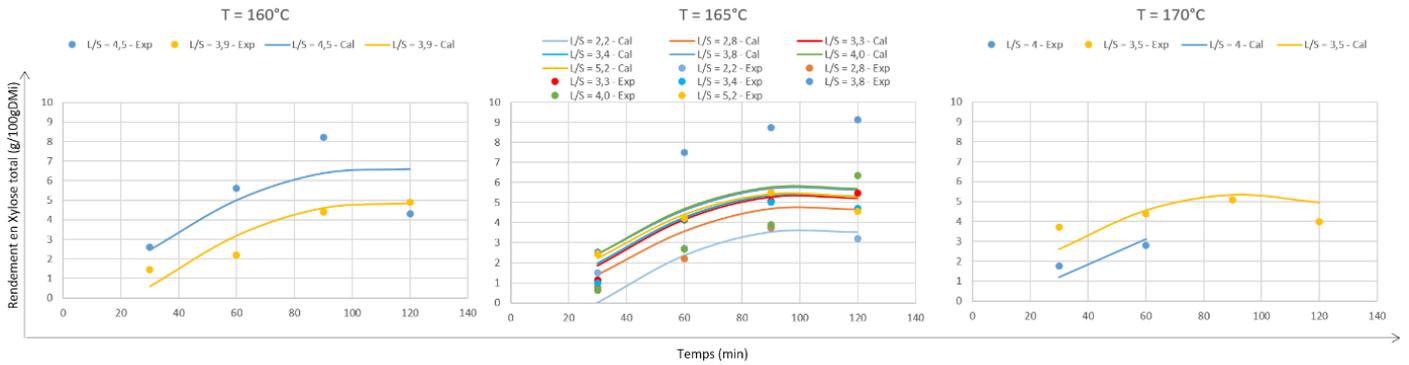


Figure 37: Rendement d'extraction en xylose total (g/100gMSi) obtenu expérimentalement et à partir du modèle.

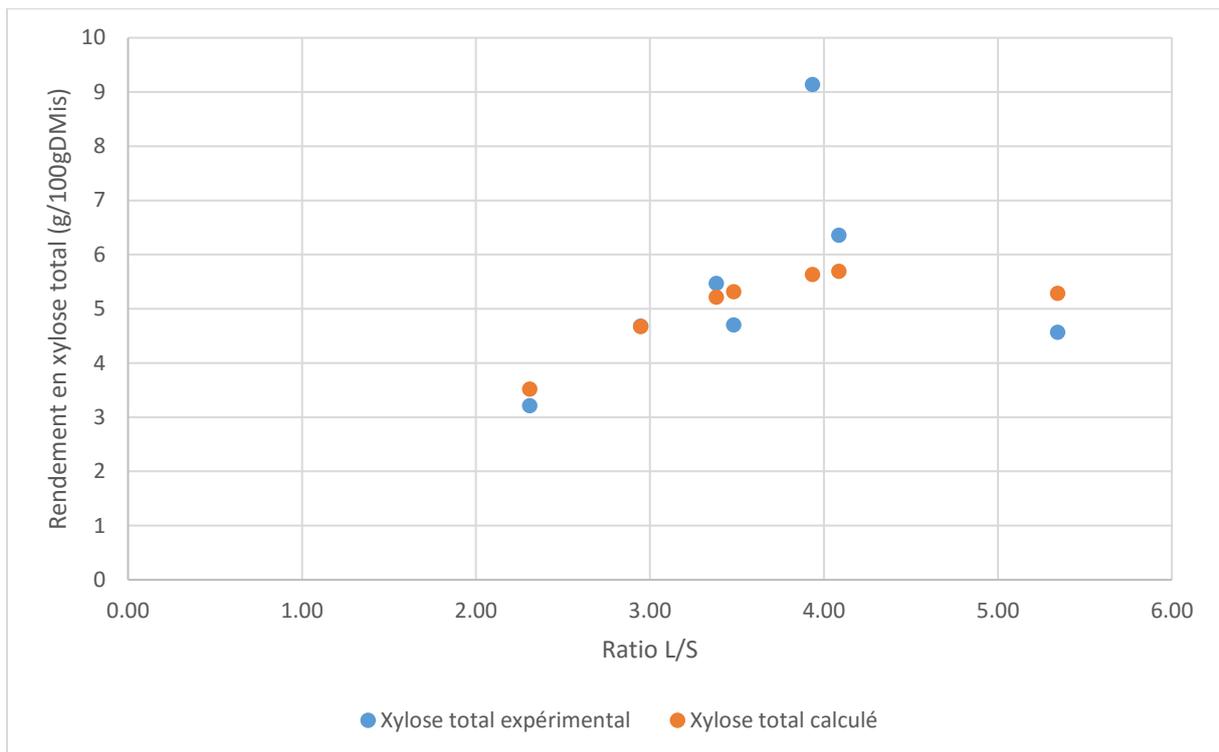


Figure 38 : Rendement d'extraction en xylose total, expérimental et calculé en fonction du ratio L/S pour un temps de 120min d'extraction.

#### 1.4.2 Rendement en furfural

Le modèle obtenu pour le furfural montre que le facteur le plus influent est le temps, et que l'impact des autres facteurs est inférieur (Figure 39).

Les rendements en furfural en fonction du temps et de la température, pour les 3 ratios L/S différents, présentent des évolutions similaires. Pour chaque graphique, les rendements en furfural croissent en fonction du temps et de la température avec des optima à 120 min et 170°C, pour le temps le plus long et à la température la plus élevée, ce qui est en adéquation avec la littérature [120].

De même que pour le xylose, le rendement optimal pour le furfural a été calculé via l'outil solveur d'Excel cette fois ci en cherchant les conditions pour obtenir une valeur minimale. Le minimum est atteint pour une température de 165°C, un temps de 30 min et un ratio L/S de 3,6 conduisant à un rendement en furfural de 0,05 g/100gMSi.

#### 1.4.3 Rendement en lignine totale

Les coefficients obtenus montrent une forte influence positive du ratio L/S et de la température. Entre le ratio L/S de 2,1 et 3,7 il y a peu d'évolution de la forme de la courbe. La différence réside dans une augmentation du rendement d'extraction et une extraction plus forte à des températures élevées (Figure 39). Cependant, dans les deux cas, l'optimum se situe à des températures faibles et des temps longs. La zone où l'extraction de la lignine totale est minimale se situe pour des temps et température faibles. Cette conclusion est confirmée par l'optimisation réalisée avec l'outil solveur d'Excel avec les mêmes contraintes que pour le furfural. Les conditions optimales pour limiter l'extraction des lignines sont donc une température de 161°C, un temps de 93 min et un ratio L/S de 2,5.

Cette conclusion peut paraître contre intuitive mais des auteurs ont mis en évidence que des réactions de condensation et de précipitation peuvent intervenir avec une augmentation de la température [49] ce qui peut aussi être le cas dans nos essais car il a été observé un encrassement du réacteur, et des équipements associés, à cause du dépôt de lignines. On peut alors émettre l'hypothèse qu'en augmentant le couple temps/température, on extrait plus de lignines mais que celles-ci vont avoir tendance à précipiter.

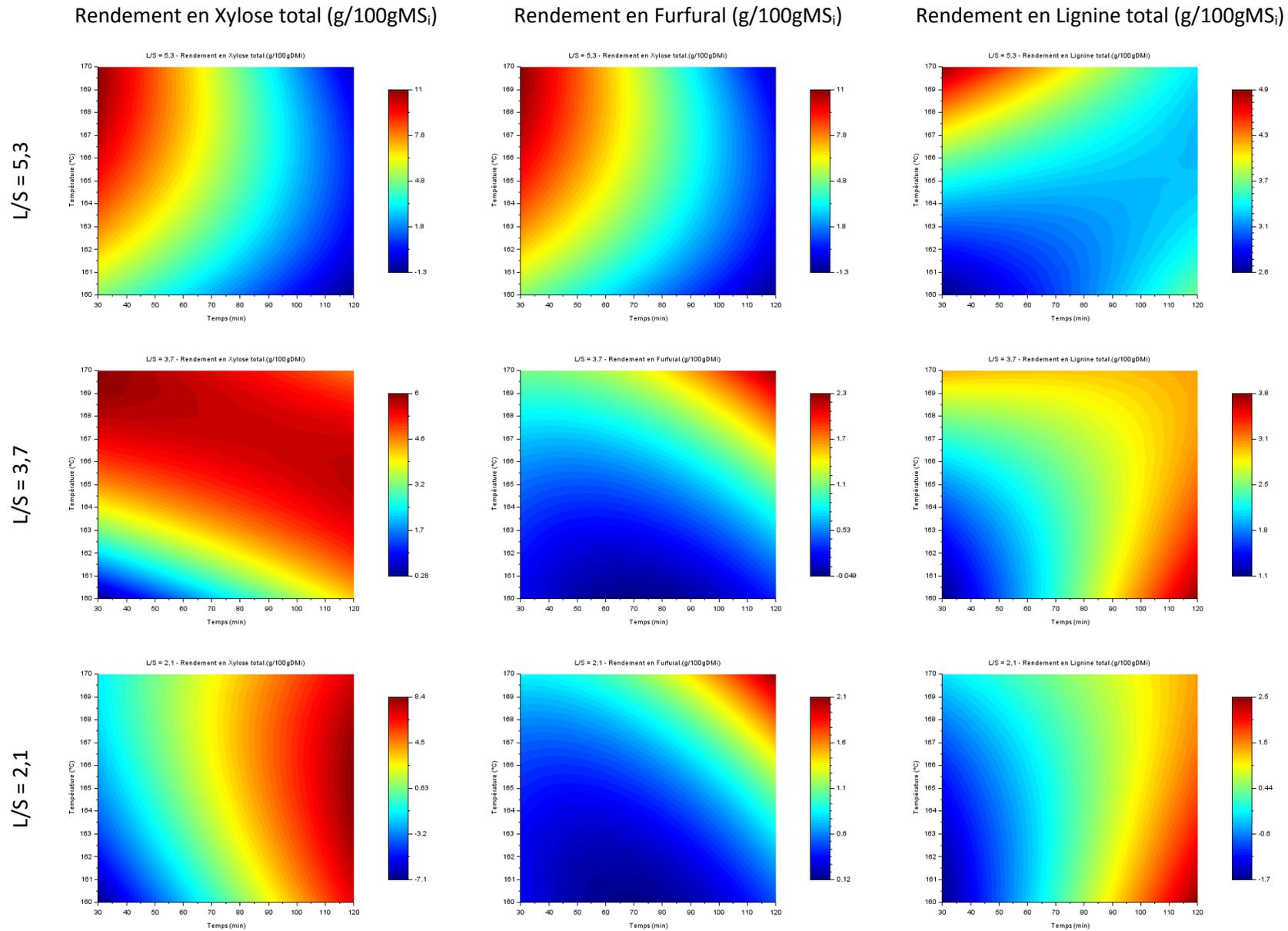


Figure 39 : Courbes d'isoresponses pour les rendements en xylose total, furfural et lignine totale pour différents ratios L/S

## 1.4.4 Optimisation de l'extraction

L'optimisation indépendante des trois réponses a été étudiée dans les paragraphes précédents. L'objectif ici est de définir les conditions permettant d'obtenir un rendement en xylose maximal tout en minimisant l'extraction des lignines et la production de furfural. Pour cela, l'écart maximal entre le rendement en xylose et le rendement en furfural ou en lignine sera recherché :

$$\Delta_1 = \text{Rendement en xylose total} - \text{Rendement en furfural}$$

$$\Delta_2 = \text{Rendement en xylose total} - \text{Rendement en lignine totale}$$

Dans un premier temps, tous les facteurs sont étudiés de façon à déterminer les deltas maximaux de façon indépendante, puis de façon à trouver des conditions optimales convergentes pour les deux.

Dans le cas de l'optimisation, en calculant l'écart entre le xylose total et le furfural, la valeur obtenue est relativement proche de celle obtenue en optimisant le rendement en xylose de façon indépendante (Tableau 26). Pour l'écart entre le xylose total et la lignine totale, on obtient une valeur en xylose qui est plus basse que dans le cas précédant, représentant 85% du rendement maximal.

Dans ces conditions un abattement de lignines de 60% et une augmentation de 83% pour le furfural sont observés. Il n'est donc pas possible de conclure à des conditions satisfaisant l'extraction sans poser certaines conditions de façon à trouver le point optimal. Deux paramètres vont guider l'optimisation :

- L'objectif de Fibre Excellence lors de l'extraction est de réduire la quantité d'eau nécessaire pour réaliser l'extraction
- Pour l'extraction du xylose, le facteur représentant l'interaction entre la température et le ratio L/S a un impact fort et négatif. Fixer la température ou le ratio L/S à un niveau haut et l'autre à un niveau bas, permet de contrebalancer l'effet négatif du facteur. Donc, soit on se place à un ratio L/S fort et une température faible, soit à un ratio L/S faible et une température forte. Même si ce dernier cas ne représente pas l'optimum, il permet de trouver un ratio L/S commun entre les deux optimisations.

Tableau 26 : Valeurs des conditions optimales, pour une optimisation indépendante puis combinée de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ .

Optimisation	T (°C)	t (min)	L/S	Xylose total (g/100gMSi)	Furfural (g/100gMSi)	Lignine totale (g/100gMSi)	$\Delta_1$
Indépendante	160	91,13	5,34	8,48	1,06	3,69	7,42
Combinée	170	82,96	2,06	7,33	1,13	1,88	6,20

Optimisation	T (°C)	t (min)	L/S	Xylose total	Furfural	Lignine total	$\Delta_2$
Indépendante	170	115,95	2,06	7,28	1,94	1,48	5,80
Combinée	170	115,95	2,06	7,28	1,94	1,48	5,80

En fixant le ratio L/S à une valeur faible (2,06), l'écart entre le xylose total et le furfural est identique à celui obtenu entre le xylose total et la lignine soluble à une température de 170°C (Tableau 26). En fixant le ratio L/S, on obtient alors une température commune à nos deux voies d'optimisation avec des rendements en xylose assez proches. Seul le temps reste à optimiser en fonction des rendements en furfural et en lignine totale.

En traçant l'évolution du rendement en xylose en fonction du temps pour une température de 170°C et un ratio L/S de 2,06, on obtient la Figure 40. La zone en vert représente la zone optimale déterminée précédemment.

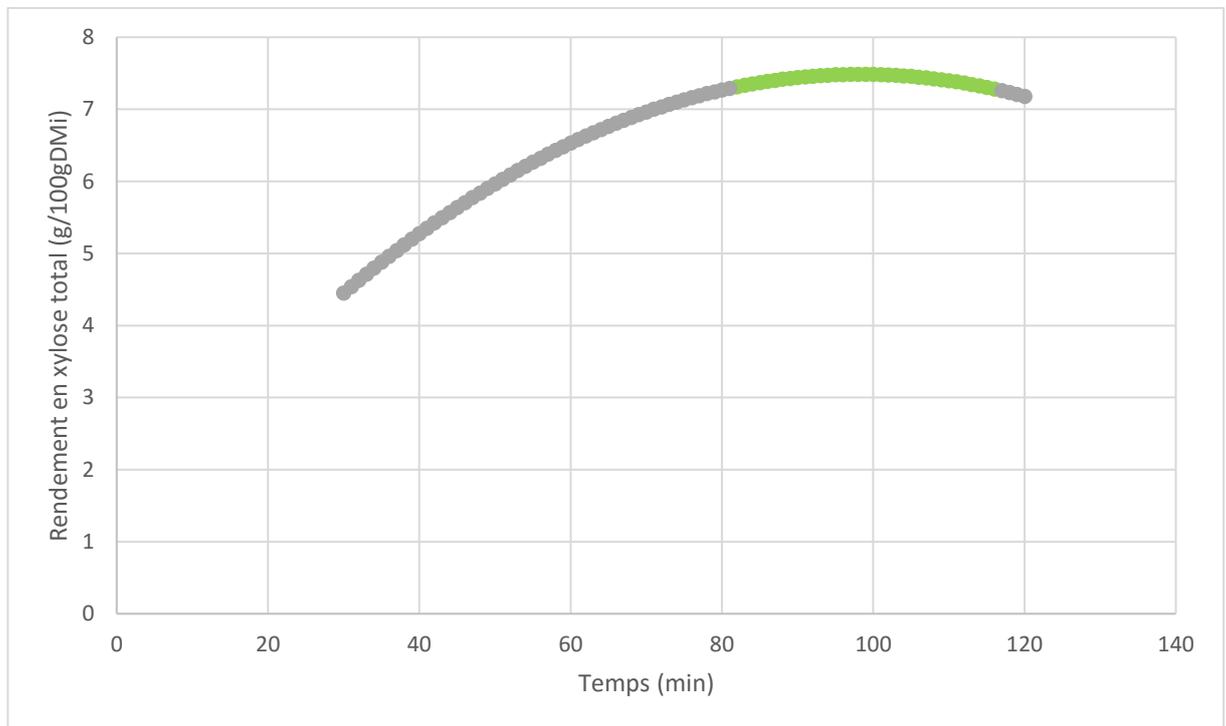


Figure 40 : Évolution du rendement en xylose en fonction du temps pour une température de 170°C et un ratio L/S de 2,06.

La Figure 40 montre que dans la zone optimale, il n'y a quasiment pas d'évolution du rendement en xylose. De façon arbitraire on utilisera un temps d'extraction de 90 min. Les conditions optimales déterminées à l'aide du plan d'expérience sont donc les suivantes (Tableau 27) :

Tableau 27 : Conditions et rendements optimaux définis à partir des essais expérimentaux et des contraintes techniques.

T (°C)	t (min)	Ratio L/S	Xylose total (g/100gMSi)	Furfural (g/100gMSi)	Lignine totale (g/100gMSi)
170	90	2,06	7,44	1,28	1,86

### 1.5 Rendement d'extraction en polyphénols totaux dans les jus d'étuvage

L'étape d'étuvage est une étape préliminaire réalisée en amont de l'extraction des hémicelluloses afin de conditionner le bois en faisant passer de la vapeur d'eau à travers le lit de copeaux. La température atteinte lors de cette étape est de 120°C pour une durée de 10 minutes environ. Le liquide récupéré avant la phase d'extraction à 170°C représente donc un condensat qui s'est formé au contact des copeaux de bois et qui s'est enrichi en composés hydrosolubles. Des analyses ont été réalisées sur différents jus d'étuvage récupérés lors des essais du plan d'expériences et lors d'un essai supplémentaire (Test).

La concentration en extrait sec représente la quantité de résidu sec après séchage dans une étuve à 103°C ramenée à la quantité d'hydrolysate (Figure 41). Les polyphénols totaux sont déterminés dans les extraits par la méthode de Folin-Ciocalteu afin de calculer les rendements d'extraction en polyphénols totaux (Figure 42).

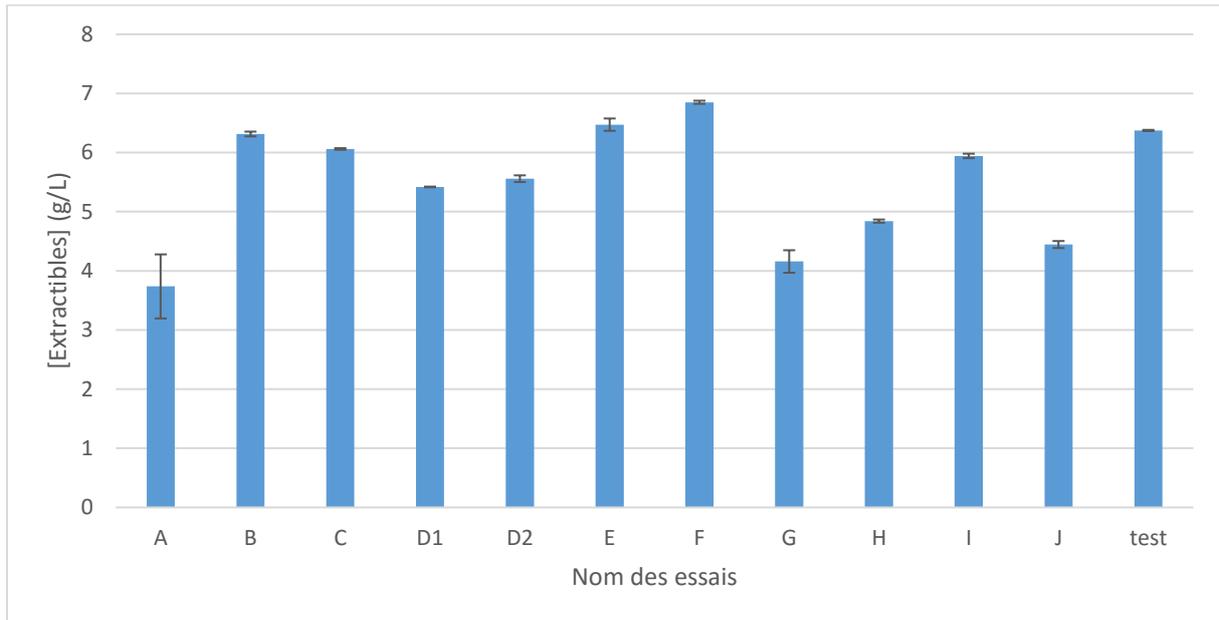


Figure 41 : Teneur en extrait sec dans les jus d'étuvage obtenue dans le digesteur de laboratoire de Fibre Excellence SAS.

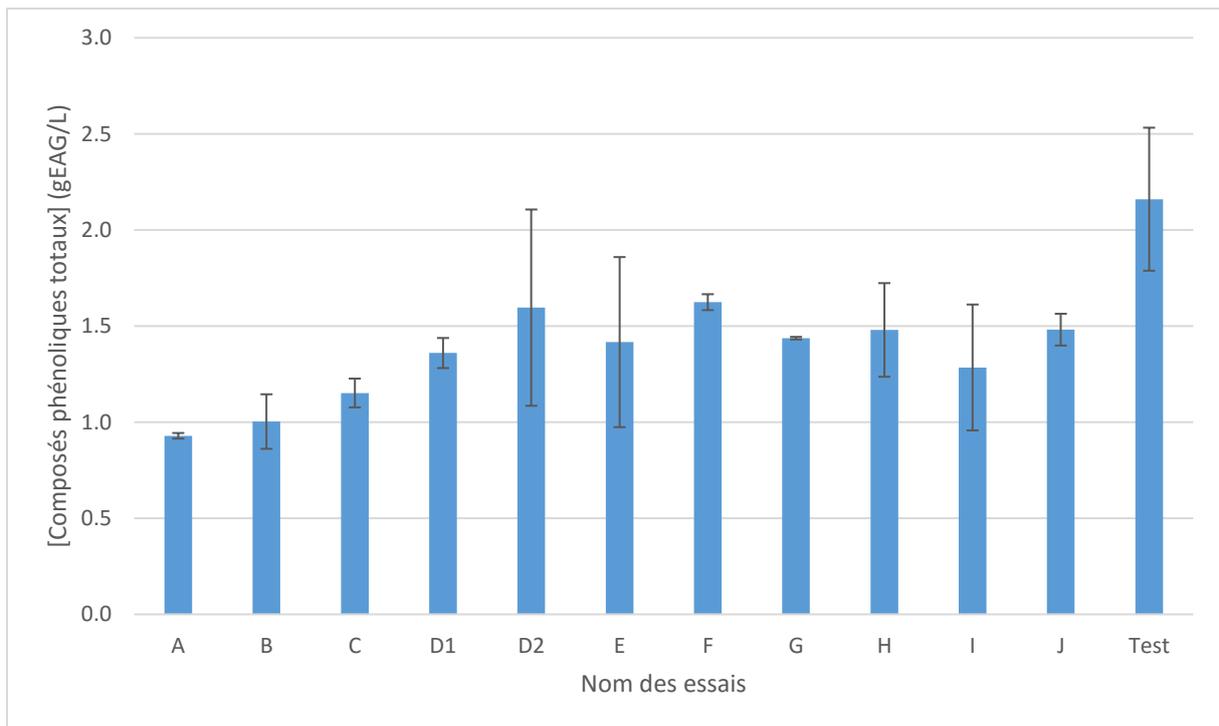


Figure 42 : Teneur en polyphénols totaux dans les jus d'étuvage obtenue dans le digesteur de laboratoire de Fibre Excellence SAS.

Les graphiques montrent qu'il y a une grande variabilité entre les différents essais, puisque les valeurs de MS varient de 3,5 à 7 g/L. On obtient une concentration en matière sèche moyenne de  $5,5 \pm 1,0$  g/L et une concentration en composés phénoliques totaux de  $1,4 \pm 0,3$  g/L donnant une pureté d'extrait sec de  $26 \pm 6$  g/100gMS<sub>e</sub>.

Ces résultats concernent une étape d'extraction qui n'est pas optimisée mais qui est néanmoins réalisée avant chaque hydrolyse des copeaux. Le jus d'étuvage est donc actuellement un effluent fatal qui pourrait être valorisé si cette étape d'extraction était optimisée. Transformer

l'étuvage en étape d'extraction optimisée, en amont de l'extraction des hémicelluloses, permettrait à la fois de limiter la contamination de l'extrait hémicellulosique et donc de simplifier sa purification mais aussi de proposer un nouvel extrait composé de molécules d'intérêt. La suite de ce chapitre s'attache à étudier cette problématique.

## 2 Optimisation de l'extraction solide/liquide de différentes essences de bois de feuillus en conditions eau subcritique

### 2.1 Objectifs de l'étude

Les résultats en réacteur 20L ont mis en évidence des conditions optimales pour l'extraction des hémicelluloses mais aussi que la phase d'étuvage pouvait représenter une source intéressante en composés phénoliques. Cette étape est notamment réalisée à une faible température (120°C) et un temps relativement court (10min).

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des deux facteurs principaux que sont la température et le temps sur la co-extraction des hémicelluloses et des composés phénoliques de type tannins dans plusieurs essences de bois de feuillus (chêne, châtaignier, peuplier, hêtre). Leurs structures lignocellulosiques variables auront aussi un impact sur les rendements d'extraction.

Trois procédés d'extraction ont été mis en œuvre pour réaliser cette étude :

- Un procédé à l'échelle laboratoire, l'Accelerated Solvent Extraction (ASE) où l'on travaille avec une granulométrie fine et des conditions thermiques et de transfert de matière optimales pour déterminer les potentiels d'extraction maximaux,
- Un système à l'échelle pilote en réacteur batch autoclave de 8 litres,
- Et un autre réacteur batch de taille pré-pilote 20 litres avec recirculation, installé sur le site de Fibre Excellence.

Les résultats présentés dans ce rapport sont ceux obtenus pour l'extraction des copeaux des différentes essences retenues. Il s'agit plus précisément :

- Du rendement en matière sèche extraite rapportée à la matière sèche initiale (MSi),
- Des quantités de xylose monomère /oligomère/total rapportées
  - o à la matière sèche initiale (MSi),
  - o à la quantité de xylose initial (Xyli)
  - o et à la matière sèche extraite (MSe)
- De la quantité de composés phénoliques totaux (TPP) rapportée :
  - o à la matière sèche initiale (MSi)
  - o et la matière sèche extraite (MSe).

Dans le cas du châtaignier, la quantité d'acide ellagique libre par rapport à la matière sèche initiale et à la matière sèche extraite a aussi été évaluée.

### 2.2 Modélisation de l'extraction solide/liquide en ASE et en réacteur autoclave

#### 2.2.1 Choix des essences modèles

Le mélange des essences de bois de feuillus utilisé par Fibre Excellence aurait pu représenter une matrice solide de départ intéressante pour étudier l'influence des conditions opératoires sur les rendements d'extraction. Nous avons néanmoins préféré travailler sur des essences de bois

individuelles pour pouvoir prendre en compte leurs spécificités et pouvoir conclure quant à la spécificité de l'essence sur les rendements d'extraction.

Rappelons que 4 essences de bois étaient à notre disposition : châtaignier, chêne, hêtre et peuplier. Toutes les essences de bois n'ont pas été étudiées par plan d'expériences car cela aurait conduit à un trop grand nombre d'essais. Nous avons donc procédé à un double classement des essences pour faire notre choix. Un premier classement a été réalisé entre les essences à pores diffus, riches en composés hydrosolubles (chêne, châtaignier) et les essences à zone poreuse, pauvres en composés hydrosolubles (hêtre, peuplier). Une seconde classification a pu être appliquée en fonction de la composition en fibres pariétales (cellulose, hémicellulose et lignine) rapportée à la somme des fibres pariétales totales (FPT). Les essences peuvent être classées en 2 catégories : le peuplier avec le châtaignier et le hêtre avec le chêne.

Notre choix s'est donc finalement porté, en croisant les 2 classifications, sur le châtaignier et le hêtre comme matrices modèles pour les études d'extraction en ASE et réacteur autoclave.

### 2.2.2 Choix des facteurs du plan d'expériences

Afin de définir au mieux les facteurs à étudier impactant l'extraction, il est nécessaire de faire un rappel théorique sur l'extraction liquide/solide (ELS).

Lors d'extraction liquide/solide, plusieurs facteurs vont avoir une influence sur les différents processus élémentaires intervenant dans l'extraction. Ces processus sont [34] :

- La diffusion du solvant dans la matrice solide : cette étape est fonction de l'affinité entre le solvant et la matrice solide, de la viscosité du solvant, de la taille des pores de la matrice et de la granulométrie.
- La cinétique de réaction : cette étape est fonction de la capacité du réactif ou catalyseur à pénétrer dans la matrice solide et à réagir au sein de celle-ci. Dans le cadre de l'eau, c'est sa propriété amphotère reliée à son produit ionique.
- La désorption du soluté de la matrice solide : cette étape est fonction de l'affinité entre le soluté et le solvant, et de la nature des liaisons entre le soluté et la matrice solide. Dans le cas de l'eau, la température est le facteur le plus influent. Dans une moindre mesure, la pression peut aussi avoir une influence notamment en approchant du point critique de l'eau.
- La diffusion du soluté dans la matrice interne : cette étape est fonction de la porosité, de la taille des molécules, de la viscosité du solvant, de l'affinité du soluté pour la matrice solide et de la granulométrie.
- La diffusion à l'extérieur de la matrice : cette étape est fonction de la solubilité du soluté dans le solvant et du ratio L/S.

En résumé, les principaux facteurs intervenant dans l'extraction sont : l'affinité solvant/matrice solide l'affinité solvant/soluté, la granulométrie, la taille de pores, la viscosité du solvant, la température et le ratio L/S. Un dernier facteur est le temps de mise en contact entre le solvant et la matrice solide qui va impacter tous les mécanismes de diffusion. Il y a donc huit facteurs influençant l'extraction dont certains sont interdépendants. On peut ainsi classer les facteurs comme suit :

- La température : va impacter l'affinité entre le solvant et la matrice, la solubilité, la viscosité du solvant et la cinétique.
- Le ratio L/S : va impacter la solubilité dans le milieu externe à la matrice solide
- Le temps.

Nous avons trois facteurs principaux, la température, le ratio L/S et le temps. L'objectif serait de se placer dans des conditions similaires aux conditions industrielles donc utilisant des ratios L/S faibles. Pour le réacteur autoclave, pour des raisons techniques, le ratio L/S sera fixé à une valeur constante de 6, qui est le minimum pouvant être atteint dans le réacteur. Pour l'ASE, le fait de travailler avec des ratios L/S faibles n'est pas préconisé car les essais en ASE permettent d'avoir des informations dans des conditions d'extraction optimisées (sans limitation de transfert interne ou externe). Le ratio L/S retenu sera donc de 60. Les technologies des 2 types de réacteur d'extraction ayant fixé le paramètre ratio L/S, deux facteurs restent à étudier : le temps et la température.

### 2.2.3 Plan d'optimisation – Plan de Doehlert

Pour définir un modèle mathématique, les plans d'optimisation sont utilisés. Pour deux facteurs, les plans de Doehlert présentent une bonne répartition des expériences dans le domaine expérimental. Sachant que dans ce type de plan, le premier facteur (F1) aura 5 niveaux d'étude et le deuxième facteur (F2) n'aura que 3 niveaux d'étude, il est nécessaire de faire un choix sur le facteur devant être favorisé. Les modifications physico-chimiques de l'eau en fonction de la température font que ce facteur sera choisi comme premier facteur. Le temps sera lui le deuxième facteur.

Pour la température, le domaine expérimental a été défini en fonction des conditions d'étuvage pour la limite basse de température (120°C) et de la limite haute déjà utilisée dans le premier plan d'expériences sur le lessiveur 20 L de la société Fibre Excellence (170°C). Pour le temps, le domaine expérimental a été défini à 90 min pour la limite haute par les résultats obtenus via le plan d'expériences réalisé sur le pilote de 20L. La limite basse de 30 min a été choisie en augmentant la durée de l'étape d'étuvage du procédé Bio<sup>3</sup>. L'idée ici est de voir si l'optimisation de cette étape pourrait permettre d'extraire en amont des fractions d'intérêt tout en facilitant les étapes de purification de l'extrait hémicellulosique.

Le domaine expérimental pour le plan d'expériences est présenté dans la partie 2.1.1 du chapitre II.

### 2.2.4 Validité statistique des modèles obtenus à partir des plans d'expériences

Pour chaque réponse de chaque essence, les coefficients des modèles ont été calculés et l'analyse statistique (test de Fisher + coefficient de détermination) a été réalisée afin valider les modèles. Les coefficients sont présentés dans les tableaux 28, 29, 30 et 31.

Un test de significativité est réalisé pour montrer ou non la significativité des coefficients.

L'analyse statistique montre que la plupart des modèles sont valides dans le domaine expérimental étudié. Seuls les rendements en composés phénoliques pour le hêtre et le châtaignier en ASE ne sont pas validés car la variation dans le domaine expérimental est peu significative.

Tableau 28 : Valeurs des coefficients du modèle pour chaque réponse et analyse du plan d'expériences en ASE pour le châtaignier.

	%Extractibles		%Xylose total		%Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
	(g/100gMSi)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(gEAG/100gMSi)	(gEAG/100gMSe)	
<b>a<sub>0</sub></b>	30,69	4,28	26,61	13,94	11,02	35,95	2,60
<b>a<sub>1</sub></b>	12,38	5,38	33,39	11,90	0,76	-12,34	-7,00
<b>a<sub>2</sub></b>	2,66	1,21	7,54	3,03	-0,12	-4,33	-3,51
<b>a<sub>11</sub></b>	2,35	1,26	7,82	-0,71	-0,35	1,18	4,55
<b>a<sub>22</sub></b>	-2,94	0,12	0,76	0,56	-0,21	3,08	2,86
<b>a<sub>12</sub></b>	-0,63	0,58	3,59	-0,48	-0,11	3,25	6,19
<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	0,973	0,973	0,919	0,742	0,994	0,980
<b>n</b>	7	7	7	7	7	7	7
<b>p</b>	6	6	6	6	6	6	6
<b>N</b>	9	9	9	9	9	9	9
<b>DOFA</b>	1	1	1	1	1	1	1
<b>FOFE</b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>DOFR</b>	3	3	3	3	3	3	3
<b><math>\sigma_{aj}^2</math></b>	1433,46	258,43	9970,10	1228,29	555,59	6776,04	11475,26
<b><math>\sigma_{exp}^2</math></b>	715,64	139,50	5381,68	706,96	4,16	731,12	5,58
<b><math>\sigma_{res}^2</math></b>	0,32	0,86	33,18	13,34	0,22	1,13	0,35
<b>F</b>	2,00	1,85	1,85	1,74	133,62	9,27	2056,46
<b>F<sub>fisher</sub> (5%)</b>	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51
<b>Validité</b>	Valide	Valide	Valide	Valide	Non Valide	Valide	Valide

Tableau 29 : Valeurs des coefficients du modèle pour chaque réponse et analyse du plan d'expériences en ASE pour le hêtre.

	%Extractibles		%Xylose total		%Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
	(g/100gMSi)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gMSe)	
<b>a<sub>0</sub></b>	10,65	0,46	2,12	4,18	2,25	21,15	5,27
<b>a<sub>1</sub></b>	10,25	3,81	17,72	13,57	0,11	-10,47	-6,68
<b>a<sub>2</sub></b>	3,30	1,20	5,60	4,37	0,02	-3,71	-1,34
<b>a<sub>11</sub></b>	7,25	4,02	18,68	12,49	-0,25	-3,96	-1,24
<b>a<sub>22</sub></b>	0,42	0,21	0,97	2,18	0,01	-0,31	3,38
<b>a<sub>12</sub></b>	4,35	2,45	11,42	9,04	-0,10	-1,72	0,77
<b>R<sup>2</sup></b>	0,985	0,983	0,983	0,998	0,570	0,984	0,760
<b>n</b>	7	7	7	7	7	7	7
<b>p</b>	6	6	6	6	6	6	6
<b>N</b>	9	9	9	9	9	9	9
<b>DOFA</b>	1	1	1	1	1	1	1
<b>FOFE</b>	2	2	2	2	2	2	2
<b>DOFR</b>	3	3	3	3	3	3	3
<b><math>\sigma_{aj}^2</math></b>	1214,42	206,84	4474,65	2396,87	1316,91	3141,37	2362,35
<b><math>\sigma_{exp}^2</math></b>	575,33	97,88	2117,47	1210,75	0,21	571,58	301,12
<b><math>\sigma_{res}^2</math></b>	2,20	0,43	9,20	0,51	0,03	2,12	16,56
<b>F</b>	2,11	2,11	2,11	1,98	6177,15	5,50	7,85
<b>F<sub>fisher</sub> (5%)</b>	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51	18,51
<b>Validité</b>	Valide	Valide	Valide	Valide	Non Valide	Valide	Valide

Tableau 30 : Valeurs des coefficients du modèle pour chaque réponses et analyse du plan d'expériences en réacteur autoclave pour le châtaignier.

	%Extractibles		%Xylose monomère			%Xylose total			%Xylose oligomère			%Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
	(g/100gMSi)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gMSe)		
<b>a<sub>0</sub></b>	13,73	2,78	17,28	19,48	4,23	26,29	29,68	1,45	9,01	10,19	4,46	32,20	1,09	
<b>a<sub>1</sub></b>	2,68	2,98	18,54	18,97	3,04	18,89	16,92	0,06	0,36	-2,05	0,51	-4,39	-0,98	
<b>a<sub>2</sub></b>	0,00	0,09	0,58	1,21	0,16	1,02	1,69	0,07	0,43	0,48	0,27	1,71	0,08	
<b>a<sub>11</sub></b>	-2,72	0,72	4,48	5,54	0,20	1,23	3,72	-0,52	-3,26	-1,81	-0,28	7,43	0,46	
<b>a<sub>22</sub></b>	-0,37	-0,43	-2,67	-2,07	-0,39	-2,40	-1,01	0,04	0,26	1,06	-0,18	-0,34	0,10	
<b>a<sub>12</sub></b>	-1,30	0,70	4,37	5,22	0,49	3,06	4,59	-0,21	-1,30	-0,63	-0,13	2,97	-0,04	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,954	0,992	0,992	0,987	0,974	0,974	0,954	0,465	0,465	0,363	0,943	0,961	0,988	
<b>n</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
<b>p</b>	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
<b>N</b>	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
<b>DOFA</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
<b>FOFE</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
<b>DOFR</b>	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
<b><math>\sigma_{aj}^2</math></b>	23,23	19,97	770,51	827,53	19,46	750,63	628,97	0,63	24,29	26,66	0,79	110,06	2,20	
<b><math>\sigma_{exp}^2</math></b>	48,47	40,44	1560,21	1594,10	39,62	1528,53	1260,92	1,80	69,58	87,91	1,51	229,69	4,32	
<b><math>\sigma_{res}^2</math></b>	0,74	0,05	2,11	3,19	0,19	7,25	9,28	0,20	7,75	8,87	0,05	2,51	1,46	
<b>F</b>	0,48	0,49	0,49	0,52	0,49	0,49	0,50	0,35	0,35	0,30	0,52	0,48	0,51	
<b>F<sub>fisher</sub> (5%)</b>	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	
<b>Validité</b>	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	

Tableau 31 : Valeurs des coefficients du modèle pour chaque réponse et analyse du plan d'expériences en réacteur autoclave pour le hêtre.

	%Extractibles		%Xylose monomère		%Xylose total		%Xylose oligomère		%Polyphénols totaux		PPT/Xylose		
	(g/100gMSi)	(g/100gMSi)	g/100gMSi	gXyl/gXyli	g/100gMSe	g/100gMSi	gXyl/gXyli	g/100gMSe	g/100gMSi	gXyl/gXyli	g/100gMSe	g/100gMSi	total
<b>a<sub>0</sub></b>	4,62	0,25	1,14	4,09	1,87	8,69	37,50	1,62	7,55	33,41	0,39	9,05	0,14
<b>a<sub>1</sub></b>	5,71	0,79	3,66	7,34	3,44	15,98	29,98	2,65	12,32	22,64	0,32	-4,45	-1,60
<b>a<sub>2</sub></b>	1,19	0,05	0,22	-0,24	0,69	3,21	0,04	0,64	3,00	0,28	0,01	-1,60	-0,16
<b>a<sub>11</sub></b>	1,60	0,62	2,88	4,25	1,19	5,54	-11,43	0,57	2,66	-15,68	0,01	-2,30	1,78
<b>a<sub>22</sub></b>	-0,02	-0,15	-0,67	-1,92	0,13	0,62	1,34	0,28	1,29	3,25	0,00	3,34	0,09
<b>a<sub>12</sub></b>	1,20	0,30	1,38	2,31	0,68	3,15	0,60	0,38	1,77	-1,71	0,09	2,95	0,47
<b>R<sup>2</sup></b>	0,959	0,909	0,909	0,928	0,967	0,967	0,942	0,905	0,905	0,920	0,886	0,783	0,974
<b>n</b>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
<b>p</b>	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
<b>N</b>	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
<b>DOFA</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>FOFE</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>DOFR</b>	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
<b><math>\sigma_{aj}^2</math></b>	73,41	2,00	43,27	141,00	26,95	582,95	1979,37	15,34	331,86	1291,31	0,23	68,29	7,91
<b><math>\sigma_{exp}^2</math></b>	151,36	4,09	88,53	320,10	55,53	1201,38	4214,99	33,30	720,39	2672,22	0,50	86,33	14,24
<b><math>\sigma_{res}^2</math></b>	1,03	0,05	1,18	3,50	0,29	6,37	47,21	0,55	11,99	48,21	0,01	25,74	0,13
<b>F</b>	0,48	0,49	0,49	0,44	0,49	0,49	0,47	0,46	0,46	0,48	0,47	0,79	0,56
<b>F<sub>fisher</sub> (5%)</b>	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25	19,25
<b>Validité</b>	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide	Valide

## 2.2.5 Étude des rendements d'extraction

### 2.2.5.1 Extraction en ASE

Les rendements d'extraction en matière sèche, en polyphénols totaux et en xylose total sont présentés en page 154 pour le châtaignier et en page 155 pour le hêtre.

Pour les deux essences, les rendements en matière sèche augmentent avec la durée d'extraction et la température (Figure 43 et Figure 44). L'effet de la température est toutefois prépondérant par rapport à celui du temps.

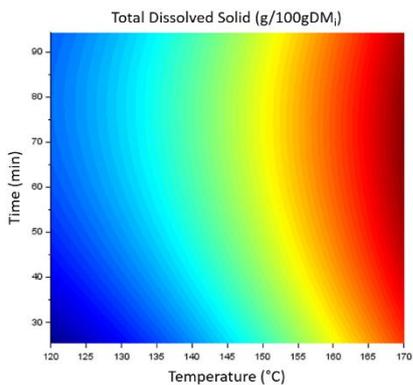


Figure 43 : Courbe d'iso-réponses du rendement en matière sèche extraite (g/100gMSi) : cas du châtaignier en ASE.

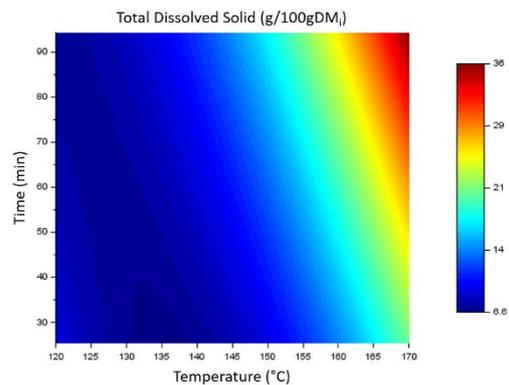


Figure 44 : Courbe d'iso-réponses du rendement en matière sèche extraite (g/100gMSi) : cas du hêtre en ASE.

Même si les tendances sont similaires, les deux essences ont deux comportements différents. Dans le cas du châtaignier, une quantité importante de matière sèche est extraite rapidement dès 120°C et cette quantité augmente fortement en fonction de la température pour atteindre 46g/100gMSi à 170°C. Pour le hêtre par contre, peu de matière est extraite pour des températures inférieures à 145°C. Seuls 5 à 15 g/100gMSi sont extraits. Cette fraction représente ici aussi les composés qui sont facilement extractibles mais présents en quantité inférieure dans cette essence. Il faut atteindre les limites du domaine expérimental pour que le rendement en matière sèche augmente pour atteindre 35 g/100gMSi.

Pour le châtaignier, le temps influence le rendement d'extraction pour des durées inférieures à 60 minutes. Au-delà, ce paramètre n'a plus d'effet. Pour des temps et des températures faibles, le rendement d'extraction en matière sèche est compris entre 20 et 30 g/100gMSi et augmente rapidement pour atteindre 46 g/100gMSi à forte température.

Les courbes de surfaces de réponses pour les rendements en composés phénoliques pour le châtaignier et le hêtre sont présentées dans les Figure 45 et Figure 46.

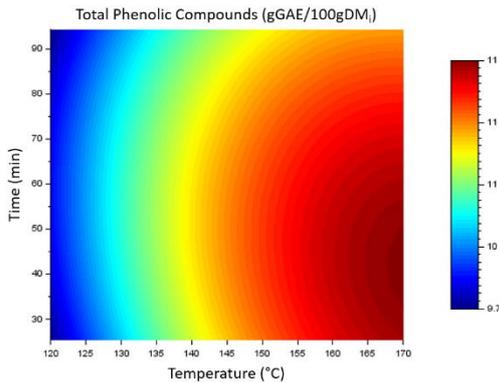


Figure 45 : Courbe d'iso-réponses du rendement en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSi) : cas du châtaignier en ASE.

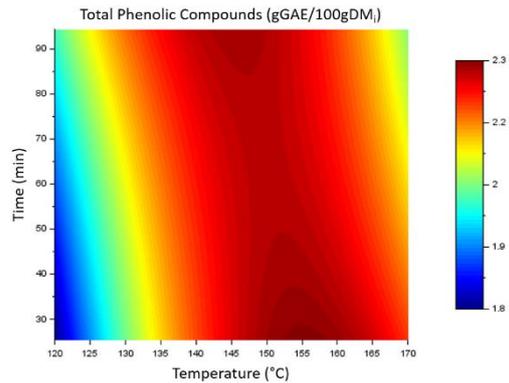


Figure 46 : Courbe d'iso-réponses du rendement en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSi) : cas du hêtre en ASE.

Pour rappel, les modèles mathématiques pour les deux essences ne sont pas valides d'un point de vue statistique, notamment à cause de la faible variation de la réponse dans le domaine expérimental mais permettent toutefois d'observer des tendances.

Dans les deux cas, il y a très peu de variation des rendements d'extraction en composés phénoliques sur l'ensemble du domaine expérimental. Par contre, les rendements expérimentaux sont très différents entre le châtaignier et le hêtre. Pour le châtaignier, les rendements sont situés entre 10 et 12 gEAG/100gMSi tandis que pour le hêtre ils sont compris entre 2 et 4 gEAG/100gMSi. Ceci est cohérent avec les différences de compositions chimiques en composés phénoliques de ces deux essences.

Les valeurs maximales obtenues sont supérieures à celles issues de l'analyse des composés phénoliques hydrosolubles (100°C, 1h, L/S=100, 1 mm), respectivement 8,5 gEAG/100gMSi pour le châtaignier et 0,54 gEAG/100gMSi pour le hêtre. Ainsi, les rendements d'extractions pour les composés phénoliques sont améliorés en extrayant à haute température et sous pression.

La comparaison des résultats de la matière sèche extraite et des composés phénoliques indique que, dans le cas du châtaignier, les composés phénoliques représentent la majeure partie des composés extraits aux températures faibles (inférieures à 145°C). Afin de valider cette hypothèse, le dosage du xylose a été réalisé. Pour les essais en ASE, seul le xylose total est présenté car la concentration en xylose libre (sans hydrolyse) dans l'extrait est trop faible pour être quantifiée en HPLC.

Les courbes de surfaces de réponses des rendements en xylose total, exprimés par rapport à la matière sèche initiale, établies à partir des modèles, sont différentes pour les deux essences même si dans les deux cas, la température et le temps ont tous deux un effet important (Figure 47 et Figure 48). En effet, plus le temps et la température augmentent, plus la quantité de xylose extrait augmente.

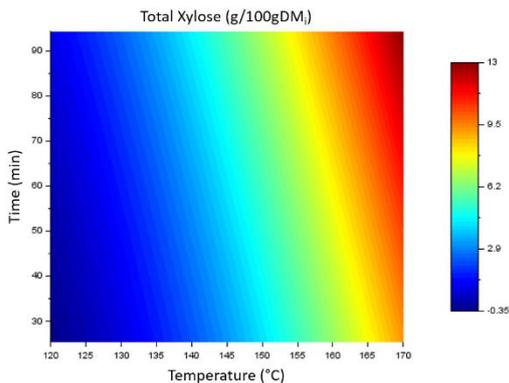


Figure 47 : Courbe d'iso-réponses du rendement en xylose total (g/100gMSi) : cas du châtaignier en ASE.

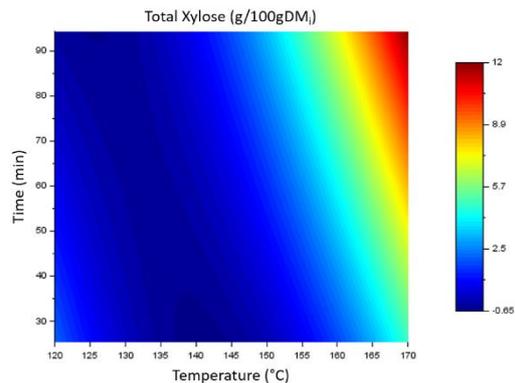


Figure 48 : Courbe d'iso-réponses du rendement en xylose total (g/100gMSi) : cas du hêtre en ASE.

En comparant la Figure 47 et la Figure 48, il est possible de conclure que l'extraction du xylose diffère pour les deux essences. Dans le cas du châtaignier, peu de xylose est extrait à basse température tandis qu'une augmentation de la température, au-dessus de 145°C permet de tripler les rendements qui passent de moins de 3 g/100g MSi à 130°C, pour une durée de 60 minutes, à près 10 g/100gMSi à 170°C. Dans le cas du hêtre, l'extraction du xylose ne commence que pour une température de plus 150°C, pour une durée d'une heure, et atteint environ 7g/100g MSi à 170°C. Mais, d'après les modèles théoriques, les rendements maximaux, obtenus pour une température de 170°C et un temps de 90 min, sont relativement proches pour les deux essences, 12,56 g/100gMSi pour le châtaignier et 11,61 g/100gMSi pour le hêtre.

Les potentiels en xylose du châtaignier et du hêtre sont respectivement de 16g/100gMSi et 20 g/100gMSi. En rapportant la quantité de xylose extrait à la quantité de xylose initialement présent, on remarque que dans le cas du châtaignier, 63,8 g/100gXyli sont extraits alors que, pour le hêtre, on atteint des rendements de 40,7 g/100gXyli. Cela indique que les conditions subcritiques présentent une efficacité variable en fonction de la morphologie de l'essence traitée. Le châtaignier est une essence se prêtant à une extraction facilitée du xylose.

Comme il a été démontré précédemment que le temps a peu d'influence sur l'extraction, des essais sur les 2 autres essences que sont le peuplier et le chêne ont été réalisés, à 120°C et 170°C, pendant une heure, afin de voir si les tendances observées sur le châtaignier et le hêtre étaient transposables à d'autres essences de structure similaire. Les résultats sont présentés dans la Figure 49.

On retrouve les mêmes tendances au niveau de l'influence de la température :

- À 170°C l'extraction est logiquement plus efficace qu'à 120°C,
- Il existe peu de variation pour les rendements en composés phénoliques, avec des valeurs supérieures pour le chêne et le châtaignier par rapport au hêtre et au peuplier,
- Les rendements en xylose sont supérieurs pour le châtaignier et le chêne par rapport au hêtre et peuplier.

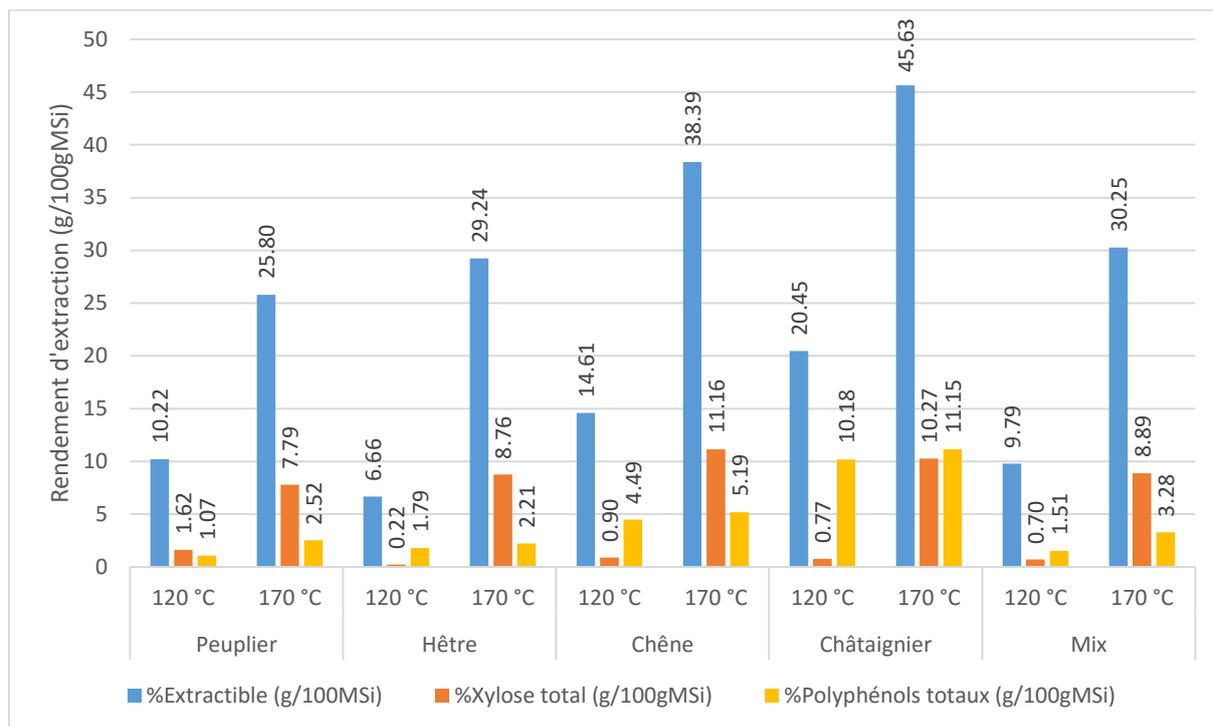


Figure 49 : Comparaison de quatre essences de bois de feuillus pour une heure d'extraction en ASE.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces différences. Tout d'abord, même si les compositions chimiques en fibres et en sucres structuraux sont relativement proches, les structures morphologiques sont différentes. En effet, le châtaignier et le chêne sont des essences qui ont un cambium qui forme des vaisseaux de taille et de concentration importantes, surtout lors de la phase de croissance initiale du printemps (feuillus à zone poreuse initiale). Pour le hêtre et le peuplier, les vaisseaux sont de tailles comparables entre le printemps et l'été, ce qui conduit à des pores de taille homogène et plus petits que ceux observés chez le chêne, d'où l'appellation de feuillus homogènes [6], [121]. La différence de porosité entre les deux groupes peut expliquer la différence de rendements d'extraction, notamment en agissant sur les mécanismes de pénétration du solvant dans la matrice solide, et sur les phénomènes de diffusion interne. De plus, les composés phénoliques pour le chêne et le châtaignier étant extraits facilement, leur libération peut alors modifier la structure des copeaux rendant ainsi le xylose plus accessible.

Pour le Mix Bio<sup>3</sup>, les valeurs expérimentales de chaque réponse montrent bien que les rendements sont influencés par la composition massique en chaque essence. Nous pouvons aussi noter que les valeurs expérimentales restent plus basses que les valeurs théoriques, surtout à 120°C, alors qu'elles sont assez proches à 170°C.

Dans le cas des composés phénoliques, le temps et la température influencent peu l'extraction et les rendements sont toujours supérieurs aux valeurs obtenues avec le protocole de référence.

#### 2.2.5.2 Épuisement en composés phénoliques des bois de feuillus en condition eau subcritique

De façon à valider si l'extraction des composés phénoliques est maximale, une étude d'épuisement des matières premières en ASE a été réalisée. Cette étude permet de déterminer les rendements optimaux atteignables, dans des conditions identiques, pour chaque essence de bois.

La cinétique d'extraction des composés phénoliques totaux est représentée sur la Figure 50.

Trois zones distinctes sont observées sur chaque courbe. La première zone est linéaire avec un coefficient directeur élevé. La deuxième zone présente un « ralentissement » non linéaire de l'extraction. La dernière zone est linéaire avec des coefficients directeurs inférieurs à ceux de la zone 1.

Dans un premier temps, on remarque que les courbes du peuplier et du hêtre sont identiques, montrant un comportement proche pour les deux essences. Pour le châtaignier et le chêne, les courbes sont similaires, mais la cinétique d'extraction est plus rapide pour le châtaignier.

La première zone correspond à l'extraction des polyphénols « libres » ou facilement extractibles. Aux temps initiaux, la teneur en polyphénols étant forte, la cinétique d'extraction est principalement limitée par la diffusion. Les coefficients directeurs des droites correspondent alors aux coefficients de diffusion moyens des polyphénols extraits. Il est donc possible de conclure que :

- Pour chaque essence, leur phase linéaire va avoir un coefficient directeur différent, montrant que les molécules extraites sont différentes en fonction des essences, et n'ont pas avoir les mêmes coefficients de diffusion.
- Pour des molécules identiques, la matrice n'étant pas la même, celles-ci vont avoir plus ou moins de difficultés à être extraites de la matrice solide.
- La teneur en molécules solubles, facilement extractibles, est plus importante chez le chêne et le châtaignier que dans les deux autres essences.
- Lorsque la durée d'extraction augmente, la concentration en polyphénols devient progressivement limitante. Néanmoins, l'augmentation du temps d'extraction permet à l'eau d'atteindre de nouvelles zones et donc de libérer des molécules non-accessibles initialement. Il est généralement considéré que dans ces conditions, ce sont les réactions d'hydrolyse qui limitent la cinétique d'extraction. Après 35 min, les courbes possèdent le même coefficient directeur démontrant un phénomène identique entre les essences de bois. L'hypothèse formulée est que ce phénomène correspondrait à la libération de la lignine.

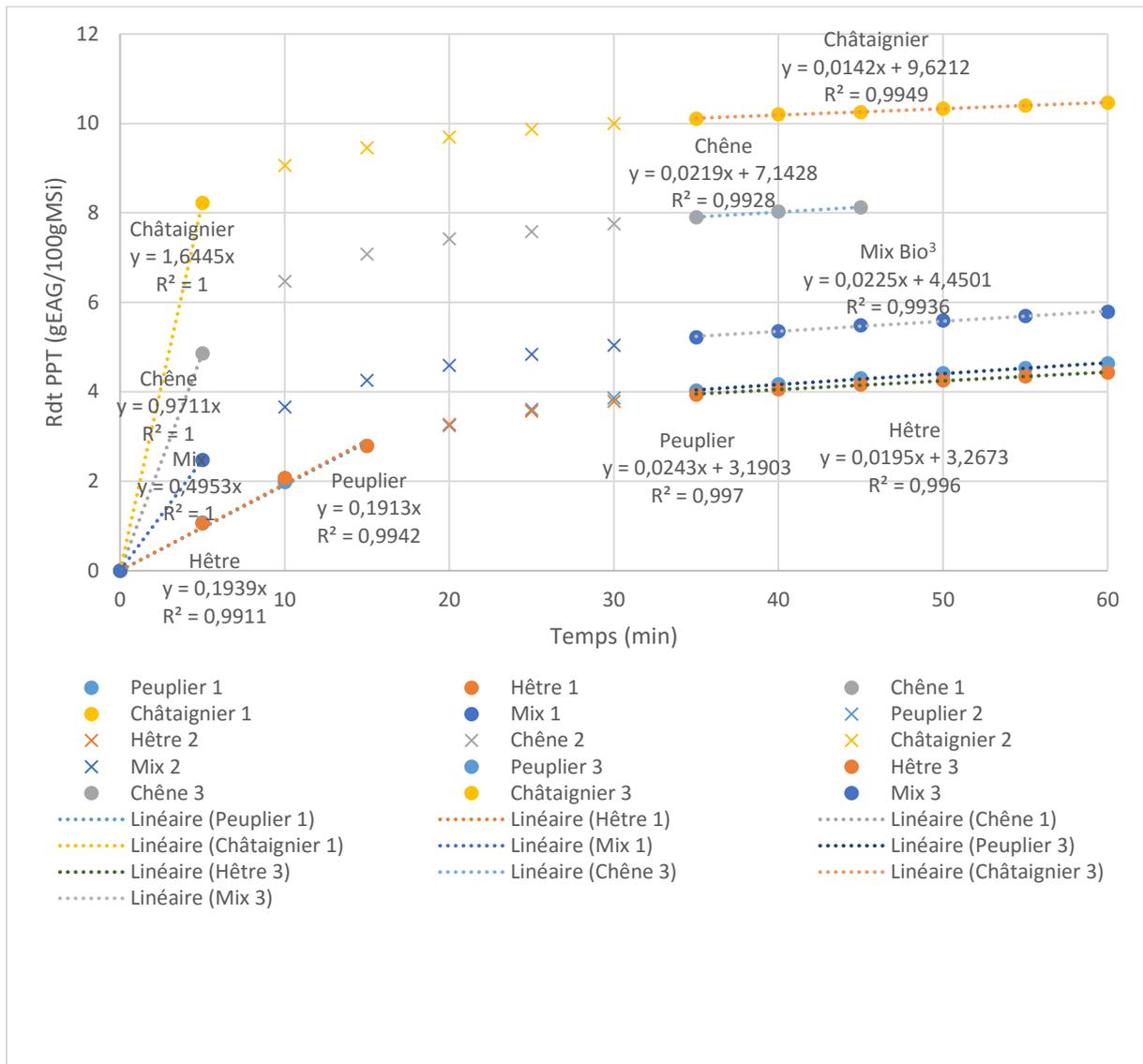


Figure 50 : Rendements d'extraction en polyphénols totaux (g EAG/100gMSi) pour les différentes essences de bois.

La comparaison entre les essences montre des différences qui peuvent être expliquées comme suit :

- Les composés phénoliques diffèrent selon les essences et sont donc caractérisés par des coefficients de diffusion différents.
- Si les composés phénoliques sont identiques, la différence de structure des copeaux explique une différence de diffusion.

La comparaison avec les résultats obtenus à 60 min et 170°C lors des essais du plan d'expériences montre certaines différences. Dans le cas du châtaignier, les valeurs sont relativement proches alors que pour le peuplier, le hêtre et le mix Bio<sup>3</sup>, il y a presque un facteur deux entre les résultats obtenus lors des essais avec une heure de contact et les essais pour épuiser la matière. Concernant le chêne, les résultats sont aussi inférieurs mais avec un écart moins important que dans le cas du peuplier et du hêtre.

### 2.2.5.3 Extraction en réacteur autoclave

Les rendements d'extraction en matière sèche, polyphénols totaux, xylose total, xylose monomère, xylose oligomère et acide ellagique sont présentés en page 156 pour le châtaignier et en page 157 pour le hêtre.

Lors des essais en réacteur autoclave de 8L, un ratio L/S de 6 a été fixé. Dans ce type de réacteur, la pression est autogène et est donc fonction de la température de travail. Le réacteur n'étant pas muni d'un agitateur et les quantités de liquide et de bois étant conséquentes, les temps de montée en température et de refroidissement du réacteur sont fonction de la température à laquelle l'extraction est réalisée. Le temps de montée en température varie entre 30 min pour atteindre 120°C et 45 min pour atteindre 170°C. En fin d'essai, le refroidissement est d'environ 1°C/min après avoir enlevé l'isolant. L'extrait est soutiré après que la température ait atteint 95°C.

Trois essais ont été réalisés afin de mesurer l'influence de la montée et de la descente en température du réacteur. Pour les deux essences, les essais ont consisté à réaliser la montée en température pour atteindre 120°C, 145°C et 170°C suivie directement du refroidissement pour revenir à 95°C, sans palier de température. Ces essais sont considérés comme des temps initiaux ( $t_0$ ) et ont été intégrés dans les modèles mathématiques liés aux plans d'expériences.

Les résultats du plan d'expériences ont permis de tracer les courbes de réponses pour le rendement en MS par rapport à la MS introduite (Figure 51 et Figure 52). Pour les deux essences, c'est la température qui a un impact majeur sur l'extraction de la matière sèche. Le temps a un effet moins marqué notamment lorsque les températures de travail sont faibles.

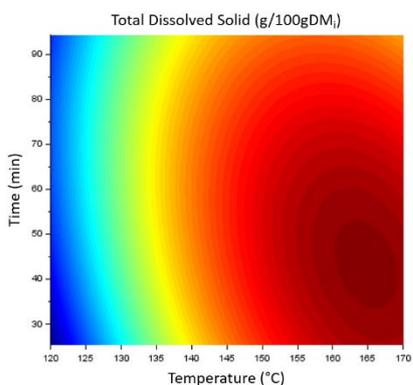


Figure 51 : Courbes d'iso-réponses du rendement en matière sèche extraite (g/100g MSi) : cas du châtaignier en autoclave.

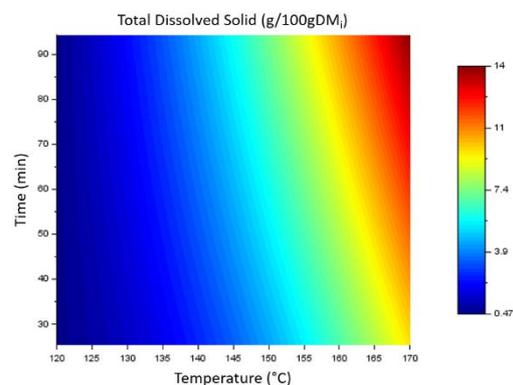


Figure 52 : Courbes d'iso-réponses du rendement en matière sèche extraite (g/100g MSi) : cas du hêtre en autoclave.

Dans le cas du châtaignier, sur l'ensemble du domaine, l'augmentation de la température permet de doubler les rendements. Au-delà de 150°C, l'effet du temps et de la température est moins prononcé et à haute température, les rendements diminuent avec le temps. Une zone optimale a été déterminée pour des températures de 165°C à 170°C, pour des temps compris entre 40 et 45 min. Ces conditions conduisent à un rendement de 16 g/100gMSi. Ces résultats pourraient s'expliquer par la dégradation de certaines molécules extraites, qui s'évaporent. Ainsi, le xylose pourrait se dégrader en furfural, composé volatil.

Dans le cas du hêtre, les rendements augmentent lorsque le temps et la température de travail augmentent. Les rendements sont faibles lorsque la température de travail l'est aussi. Au-delà de

145°C/150°C les rendements augmentent de façon rapide jusqu'à atteindre au maximum 14g/100gMSi pour une température de 170°C et un temps de 90 min.

Pour les deux essences, la température et le temps ont un effet positif sur l'extraction mais dans des mesures différentes. Dans le cas du châtaignier, des rendements de 6 à 8 g/100gMSi sont atteints pour de faibles températures alors que pour le hêtre il faut atteindre une température de 145°C pour obtenir des rendements similaires. Cela est notamment dû à la présence de composés hydrosolubles libres, non liés à la structure lignocellulosique, présents dans le châtaignier qui vont être extraits rapidement et composer cette matière sèche extraite.

Néanmoins, cette valeur est éloignée de la valeur analytique de référence qui se situe à 12 g/100gMSi. Cet écart pourrait être expliqué par des limitations des phénomènes de transfert de matière, notamment pour la diffusion interne qui ne permet pas au solvant d'atteindre toute la structure du bois.

Les courbes d'isoréponses pour les rendements d'extraction en composés phénoliques, par rapport à la MS introduite, montrent des tendances différentes pour les deux essences (Figure 53 et Figure 54).

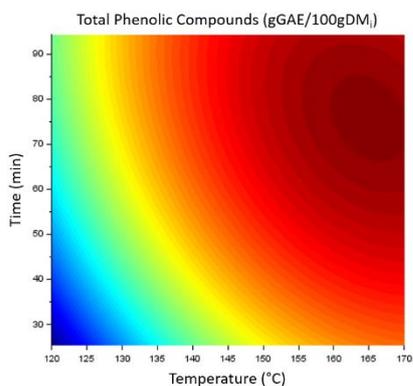


Figure 53 : Courbes d'iso-réponses du rendement en composés phénoliques totaux (gGAE/100g MSi) : cas du châtaignier en autoclave.

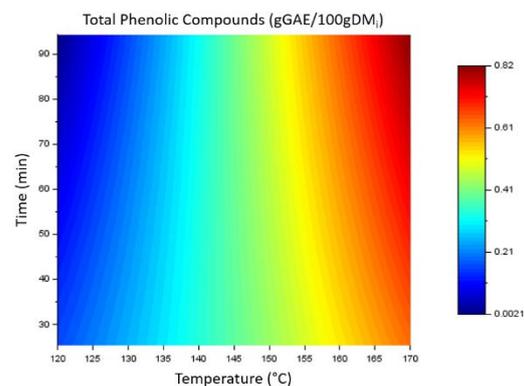


Figure 54 : Courbes d'iso-réponses du rendement en composés phénoliques totaux (gGAE/100g MSi) : cas du hêtre en autoclave.

Dans le cas du châtaignier, le rendement augmente avec le temps et la température de travail ce qui indique que ces deux facteurs ont une influence forte sur l'extraction des composés phénoliques. Plus précisément, le temps a un effet important pour des températures inférieures à 145°C. Au-delà, l'influence du temps est moins prononcée car on se trouve dans une zone où les rendements sont élevés pour des temps courts. Dans le domaine expérimental, on passe d'un rendement de 3,19 gEAG/100gMSi, pour des temps et températures basses, à 4,73 gEAG/100gMSi pour des temps et températures élevés.

Pour le hêtre, la réponse est faible sur tout le domaine, avec une valeur maximale de 0,82 gGAE/100gMSi, même si une légère augmentation est notée avec l'augmentation de la température. Seule la température démontre une influence significative sur l'extraction. En regardant les coefficients (Tableau 31), on constate qu'il n'y a pas ou peu d'effet d'interactions ( $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{12}$ ), autrement dit, en fixant un facteur et en faisant varier le deuxième, la réponse va rester linéaire.

On remarque que les rendements obtenus en réacteur autoclave pour le châtaignier sont bien inférieurs aux valeurs analytiques de référence. Cette différence est liée au fait que, dans le cas du

réacteur autoclave, les copeaux sont tassés et comme dit précédemment il peut y avoir une limitation du transfert de matière pour les composés phénoliques.

Le suivi du xylose total a également été effectué et les courbes d'iso-réponses des rendements rapportés à la matière sèche initiale sont présentées en Figure 55 et Figure 56.

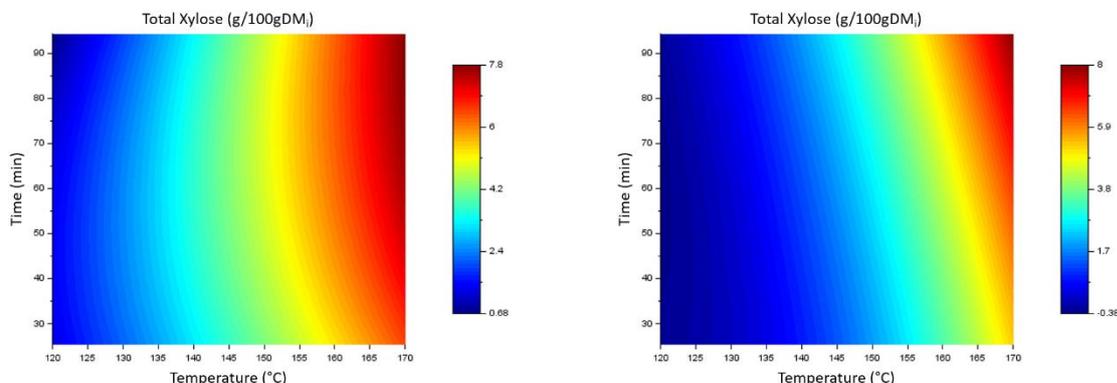


Figure 55 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose total (g/100gMSi) : cas du châtaignier en autoclave. Figure 56 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose total (g/100gMSi) : cas du hêtre en autoclave.

Dans le cas du châtaignier, la température a une forte influence sur les rendements en xylose alors que le temps n'a pratiquement aucune influence pour des températures inférieures à 145°C. Au-delà, les rendements augmentent légèrement avec le temps mais avec un palier pour des durées supérieures à 65 min. Le maximum de 7,75 g/100gMSi est atteint pour une température de 170°C et un temps de 90min.

Pour le hêtre, pour des températures inférieures à 150°C, peu de xylose est extrait (< 3 g/100gMSi). Au-delà de cette température, les rendements augmentent fortement en fonction de la température et du temps. Le maximum de 8 g/100gMSi est atteint pour une température de 170°C et un temps de 90min.

Les rendements en xylose, exprimés en fonction de la quantité de xylose initiale, démontrent que pour le châtaignier, jusqu'à 48 g/100gXyli sont extraits contre 40 g/100gXyli pour le hêtre. Dans les deux cas, l'extraction en conditions subcritiques permet d'extraire une quantité importante de xylose.

Le xylose total est présent dans l'extrait sous forme monomère ou oligomère. A la différence des essais en ASE, la concentration en xylose monomère (xylose libre) dans les extraits autoclave est suffisante pour être évaluée en HPLC. Ceci permet de déterminer les rendements en xylose monomère et oligomère. Les courbes d'iso-réponses, pour le châtaignier et le hêtre, pour les rendements en xylose libre rapportés à la matière sèche initiale sont présentées en Figure 57 et Figure 58, et pour le xylose oligomère en Figure 59 et Figure 60.

Les rendements en xylose monomère diffèrent pour les deux essences. Dans le cas du châtaignier, les rendements dépendent fortement de la température. A faible température (120°C < T°C < 145°C), le temps a un léger effet négatif avec une diminution des rendements. Cette diminution peut être liée à la conversion du xylose libre, présent initialement dans le bois ou rapidement hydrolysé, en furfural. On retrouve cette même tendance pour le xylose total. Au-dessus de 145°C, plus la température augmente, plus le temps confère un effet positif. Il est ainsi possible d'extraire jusqu'à 42,6 g/100gXyli à 170°C en 90 min.

Pour le hêtre, les rendements restent faibles (<1g/100gMSi) et évoluent principalement avec la température. On observe une augmentation des rendements avec une augmentation de la température et plus faiblement avec le temps. Rapportée à la quantité de xylose initiale, la quantité de xylose maximale extraite est de 2,5 g/100gXyli.

Concernant le xylose oligomère, pour le châtaignier, la réponse est en forme de selle de cheval avec des valeurs maximales autour de 145°C. Au-delà de 145°C, le xylose sous forme oligomère est rapidement dégradé sous forme monomère avant d'être extrait. On peut supposer que la porosité du châtaignier permet à l'eau de pénétrer plus rapidement au sein du copeau, et ainsi le couple temps/température permet d'obtenir du xylose sous forme monomère. Dans le cas du hêtre, la structure étant moins poreuse, l'eau met plus de temps à pénétrer dans la matrice solide et donc le couple temps/température permet d'obtenir du xylose majoritairement sous forme oligomère.

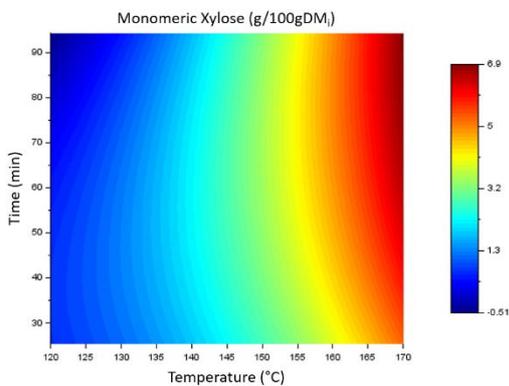


Figure 57 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose libre (g/100gMSi) : cas du châtaignier en autoclave.

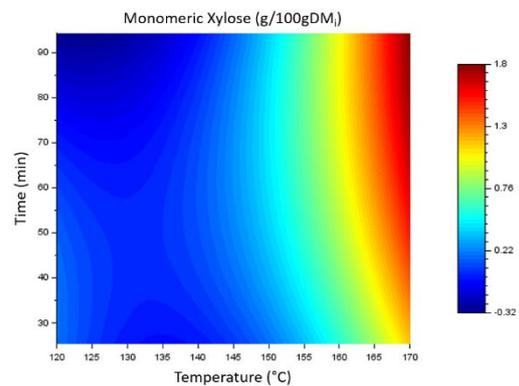


Figure 58 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose libre (g/100gMSi) : cas du hêtre en autoclave.

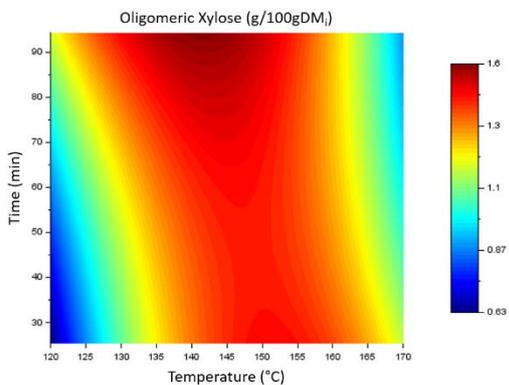


Figure 59 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose oligomère (g/100gMSi) : cas du châtaignier en autoclave.

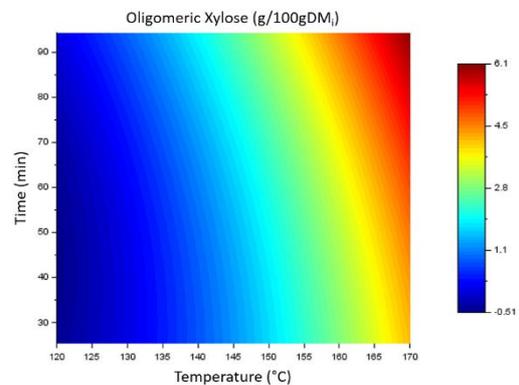


Figure 60 : Courbes d'iso-réponses du rendement en xylose oligomère (g/100gMSi) : cas du hêtre en autoclave.

Comme dans le cas de l'ASE, des essais complémentaires ont été réalisés sur le peuplier, le chêne et un mix d'essences avec un temps d'extraction de 1h et une température de 120°C ou 170°C. Les résultats sont présentés dans la Figure 61.

On retrouve les mêmes tendances que celles décrites pour l'ASE avec un regroupement peuplier/hêtre et chêne/châtaignier. Dans le cas du peuplier et du hêtre, peu de composés phénoliques sont extraits de par leur faible teneur initiale en cette classe de molécules. En augmentant la température d'extraction, les rendements en composés phénoliques restent inférieurs à 1g GAE/100gMSi pour ces deux essences. Dans le cas du chêne et du châtaignier, le rendement

d'extraction en composés phénoliques pour le châtaignier est supérieur à celui du chêne. La majeure partie des composés phénoliques est extraite dans des conditions d'extraction douces.

De même, pour le xylose, les tendances sont similaires à celles observées dans le cas de l'ASE avec des valeurs légèrement inférieures. La différence de granulométrie entre les 2 méthodes impacte les mécanismes de diffusion dans les copeaux et justifie ce résultat. Dans le cas du chêne, comme pour le châtaignier, le xylose est présent principalement sous forme de monomères dans les extraits alors que pour le peuplier, comme pour le hêtre, il est présent principalement sous forme oligomères.

Le mix de bois reste influencé par la composition massique en chaque essence. Cependant, on remarque que les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques.

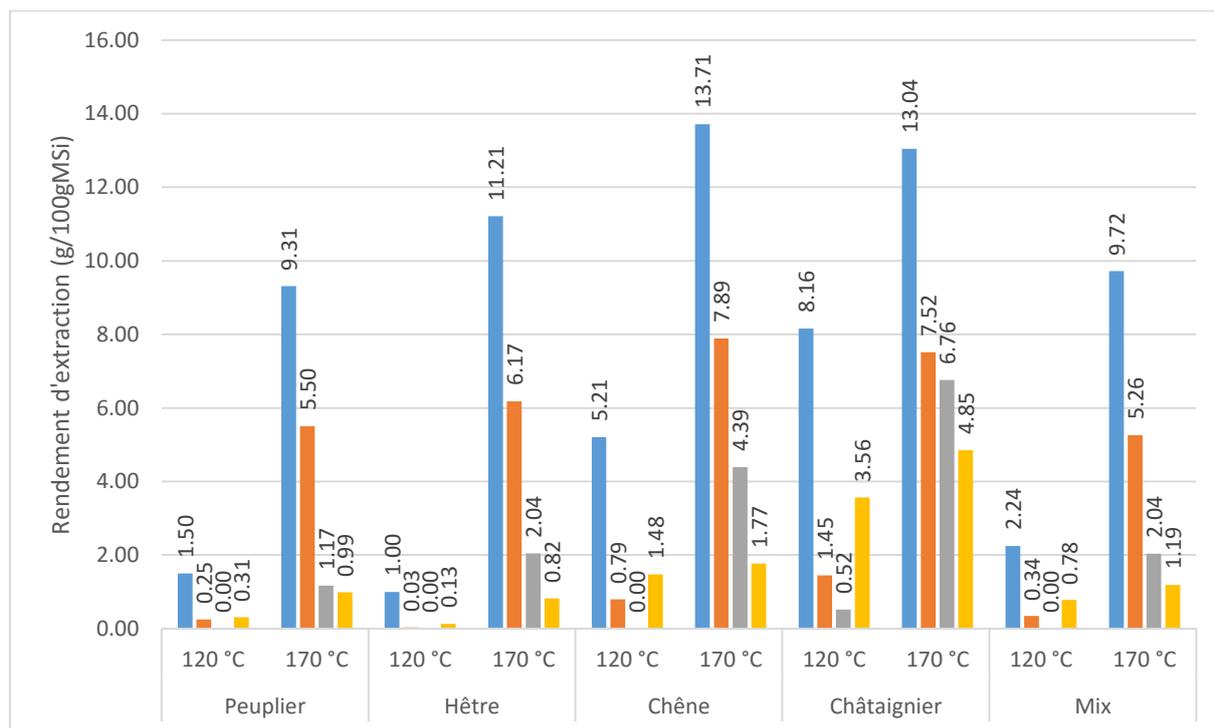


Figure 61 : Comparaison de quatre essences de feuillus pour une heure d'extraction en réacteur autoclave.

Des essais préliminaires sur le réacteur ont mis en évidence que pour atteindre la température de travail, la montée en température était de l'ordre de 30 à 40 minutes en fonction de la température à atteindre et de la température initiale dans le réacteur. Des essais supplémentaires ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de cette montée en température. Ils ont consisté en la réalisation d'essais où seules les montées en température et le refroidissement ont été réalisés pour des températures de 120°C, 145°C et 170°C correspondant à un temps de palier de 0 min. La comparaison entre ces essais et les essais à 60 min est présentée dans la Figure 62.

La montée en température présente un impact non négligeable sur les rendements d'extraction, environ 50 à 70% dans la plupart des cas, allant jusqu'à 98% pour le rendement en matière sèche à 170°C sur le châtaignier. Le temps de contact au palier, après la montée de température, conduit à une augmentation du xylose monomère et peut conduire à une diminution du xylose oligomère, ce qui confirme le problème de dégradation des sucres pendant l'extraction.

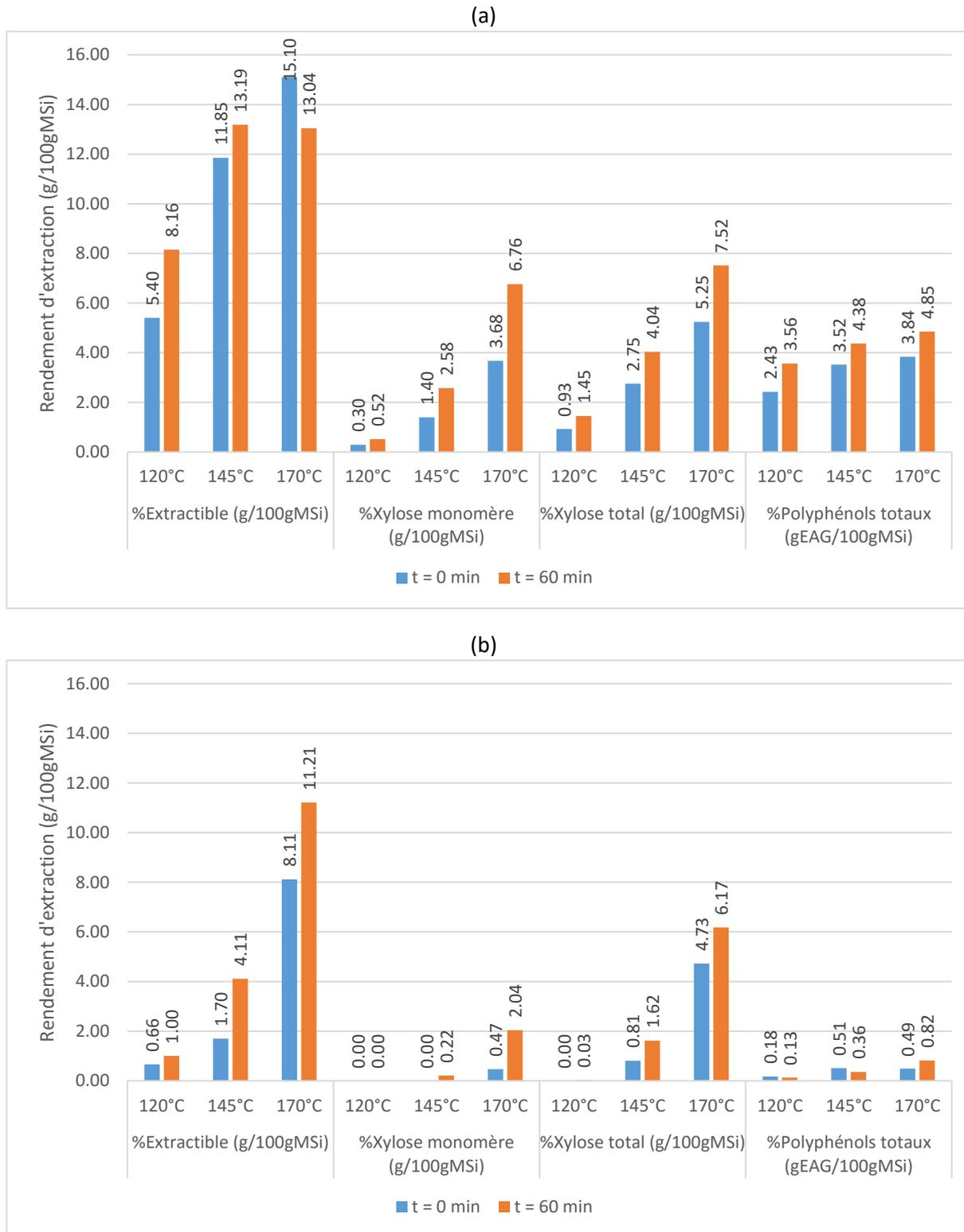


Figure 62 : Comparaison des différentes réponses à t = 0 min et t = 60 min pour le châtaignier (a) et le hêtre (b).

#### 2.2.5.4 Comparaison des deux technologies

Afin de lisser les résultats et de prendre en compte le temps de montée et de descente en température dans le réacteur (inexistant en ASE), il est courant d'utiliser un facteur prenant en compte le temps et la température. Dans l'industrie papetière, le facteur H est couramment utilisé et permet de décrire la solubilisation des lignines et des hémicelluloses lors du traitement alcalin. Pour les

procédés hydrothermaux, le facteur de sévérité défini par Overend et al [122] peut être appliqué sous la forme :

- Pour les procédés isothermes (ASE) :

$$(Eq. 52) \quad R_0 = \exp\left(\frac{T(t) - T_{ref}}{14,75}\right) * t$$

- Pour les procédés non-isothermes (Réacteur autoclave) :

$$(Eq. 53) \quad R_0 = \int_0^{t_f} \exp\left(\frac{T(t) - T_{ref}}{14,75}\right) * dt$$

Pour les essais en réacteur autoclave, lors de la montée et du palier de température, la température a été relevée toutes les minutes. Pour la descente, pendant les dix premières minutes, la température est relevée toutes les minutes. Après dix minutes, la chute de température est linéaire de 1°C/min jusqu'à soutirage lorsque la température est inférieure à 95°C.

Pour les essais sur le châtaignier et le hêtre, les résultats en ASE et en réacteur autoclave sont présentés dans la Figure 63.

Dans le cas de l'ASE, l'évolution du rendement en xylose total diffère entre les deux essences. Pour le châtaignier, les rendements en xylose augmentent rapidement. On remarque un point d'inflexion au niveau de 1200 où il y a une forte augmentation des valeurs de rendement avant de ralentir et tendre vers une valeur maximale. Pour le hêtre, peu de xylose est extrait à faible température, et il faut atteindre un  $R_0$  de 1200 pour que les rendements d'extraction augmentent. Mais dans ce cas, c'est une évolution linéaire jusqu'à un  $R_0$  de 7 000, condition pour laquelle les rendements deviennent équivalents. La comparaison entre les deux bois met en évidence l'accessibilité facilitée du xylose dans le cas du châtaignier. Les pores plus grands permettent une extraction facilitée, mais lorsque les conditions sont sévères, le transfert ne limite plus l'efficacité d'extraction.

En réacteur autoclave, il existe peu de différence des valeurs de rendement entre les deux essences. Les rendements pour le châtaignier sont légèrement supérieurs à ceux du hêtre avant de se superposer pour des  $R_0$  supérieurs à 6000. Dans ce cas-là, la cinétique d'hydrolyse des hémicelluloses dépend de la diffusion interne qui limite l'extraction. Dans le cas du châtaignier, la structure plus poreuse facilite l'accessibilité au xylose tandis que dans le cas du hêtre, la structure plus homogène et moins poreuse limite cette accessibilité.

En comparant les valeurs obtenues entre l'ASE et l'autoclave, on remarque que les rendements obtenus pour des valeurs de  $R_0$  inférieures à 1200 sont identiques pour les deux systèmes et cela pour les deux essences. Ceci représente la fraction de xylose qui est facilement accessible par le solvant pour le hêtre et le châtaignier. Elle sera facilement extraite sans contrainte de diffusion interne et donc sans influence de la granulométrie. Au-delà de 1200, le xylose qui est extrait est protégé par la structure du bois. L'extraction est alors facilitée par la déstructuration de la matrice, par le broyage lors de l'extraction ASE. Ce résultat montre que le traitement mécanique du bois permet d'augmenter plus fortement le rendement d'extraction que le traitement chimique au-delà d'un niveau de sévérité, évalué ici à 1200.

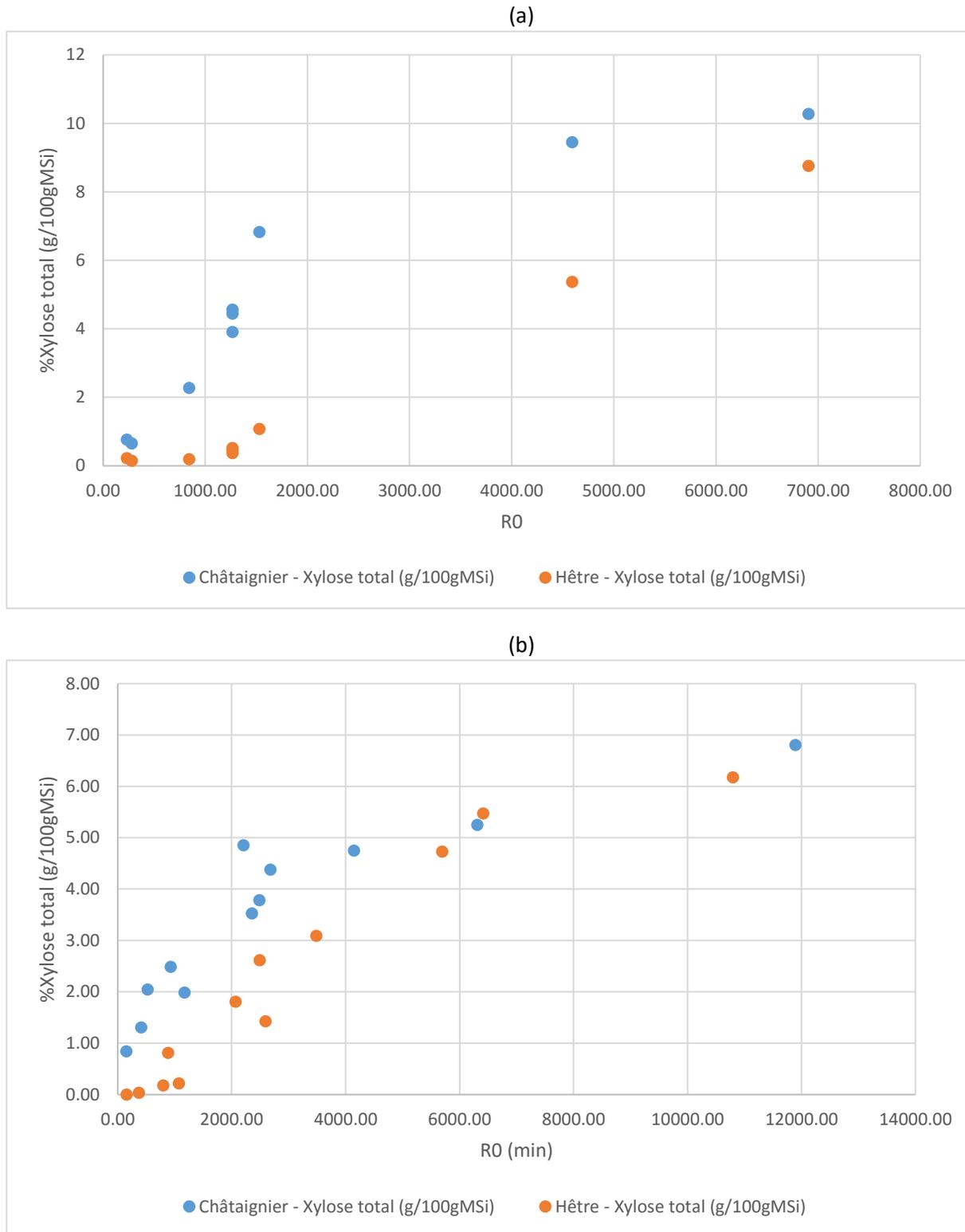


Figure 63 : Influence du facteur de sévérité sur l'extraction du xylose en ASE (a) et en réacteur autoclave (b)

#### 2.2.5.5 Rendement en acide ellagique libre

Pour les essais en ASE et autoclave, l'analyse en acides phénoliques a permis de mettre en évidence, dans les extraits de châtaignier, la présence d'un acide phénolique particulier, l'acide ellagique.

Les courbes d'iso-réponses obtenues à partir des modèles en ASE et en Autoclave sont présentées respectivement dans la Figure 64 et la Figure 65. Les résultats sont exprimés en gramme d'acide ellagique par kilogramme de matière sèche introduite (g/KgMSi).

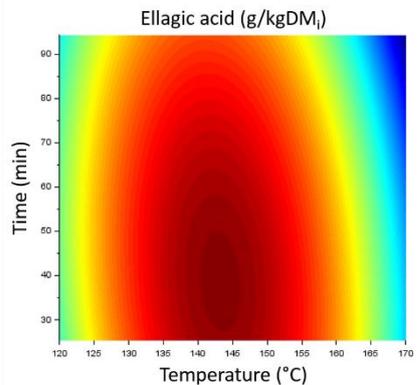


Figure 64 : Courbes d'iso-réponses du rendement en acide ellagique (g/kgMSi) : cas du châtaignier en ASE.

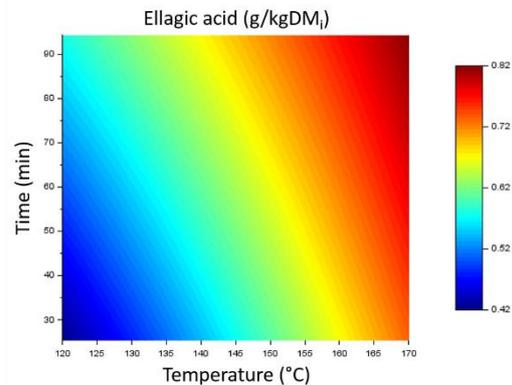


Figure 65 : Courbes d'iso-réponses du rendement en acide ellagique (g/kgMSi) : cas du châtaignier en autoclave.

Dans le cas de l'ASE, la réponse peut être discutée en 3 parties :

- Entre 120°C et 135°C, le temps n'a que peu d'influence et les rendements augmentent en fonction de la température.
- Entre 135°C et 155 °C, le temps d'extraction a une forte influence sur la teneur en acide ellagique. La valeur optimale d'extraction se trouve dans cette zone, avec 2,6 g/kgMSi autour de 145°C pour des temps compris entre 30min et 60min.
- Au-delà de 145°C, les rendements diminuent en fonction de la température, probablement à cause de la dégradation de l'acide ellagique, et l'influence du temps d'extraction diminue.

Dans le cas de l'autoclave, une augmentation de la température et du temps permet d'augmenter le rendement d'extraction en acide ellagique libre. Le rendement optimum se trouve donc pour le temps le plus long et la température la plus élevée. Ce résultat ne montre pas de dégradation de l'acide ellagique, ce qui laisse supposer que l'extraction pourrait être améliorée en travaillant à des températures plus élevées.

La présence d'acide ellagique dans les extraits peut s'expliquer de deux façons :

- Les ellagitannins présents initialement dans les copeaux sont extraits dans un premier temps puis hydrolysés pour former l'acide ellagique.
- Les copeaux de châtaignier sont constitués par une certaine quantité d'acide ellagique libre et, en fonction des conditions opératoires, l'acide ellagique est extrait des copeaux, soit par l'amélioration de la solubilité de l'acide ellagique, soit par l'amélioration de la diffusion interne de l'acide ellagique dans le solvant.

En comparant l'ASE et le réacteur autoclave, on voit que l'écart entre les rendements est important (0,8 g/KgMSi pour l'autoclave contre 3 g/KgMSi pour l'ASE). Cette différence s'explique par une meilleure diffusion de l'eau dans le bois pour le procédé ASE.

## 2.2.6 Influence du temps et de la température sur la composition des extraits ASE et autoclave

En plus de la détermination des rendements d'extraction, il est intéressant de discuter de la composition des extraits pour chaque essence et procédé d'extraction. Les teneurs en composés

phénoliques et en xylose total des extraits ASE et réacteur autoclave sont exposés annexe du chapitre pour le châtaignier et le hêtre.

### 2.2.6.1 Composition des extraits ASE

Les teneurs en composés phénoliques sont représentées sous la forme de surfaces de réponses, pour le châtaignier et le hêtre, dans les Figure 66 et Figure 67 respectivement.

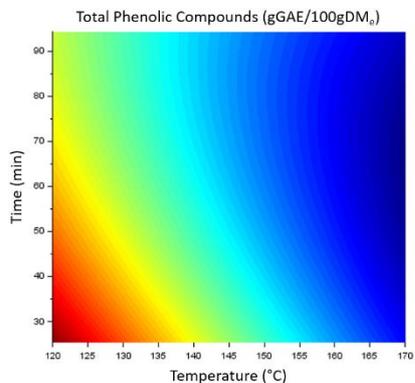


Figure 66 : Courbes d'iso-réponses de la teneur en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSe) : cas du châtaignier en ASE.

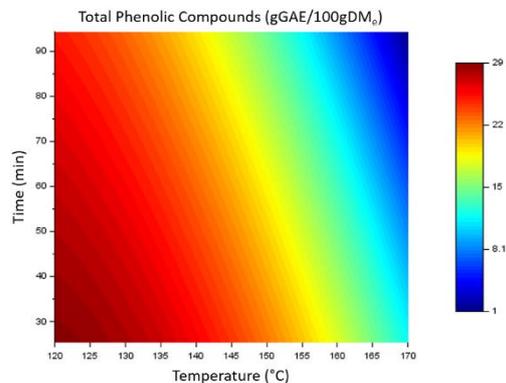


Figure 67 : Courbes d'iso-réponses de la teneur en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSe) : cas du hêtre en ASE.

A l'inverse des modèles pour les rendements, les modèles des teneurs en composés phénoliques sont validés statistiquement et leur exploitation montre d'importantes variations. La température et le temps ont un impact négatif sur les teneurs en composés phénoliques totaux.

Dans le cas du châtaignier, la teneur en composés phénoliques totaux dans l'extrait sec est maximale (entre 50 et 60 g/100g MSe) pour des durées courtes et des températures faibles. Dans ces conditions, la pureté de l'extrait est donc assez forte, mais elle diminue avec l'augmentation du temps et de la température. Pour cette essence de bois, il est intéressant de remarquer que l'on peut obtenir une quantité intéressante d'un extrait très riche en composés phénoliques quelles que soient les conditions opératoires retenues.

Pour le hêtre, la zone optimale est obtenue pour des températures inférieures (140°C- 150°C) avec des teneurs en composés phénoliques totaux comprises entre 20 à 30 g/100gMSe.

Comme pour le châtaignier, la pureté de l'extrait diminue lorsque les conditions opératoires sont plus sévères. Mais pour cette essence, même si on peut obtenir un extrait sec riche à 30 g/100g MSe en composés phénoliques, la quantité récupérée est faible.

Dans les deux cas, comme les rendements d'extraction en composés phénoliques évoluent peu, cette diminution est liée à un phénomène de dilution des composés phénoliques par la co-extraction d'autres molécules, par exemple celle du xylose.

Les surfaces de réponses pour les teneurs en xylose, pour le châtaignier et le hêtre, sont présentées dans les Figure 68 et Figure 69.

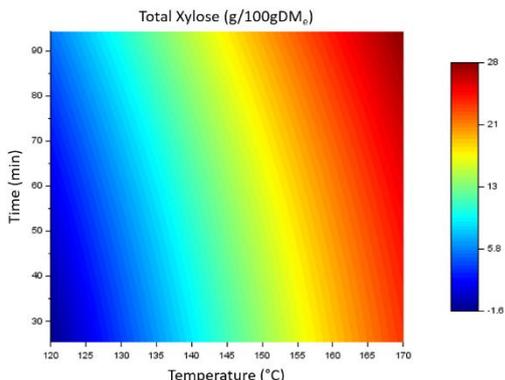


Figure 68 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose total (g/100gMSe) : cas du châtaignier en ASE.

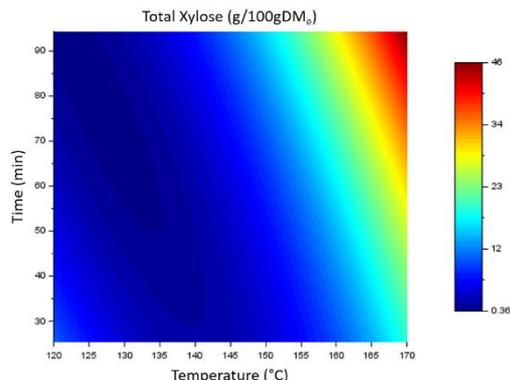


Figure 69 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose total (g/100gMSe) : cas du hêtre en ASE.

Dans les deux cas, l'extrait s'enrichit en xylose lorsque que les deux facteurs étudiés augmentent. Autrement dit, dans les deux cas, le temps et la température vont avoir une influence positive sur la teneur en xylose dans l'extrait sec.

Dans le cas du châtaignier, la teneur en xylose augmente pour atteindre un maximum de 28 g/100gMSe à 170°C pour un temps de 90 min. Dans le cas du hêtre, la teneur en xylose reste faible pour une large plage du domaine expérimental et principalement pour des températures inférieures à 155°C. Au-delà de cette température, la teneur augmente rapidement jusqu'à un maximum de 46 g/100gMSe.

En comparant les deux essences, il est possible de conclure que le hêtre conduit à des extraits riches en xylose tandis que le châtaignier, de par sa composition beaucoup plus riche en composés phénoliques, conduit à des extraits plus complexes, surtout si on travaille à haute température.

Il faut néanmoins remarquer que la somme des constituants ne représente pas 100%. Cet écart est lié au fait que tous les sucres analysés n'ont pas été présentés (glucose, galactose, etc.) mais aussi au fait que le dosage des composés phénoliques n'est pas réellement quantitatif, dans le sens où il est exprimé en équivalent acide gallique. Il faut noter que la teneur en matière minérale n'est pas présentée car sa concentration était faible.

Pour les rendements d'extraction en xylose et composés phénoliques, les conditions optimales correspondent ainsi à des températures et temps maximaux. Mais, il est également intéressant de suivre l'évolution du rapport entre la quantité de composés phénoliques totaux extraits et la quantité de xylose total extrait. Les ratios composés phénoliques totaux par rapport au xylose total (PPT/Xylose) ont été calculés pour chaque essai. Les surfaces de réponses, pour le châtaignier et le hêtre, sont présentées dans les Figure 70 et Figure 71.

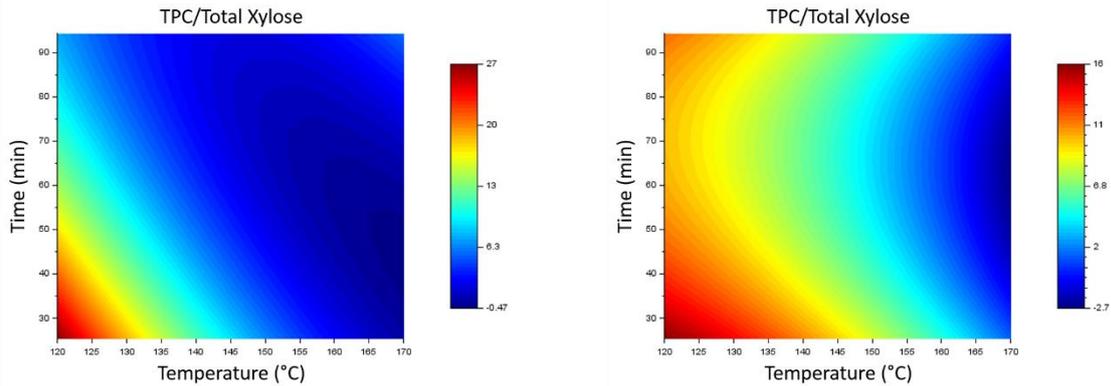


Figure 70 : Courbe d'iso-réponses pour le ratio PPT/xylose : cas du châtaignier en ASE. Figure 71 : Courbe d'iso-réponses pour le ratio PPT/xylose : cas du hêtre en ASE.

Il existe des conditions opératoires favorisant l'extraction d'un composé par rapport à un autre. Plus le ratio PPT/xylose sera élevé, plus l'extraction des composés phénoliques sera favorisée, tandis que plus le ratio tendra vers 0, plus l'extraction du xylose sera maximisée. Dans le cas où le ratio est égal à 1, on obtient autant de composés phénoliques que de xylose.

Dans le cas du châtaignier, la zone où l'extraction des composés phénoliques est maximale correspond à des temps et températures de travail faibles. Il est alors possible d'obtenir entre 20 et 25 fois plus de composés phénoliques que de xylose. En augmentant les valeurs des conditions opératoires, on observe un phénomène de dilution des composés phénoliques par le xylose. Dans le cas du hêtre, les conclusions sont similaires avec des quantités de composés phénoliques supérieures aux quantités de xylose pour de faibles valeurs de temps et température. En augmentant le temps et la température, on obtient un extrait enrichi en xylose.

#### 2.2.6.2 Composition des extraits autoclave

Cette analyse des résultats a été répétée pour les extraits obtenus en autoclave. Les surfaces de réponses pour les teneurs en composés phénoliques, pour le châtaignier et le hêtre, sont illustrées dans la Figure 72 et Figure 73.

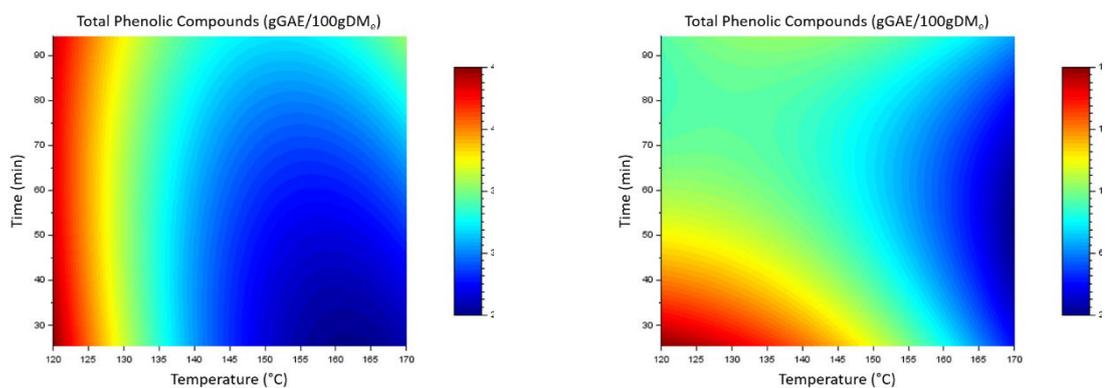


Figure 72 : Courbe d'isoréponses de la teneur en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSe) : cas du châtaignier en autoclave. Figure 73 : Courbe d'isoréponses de la teneur en composés phénoliques totaux (gEAG/100gMSe) : cas du hêtre en autoclave.

Dans le cas du châtaignier, la température influence fortement la pureté en composés phénoliques de l'extrait. Le temps d'extraction, quant à lui, a aussi une influence sur la pureté mais principalement pour des températures hautes. Les valeurs maximales sont obtenues pour des

températures comprises entre 120°C et 125°C. Dans cette zone, le temps a très peu d'effet. Le maximum est de 44,5 gGAE/100gMSe et est obtenu pour une température de 120°C et un temps de 30min.

Pour le hêtre, les deux facteurs influencent l'extraction. Dans tous les cas, une augmentation de la température entraîne une diminution de la pureté en composés phénoliques. A basse température, les teneurs sont élevées pour des temps courts et diminuent en fonction du temps avant d'atteindre un minimum pour ré-augmenter légèrement. En augmentant la température à des valeurs intermédiaires, les teneurs diminuent lorsque l'on augmente le temps d'extraction. A haute température et malgré un minimum, les puretés augmentent avec le temps. Les valeurs maximales sont obtenues pour des températures comprises entre 120°C et 135°C. Dans cette zone, le temps a un fort effet négatif avec une diminution de la pureté en composés phénoliques totaux. Le maximum de pureté est de 17,6 gGAE/100gMSe et est obtenu pour une température de 120°C et un temps de 30min.

Pour les deux essences étudiées, l'optimum pour obtenir un extrait riche en composés phénoliques est une extraction de courte durée à faible température. De plus, le châtaignier permet d'obtenir un extrait plus riche en composés phénoliques. Ces résultats confirment les tendances obtenues lors des essais en ASE, mais les puretés obtenues sont plus faibles pour les deux essences.

Les surfaces de réponses le châtaignier et le hêtre, sont présentées dans la Figure 74 et la Figure 75 pour le xylose total, dans la Figure 76 et la Figure 77 pour le xylose monomère.

Pour les deux essences de bois, les teneurs en xylose total sont principalement dépendantes de la température de travail comme c'est le cas pour les rendements. Le temps n'a aucun effet dans le cas du hêtre et un effet légèrement positif dans le cas du châtaignier, significatif surtout à une température supérieure à 150°C.

Dans le cas du xylose libre, les courbes d'iso-réponses obtenues sont très proches de celles obtenues avec le xylose total. La plus grande différence vient de l'effet du temps pour le hêtre. Dans ce cas, la pureté augmente légèrement avec le temps puis diminue quand les temps dépassent 60 minutes. Cette évolution semble mettre en évidence, l'extraction du xylose sous forme oligomérique puis la dégradation des oligomères en monomères.

Pour le châtaignier, on remarque la présence de xylose total à hauteur 10 à 30 g/100gMSe pour des températures inférieures à 145°C. Cette teneur augmente avec la température, pour atteindre une teneur maximale en xylose total dans l'extrait de 56 g/100gMSe pour un temps de 90min et une température de 170°C. En comparant les valeurs entre les teneurs en xylose total et libre, on constate que le xylose est présent dans l'extrait majoritairement sous forme de monomère.

Pour le hêtre, les teneurs en xylose total augmentent fortement avec la température et peu avec le temps. La teneur maximale en xylose total dans l'extrait est de 58 g/100gMSe, similaire à celle obtenue avec le châtaignier et dans les mêmes conditions. En revanche, la teneur en xylose libre ne dépasse pas 16g/100g MSe, ce qui montre qu'une faible partie des hémicelluloses extraites est dégradée en forme monomérique, puisque la majeure partie reste sous forme oligomérique.

On remarque que pour les deux essences, on peut obtenir pour des temps longs (90min) et des températures hautes (170°C) des extraits riches en xylose. Cependant, dans le cas du châtaignier, l'extrait sera riche en xylose monomère tandis que pour le hêtre, il sera riche en xylose oligomère. D'un point de vue bilan matière sur l'extrait, dans le cas du châtaignier, ces deux composés

représentent l'essentiel des molécules composant l'extrait sec, alors que dans le cas du hêtre elles n'en représentent que 70%.

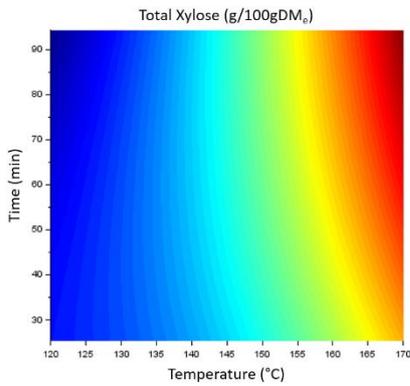


Figure 74 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose total (g/100gMSe) : cas du châtaignier en autoclave.

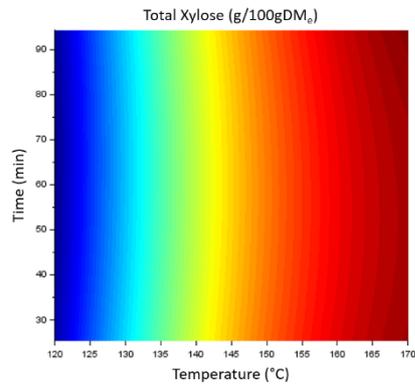


Figure 75 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose total (g/100gMSe) : cas du hêtre en autoclave.

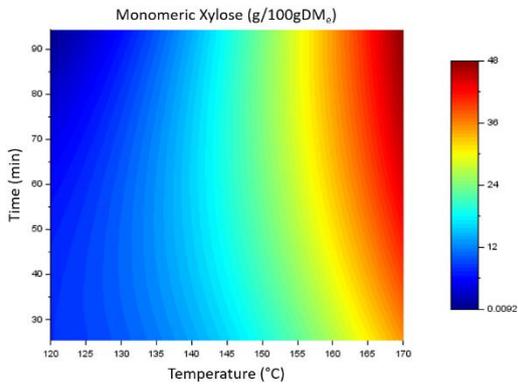


Figure 76 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose libre (g/100gMSe) : cas du châtaignier en autoclave.

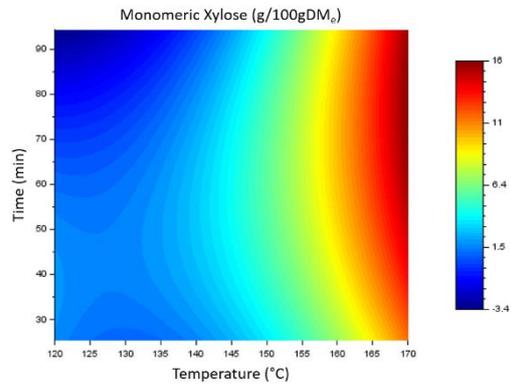


Figure 77 : Courbe d'iso-réponses de la teneur en xylose libre (g/100gMSe) : cas du hêtre en autoclave

De même que pour l'ASE, le ratio PPT/Xylose a été calculé pour les différents essais et intégré dans le modèle. Les courbes d'iso-réponses obtenues des modèles mathématiques sont présentées dans la Figure 78 pour le châtaignier et dans la Figure 79 pour le hêtre.

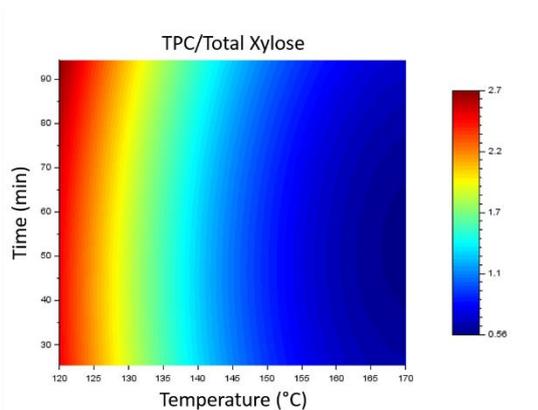


Figure 78 : Courbe d'isoréponses pour le ratio PPT/Xylose : cas du châtaignier en autoclave.

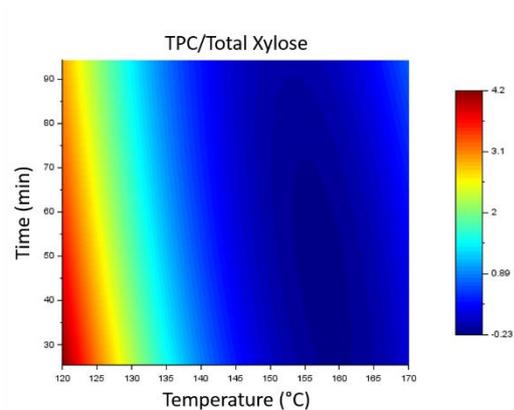


Figure 79 : Courbe d'isoréponses pour le ratio PPT/Xylose : cas du hêtre en autoclave.

Dans les deux cas, à de faibles températures, les composés phénoliques sont majoritaires dans l'extrait et l'augmentation de la température favorise un extrait riche en xylose.

### 2.3 Étude des conditions optimales d'extraction en réacteur 20L

L'objectif de cette campagne d'essais est de montrer qu'il est possible de réaliser, sur une essence modèle, une extraction en deux étapes consécutives afin de produire dans un premier temps un extrait riche en composés phénoliques mais pauvre en xylose et dans un second temps, de produire un extrait riche en xylose. Les conditions opératoires sont rappelées dans la partie 3.3 du chapitre Matériels et Méthodes.

#### 2.3.1 Influence des conditions opératoires

##### 2.3.1.1 Rendements d'extraction

Les résultats des rendements en matière sèche pour les différentes extractions sont présentés dans la Figure 80.

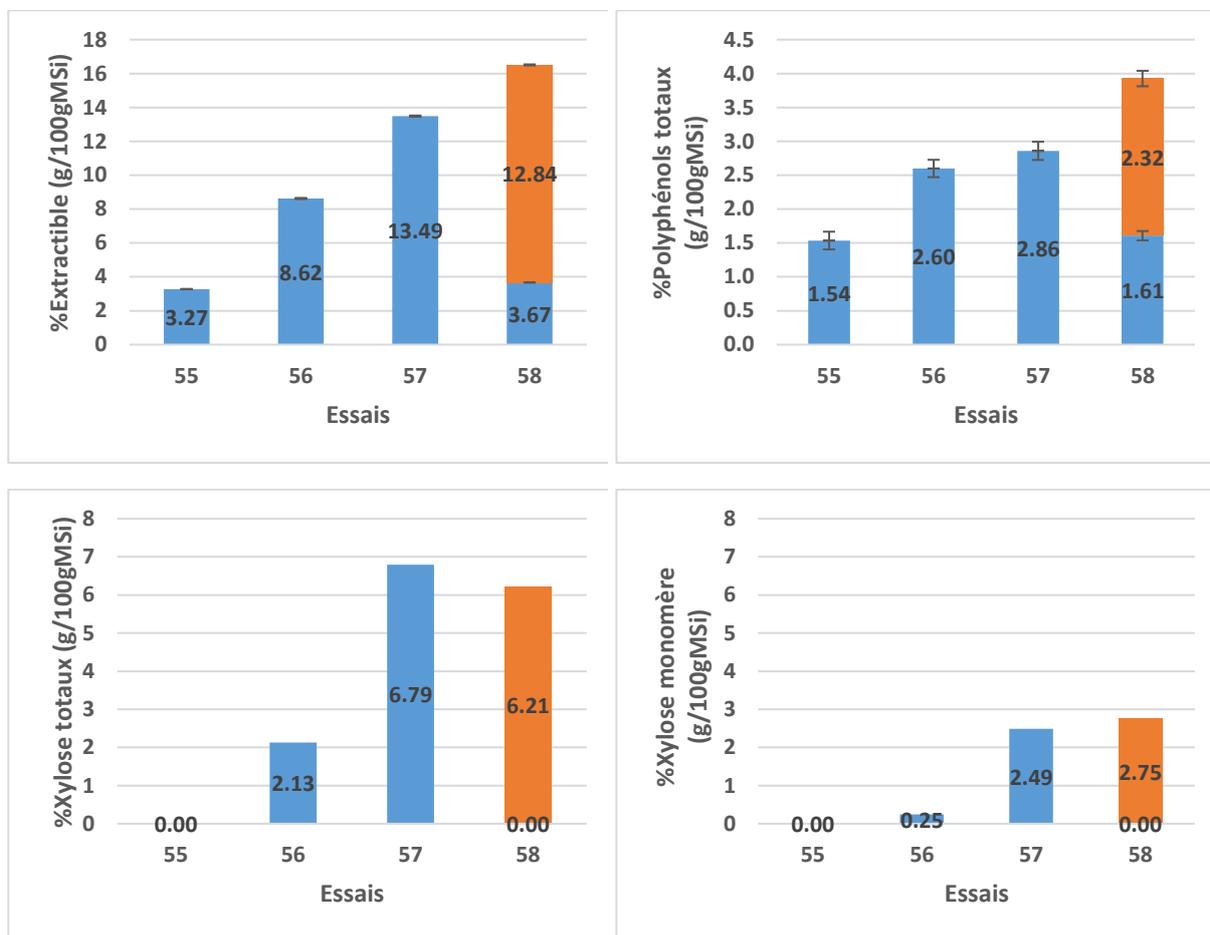


Figure 80 : Rendements d'extraction en lessiveur. En bleu : rendements pour une extraction en un seul étage ou pour le premier étage de l'extraction fractionnée ; En orange : rendements pour le deuxième étage de l'extraction fractionnée.

En comparant les essais 55, 56 et 57, on retrouve l'influence positive de la température qui a été précédemment observée dans le réacteur autoclave. En effet en augmentant la température de 145°C à 170°C, on obtient un gain d'un facteur 1,6 sur le rendement en matière sèche, d'un facteur 31,8 pour le rendement en xylose total et d'un facteur 99,6 pour le rendement en xylose monomérique. Lors de l'essai 55, aucun xylose n'a été détecté dans l'extrait à 120°C. Seul le rendement

en composés phénoliques est peu impacté par la variation de température, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé dans le réacteur autoclave.

Le premier étage de l'extraction fractionnée (58) a été réalisé dans les mêmes conditions que l'essai 55, à 120°C pendant 30 min permettant d'extraire une partie des composés phénoliques sans extraire de xylose, dans le cas de l'étage 1 pour l'essai 58. Lorsque le résidu de cet extrait est alors traité à 170°C, le deuxième étage conduit à un rendement en xylose total proche de celui de l'essai 57 mené dans les mêmes conditions. La valeur en xylose total est légèrement inférieure, alors que la quantité de xylose monomérique est légèrement supérieure.

En comparant l'essai 57 à l'essai 58 (somme des deux étages), on constate qu'en réalisant deux étages d'extractions consécutifs, le rendement d'extraction en composés phénoliques est augmenté. Le premier étage permet d'imprégner et de pré-déstructurer la matrice solide, favorisant ainsi leur extraction lors du deuxième étage. Dans le cas du xylose, le rendement total est similaire à l'extraction monoétagée à 170°C, car il n'y a pas de xylose qui est extrait lors du premier étage. L'extraction bi-étagée ne permet donc pas d'obtenir un extrait d'hémicelluloses sans composés phénoliques, mais de réduire leur teneur de près de 50%, ce qui peut avoir des impacts sur les procédés aval de purification.

### 2.3.1.2 Composition des extraits

La composition en composés phénoliques et xylose est donnée dans le Tableau 32.

Il est possible de produire des extraits riches en composés phénoliques sans extraction notable de xylose lors d'un premier étage à 120°C pendant 30 min puis de produire consécutivement un extrait riche en xylose lors d'un deuxième étage à 170°C pendant 60 min.

Tableau 32 : Composition en xylose total et en composés phénoliques totaux des extraits produits en lessiveur.

Essai	T (°C)	t (min)	[Matière sèche] (g/L)	[Xylose total] (g/100gMSe)	[Polyphénols totaux] (g/100gMSe)
<b>55</b>	120	30	6	0	47
<b>56</b>	145	60	17	25	30
<b>57</b>	170	60	27	50	21
<b>58 – Etage 1</b>	120	30	6	0	44
<b>58 – Etage 2</b>	170	60	29	48	19

### 2.3.2 Comparaison entre le lessiveur 20L et le réacteur autoclave 8L

Les deux technologies abordées ici fonctionnent en batch. La différence majeure réside dans la présence d'un système de recirculation pour le lessiveur qui permet de mettre en mouvement la phase liquide dans le lessiveur alors que, dans le réacteur autoclave, la phase liquide est statique (en dehors des mouvements de convection pouvant intervenir avec les différences de température dans le réacteur). L'objectif ici est d'évaluer les différences entre les deux procédés pour un essai réalisé dans des conditions similaires. Les résultats d'un essai réalisé à 170°C pendant 60 min avec le même ratio L/S est présenté dans la Figure 81.

Les rendements en matière sèche et en xylose total sont relativement comparables pour les deux systèmes d'extraction. Par contre, les rendements en composés phénoliques et en xylose libre sont inférieurs dans le cas du lessiveur.

Les différences observées pour les rendements en composés phénoliques peuvent être expliquées par plusieurs hypothèses :

- La variabilité de la matière première et de son conditionnement : les lots de châtaignier utilisés pour les deux essais sont différents et ont été conditionnés de façon différente. Pour l'essai en réacteur autoclave, le lot de châtaignier a été séché pendant 3 jours à 50°C tandis que le lot utilisé en lessiveur n'a subi aucun prétraitement. Néanmoins, des essais réalisés par Fibre Excellence ont montré que la teneur en matière sèche initiale avait peu d'influence sur l'extraction.
- La mise en œuvre du procédé : dans le lessiveur le faible ratio liquide/solide, malgré la recirculation de la phase liquide, fait qu'une partie des copeaux n'est probablement pas immergée. De plus, le liquide qui ruisselle sur les copeaux ne représente qu'un film de faible épaisseur dont le volume peut être rapidement saturé en composés extractibles. Cette couche, dans laquelle le transfert se fait par diffusion, comme développé dans la théorie de Lewis et Whitman [123], peut donc devenir la zone limitant l'efficacité de l'extraction, d'autant plus que les conditions hydrodynamiques modifient l'épaisseur de cette couche de liquide. Deux phénomènes antagonistes coexistent alors, la saturation du liquide qui conduit à arrêter la diffusion des molécules libérées et l'épaisseur du liquide qui diminue la saturation mais augmente la distance à parcourir lors de la diffusion.

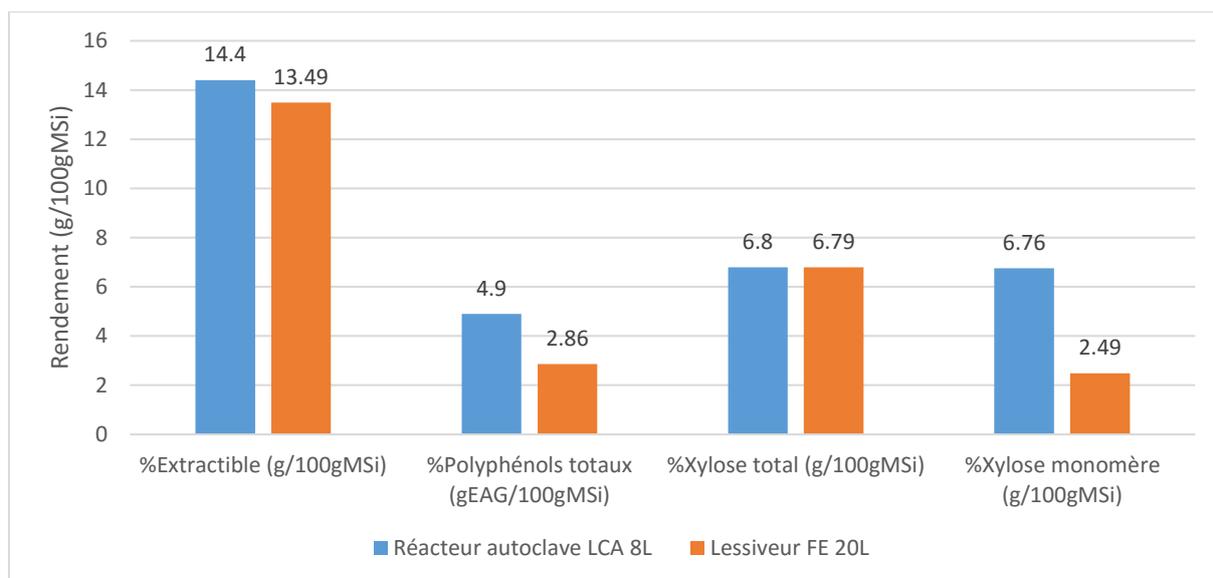


Figure 81 : Comparaison entre le réacteur autoclave et le lessiveur pour une extraction sur du châtaignier (1h, 170°C).

La teneur en xylose est similaire pour les deux technologies, ce qui montre que la solubilité du xylose ne limite pas l'extraction. Néanmoins, dans le cas du réacteur autoclave, tout le xylose est sous forme monomérique, alors qu'il est encore sous forme oligomérique pour le lessiveur. Ce résultat indique que l'extrait dans le réacteur autoclave subit des conditions plus sévères ce qui conduit à une forte dégradation des hémicelluloses extraites en monomère de xylose. Cette hydrolyse pourrait être liée à une plus forte température moyenne dans le réacteur autoclave alors que la température de l'extrait diminue lors de la recirculation dans le lessiveur. De plus, la diminution de la concentration en composés phénoliques ayant une fonction acide pouvant catalyser la réaction d'hydrolyse des hémicelluloses pourrait expliquer cette différence.

### 3 Conclusion du chapitre

L'extraction en conditions eau subcritique des copeaux de bois de feuillus pour différentes conditions opératoires et procédés d'extractions a été étudiée dans ce chapitre.

Dans un premier temps, des essais en lessiveur de 20L ont été réalisés afin d'optimiser les conditions de production d'hémicelluloses à une échelle pilote sur un mélange standard de copeaux de bois de feuillus. Cette première campagne d'essais a mis en évidence des conditions optimales pour l'extraction qui ont pu ensuite être transférées à une échelle de travail supérieure sur le site industriel de Fibre Excellence Saint Gaudens

Mais cette campagne a aussi mis en évidence que lors de la phase d'étuvage une quantité intéressante de composés phénoliques pouvait être extraite, en amont de l'extraction des hémicelluloses. Par contre, les résultats présentaient une grande variabilité pouvant être liée à des variations de composition du mélange de bois mais surtout au choix des conditions opératoires appliquées lors de la phase d'étuvage. De ce constat et dans l'optique de valoriser les composés phénoliques, l'extraction en conditions subcritiques a été étudiée, selon la méthodologie des plans d'expériences, pour différentes essences de bois de feuillus, considérées comme modèles, à une échelle laboratoire en ASE et à une échelle pré-pilote, dans un réacteur de 8L.

En ASE, pour le châtaignier et le hêtre, l'efficacité de l'extraction avec de l'eau chaude pressurisée est fortement favorisée par une augmentation de la température de travail et plus faiblement par le temps. Ceci a été particulièrement démontré pour les rendements d'extraction en matière sèche et en xylose. Pour les composés phénoliques, les rendements d'extraction n'évoluent que peu dans le domaine d'étude, puisque ces molécules sont extraites rapidement.

L'application de faibles températures et de faibles durées d'extraction permet d'obtenir un extrait riche en composés phénoliques, exempt de xylose, tandis que travailler à des températures élevées et pendant des durées longues conduit à des extraits riches en xylose. Le châtaignier est ainsi une essence de bois intéressante non seulement pour l'extraction des composés phénoliques mais aussi pour l'extraction du xylose. En revanche, même si le hêtre permet d'obtenir des rendements d'extraction en xylose élevés, bien que plus faibles que ceux mesurés pour le châtaignier, il ne permet pas la production d'extraits à forte teneur en composés phénoliques.

En réacteur autoclave, la température est le facteur le plus influent sur l'extraction, que ce soit pour les composés phénoliques ou pour le xylose. Pour le châtaignier, il a été mis évidence que le xylose est principalement présent, dans les extraits, sous forme monomère tandis que, pour le hêtre, il est présent majoritairement sous forme oligomère. Pour le châtaignier, les rendements en composés phénoliques sont inférieurs aux potentiels déterminés pour cette essence et inférieurs aux rendements par extraction ASE. Le manque d'efficacité du traitement en autoclave peut être expliqué par la différence de granulométrie, mais aussi par des problèmes de transfert de matière causés par la mise en œuvre de l'extraction avec un faible ratio liquide/solide qui favorise des saturations au niveau local. La comparaison avec le peuplier et le chêne permet de confirmer qu'il existe une différence au niveau de l'extraction entre les feuillus dits « homogènes » et les feuillus dits à « zone poreuse » qui serait liée à la différence de porosité des copeaux.

L'ensemble des conclusions des essais en ASE et en réacteur autoclave a mené à une proposition d'extraction étagée qui a été testée à l'échelle pilote du lessiveur 20 L. Même si la technologie d'extraction a un impact sur la composition des extraits, il a été confirmé qu'il est possible de réaliser l'extraction de composés phénoliques en amont de l'extraction du xylose, avec peu d'impact sur le procédé papetier.

## 4 Annexes du chapitre

---

4.1 Résultats expérimentaux obtenus lors des essais d'extraction des hémicelluloses en lessiveur 20L sur le mélange Mix Bio<sup>3</sup> (%/M<sub>Si</sub>).

	T (°C)	t (min)	L/S	Arabinose total	Galactose total	Glucose total	Xylose total	Mannose total	arabinose	galactose	glucose	xylose	mannose	Acide acétique	HMF	Furfural	Lignine soluble	Lignine non soluble	Lignine total	Pentoses	Hexoses	Total sucres
1	165	30	3,84	0,24	0,32	0,42	2,53	0,58	0,14	0,12	0,05	0,33	0,04	0,60	0,01	0,16	0,87	0,84	1,71	2,78	1,32	4,10
2	165	60	3,77	0,25	0,44	0,54	7,50	1,42	0,20	0,23	0,10	1,17	0,09	1,12	0,03	0,33	1,45	1,26	2,71	7,75	2,40	10,15
3	165	90	3,85	0,22	0,43	0,96	8,74	0,83	0,22	0,31	0,18	2,00	0,34	2,29	0,09	1,04	1,72	1,98	3,71	8,96	2,23	11,18
4	165	120	3,93	0,24	0,59	1,35	9,14	0,40	0,24	0,43	0,38	3,52	0,12	3,91	0,20	1,99	2,81	0,64	3,44	9,37	2,34	11,71
5	160	30	4,35	0,21	0,29	0,50	2,60	0,34	0,15	0,08	0,11	0,23	0,04	0,54	0,01	0,11	1,36	0,40	1,75	2,80	1,13	3,93
6	160	60	4,43	0,27	0,51	0,73	5,61	0,70	0,18	0,12	0,11	0,58	0,06	0,93	0,02	0,27	1,60	1,17	2,77	5,88	1,93	7,81
7	160	90	4,52	0,32	0,63	0,94	8,21	1,00	0,26	0,23	0,19	0,84	0,12	1,63	0,04	0,81	1,46	1,17	2,63	8,52	2,57	11,10
8	160	120	4,60	0,28	0,68	1,00	4,31	1,08	0,21	0,26	0,23	1,46	0,16	2,53	0,07	1,49	1,78	0,83	2,61	4,60	2,75	7,34
9	165	30	5,09	0,33	0,38	0,49	2,45	0,41	0,33	0,14	0,10	0,46	0,08	0,63	0,01	0,18	1,52	1,01	2,53	2,78	1,28	4,07
10	165	60	5,18	0,40	0,51	0,76	4,21	0,73	0,41	0,23	0,14	1,85	0,18	1,25	0,03	0,54	1,76	1,35	3,12	4,62	2	6,62
11	165	90	5,26	0,49	0,77	1,00	5,48	1,11	0,49	0,39	0,23	2,96	0,33	2,07	0,06	1,33	1,88	1,66	3,54	5,98	2,88	8,85
12	165	120	5,34	0,33	0,73	0,83	4,56	1,07	0,33	0,37	0,33	4,45	0,35	2,63	0,09	2,10	1,89	0,75	2,64	4,89	2,64	7,53
13	170	30	3,91	0,12	0,08	0,39	1,76	0,27	0,12	0,06	0,07	0,28	0,01	0,43	0,01	0,15	1,39	0,58	1,97	1,88	0,74	2,62
14	170	60	4,00	0,20	0,19	0,77	2,81	0,71	0,20	0,18	0,15	1,17	0,01	1,53	0,04	0,78	1,70	1,45	3,15	3,01	1,66	4,67
15	165	30	3,83	0,08	0,10	0,23	0,63	0,12	0,16	0,22	0,20	2,43	0,04	0,14	0	0,15	0,61	0,19	0,80	0,71	0,45	1,16
16	165	60	3,92	0,22	0,33	0,67	2,68	0,41	0,12	0,27	0,29	2,95	0,16	0,55	0,01	0,23	1,14	0,71	1,85	2,90	1,41	4,31
17	165	90	4,00	0,25	0,41	0,80	3,88	0,57	0,05	0,02	0,04	0,09	0,01	1,04	0,02	0,43	1,53	1,14	2,67	4,13	1,77	5,91
18	165	120	4,08	0,21	0,45	0,83	6,35	0,66	0,18	0,09	0,11	0,43	0,03	1,89	0,05	1,09	1,73	0,68	2,41	6,56	1,94	8,50
19	160	30	3,79	0,13	0,16	0,31	1,45	0,21	0,25	0,16	0,17	0,71	0,06	0,36	0,01	0,25	0,92	0,38	1,30	1,58	0,68	2,26
20	160	60	3,87	0,27	0,28	0,47	2,21	0,37	0,20	0,19	0,19	1,57	0,09	0,82	0,02	0,37	1,33	0,92	2,25	2,48	1,12	3,60
21	160	90	3,95	0,26	0,40	0,64	4,39	0,55	0,12	0,06	0,08	0,20	0,03	1,35	0,03	0,70	1,49	1,15	2,63	4,65	1,58	6,24
22	160	120	4,04	0,24	0,41	0,66	4,89	0,61	0,27	0,19	0,22	1,78	0,16	1,98	0,06	0,91	1,45	0,59	2,03	5,13	1,68	6,81
23	165	30	2,78	0,07	0,14	0,24	0,77	0,04	0,26	0,19	0,17	1,44	0,10	0,16	0,00	0,06	0,53	0,16	0,69	0,84	0,42	1,26
24	165	60	2,78	0,10	0,20	0,48	2,19	0,15	0,24	0,24	0,22	2,20	0,18	0,42	0,01	0,13	1,00	0,36	1,36	2,29	0,83	3,13
25	165	90	2,86	0,14	0,34	0,61	3,76	0,33	0,05	0,04	0,03	0,05	0,01	1,08	0,02	0,48	1,24	0,84	2,08	3,91	1,29	5,20

	T (°C)	t (min)	L/S	Arabinose total	Galactose total	Glucose total	Xylose total	Mannose total	arabinose	galactose	glucose	xylose	mannose	Acide acétique	HMF	Furfural	Lignine soluble	Lignine non soluble	Lignine total	Pentoses	Hexoses	Total sucres
<b>26</b>	165	120	2,95	0,11	0,31	0,72	4,68	0,36	0,07	0,06	0,03	0,19	0,01	2,06	0,06	1,55	1,32	0,71	2,03	4,79	1,39	6,18
<b>27</b>	170	30	3,33	0,34	0,55	0,56	3,72	0,31	0,13	0,16	0,11	0,54	0,08	0,57	0,01	0,29	1,63	0,73	2,35	4,07	1,42	5,49
<b>28</b>	170	60	3,41	0,32	0,59	0,65	4,39	0,37	0,11	0,21	0,20	0,95	0,31	0,91	0,03	0,56	2,16	1,14	3,30	4,71	1,61	6,31
<b>29</b>	170	90	3,50	0,16	0,47	0,67	5,09	0,45	0,15	0,18	0,19	0,45	0,06	1,87	0,07	1,45	2,08	1,66	3,73	5,24	1,59	6,83
<b>30</b>	170	120	3,58	0,14	0,52	0,75	3,98	0,68	0,13	0,19	0,32	0,72	0,15	2,58	0,15	2,19	2,18	0,34	2,53	4,12	1,94	6,06
<b>31</b>	165	30	3,23	0,16	0,41	0,15	1,00	0,23	0,06	0,09	0,23	2,14	0,13	0,44	0,02	0,14	1,54	0,54	2,08	1,16	0,79	1,95
<b>32</b>	165	60	3,31	0,15	0,27	0,61	4,17	0,31	0,07	0,15	0,75	2,74	0,68	0,62	0,02	0,24	1,60	1,00	2,60	4,32	1,19	5,51
<b>33</b>	165	90	3,40	0,17	0,45	0,77	5,03	0,42	0,11	0,10	0,05	0,39	0,02	1,46	0,05	0,87	1,65	1,49	3,14	5,20	1,64	6,84
<b>34</b>	165	120	3,48	0,18	0,37	0,59	4,70	0,50	0,15	0,14	0,07	0,53	0,03	2,11	0,09	1,34	1,88	0,39	2,28	4,88	1,46	6,33
<b>35</b>	165	30	3,13	0,10	0,09	0,22	1,15	0,12	0,16	0,22	0,14	1,46	0,12					0,87		1,25	0,44	1,69
<b>36</b>	165	60	3,21	0,20	0,27	0,60	4,15	0,45	0,18	0,37	0,17	2,26	0,19					0,90		4,35	1,32	5,67
<b>37</b>	165	90	3,30	0,20	0,36	0,81	5,08	0,72	0,08	0,03	0,05	0,22	0,01					0,93		5,27	1,89	7,16
<b>38</b>	165	120	3,38	0,09	0,21	0,52	5,47	0,46	0,17	0,09	0,10	0,57	0,06					1,00		5,56	1,20	6,76
<b>39</b>	165	30	2,06	0,09	0,13	0,34	1,49	0,17										0,47		1,58	0,64	2,23
<b>40</b>	165	60	2,14	0,12	0,26	0,58	2,71	0,77										0,50		2,83	1,61	4,44
<b>41</b>	165	90	2,22	0,11	0,27	0,70	3,72	0,52										0,53		3,84	1,49	5,32
<b>42</b>	165	120	2,31	0,07	0,21	0,62	3,21	0,53										0,58		3,28	1,35	4,63

## 4.2 Réponses expérimentales et théoriques du plan d'expériences d'extraction solide/liquide du châtaignier en ASE.

**Réponses expérimentales :**

n°	Température (°C)	Temps (min)	Extractibles		Xylose total		Polyphénols totaux		Acide ellagique		PPT/Xylose total
			(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>i</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/kgMS <sub>i</sub> )	(gEAG/kgMS <sub>e</sub> )	
1	170	60	45,63	10,27	63,80	22,51	11,15	24,43	0,96	2,10	1,09
2	120	60	20,45	0,77	4,76	3,74	10,18	49,79	2,05	10,02	13,30
3	158	90	37,36	9,45	58,67	25,29	11,29	30,22	2,26	6,04	1,19
4	133	30	20,73	0,65	4,05	3,14	10,20	49,20	2,60	12,54	15,66
5	158	30	33,33	6,82	42,39	20,48	11,59	34,79	2,83	8,49	1,70
6	133	90	25,86	2,27	14,12	8,79	10,09	39,00	2,32	8,96	4,44
7	145	60	31,35	4,56	28,34	14,55	11,15	35,57	2,57	8,20	2,44
8	145	60	30,43	4,44	27,56	14,58	10,66	35,04	2,82	9,26	2,40
9	145	60	30,26	3,90	24,24	12,89	11,28	37,26	3,71	12,27	2,89

**Réponses théoriques du modèle :**

n°	Température (°C)	Temps (min)	Extractibles		Xylose total		Polyphénols totaux		Acide ellagique		PPT/Xylose total
			(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>i</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/kgMS <sub>i</sub> )	(gEAG/kgMS <sub>e</sub> )	
1	170	60	45,41	10,92	67,82	25,13	11,44	24,79	1,20	2,31	0,16
2	120	60	20,66	0,17	1,04	1,32	9,92	49,46	1,83	9,82	14,16
3	158	90	37,57	8,82	54,80	22,77	11,01	29,87	2,02	5,83	2,09
4	133	30	20,52	1,27	7,92	5,66	10,48	49,55	2,83	12,75	14,77
5	158	30	33,54	6,20	38,52	17,96	11,32	34,44	2,60	8,28	2,59
6	133	90	25,65	2,90	17,99	11,31	10,36	39,35	2,55	9,17	3,54
7	145	60	30,69	4,28	26,61	13,94	11,02	35,95	3,03	9,90	2,60
8	145	60	30,69	4,28	26,61	13,94	11,02	35,95	3,03	9,90	2,60
9	145	60	30,69	4,28	26,61	13,94	11,02	35,95	3,03	9,90	2,60

## 4.3 Réponses expérimentales et théoriques du plan d'expériences d'extraction solide/liquide du hêtre en ASE.

**Réponses expérimentales :**

n°	Température	Temps (min)	Extractibles		Xylose total		Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
	(°C)		(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>i</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>e</sub> )	
1	170	60	29,24	8,76	40,74	29,96	2,21	7,57	0,25
2	120	60	6,66	0,22	1,04	3,35	1,79	26,88	8,04
3	158	90	22,04	5,37	24,97	24,36	2,12	9,61	0,39
4	133	30	7,72	0,15	0,68	1,89	2,19	28,34	15,00
5	158	30	12,39	1,07	4,99	8,66	2,18	17,58	2,03
6	133	90	9,82	0,19	0,89	1,94	2,29	23,35	12,03
7	145	60	10,61	0,52	2,40	4,87	2,12	19,94	4,10
8	145	60	10,46	0,45	2,09	4,30	2,23	21,36	4,97
9	145	60	10,80	0,37	1,70	3,38	2,39	22,10	6,53

**Réponses théoriques du modèle :**

n°	Température	Temps (min)	Extractibles		Xylose total		Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
	(°C)		(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>i</sub> )	(gEAG/100gMS <sub>e</sub> )	
1	170	60	28,15	8,28	38,52	30,24	2,11	6,72	-2,65
2	120	60	7,66	0,66	3,08	3,09	1,88	27,66	10,71
3	158	90	23,08	5,83	27,11	24,10	2,22	10,42	3,18
4	133	30	6,67	-0,31	-1,46	2,15	2,09	27,53	12,21
5	158	30	13,44	1,53	7,12	8,40	2,28	18,39	4,82
6	133	90	8,78	-0,27	-1,25	2,20	2,20	22,54	9,24
7	145	60	10,65	0,46	2,12	4,18	2,25	21,15	5,27
8	145	60	10,65	0,46	2,12	4,18	2,25	21,15	5,27
9	145	60	10,65	0,46	2,12	4,18	2,25	21,15	5,27

#### 4.4 Réponses expérimentales et théoriques du plan d'expériences d'extraction solide/liquide du châtaignier en réacteur autoclave.

**Réponses expérimentales :**

n°	Température (°C)	Temps (min)	%Extractibles (g/100gMS <sub>i</sub> )	Xylose monomère			Xylose total			Xylose oligomère			Polyphénols totaux		%Acide ellagique		PPT/Xylose total
				(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/kgMS <sub>i</sub> )	(g/kgMS <sub>e</sub> )	
1	171,1	60	14,43	6,76	42,01	46,89	7,52	46,70	52,12	0,75	4,69	5,23	4,85	33,63	0,78	5,44	0,65
2	120,1	60	8,31	0,52	3,21	6,22	1,45	8,99	17,42	0,93	5,78	11,20	3,56	42,91	0,52	6,32	2,46
3	157,5	90	14,05	4,44	27,55	31,58	5,80	36,04	41,31	1,37	8,49	9,73	4,50	32,06	0,77	5,50	0,78
4	133,5	30	10,43	1,33	8,25	12,74	2,26	14,05	21,69	0,93	5,79	8,95	3,77	36,14	0,56	4,68	1,67
5	155,5	30	17,37	3,82	23,76	22,02	4,84	30,05	27,86	1,01	6,30	5,84	4,19	24,10	0,62	3,96	0,87
6	131,6	90	11,77	0,98	6,09	8,33	2,19	13,62	18,64	1,21	7,53	10,31	4,43	37,61	0,61	5,14	2,02
7	144,6	60	13,19	2,71	16,86	20,58	3,89	24,19	29,53	1,18	7,33	8,95	4,14	31,42	0,57	4,33	1,06
8	146,8	60	15,63	3,11	19,33	19,92	5,36	33,30	34,31	2,25	13,97	14,39	4,72	30,20	0,65	4,15	0,88
9	145,3	60	13,47	2,45	15,21	18,18	4,18	25,98	31,06	1,74	10,78	12,88	4,61	34,21	0,66	4,92	1,10
T120	120,0	0	5,22	0,30	1,84	5,68	0,93	5,77	17,80	0,63	3,93	12,11	2,43	46,54	0,34	6,45	2,62
T145	145,0	0	10,65	1,40	8,68	13,12	2,75	17,07	25,81	1,35	8,39	12,69	3,52	33,02	0,55	5,13	1,28
T170	170,0	0	14,13	3,68	22,83	26,02	5,25	32,59	37,13	1,57	9,76	11,12	3,84	27,18	0,70	4,93	0,73

**Réponses théoriques du modèle :**

n°	Température (°C)	Temps (min)	%Extractibles (g/100gMS <sub>i</sub> )	Xylose monomère			Xylose total			Xylose oligomère			Polyphénols totaux		Acide ellagique		PPT/Xylose total
				(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gXyl <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMS <sub>i</sub> )	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/kgMS <sub>i</sub> )	
1	171,1	60	15,09	6,68	41,52	45,32	7,62	47,35	51,40	0,94	5,83	6,08	4,69	31,88	0,78	5,39	0,56
2	120,1	60	8,56	0,52	3,26	6,08	1,40	8,68	16,51	0,87	5,42	10,43	3,68	43,23	0,51	5,94	2,52
3	157,5	90	14,01	4,52	28,08	32,12	5,87	36,46	41,78	1,35	8,38	9,66	4,69	33,36	0,75	5,34	0,84
4	133,5	30	11,31	1,44	8,95	11,42	2,64	16,42	22,30	1,20	7,47	10,88	3,74	35,45	0,51	4,83	1,62
5	155,5	30	14,99	3,51	21,79	23,96	4,94	30,68	33,58	1,43	8,88	9,62	4,30	28,26	0,65	4,28	0,78
6	131,6	90	11,30	0,83	5,14	8,00	2,29	14,20	20,28	1,46	9,06	12,28	4,27	37,47	0,62	5,46	1,91
7	144,6	60	14,16	2,73	16,96	19,16	4,18	25,96	29,39	1,45	9,00	10,23	4,46	31,49	0,63	4,46	1,11
8	146,8	60	14,44	3,00	18,62	20,86	4,45	27,64	30,90	1,45	9,02	10,04	4,50	31,00	0,65	4,44	1,02
9	145,3	60	14,26	2,82	17,54	19,75	4,27	26,55	29,91	1,45	9,01	10,17	4,47	31,31	0,64	4,45	1,07
T120	120,0	0	4,51	0,29	1,78	6,79	0,80	4,96	18,48	0,51	3,19	11,68	2,42	47,23	0,36	6,68	2,62
T145	145,0	0	11,75	1,33	8,27	11,18	2,79	17,33	23,72	1,46	9,06	12,55	3,44	31,15	0,53	4,68	1,25
T170	170,0	0	14,24	3,82	23,73	26,64	5,17	32,14	36,42	1,35	8,41	9,78	3,89	27,20	0,70	5,00	0,80

#### 4.5 Réponses expérimentales et théoriques du plan d'expériences d'extraction solide/liquide du hêtre en réacteur autoclave.

##### Réponses expérimentales :

n°	Température (°C)	Temps (min)	Extractibles (g/100gMSi)	Xylose monomère			Xylose total			Xylose oligomère			Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
				(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMS <sub>e</sub> )	(g/100gMSi)	(g/100gMS <sub>e</sub> )	
1	170,7	60	12,15	2,21	10,30	18,23	6,47	30,09	53,24	4,25	19,79	35,01	0,89	7,34	0,14
2	122,2	60	1,15	0,00	0,00	0,00	0,04	0,18	3,38	0,04	0,18	3,38	0,15	13,14	3,89
3	157,8	90	11,94	0,70	3,25	5,84	6,09	28,33	50,99	5,39	25,08	45,14	0,63	5,28	0,10
4	137,7	30	1,71	0,00	0,00	0,00	0,20	0,93	11,72	0,20	0,93	11,72	0,22	12,74	1,09
5	161,6	30	7,77	0,32	1,51	4,18	3,44	15,99	44,26	3,11	14,48	40,08	0,57	7,35	0,17
6	132,6	90	2,00	0,00	0,00	0,00	0,24	1,14	12,21	0,24	1,14	12,21	0,24	12,17	1,00
7	145	60	4,43	0,23	1,07	5,20	1,59	7,38	35,85	1,36	6,31	30,65	0,36	8,22	0,23
8	150	60	6,91	0,31	1,42	4,42	2,91	13,54	42,11	2,61	12,12	37,69	0,49	7,03	0,17
9	145	60	5,04	0,27	1,25	5,33	2,01	9,35	39,90	1,74	8,10	34,57	0,47	9,32	0,23
T120	119,0	0,0	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	26,61	5,01
T145	141,0	0,0	1,90	0,00	0,00	0,00	0,94	4,35	49,10	0,94	4,35	49,10	0,59	30,95	0,63
T170	168,0	0,0	9,40	0,54	2,52	5,76	5,45	25,33	57,90	4,90	22,81	52,14	0,56	5,95	0,10

##### Réponses théoriques du modèle :

n°	Température (°C)	Temps (min)	Extractibles (°C)	(min)	Xylose monomère			Xylose total			xylose oligomère			Polyphénols totaux		PPT/Xylose total
					(g/100gMSi)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)	(g/100gMSi)	(g/100gXyli)	(g/100gMSe)		
1	170,7	60	13,66	1,91	8,87	16,38	7,25	33,70	53,96	5,34	24,83	37,57	0,82	1,67	0,43	
2	122,2	60	0,54	0,08	0,35	0,99	-0,44	-2,07	-4,22	-0,52	-2,42	-5,22	0,09	10,98	3,61	
3	157,8	90	10,66	0,95	4,43	8,19	5,32	24,76	49,26	4,37	20,33	41,07	0,68	8,70	-0,09	
4	137,7	30	2,04	-0,02	-0,08	1,31	0,35	1,63	22,05	0,37	1,70	20,74	0,32	15,79	1,67	
5	161,6	30	6,63	0,48	2,24	5,87	3,08	14,35	47,86	2,60	12,11	41,99	0,56	9,70	-0,17	
6	132,6	90	3,02	-0,21	-0,96	-1,34	0,94	4,39	18,58	1,15	5,35	19,93	0,23	10,55	1,28	
7	145	60	5,17	0,26	1,22	3,97	1,99	9,26	35,80	1,73	8,03	31,83	0,44	9,19	0,19	
8	150	60	5,74	0,34	1,60	4,64	2,32	10,81	38,31	1,98	9,21	33,67	0,47	8,78	0,05	
9	145	60	5,37	0,29	1,35	4,20	2,11	9,79	36,70	1,81	8,44	32,51	0,45	9,05	0,14	
T120	119,0	0,0	0,46	0,07	0,35	-0,32	-0,04	-0,16	1,55	-0,11	-0,51	1,88	0,24	29,30	4,91	
T145	141,0	0,0	3,04	-0,28	-1,29	-1,24	1,34	6,25	41,88	1,62	7,54	43,12	0,44	22,29	0,67	
T170	168,0	0,0	8,83	0,70	3,25	6,32	5,14	23,91	58,93	4,44	20,66	52,60	0,64	10,14	0,08	



## Sommaire du chapitre

<b>SOMMAIRE DU CHAPITRE.....</b>	<b>159</b>
<b>1 TECHNIQUE MEMBRANAIRE APPLIQUEE A LA PURIFICATION D'UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER RICHE EN COMPOSES PHENOLIQUES .....</b>	<b>161</b>
1.1 ÉVOLUTION DES FLUX DE PERMEAT .....	161
1.1.1 ÉVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT EN FONCTION DU TEMPS .....	161
1.1.2 ÉVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT EN FONCTION DE LA PTM.....	162
1.2 ÉVOLUTION DU TAUX DE RETENTION .....	168
1.2.1 ÉVOLUTION DES TAUX DE RETENTION EN COMPOSES PHENOLIQUES TOTAUX.....	168
1.2.2 ÉVOLUTION DES TAUX DE RETENTION DES ACIDES PHENOLIQUES .....	170
1.3 INFLUENCE DU LAVAGE DE LA MEMBRANE .....	173
1.4 CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	175
<b>2 TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES APPLIQUEES A LA PURIFICATION D'UN EXTRAIT DE BOIS DE CHATAIGNIER RICHE EN COMPOSES PHENOLIQUES .....</b>	<b>176</b>
2.1 PERCOLATION .....	176
2.2 ÉLUTION .....	177
2.3 CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	178
<b>3 COMPREHENSION DES MECANISMES DE FIXATION DES ACIDES PHENOLIQUES SUR RESINE ...</b>	<b>179</b>
3.1 FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE ET DE L'ACIDE GALLIQUE.....	179
3.1.1 FIXATION SUR UNE RESINE ADSORBANTE .....	179
3.1.2 FIXATION SUR UNE RESINE ECHANGEUSE D'IONS .....	180
3.2 INFLUENCE D'UN SECOND SOLUTE SUR LA FIXATION DE L'ACIDE COUMARIQUE .....	181
<b>4 CONCLUSION .....</b>	<b>185</b>
<b>ANNEXE DU CHAPITRE.....</b>	<b>187</b>
4.1 ÉVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT EN FONCTION DU DEBIT D'ALIMENTATION (VARIATION DE FORME) DU DEBIT D'ALIMENTATION (VARIATION DE COULEUR). A) MEMBRANE DE 5KDA, B) MEMBRANE DE 10KDA, C) MEMBRANE DE 30KDA, D) MEMBRANE DE 50KDA.....	187

La famille des tannins, et plus largement des composés phénoliques, comporte des molécules qui possèdent une large gamme de tailles, des monomères acides phénoliques aux macromolécules. Dans un premier temps, l'application des procédés à membrane pour leur purification peut répondre à de nombreux objectifs, allant de les séparer de molécules de taille supérieure comme les protéines à les concentrer par nanofiltration. La sélection du seuil de coupure adéquat permettra de répondre aux objectifs visés. Dans le cadre du projet BIO<sup>3</sup>, deux types d'objectifs ont été visés : (i) séparer les composés phénoliques et les hémicelluloses et (ii) séparer des composés phénoliques de tailles différentes, par exemple tannins et acides phénoliques.

Les travaux se sont focalisés sur l'extrait obtenu lors de l'étape d'étuvage par passage de vapeur dans le lit de copeaux. Une fraction de la vapeur se condense dans le bois et extrait une partie des composés solubles, et notamment des composés phénoliques hydrosolubles comme les tannins. Afin de simuler le comportement d'une solution riche en composés phénoliques hydrosolubles, un extrait de châtaignier a été produit sur le lessiveur 20L de la société Fibre Excellence Saint Gaudens. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 33.

Les conditions opératoires correspondent aux conditions optimisées présentées dans le chapitre précédent pour produire un extrait riche en composés phénoliques avec peu d'oligo ou mono saccharides à partir des essais réalisés.

Tableau 33 : Conditions opératoires d'extraction pour la production d'extrait de châtaignier.

<b>Temps de montée en température</b>	<b>11 min</b>
<b>Temps à 120°C</b>	60 min
<b>Ratio L/S</b>	5
<b>MSi</b>	1,5 kg
<b>Pression de travail moyen</b>	3,5 Bar

L'extrait produit en lessiveur a servi comme alimentation au module d'ultrafiltration. Sa composition est présentée dans le Tableau 34

Tableau 34 : Composition en MS et composés phénoliques de l'extrait de châtaignier en lessiveur 20L.

<b>[MS] (g/L)</b>	<b>[PPT] (gEAG/L)</b>	<b>[AG] (mg/L)</b>	<b>[AE] (mg/L)</b>
<b>20,2</b>	10,5	351,9	148,9

Trois paramètres principaux ont été suivis, la teneur en composés phénoliques totaux (mesurés par dosage de Folin Ciocalteu en équivalent acide gallique) et les teneurs en 2 acides phénoliques : l'acide gallique et l'acide ellagique (déterminés par HPLC).

Plusieurs membranes possédant des seuils de coupure différents (Tableau 35) ont été testées dans des conditions identiques pour comprendre l'influence du seuil de coupure, de la pression transmembranaire (PTM) et du débit d'alimentation sur la séparation. Pour simplifier l'appellation des membranes dans le texte, celles-ci seront appelées suivant leur seuil de coupure.

Dans un second temps, un travail plus prospectif a été abordé en utilisant une résine adsorbante, l'Amberlite FPX66 afin de fixer une partie des composés phénoliques présent dans l'extrait de châtaignier. L'utilisation de cette résine est justifiée par son application dans le domaine alimentaire [124] et sa capacité à fixer des composés phénoliques colorant des solutions.

Cette fixation a été réalisée dans une colonne en verre de 5 cm de diamètre avec un lit de résine de 100 mL. L'extrait de châtaignier a été pompé à l'aide d'une pompe péristaltique afin de garder

un débit d'alimentation constant à 10 BV/h. 1,8 L de solution ont été percolés au travers de la résine soit l'équivalent de 17,8 BV.

Tableau 35 : Propriétés des membranes d'ultrafiltration.

	<b>UFP-5-E- 4X2MA</b>	<b>UFP-10-C- 4X2MA</b>	<b>UFP-30-C- 4X2MA</b>	<b>UFP-50-C- 4X2MA</b>	<b>UFP-100-C- 4X2MA</b>
<b>Type de membrane</b>	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse	Fibre creuse
<b>Matériau de la membrane</b>	Polysulfone	Polysulfone	Polysulfone	Polysulfone	Polysulfone
<b>Surface de la membrane (cm<sup>2</sup>)</b>	850	1400	1400	1400	1400
<b>Nombre de fibres/module</b>	50	140	140	140	140
<b>Diamètre interne des fibres (mm)</b>	1	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Seuil de coupure (kDa)</b>	5	10	30	50	100
<b>Gamme de pH</b>	2-13	2-13	2-13	2-13	2-13
<b>Gamme de Température (°C)</b>	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80
<b>Gamme de pression (bar)</b>	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1
<b>Perméabilité initiale à l'eau à 25°C (L/h/m<sup>2</sup>/bar)</b>	58	90	96	151	305

## 1 Technique membranaire appliquée à la purification d'un extrait de bois de châtaignier riche en composés phénoliques

### 1.1 Évolution des flux de perméat

Les performances, flux de perméat et taux de rétention, de toutes les membranes ont été évalués à différentes pressions tangentielles et différents débits de recirculation. Préalablement à ces mesures, l'évolution du flux avec le temps a été suivie afin de déterminer quand il se stabilisait et pouvoir supposer que l'état stationnaire était atteint.

#### 1.1.1 Évolution du flux de perméat en fonction du temps

La perméabilité à l'eau de toutes les membranes a été évaluée après avoir rincé la membrane. Les résultats montrent que les membranes de 10kDa et 30kDa ont une perméabilité hydraulique similaire, respectivement de 90 L/(h.m<sup>2</sup>.bar) et 96 L/(h.m<sup>2</sup>.bar) pouvant indiquer des propriétés très proches pour les deux membranes.

Les essais ont ensuite été menés sur les extraits de bois de châtaignier en recyclant à la fois le perméat et le rétentat. Le débit de perméat a été mesuré par empotage tout au long de l'essai et l'évolution du flux de perméat en fonction du temps a été tracé (partie 4.1 du chapitre).

Une forte décroissance du flux dans les premières minutes des essais est observée. Le flux devient ensuite rapidement stable (Figure 82). La plupart des essais qui présentent une diminution du flux de perméat sont ceux réalisés en début d'utilisation de la membrane avec un débit d'alimentation de 30 L/h et une PTM de 0,4 bar. Cette diminution est liée à la mise en place d'une résistance au passage du fluide, type couche de polarisation de concentration, à cause de la présence de molécules dans la solution. Il faut remarquer que la diminution du flux est relativement faible, et avec des flux de perméat proches, pour les membranes avec un seuil de coupure de 5kDa, 10kDa et 30kDa. Pour ces trois membranes, le flux moyen de perméat passe de 2,2 L/(h.m<sup>2</sup>) à 1,2 L/(h.m<sup>2</sup>), ce qui représente tout de même une décroissance de près de 50%. Les valeurs de flux de perméat augmentent fortement

en passant à la membrane de 50kDa. En effet, pour une évolution similaire de la mise en place du régime permanent, les flux de perméat sont presque deux fois supérieurs à ceux observés pour la membrane de 30kDa.

La comparaison avec la membrane de 5kDa peut indiquer que la résistance au flux qui se met en place dans les premiers temps de la filtration n'est pas due à la résistance de la membrane, mais plus à une rapide augmentation de la concentration en molécules au niveau de la membrane à cause d'une rétention importante de ces dernières. Ces molécules vont avoir une masse supérieure à 5kDa mais inférieure à 50kDa. La filtration avec la membrane de 100 kDa conduit à un résultat très similaire à celui obtenu avec la membrane de 50 kDa.

Ces résultats montrent que la filtration de l'extrait entraîne un colmatage très important de toutes les membranes, et que cette limitation s'établit très rapidement, même si l'état stationnaire n'est réellement atteint qu'après 30 minutes. Il faut remarquer que certains essais présentent, dans les premières minutes, une augmentation du flux au cours du temps. Cette augmentation est notamment visible lors d'une augmentation de débit (ex : à partir d'un débit de 30 L/h avec un PTM de 2 bars à un débit de 60 L/h avec une PTM de 0,4 bar). On a alors un effet combiné d'une augmentation de débit et d'une diminution de la PTM. Cette augmentation pourrait être liée à une modification dans le mécanisme de résistance au passage du solvant à travers la membrane. La diminution de la PTM et l'augmentation de débit entraînent une diminution de l'accumulation de molécules au niveau de la membrane, mais à ce stade il n'est pas possible de trancher sur le paramètre qui régit cette évolution.

#### 1.1.2 Évolution du flux de perméat en fonction de la PTM

Pour chaque membrane, les essais se sont déroulés en fixant le premier débit d'alimentation et en faisant croître la PTM de 0,4 bar à 2 bars. Une fois l'essai à 2 bars réalisé, la vanne de contre pression est ouverte pour diminuer la pression dans le module d'ultrafiltration. Le débit suivant est fixé (les débits augmentent de façon croissante) et une fois le débit atteint, comme précédemment on fait varier la PTM de façon croissante. Pour chaque PTM fixée, une mesure de débit de perméat est réalisée au cours du temps. Une fois le régime stationnaire atteint (débit de perméat constant) la PTM est augmentée. Pour chaque essai, la flux moyen a été calculé à partir des valeurs à l'état stationnaire et reporté en fonction de la PTM dans la Figure 83.

Les courbes présentées dans la Figure 83 mettent ainsi en avant l'influence de la PTM et du débit d'alimentation. Le débit d'alimentation est identique au débit de recirculation, et peut donc être corrélé au cisaillement dans le canal d'alimentation. L'augmentation du débit de recirculation permet d'augmenter le cisaillement et donc de diminuer la couche de polarisation de concentration.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas une forte influence du débit d'alimentation sur le flux de perméat. En effet les courbes se superposent dans la majorité des cas et, pour le reste, les valeurs sont relativement proches et l'écart peut être expliqué par l'erreur expérimentale.

Cette faible influence du débit d'alimentation peut être expliquée par le régime d'écoulement. En effet, le nombre de Reynolds a été calculé à partir des caractéristiques des membranes utilisées et il est présenté dans le Tableau 36. Pour tous les débits évalués, la filtration a été ainsi réalisée en régime laminaire. Des essais en régime transitoire et en régime turbulent étaient initialement envisagés mais il n'a pas été possible de travailler avec un débit supérieur à 90L/h car au-delà la perte de charge dans le module aurait dépassé les recommandations du constructeur.

L'étude de l'influence du cisaillement sur le flux de perméat a pour objectif de mettre en évidence la présence d'une couche de polarisation de concentration, qui, lorsqu'elle est retirée,

entraîne une augmentation du flux de perméat. Il n'est pas possible de conclure à l'issue de nos essais car les conditions de cisaillement n'étaient pas assez différentes pour obtenir une réponse significative.

La valeur de perte de charge est néanmoins très élevée pour une solution dont la viscosité (Tableau 36) est proche de celle de l'eau. Ce résultat laisse supposer que de fortes interactions ont eu lieu au niveau de la membrane, et que la concentration à la membrane était beaucoup plus élevée que la concentration de la solution.

Le flux de perméat augmente de façon linéaire par rapport à la PTM pour les membranes de 5 à 50 kDa, ce qui semble confirmer qu'il n'y a pas formation d'une couche de polarisation de concentration. Les coefficients directeurs des droites obtenues sont largement inférieurs aux perméabilités à l'eau mesurées pour chaque membrane. Ceci signifie que si la filtration est bien réalisée en dessous du flux critique, la résistance au passage du solvant peut venir de deux phénomènes, i) le blocage des pores ou ii) l'adsorption à la surface ou dans les pores de la membrane.

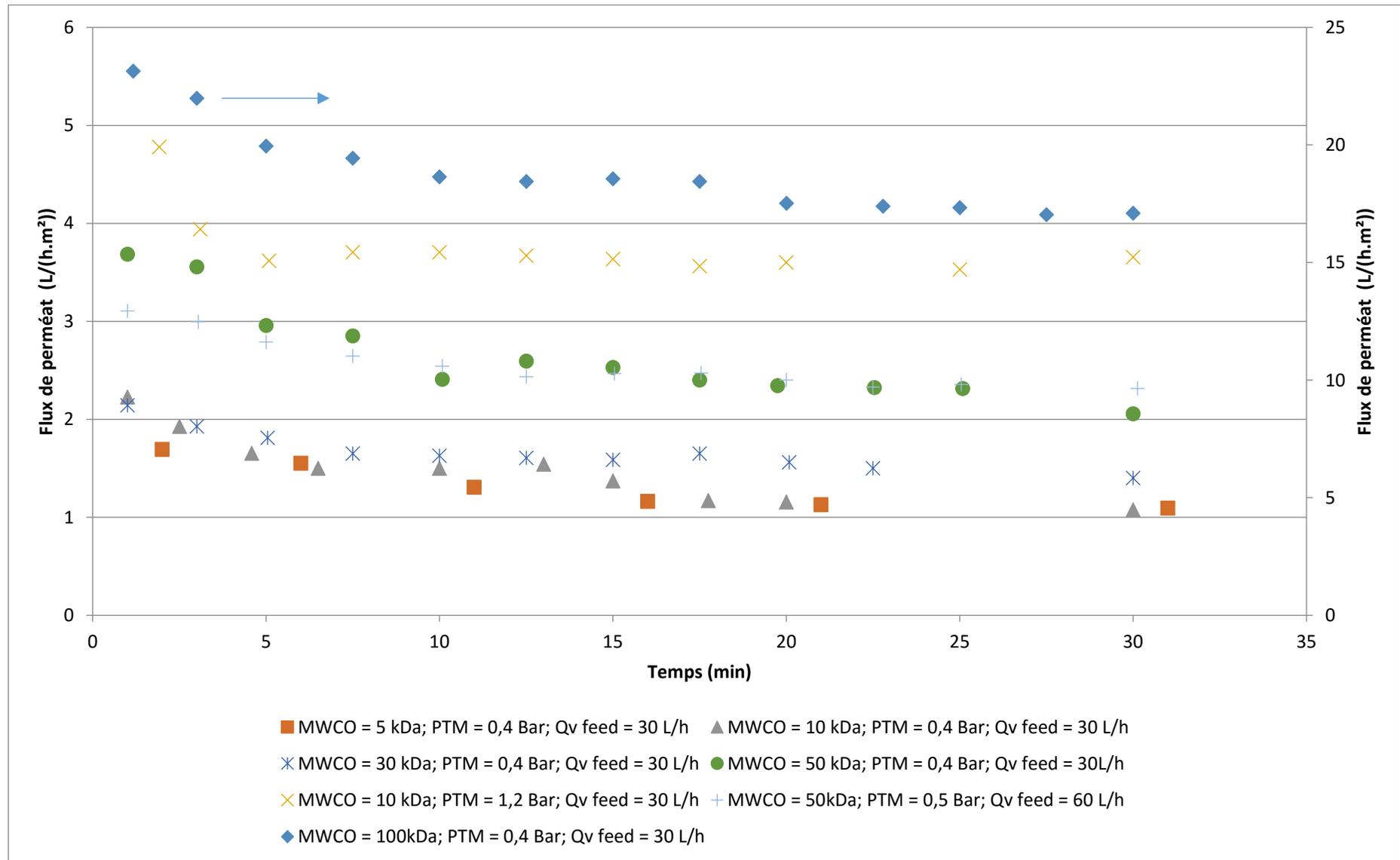


Figure 82 : Évolution du flux de perméat en fonction du temps pour un extrait de bois de châtaignier.

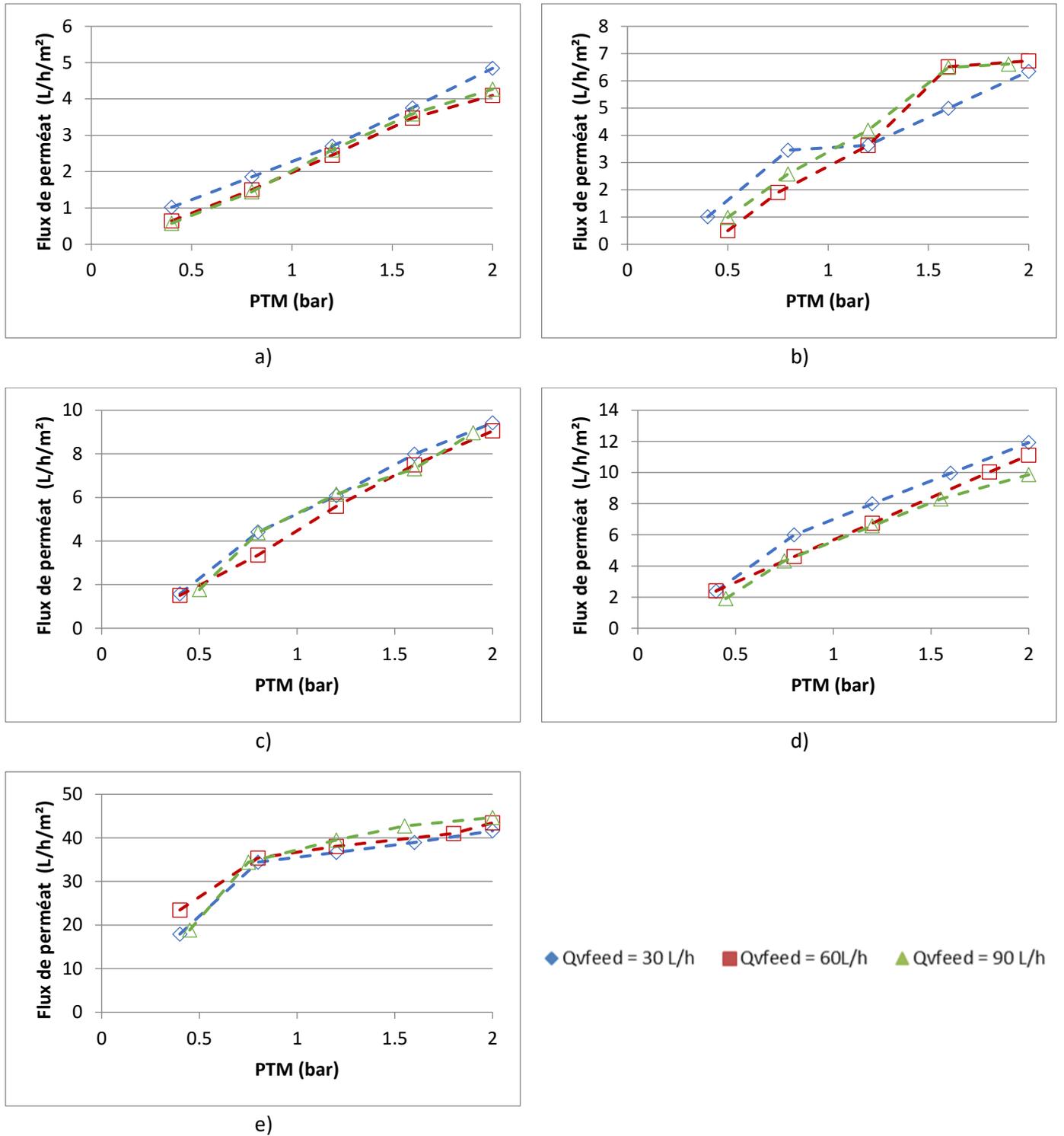


Figure 83 : Influence de la PTM sur le flux de perméat. a) 5kDa, b) 10kDa, c) 30kDa, d) 50kDa et e) 100kDa.

Les valeurs de flux obtenues sont très faibles pour toutes les membranes, inférieures à 15 L/(h.m<sup>2</sup>.bar) sauf pour la membrane de 100 kDa, dont le flux est compris selon la pression entre 20 et 50 L/(h.m<sup>2</sup>.bar).

Dans le cas de la membrane de 100 kDa, le flux augmente avec la pression, mais un décrochement est perceptible à partir d'une pression de 0,8 bar, comme si le phénomène limitant se renforçait. La filtration n'est alors plus contrôlée par la PTM mais par le transfert de matière qui va

alors limiter le flux. Lorsque la PTM est augmentée au-delà de 0,8 bar, il y a formation d'une couche visqueuse ou d'un gel jusqu'à un colmatage lié à la précipitation des molécules à la surface de la membrane. Dans ce cas, il y a un équilibre entre le flux convectif apportant de nouvelles molécules vers la phase concentrée et le flux diffusif représentant le transport de molécules de la phase chargée vers le rétentat. L'apparition de ce type de colmatage est définie par des conditions limites de filtration, où lorsqu'un flux, appelé flux critique, est atteint, suffisamment de matière se retrouve à la surface de la membrane et entraîne le colmatage de celle-ci. Il est à noter qu'en augmentant le débit d'alimentation et donc en augmentant la vitesse tangentielle, il n'y a pas de modification de la pression limite, d'apparition de la couche de polarisation. De plus, l'augmentation du débit de recirculation n'influe pas sur le flux de perméat, ce qui indique que le cisaillement n'a pas d'influence sur le phénomène qui apparaît. Il n'est donc pas possible de conclure quant à la formation d'une couche de polarisation de concentration.

Tableau 36 : Nombre de Reynolds pour chaque débit d'alimentation et pour les différentes membranes utilisées. Avec  $n$  : nombre de fibres par module,  $d$  : diamètre interne d'une fibre,  $Q_v$  : débit volumique,  $S$  : section d'une fibre,  $V_{moy}$  : vitesse moyenne à l'intérieur d'une fibre,  $Re$  : nombre de Reynolds.

Membrane	UFP-5-E-4X2MA			UFP-10-C-4X2MA, UFP-30-C-4X2MA, UFP-50-E-4X2MA, UFP-100-E-4X2MA		
	$n$	50			140	
$d$ (mm)	1			0,5		
$Q_v$ (L/h)	30	60	90	30	60	90
$Q_v$ /fibre (L/h)	0,6	1,2	1,8	0,21	0,43	0,64
$Q_v$ (m <sup>3</sup> /s)	1,67E-07	3,33E-07	5,00E-07	5,95E-08	1,19E-07	1,79E-07
$S$ (m <sup>2</sup> )	7,9E-07	7,9E-07	7,9E-07	2,0 E-07	2,0 E-07	2,0 E-07
$V_{moy}$ (m/s)	0,2	0,4	0,6	0,3	0,6	0,9
$\rho^*$ (kg/m <sup>3</sup> )	997,13			997,13		
$\mu$ (kg/(L.K))	1,20E-03**			1,20E-03**		
$Re$	176,84	353,68	530,52	126,31	252,63	378,94

\* la masse volumique de la solution a été prise égale à celle de l'eau à 25°C

\*\* la viscosité de la solution d'alimentation a été mesurée expérimentalement à 25°C.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui limitent le flux de perméat, nous avons analysé les types de colmatages rencontrés par la méthode des résistances en séries. Chaque membrane possède une perméabilité à l'eau qui lui est propre. Celle-ci est mesurée en réalisant un essai avec de l'eau en faisant varier la PTM à une température donnée. On peut alors déterminer via la loi de Darcy la perméabilité à l'eau ainsi que la résistance hydraulique de la membrane :

$$(Eq. 54) \quad J_p = L_p \cdot PTM = \frac{1}{\mu \cdot R_M} \cdot PTM$$

Avec  $L_p$  : perméabilité à l'eau,  $\mu$  : viscosité de la solution,  $R_M$  : résistance hydraulique de la membrane.

Lors de la filtration d'une solution, plusieurs formes de limitation de transfert peuvent entraîner une diminution de la perméabilité de la membrane. La loi de Darcy est ainsi modifiée en prenant en compte ces limitations :

$$(Eq. 55) \quad J_p = a \cdot (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{1}{\mu(R_m + R_s)} \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$(Eq. 56) \quad R_s = R_{ads} + R_{rev} + R_{irrev}$$

$$(Eq. 57) \quad PTM = (\Delta P - \Delta \pi)$$

Avec,  $\Delta P$  : la pression moyenne entre l'entrée du module d'ultrafiltration et la sortie du module coté rétentat (bar),  $\Delta \pi$  : la pression osmotique (bar),  $a$  : coefficient directeur égal à l'inverse du produit entre la viscosité de la solution et la somme des résistances hydrauliques ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ),  $R_s$  : résistance hydraulique supplémentaire définie comme étant la somme des résistances hydrauliques liées à l'adsorption de molécules à la surface ou dans les pores de la membrane ( $R_{ads}$ ), la résistance hydraulique liée au colmatage réversible ( $R_{rev}$ ) (blocage des pores, formation d'un gâteau) ou irréversible ( $R_{irrev}$ ) (formation d'un gâteau ou d'un gel) ( $m^{-1}$ ).

La pression osmotique va réduire l'efficacité de la PTM. Cependant, l'extrait de châtaignier étant principalement composés de macromolécules, on peut supposer que la pression osmotique intervenant dans le transfert est faible et donc négligeable [88].

Le flux de perméat a d'abord été calculé en utilisant la résistance de la membrane à l'eau et la viscosité de la solution. Les résultats montrent que le flux calculé est beaucoup plus élevé que le flux mesuré, ce qui confirme que la viscosité de la solution n'est pas la cause de la chute du flux de perméat.

La résistance liée à la formation d'un colmatage au niveau de la membrane a alors été calculée à partir de la moyenne des flux obtenus pour chaque membrane (Figure 84).

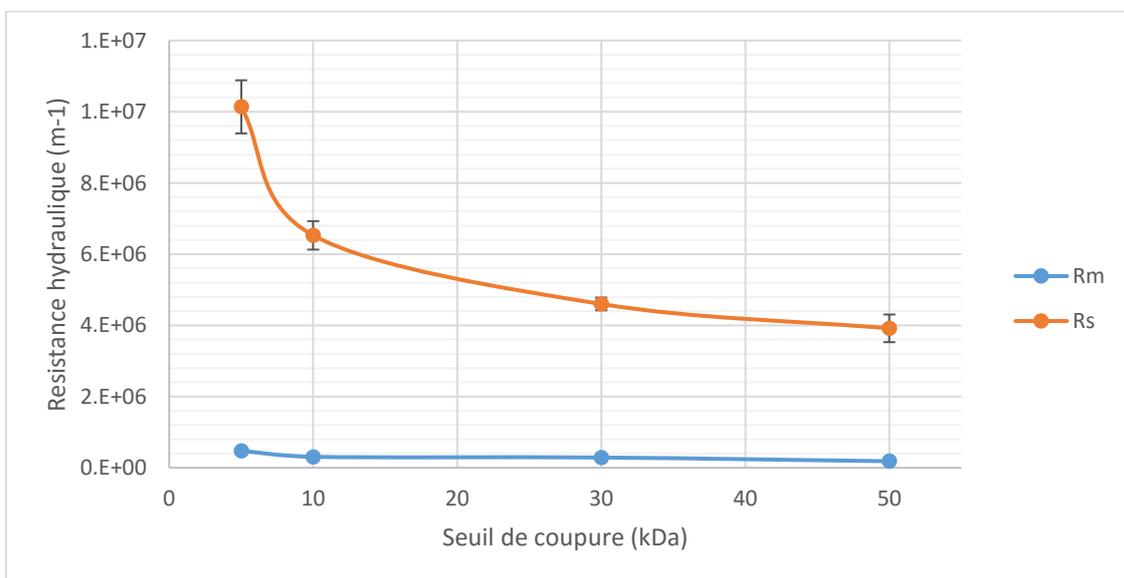


Figure 84 : Résistance hydraulique de la membrane ( $R_m$ ) et résistance hydraulique supplémentaire ( $R_s$ ) en fonction du seuil de coupure.

Les résistances hydrauliques supplémentaires sont très importantes par rapport aux valeurs de résistance hydraulique des membranes, ce qui explique que tous les flux de perméat soient les mêmes. La résistance diminue lorsque le seuil de coupure des membranes augmente, ce qui peut traduire que le dépôt de matière diminue en densité quand la taille des pores augmente. La forte

diminution entre 5 et 10kDa indique qu'une partie des molécules présentes dans l'extrait réussit à passer à travers la membrane de 10kDa. Il y a aussi une diminution assez importante entre la membrane de 10kDa et celle de 30kDa. Entre la membrane de 30kDa et celle de 50kDa, la diminution de la résistance est faible. Les résultats laissent penser que la résistance hydraulique supplémentaire tend vers une valeur limite en fonction du seuil de coupure. Cette évolution est encore plus marquée entre les membranes de 50 et 100kDa. Cette dernière n'est pas incluse dans la figure car l'évolution n'est pas linéaire sur toute la gamme de pression.

## 1.2 Évolution du taux de rétention

Lors des essais, quand le régime est stationnaire, il n'y a plus d'évolution de la rétention des molécules. La couche formée au-dessus de la membrane n'évolue plus et ainsi le débit de perméat non plus. A ce moment, un prélèvement est fait de façon à caractériser le perméat. Ainsi pour chaque essai, on peut tracer l'évolution de la rétention en fonction de la PTM et du débit d'alimentation.

### 1.2.1 Évolution des taux de rétention en composés phénoliques totaux

L'extrait étant riche en polyphénols, la première réponse suivie est la rétention en composés phénoliques totaux, pour chaque condition (Figure 85).

Le premier fait remarquable est de voir que la rétention de polyphénols totaux augmente linéairement avec la PTM pour les membranes 5kDa, 10kDa et 30kDa tandis qu'elle tend vers une non linéarité pour les membranes 50kDa et 100kDa. Pour la membrane possédant un seuil de coupure de 5kDa, la rétention passe de 42% à 70% lorsque la PTM croît de 0,4 bar à 2 bars, avec très peu de variation en fonction du débit d'alimentation. Pour la membrane à 10kDa, la rétention des polyphénols totaux passe de 45% à 67%, avec donc une rétention très proche de la membrane à 5kDa. Pour la membrane de 30kDa, la rétention en polyphénols totaux évolue de 34% à 70%. Une diminution de la rétention est observée à de faibles PTM même si les résultats restent relativement proches de ceux des deux précédentes membranes. Une augmentation aussi importante de la rétention en fonction de la PTM n'est pas un résultat classique d'ultrafiltration, où généralement le taux de rejet diminue. Les résultats obtenus montrent que lorsque la pression est augmentée, le flux de solvant augmente plus vite que le flux de soluté, comme en osmose inverse. Le transfert des molécules et du solvant seraient donc découplés, par des interactions dont l'intensité semble augmenter avec la pression. Cela pourrait être par exemple l'augmentation des interactions entre solutés, par adsorption ou formation d'une couche dont l'épaisseur augmente avec la pression mais pas la perméabilité (porosité constante). La rétention ne serait donc pas seulement liée aux propriétés sélectives de la membrane, mais surtout à celles de cette couche. Il est possible alors de supposer qu'il y a (i) accumulation de composés phénoliques au niveau de la membrane et (ii) cette accumulation entraîne une augmentation de la rétention des composés phénoliques. Ces conclusions sont cohérentes avec celles obtenues avec les flux de perméat qui étaient très proches pour les trois membranes, avec une perméabilité hydraulique constante sans apparition d'une couche de gel.

Lors de la filtration avec la membrane de 50 kDa, la rétention de composés phénoliques augmente de 25% à 60% quand la pression augmente de 0,4 à 2 bars. Cette évolution est similaire à celle des membranes précédentes, mais avec un taux de rejet plus faible. Les composés phénoliques retenus sont plus petits que les pores de cette membrane, et des taux de rétention aussi élevés ne peuvent s'expliquer que par une modification de la surface de la membrane, comme dans les cas précédents. Mais dans le cas de cette dernière membrane, la pression a une influence supérieure sur le taux de rejet, comme si le colmatage était moins fort à faible pression sur cette membrane. Autre point remarquable, pour les premières membranes, l'évolution de la rétention en polyphénols totaux était linéaire, dans le cas de la 50kDa la courbe semble tendre avoir une allure de type logarithmique.

Le taux de rétention semble tendre vers une valeur maximale d'environ 60%, similaire aux valeurs maximales obtenues avec les autres membranes.

Quand la filtration est menée avec la membrane de 100 kDa, la rétention des composés phénoliques totaux diminue, puisqu'elle évolue de 10% pour 0,4 bar à 30% pour 2 bars. L'augmentation de la pression ne conduit pas au même colmatage que pour les autres membranes.

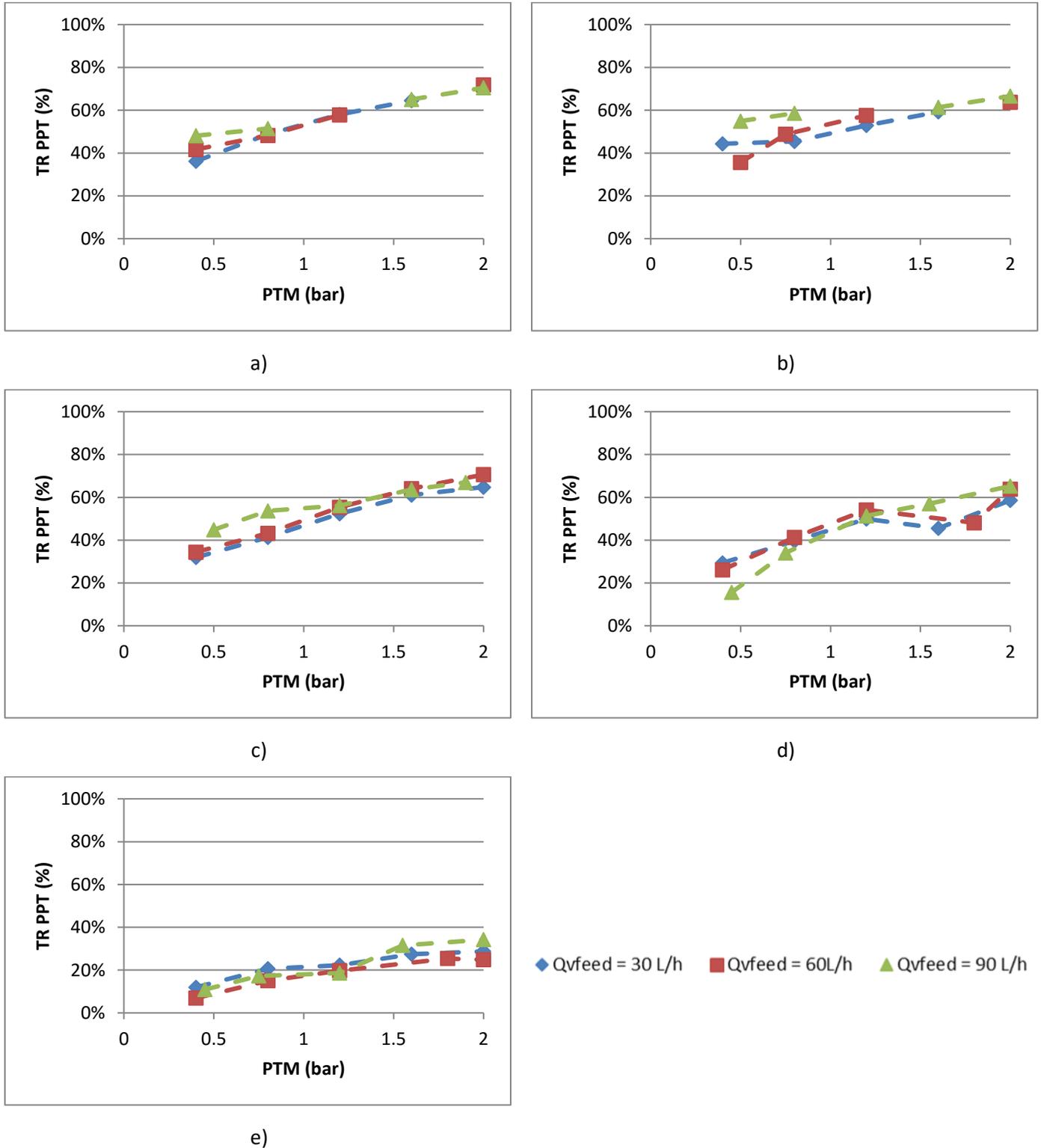


Figure 85 : Influence de la PTM sur le taux de rétention des composés phénoliques totaux d'un extrait de bois de châtaignier. a) membrane de 5kDa, b) membrane de 10kDa, c) membrane de 30kDa, d) membrane de 50kDa et d) membrane de 100kDa.

Ces résultats pourraient indiquer que le dépôt formé à la surface des membranes conduit à un taux de rétention maximum d'environ 60% des composés phénoliques totaux. Cette famille de molécules est en réalité hétérogène et est composée de molécules de tailles bien distinctes. Il est donc possible que 100% d'une classe de molécules soit retenue, et que les plus petites molécules passent librement.

En comparant les rétentions des différentes membranes, on peut distinguer plusieurs catégories de tailles de molécule :

- Une classe inférieure à 5kDa non retenue par les membranes,
- Une classe comprise entre 5 et 100kDa représentant les molécules retenues par les membranes de 5kDa, 10kDa, 30kDa et 50kDa,
- Une classe supérieure à 100kDa retenue par toutes les membranes.

La filtration membranaire d'un extrait tannique de châtaignier permet d'obtenir en fonction du seuil de coupure de la membrane et de la PTM des extraits de bas poids moléculaire ou à l'inverse à haut poids moléculaire et de façon intermédiaire des composés ayant une taille comprise entre 5kDa et 100kDa. On pourrait envisager un procédé intégré avec deux membranes, une première pour récupérer les composés phénoliques retenus par la membrane à 100kDa et une deuxième membrane pour retenir dans le rétentat les composés phénoliques de taille intermédiaire et dans le perméat des composés phénoliques de bas poids moléculaire.

### 1.2.2 Évolution des taux de rétention des acides phénoliques

Deux acides phénoliques ont été identifiés par HPLC dans l'extrait de châtaignier : l'acide gallique et l'acide ellagique. Ces deux acides phénoliques sont les précurseurs respectivement des gallotannins et des ellagitannins. L'acide gallique est relativement soluble dans l'eau tandis que l'acide ellagique est très peu soluble dans l'eau. De plus ces deux molécules sont de taille relativement faible (170g/mol pour l'acide gallique et 302 g/mol pour l'acide ellagique). Les taux de rétention de l'acide gallique et de l'acide ellagique sont présentés dans la Figure 86.

Un premier aperçu des différentes courbes montre qu'il y a une grande différence au niveau de la rétention entre l'acide gallique qui a une rétention faible et l'acide ellagique qui a une rétention très haute.

#### 1.2.2.1 Rétention de l'acide gallique

Pour la membrane à 5kDa, la rétention évolue entre 5% et 15% en fonction de la PTM et du débit d'alimentation. Pour cette membrane, la rétention de l'acide gallique évolue de façon linéaire en fonction de la PTM et peu de différences sont observables pour les rétentions en fonction du débit d'alimentation. Pour les membranes de 10kDa et 30kDa, la rétention de l'acide gallique évolue peu en restant autour d'une rétention de 0%. Dans certains cas, la rétention est négative comme pour la membrane de 10kDa (-3,6% pour une PTM de 0,4 bar un débit de 60L/h). Pour la membrane de 30kDa le taux de rejet est de -14% pour une PTM de 0,4 bar, un débit de 60L/h, et de -9% pour une PTM de 0,4 bar, un débit de 90L/h. Une rétention négative signifie que la concentration de la molécule étudiée est supérieure dans le perméat que dans le rétentat. Ce type de résultat s'explique généralement par l'apparition d'un potentiel électrique qui accélère le passage des molécules chargées afin de maintenir l'électro-neutralité de la solution (effet Donnan). Si cet effet est présent pour l'acide gallique pour les membranes de 10kDa et 30kDa, cela indique que i) l'acide gallique est chargé dans la solution et que ii) des molécules chargées négativement sont retenues par la membrane alors que des molécules chargées positivement peuvent passer.

Pour la membrane de 30kDa, la rétention diminue de 5% à 0% avec une augmentation de la PTM un débit d'alimentation de 30L/h et à l'inverse, pour les essais à 60 L/h et 90 L/h la rétention passe d'une valeur négative pour tendre vers 0 avec une augmentation de la PTM.

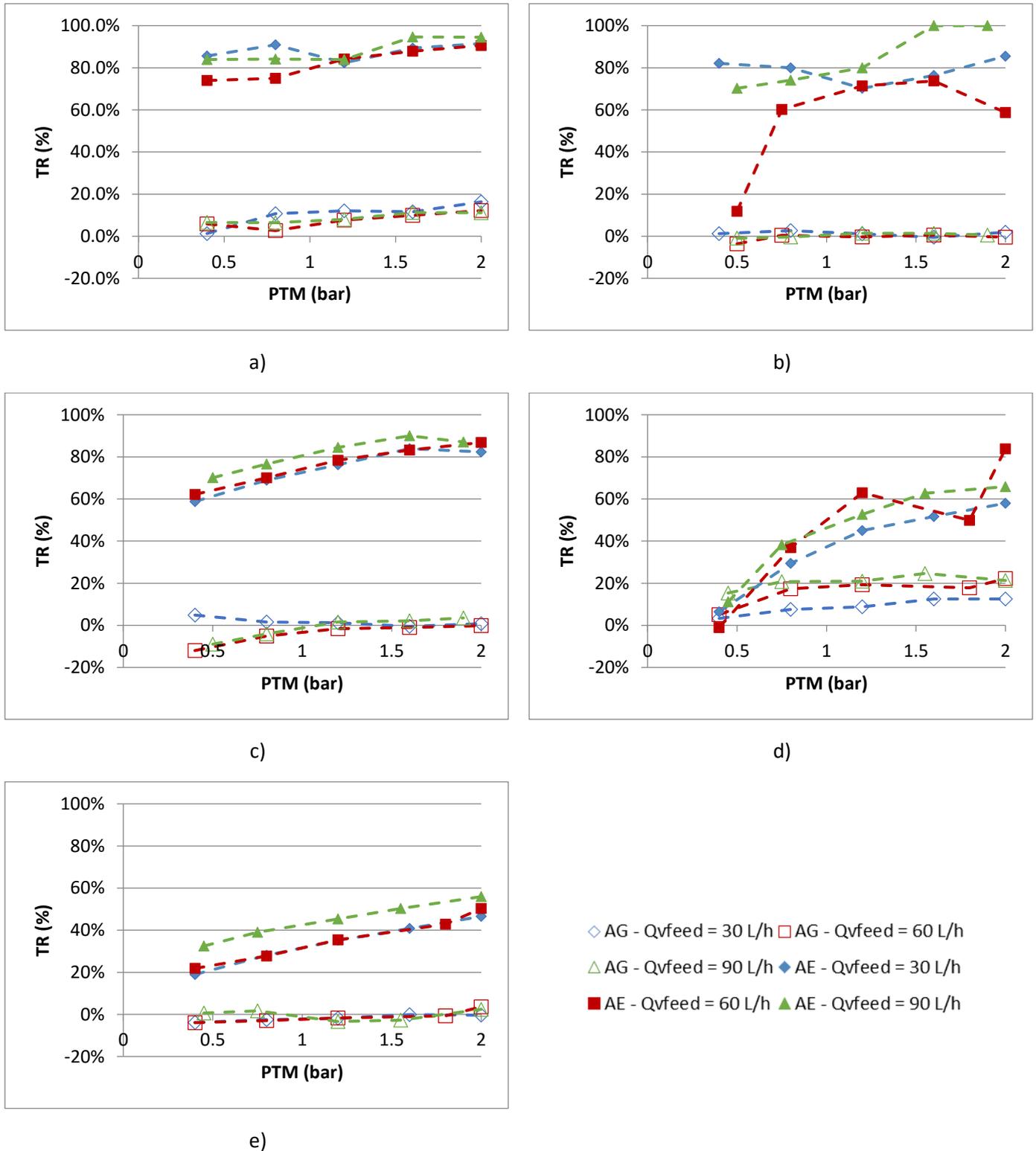


Figure 86 : Influence de la PTM sur le taux de rétention de l'acide gallique (AG) et l'acide ellagique (AE) pour les différentes membranes. a) 5kDa, b) 10kDa, c) 30kDa, d) 50kDa et e) 100kDa. AG : Acide Gallique et AE : Acide Ellagique.

Avec la membrane de 50kDa, la rétention de l'acide gallique passe de 3% pour une PTM de 0,4 bar à 20% avec une variation du débit d'alimentation. En effet la rétention augmente entre les essais à 30L/h et 60L/h. Il y a cependant peu de différence entre les essais à 60L/h et 90L/h. Pour la membrane de 100kDa, la rétention est proche de 0 voire nulle dans certains cas (-4%) sans influence marquée du débit d'alimentation.

Ces résultats montrent que la rétention dépend des conditions hydrodynamiques, ce qui n'était pas visible lors de l'analyse globale des composés phénoliques.

A partir de ces observations, il est à noter que :

- Pour les membranes de 10kDa, 30kDa et 100kDa, la rétention de l'acide gallique est proche de 0% voir négative dans certains cas.
- Pour les membranes de 10kDa et 30kDa, l'effet Donnan est présent pour les essais à des débits de 60L/h et 90L/h pour des pressions de 0,4 bar. Par la suite, en augmentant la PTM les rétentions tendent vers 0%.
- Pour la membrane de 5kDa et 50kDa, les rétentions deviennent positives avec une augmentation en fonction de la PTM. Pour ces membranes, on voit aussi un léger effet du débit d'alimentation notamment entre 30L/h et 60L/h.

#### 1.2.2.2 Rétention de l'acide ellagique

L'acide ellagique est beaucoup plus retenu que l'acide gallique, avec des taux de rejets qui sont parfois près de 100% (Figure 86). Pour la membrane de 5kDa, la rétention passe de 80% à 95% avec peu d'influence du débit d'alimentation. La principale différence au niveau du débit d'alimentation est visible pour une PTM de 0,4 bar où on observe une diminution de la rétention (74%) pour un débit de 60L/h par rapport aux rétentions à 30L/h et 90L/h (84%).

Pour la membrane de 10kDa, la rétention dépend fortement des conditions hydrodynamiques, débit d'alimentation et PTM, allant de 12% à 100% en fonction des conditions opératoires. Mais ces changements sont difficiles à interpréter car il ne se dégage pas de similitudes entre les conditions opératoires. Ces évolutions peuvent indiquer que, pour un seuil de coupure de 10kDa, la rétention de l'acide ellagique dépend également fortement de la rétention des autres molécules.

Pour la membrane de 30kDa, le taux de rejet en acide ellagique augmente asymptotiquement avec la pression allant de 60% à 0,4 bar vers 90% à 2 bars, quel que soit le débit d'alimentation utilisé. Un résultat très similaire a été également obtenu avec la membrane de 50 kDa, avec un taux de rétention de 0% à 0,4 bar, pour passer à plus de 60% à 2 bars. La rétention dépend du débit d'alimentation, mais converge vers des valeurs similaires, à l'exception du débit de 60 L/h. Pour ce débit, les taux de rejet sont bien supérieurs avec une rétention maximale pour une PTM de 2 bars à 84%.

Pour la membrane de 100kDa, on retrouve une évolution linéaire de la rétention en fonction de la PTM. De même que pour la membrane à 30kDa, les rétentions obtenues avec un débit de 90L/h sont supérieures aux rétentions obtenues avec des débits d'alimentation de 30L/h et 60L/h qui eux sont très proches. Dans le cas du débit d'alimentation à 90L/h, la rétention passe de 32% à 56% et pour les débits de 30L/h et 60L/h, la rétention passe de 20% à 45%.

Au final, l'étude de la rétention de l'acide ellagique donne des informations intéressantes, car du fait de sa petite taille, il ne devrait pas être retenu par les membranes qui ont été utilisées ici. Or, l'acide ellagique est dans certains cas très retenu par les différentes membranes. On peut alors conclure que la rétention de l'acide ellagique est fortement influencée par la présence ou non d'autres

composés à la surface de la membrane. Dans certains cas, les résultats montrent une forte influence des conditions hydrodynamiques sur la rétention de l'acide ellagique. Cela indique la couche formée à la surface de la membrane est modifiée, en forme et composition, mais que cela n'apparaît pas au niveau des débits de perméat.

Ces deux molécules de petite taille, par rapport à des macrostructures comme les tannins, montrent que la rétention est fortement influencée par les molécules qui s'accumulent au-dessus de la membrane. Cette couche joue alors le rôle de milieu filtrant. Or la composition de cette couche est elle-même fonction du seuil de coupure de la membrane et des conditions de PTM appliquées qui influencent la rétention des molécules constituant la couche.

Dans une étude portant sur l'ultrafiltration des eaux usées issues du traitement d'extraits de liège, essence de bois riche en composés phénoliques [93], les auteurs ont montré que pour une membrane en acétate de cellulose de 6kDa et une autre de 96kDa, la rétention des acides phénoliques, notamment gallique et ellagique, était haute avec des rétentions comprises entre 80% et 100% pour l'acide ellagique et très variable pour l'acide gallique en fonction du débit d'alimentation. Les auteurs ont conclu que la rétention des différents composés qu'ils ont étudiés était fonction de leur hydrophobicité/hydrophilie. Dans leur cas, l'acide ellagique, qui représente le composé le plus hydrophobe, est fortement retenu sans influence de la PTM, du débit d'alimentation ou du seuil de coupure de la membrane. La raison viendrait de l'intensité des interactions hydrophobes entre la membrane et l'acide ellagique, allant jusqu'à former une couche d'acide ellagique adsorbée à la surface de la membrane.

Une hypothèse qui n'a pas été évoquée, est la solubilité de ces molécules. En effet, en augmentant la pression, la concentration en molécules retenues augmente à la surface de la membrane. Il est alors possible que l'acide ellagique et l'acide gallique précipitent et modifient la structure de la couche initiale. Une modification des conditions hydrodynamiques peut modifier la concentration et re-solubiliser les molécules. Cette hypothèse pourrait expliquer la très forte rétention de l'acide ellagique.

Enfin, les acides gallique et ellagique sont présents à faible concentration par rapport à la MS totale de la solution, et donc leur concentration peut être fortement influencée par les interactions électrostatiques créées par les autres molécules retenues.

### 1.3 Influence du lavage de la membrane

A la fin des essais le protocole de nettoyage était le suivant :

- Un premier rinçage à l'eau à 25°C avec un débit de 100 L/h avec un volume d'eau de lavage de 5 L,
- Un second rinçage à l'eau à 25°C avec un débit de 10L/h avec un volume d'eau de lavage de 5L,
- Un lavage avec une solution d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) à 100 ppm ajustée à pH 11 avec de l'hydroxyde de sodium et un débit de 1L/h à 5L/h et le volume de solution nécessaire pour ne plus avoir de couleur en sortie (généralement 2 h maximum de fonctionnement excepté pour la membrane de 100kDa où 4h de lavage ont été appliquées),
- Un rinçage de la membrane avec de l'eau à 50°C pour revenir à un pH neutre.

Deux étapes de rinçage à l'eau sont donc nécessaires afin d'enlever les molécules solubles dans l'eau qui étaient à la surface de la membrane. Une mesure de la perméabilité à l'eau à 25°C a été réalisée après ces deux étapes de rinçage, puis après le lavage à l'eau de Javel. Pour rappel, le

constructeur indique qu'un lavage est efficace lorsqu'une perméabilité égale ou supérieure à 80% de la perméabilité est obtenue après lavage. Les résultats des étapes de lavage sont présentés dans la Figure 87.

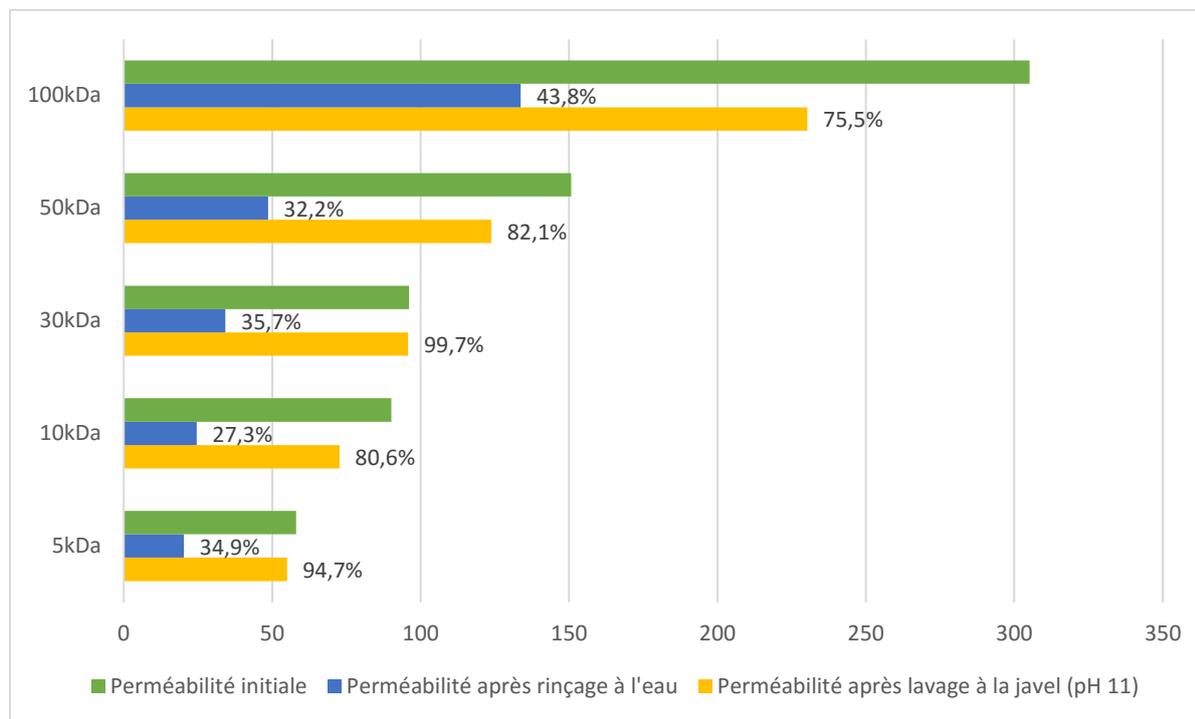


Figure 87 : Perméabilité à l'eau à 25°C avant essais (initial), après essais et lavage à l'eau (Perméabilité après lavage à l'eau) et après essais, lavage à l'eau et à l'eau de Javel (100 ppm pH11) (Perméabilité après lavage à l'eau de javel (pH11) pour chaque membrane testée.

Le postulat de départ est de se dire que les molécules qui ont colmaté la membrane étaient initialement solubles en phase aqueuse. La première étape du rinçage à l'eau, avec un fort débit, est utilisée pour créer du cisaillement et enlever la couche formée à la surface de la membrane. La deuxième étape, plus lente, est utilisée pour permettre la diffusion des molécules dans l'eau de lavage. Cette phase de rinçage devrait donc permettre d'enlever les molécules fixées faiblement sur la membrane.

Seulement un tiers de la perméabilité initiale est retrouvée pour la plupart des membranes. Ce résultat confirme que le colmatage n'est pas lié à la création d'une couche de polarisation de concentration, par simple accumulation de molécules à la surface de la membrane à cause du gradient de pression. L'hypothèse qui peut être émise est un colmatage qui peut être soit lié à l'adsorption de molécules à la surface de la membrane, soit à un colmatage à l'intérieur des pores limitant ou empêchant le passage de l'eau dans ces pores, ou enfin une combinaison des deux types de colmatages. Il faut remarquer que pour la membrane de 100 kDa, le rinçage permet de remonter jusqu'à 44% de la perméabilité initiale. Ce résultat confirme que le colmatage de cette membrane était lié à un phénomène légèrement différent des autres membranes.

Comme le rinçage à l'eau ne présente pas ou peu d'efficacité pour restaurer les propriétés initiales de la membrane, il est alors nécessaire de réaliser un nettoyage chimique de façon à éliminer le colmatage de la membrane. Un lavage par une solution d'hypochlorite de sodium permet d'obtenir dans la plupart des cas une perméabilité égale ou supérieure à 80% de la perméabilité initiale de la membrane. Pour la membrane de 100kDa, après une première mesure de perméabilité, la valeur expérimentale représentait 75% de la perméabilité initiale. Malgré un allongement de 2h de la durée

de lavage, la nouvelle mesure de la perméabilité hydraulique ne présentait pas d'amélioration par rapport à la précédente.

Concernant les autres membranes, elles peuvent être classées en deux catégories par leur réponse au lavage. Les membranes de 5kDa et 30kDa ont pu être lavées en retrouvant une perméabilité très bonne, 95% pour la 5kDa, voir excellente pour la 30kDa (100% de perméabilité initiale). On peut supposer que le lavage permet de solubiliser un colmatage plutôt de surface. A l'inverse, pour les membranes de 10kDa et 50kDa, bien que la perméabilité soit supérieure à 80% de la perméabilité initiale, le lavage est moins efficace. Pour ces membranes, il faut supposer que les interactions étaient plus fortes ou que les molécules étaient moins accessibles à l'hypochlorite de sodium.

#### 1.4 Conclusion intermédiaire

L'ultrafiltration d'un extrait de bois de châtaignier, obtenu en conditions eau subcritique, a été étudiée afin de séparer différentes classes de composés phénoliques. Lors de la filtration, une résistance à l'écoulement, liée aux différents composés de la solution, est apparue presque immédiatement. Cette résistance est largement supérieure à la résistance hydraulique de la membrane, ce qui réduit fortement les valeurs de flux par rapport à la perméabilité hydraulique initiale. Les flux de perméat sont dépendants de la PTM pour les membranes de 5kDa, 10kDa, 30kDa et 50kDa, mais le débit d'alimentation n'a pas d'influence. Pour la membrane de 100kDa, le flux de perméat n'est plus dépendant de la PTM pour une valeur de pression supérieure à 0,8 bar, et le flux critique est situé pour une PTM comprise entre 0,4bar et 0,8 bar.

Concernant la rétention des composés phénoliques totaux, trois groupes de molécules ont été mis en évidence, i) celles non retenues par la membrane ayant le plus petit seuil de coupure, ii) celles retenues par les membranes ayant un seuil de coupure entre 5kDa et 100kDa et iii) celles retenues uniquement par la membrane de 100 kDa. Le suivi des acides phénoliques libres, l'acide gallique et l'acide ellagique, a mis en évidence que, pour des composés de petite taille, la rétention n'est pas directement liée au seuil de coupure de la membrane. D'autres phénomènes apparaissent faisant intervenir des interactions soluté/membrane et soluté/soluté. En particulier, l'effet Donnan semble contrôler le passage de l'acide gallique, et la couche formée à la surface aurait participé à la rétention de l'acide ellagique. Mais la faible solubilité de ces deux molécules pourrait également expliquer une partie de l'évolution de leur taux de rétention.

La filtration membranaire d'un extrait tannique de bois de châtaignier permet d'obtenir, en fonction du seuil de coupure de la membrane et de la PTM, des extraits enrichis en molécules de bas poids moléculaires ou à l'inverse à haut poids moléculaire et de façon intermédiaire à des composés ayant une taille comprise entre 5kDa et 100kDa. Un procédé intégré pourrait être proposé avec deux membranes en cascade, une première pour récupérer et concentrer les composés phénoliques retenus par la membrane de 100kDa et une deuxième pour concentrer les composés phénoliques de taille intermédiaire dans le rétentat et produire dans le perméat des composés phénoliques de bas poids moléculaire. Ce procédé conduirait à la concentration des tanins par la membrane de 100 kDa, puis à la concentration de l'acide ellagique par la membrane de 5kDa. Il faudrait ensuite concentrer et purifier le perméat qui contiendrait l'acide gallique.

La purification de l'acide gallique, ou des acides phénoliques libres, qui passent cette membrane de 5 kDa, peut être envisagée par procédés membranaires, avec une membrane de seuil de coupure inférieur à 5 kDa, peut-être par nanofiltration. Nous avons décidé de l'étudier par chromatographie sur résine, et plus spécifiquement de travailler sur la séparation xylose/acide

phénolique, qui pourrait être une problématique également rencontrée sur les rejets du procédé de purification du xylose produit dans le cadre du projet BIO<sup>3</sup>.

## 2 Techniques chromatographiques appliquées à la purification d'un extrait de bois de châtaignier riche en composés phénoliques

Les techniques chromatographiques représentent une alternative intéressante à la filtration membranaire car elles peuvent être très sélectives. L'objectif est d'évaluer s'il est possible de séparer par chromatographie d'adsorption les différents composés phénoliques, soit durant la phase de percolation, soit durant la phase d'éluion. Les essais ont été réalisés sur une résine adsorbante, la résine FPX 66. La fiche du fabricant préconise d'alimenter la résine avec un débit compris entre 2 et 16 BV/h. Pour être dans la gamme, le débit est placé à 10 BV/h soit 1 L/h pour un volume de résine de 100 mL.

### 2.1 Percolation

La courbe de percée représente l'évolution de la concentration en composés phénoliques totaux, en acide gallique et en acide ellagique en fonction du volume d'extrait de châtaignier percolé (Figure 88).

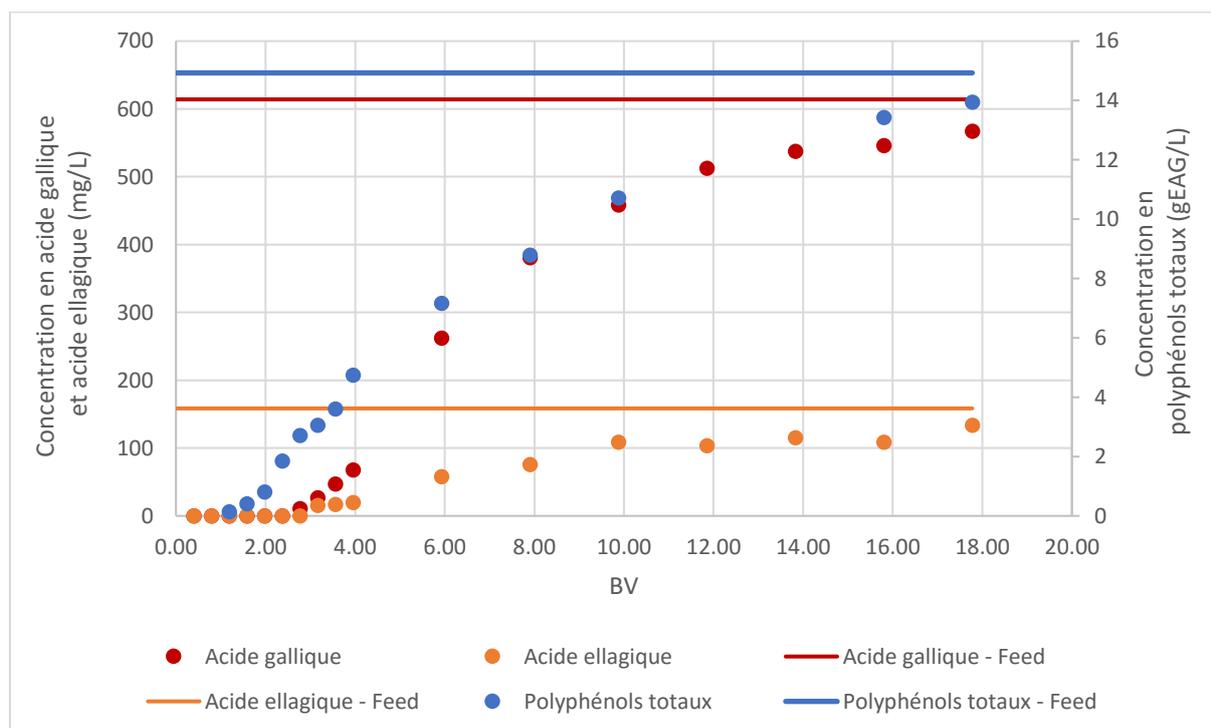


Figure 88 : Évolution de la concentration en sortie de colonne des composés phénoliques totaux, de l'acide gallique et de l'acide ellagique en fonction du volume de solution percolée, résine Amberlite FPX66.

La concentration en polyphénols totaux en sortie de colonne commence à augmenter à partir de 1 BV de solution percolée, soit pratiquement dans le volume mort. La courbe évolue jusqu'à atteindre une valeur de 13,8 g/L soit 92% de la concentration de l'alimentation après 18 BV. Ce résultat est surprenant puisque les composés phénoliques avaient présenté de fortes interactions avec les membranes de filtration. La courbe montre que les deux acides phénoliques commencent à sortir de la colonne à partir de 2,7 BV. Pour l'acide gallique, la concentration en sortie évolue de façon linéaire jusqu'à un BV de 12 avant de ralentir et tendre vers une valeur de 564 mg/L soit 92% de la concentration dans l'alimentation. Concernant l'acide ellagique, on observe une croissance linéaire de

la concentration jusqu'à un BV de 10 L avant que la concentration en sortie se stabilise pour une valeur de 123 mg/L, soit 78% de la concentration dans l'alimentation. A partir de 16L (160 BV), la concentration augmente à nouveau.

La première zone, linéaire, voit l'augmentation de la concentration en acides phénoliques et en polyphénols totaux en sortie de colonne. Cette zone semble être contrôlée par l'hydrodynamique de la colonne, c'est à dire que la fixation n'est pas limitée par la réaction de fixation. Dans la deuxième zone, elle est aussi linéaire mais avec un coefficient directeur faible. Dans les deux cas, la résine n'est pas complètement saturée, mais le gradient de concentration avec l'équilibre est devenu plus faible, et la cinétique de fixation semble devenue limitante.

Il faut remarquer que les courbes de percée sont très étalées, ce qui semble montrer que des phénomènes autres que l'adsorption interviennent sur la rétention des molécules, notamment la diffusion et la solubilité des composés (phénomène de précipitation/re-solubilisation).

Pour les trois composés suivis, le rendement de fixation, représentant la quantité fixée sur la résine par rapport à la quantité initialement présente dans la solution percolée et la capacité de fixation représentant la quantité fixée par volume de résine ont été calculés (Tableau 37).

Tableau 37 : Rendement de fixation et capacité de fixation obtenus pour l'acide gallique et l'acide ellagique sur la résine Amberlite FPX 66.

	Polyphénols totaux	Acide gallique	Acide Ellagique
<b>Rendement de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/g_{\text{initial}}</math>)</b>	41,1%	43,7%	99,4%
<b>Capacité de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/L_{\text{résine}}</math>)</b>	109	4,8	2,8

Le rendement de fixation est différent pour les trois composés. Le rendement de fixation de l'acide gallique et des polyphénols totaux est relativement faible, proche de 40% tandis que l'acide ellagique est fortement retenu. Pour les acides phénoliques, cela peut être expliqué par la solubilité des deux composés, l'acide gallique étant un composé soluble dans l'eau à l'inverse de l'acide ellagique. De fait, l'acide ellagique peut avoir plus d'affinité avec la résine qu'avec l'eau. Il est intéressant de noter que le caractère hydrophobe/hydrophile est ici aussi un facteur jouant sur la sélectivité.

## 2.2 Éluion

L'éluion a été réalisée en utilisant une solution d'éthanol à 70%. Cette solution a été choisie en fonction des résultats obtenus par A. Mogni durant sa thèse de doctorat [116]. Les courbes d'éluion pour les deux acides phénoliques et les polyphénols totaux sont présentées dans la Figure 89. Cette courbe montre un pic symétrique à 2,7 BV pour l'acide ellagique et les polyphénols totaux, alors que pour l'acide gallique, la désorption commence dès le début du passage du solvant d'éluion. On observe au cours de l'éluion une diminution progressive, linéaire, de la concentration en acide gallique pour tendre vers une valeur nulle.

Pour chaque acide phénolique et pour les polyphénols totaux, le rendement de désorption (quantité récupérée en sortie de colonne par rapport à la quantité fixée lors de la percolation), la perte sur la résine et le rendement global de fixation et désorption (quantité récupérée en fin d'éluion par rapport à la quantité initialement présente dans le volume percolé) ont été calculés (Tableau 38).

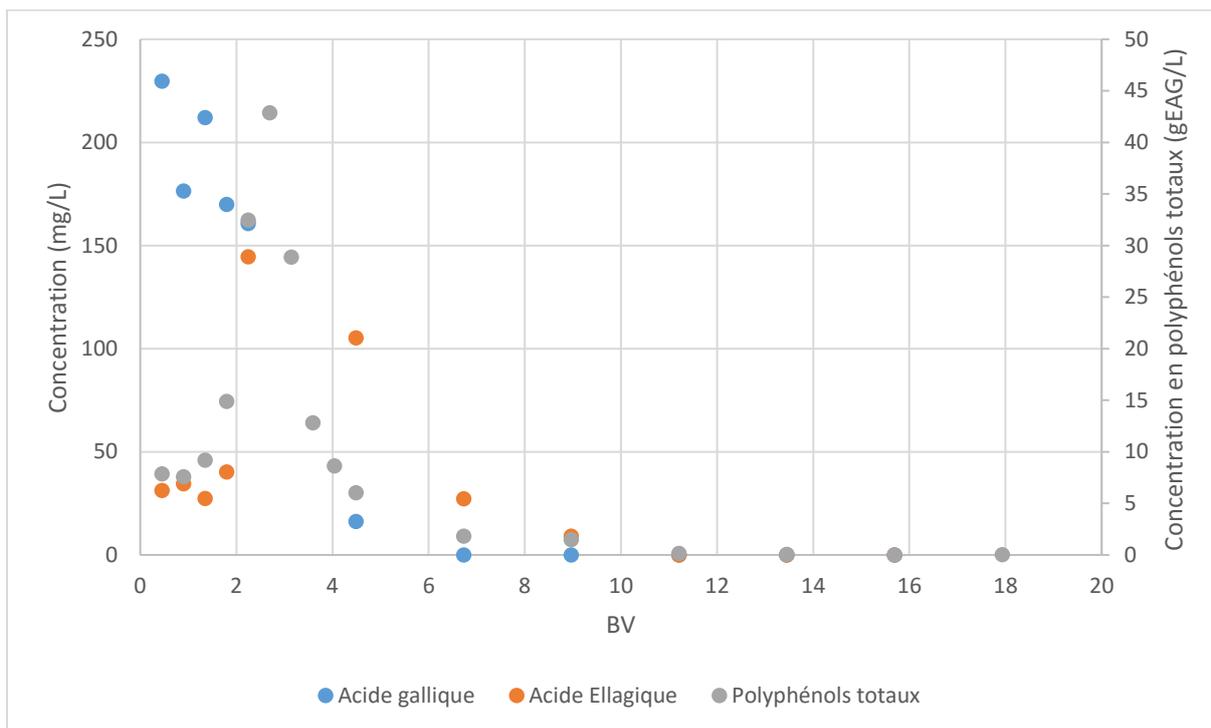


Figure 89 : Évolution de la concentration en acides phénoliques en sortie de colonne lors de l'élution avec de l'éthanol à 70% sur résine Amberlite FPX66.

Tableau 38 : Rendement de désorption, perte sur la résine et rendement global du procédé pour les acides phénoliques sur résine Amberlite FPX66.

	Polyphénols totaux	Acide gallique	Acide ellagique
<b>Rendement de désorption (<math>g_{\text{récupéré}}/g_{\text{fixé initialement}}</math>)</b>	79,8%	52,8%	9,8%
<b>Perte sur la résine (<math>g_{\text{resté adsorbé}}/g_{\text{fixé initialement}}</math>)</b>	20,2%	47,2%	90,2%
<b>Rendement globale (<math>g_{\text{récupéré}}/g_{\text{initial}}</math>)</b>	32,8%	23,1%	9,7%

Les rendements de désorption des polyphénols totaux montrent que près de 80% de la quantité d'acide fixée sur la résine est récupérée, soit un rendement global du procédé (fixation + élution) de 33%. Pour l'acide gallique 53% de la quantité fixée sur la résine est récupérée, soit un rendement global de 23%. Pour l'acide ellagique, seuls 10% de la quantité d'acide ellagique fixée ont été récupérés soit un rendement global de 10%. En considérant la résine et l'éluant étudié, l'acide ellagique est bien adsorbé et peut donc être extrait du milieu, mais il est difficilement récupérable. Néanmoins, ces essais ont été réalisés sur une résine neuve et il est généralement reconnu que les performances évoluent avec le nombre de cycles, et que l'efficacité du procédé ne se stabilise qu'après plus de 10 cycles.

### 2.3 Conclusion intermédiaire

En conclusion, l'utilisation de la résine FPX 66 dans des conditions hydrodynamiques normales par rapport aux préconisations du constructeur ont permis de fixer la majeure partie de l'acide ellagique et un peu moins de la moitié de l'acide gallique et des polyphénols totaux lors de la percolation, permettant donc une séparation entre les deux acides phénoliques. De plus, lors de la phase d'élution, l'acide gallique sort immédiatement tandis que le pic d'acide ellagique et des polyphénols totaux vont mettre un certain temps à sortir permettant d'obtenir des fractions de

compositions différentes en acide gallique et en acide ellagique. Néanmoins, ces conclusions doivent être renforcées en étudiant plus précisément l'influence du débit, le nombre de cycles ou les conditions d'élution, ainsi que les mécanismes de fixation.

### 3 Compréhension des mécanismes de fixation des acides phénoliques sur résine

#### 3.1 Fixation de l'acide coumarique et de l'acide gallique

L'acide ellagique étant très peu soluble dans l'eau (9,7 mg/L [125]) la préparation des solutions modèles est longue, la solubilisation est imparfaite et une re-précipitation peut être observée au cours du temps. De fait, l'acide ellagique a été remplacé par l'acide coumarique qui est plus soluble et qui est aussi couramment présent dans des extraits obtenus en condition eau chaude sous pression provenant de la rupture entre la lignine et les hémicelluloses.

La fixation de l'acide gallique et de l'acide coumarique a été étudiée sur deux résines différentes, une résine anionique et une résine adsorbante. La concentration de départ des solutions était de 0,55g/L pour l'acide gallique et de 0,33 g/L pour l'acide coumarique, car leurs solubilités respectives sont différentes, avec 10,2 g/L pour l'acide gallique et 4,9 g/L pour l'acide coumarique..

##### 3.1.1 Fixation sur une résine adsorbante

La percolation de solutions mono-soluté d'acide gallique et d'acide coumarique a été étudiée sur la résine Amberlite FPX 66 (Figure 90).

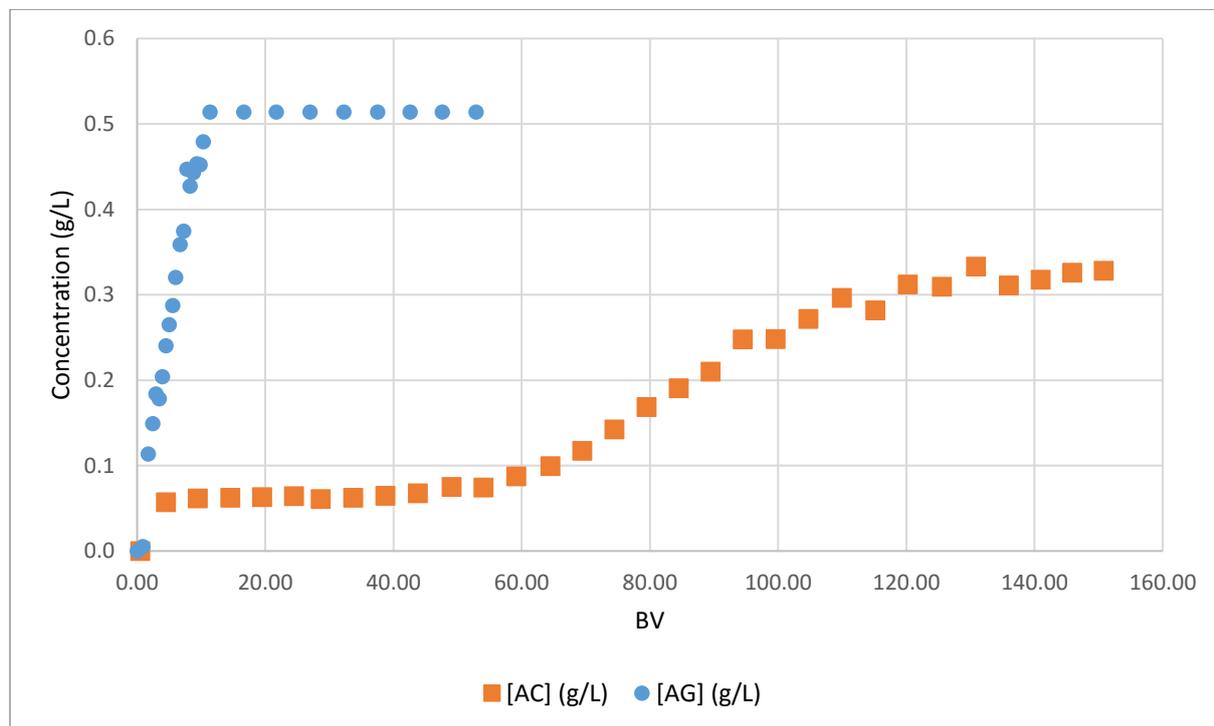


Figure 90 : Évolution des concentrations en acide gallique et acide coumarique en sortie de colonne en fonction du volume percolé sur une résine Amberlite FPX66.

La concentration de l'acide coumarique augmente très rapidement et pour des volumes de percolation très faibles. La concentration atteint une première valeur de 0,06 g/L en 2 BV puis reste constante jusqu'à un volume de 50 BV. Au-delà de 50 BV, la concentration en sortie augmente jusqu'à atteindre la concentration de l'alimentation (0,33 g/L) à 120 BV.

Le premier saut de concentration qui apparaît au bout de 2 BV est probablement la cause de mauvaises conditions hydrodynamiques. Des essais préliminaires avec un débit de 10 BV/h n'ont pas permis d'avoir en sortie la présence d'acide coumarique après plus de 12h de fixation. Pour diminuer le temps de manipulation, il a été choisi de se placer avec un débit de 20 BV/h ce qui est au-dessus des recommandations du fabricant (16 BV/h). Le débit, alors trop important, entraîne une quantité constante d'acide coumarique qui ne sera pas retenue par la résine.

Pour l'acide gallique, les essais ont été réalisés avec un débit d'alimentation de 10 BV/h. La courbe montre que cet acide est peu retenu par la résine en comparaison à l'acide coumarique. Sa sortie est presque immédiate, et le retour à la concentration d'alimentation est atteint après 10BV, ce qui est nettement supérieur aux essais réalisés sur extraits de châtaignier. Ce résultat confirme que la matrice a une influence sur l'efficacité de fixation.

Les rendements de fixation et la capacité de fixation ont été calculés lorsque l'état stationnaire a été atteint (Tableau 39).

Tableau 39 : Rendement et capacité de fixation de l'acide coumarique et de l'acide gallique sur la résine FPX 66.

	Acide coumarique	Acide gallique
<b>Rendement de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/g_{\text{initial}}</math>)</b>	45,9%	44,5%
<b>Capacité de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/L_{\text{résine}}</math>)</b>	23,9	2,6

Les résultats confirment que pour des rendements proches, la résine Amberlite FPX 66 permet de mieux fixer l'acide coumarique par rapport à l'acide gallique, avec une capacité de fixation 10 fois supérieure. Sur une solution synthétique, la fixation sur la résine FPX 66 permettrait la séparation entre les deux molécules.

### 3.1.2 Fixation sur une résine échangeuse d'ions

La percolation de solutions mono-soluté d'acide gallique et d'acide coumarique a été étudiée sur la résine IRA 900Cl avec un débit d'alimentation de 10 BV/h (Figure 91).

Les courbes obtenues sont très proches, pour les deux acides phénoliques, avec une augmentation très progressive de la concentration à partir de 40 BV, et le retour à la concentration de l'alimentation n'est pas atteint après l'élution de 300 BV.

La comparaison entre les deux résines montre que l'Amberlite IRA900Cl permet une meilleure rétention des acides phénoliques, soit parce qu'elle présente une plus grande affinité soit parce que le mécanisme de fixation impliqué est différent. Il est également possible que cette différence de rétention soit liée à l'apparition de problèmes de précipitation des acides dans la résine dès que la concentration de saturation est atteinte.

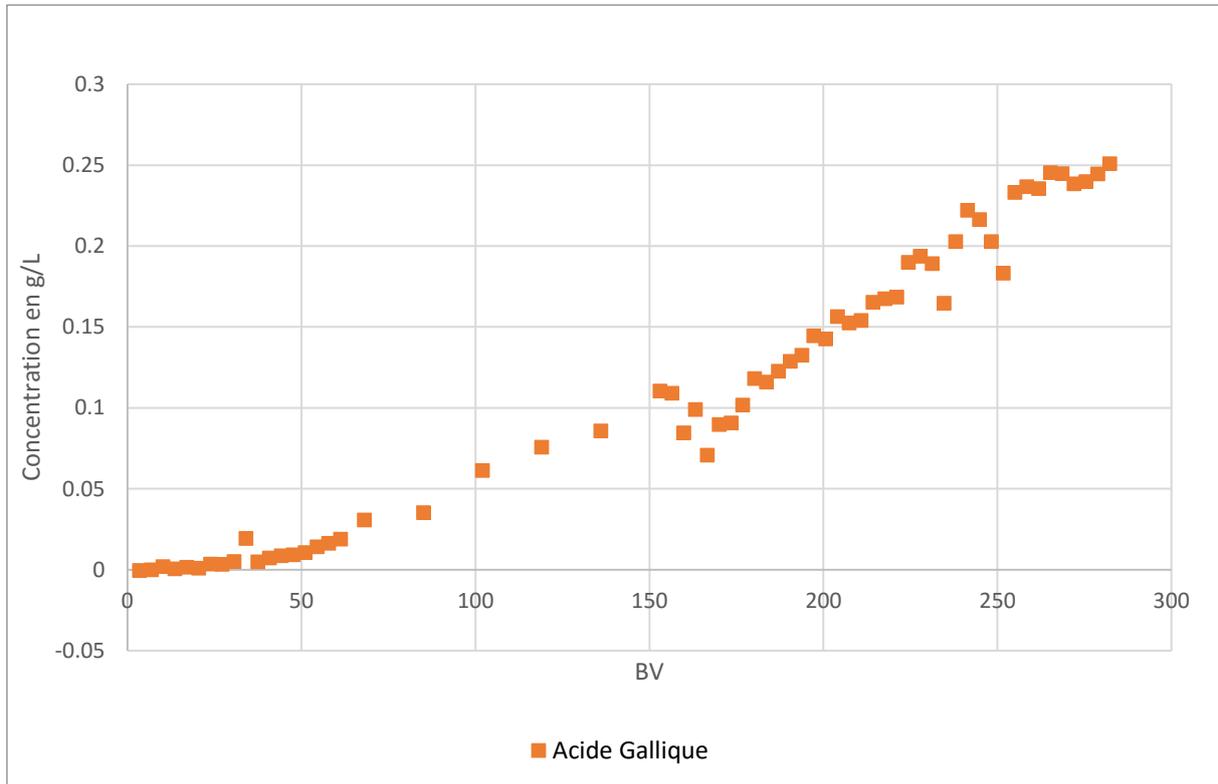


Figure 91 : Évolution des concentrations en acide gallique et acide coumarique en sortie de colonne en fonction du volume percolé sur une résine Amberlite IRA900Cl.

Les rendements de fixation et la capacité de fixation ont été calculés lorsque l'état stationnaire a été atteint, et les résultats montrent que les rendements et les capacités de fixation sont proches pour les deux acides (Tableau 40).

Tableau 40 : Rendements et capacités de fixation de l'acide coumarique et de l'acide gallique sur la résine IRA 900Cl.

	Acide coumarique	Acide gallique
<b>Rendement de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/g_{\text{initial}}</math>)</b>	74,9%	79,9
<b>Capacité de fixation (<math>g_{\text{fixé}}/L_{\text{résine}}</math>)</b>	114,6	112,3

Pour la séparation des acides phénoliques, le choix de la résine a une influence. Dans le cas de la résine FPX 66, la séparation peut être réalisée en fixant l'acide coumarique et en récupérant l'acide gallique une fois la résine saturée. Mais ce n'est pas possible avec la résine IRA 900Cl. Par contre, cette dernière a montré qu'elle était efficace pour fixer l'acide gallique et l'acide coumarique. Cette résine peut être envisagée pour traiter des solutions contenant des acides phénoliques et d'autres molécules si ces dernières ne sont pas retenues par la résine.

### 3.2 Influence d'un second soluté sur la fixation de l'acide coumarique

Les résultats obtenus sur la résine IRA 900 Cl ont montré son efficacité pour fixer les acides phénoliques. Dans le cas où cette résine serait envisagée pour traiter des solutions contenant des acides phénoliques et des sucres, il serait intéressant de voir si cette résine permet de réaliser cette séparation. Dans le cadre de sa thèse, A. Mogni avait testé l'influence de la présence de sucres sur la fixation d'acides phénoliques, notamment l'acide coumarique. Il avait démontré qu'en batch, la présence de sucres comme le xylose ou l'arabinose modifiait la quantité d'acide coumarique fixé [116].

Les conclusions de ces essais ont été confirmées en batch, puis des essais ont été réalisés par la percolation de solutions monosoluté constituées d'acide coumarique seul et de solutions bisolutés constituées d'acide coumarique + xylose dans des conditions identiques. La concentration en acide coumarique pour l'alimentation des deux essais est de 0,55 g/L et la concentration en xylose est de 0,8 g/L (Figure 92 et Figure 93). Les résultats montrent que la concentration en xylose ne varie pas, à l'incertitude près de la mesure, après 20 BV d'élution. En revanche l'acide coumarique est retenu, ce qui confirme que ce procédé permettrait de séparer le xylose de l'acide coumarique.

Les résultats montrent également une légère modification de la capacité de fixation de la résine en présence de xylose, puisque la courbe avec les deux solutés est légèrement décalée.

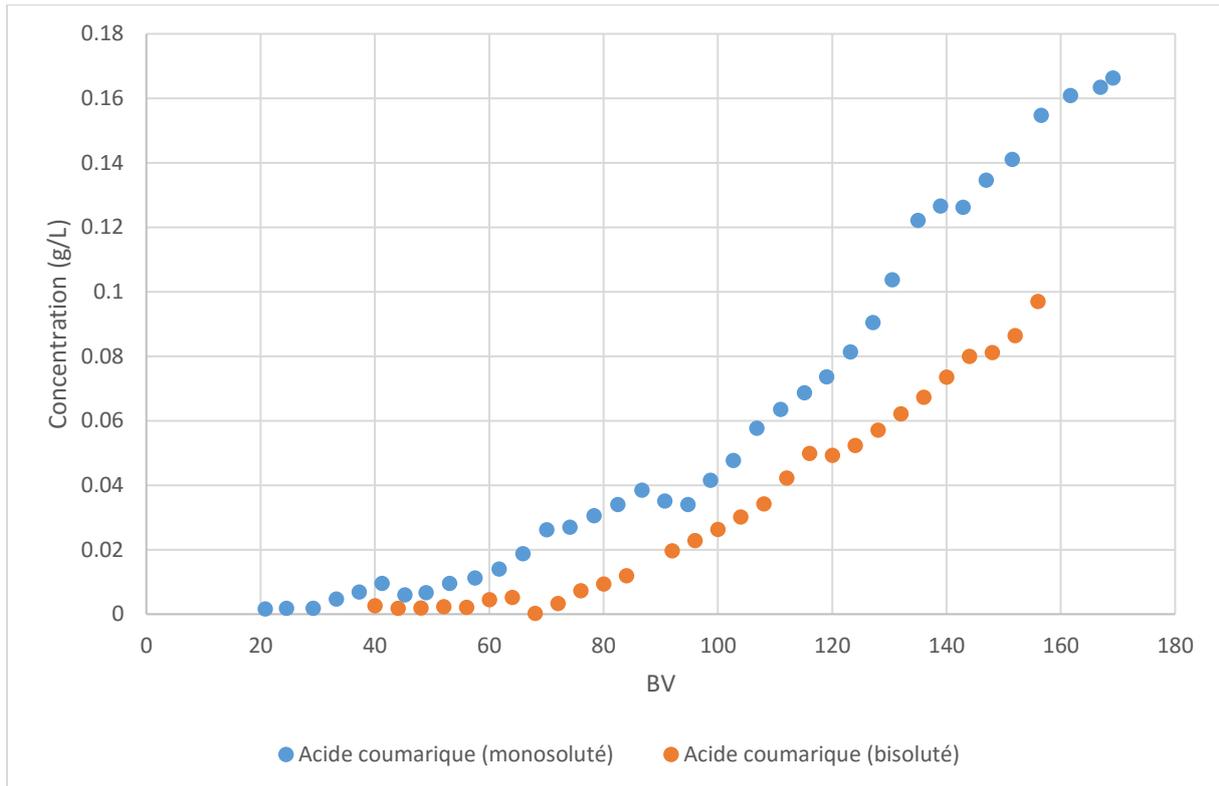


Figure 92 : Évolution de la concentration en sortie de colonne de l'acide coumarique en présence ou non de xylose pour la résine IRA 900 Cl.

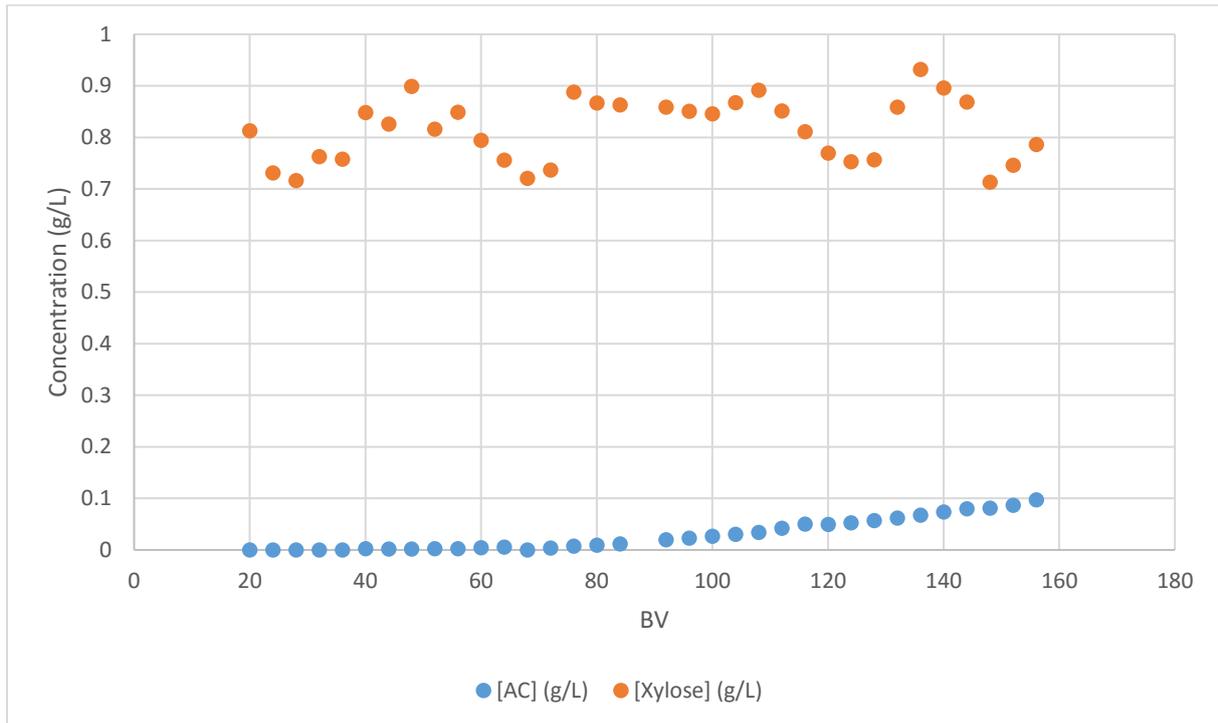


Figure 93 : Évolution de la concentration en sortie de colonne de l'acide coumarique et du xylose pour la résine IRA 900 Cl.

Les courbes de percée de l'acide coumarique pour les deux solutions sont très progressives, ce qui peut laisser supposer que des phénomènes complexes interviendraient lors de la rétention. Pour vérifier cette hypothèse, la modélisation de la sortie du front de concentration a été réalisée à partir des résultats en batch. En effet, ces résultats ont montré que le modèle de Langmuir était le modèle le plus adapté pour prédire la cinétique de fixation des molécules.

Dans une colonne d'adsorption, la vitesse d'une molécule dépend de ses interactions avec la résine, qui elles même dépendent de la concentration de la solution. La vitesse de déplacement d'un volume de concentration est constante et appelée vitesse de front de concentration. La modélisation de la courbe de percée permet de prédire la capacité de rétention d'une résine. Mais la forme de cette courbe ne dépend pas uniquement de l'évolution de l'intensité des interactions en fonction de la concentration (isotherme), mais aussi de la déformation hydrodynamique. Si cette déformation est négligée, il est possible de faire une modélisation simplifiée. Un bilan matière sur la colonne, conduit à l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 (Eq. 58) \quad & U\varepsilon C_{tot}x + U(1 - \varepsilon)qy - [U\varepsilon C_{tot}x_0 + U(1 - \varepsilon)qy_0] \\
 &= \frac{U}{t_0 * \varepsilon} C_{tot}xt - \frac{U}{t_0 * \varepsilon} C_{tot}x_0t_0
 \end{aligned}$$

Avec : x : fraction molaire du soluté dans la phase liquide, y : fraction molaire du soluté dans la phase résine, ε : porosité du lit, t : temps de sortie de la colonne (s), t<sub>0</sub> : temps de séjour d'un traceur n'ayant pas d'interaction avec la résine (s), U : vitesse du solvant (m.s<sup>-1</sup>), C<sub>tot</sub> : concentration totale de la solution (mol.L<sup>-1</sup>), Q : capacité de la résine (mol.m<sup>-3</sup>)

Si la fixation peut être décrite par le modèle de Langmuir, le temps de séjour pour la sortie du front est calculé à partir de l'équation :

$$(Eq. 59) \quad t_s = t_0 \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q}{C_{tot}} \frac{y}{x} \right)$$

Et la vitesse du front est calculé à partir de l'équation suivante :

$$(Eq. 60) \quad W_s = \frac{Z}{t_s} = \frac{U}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q}{C_{tot}} \frac{y}{x}} = \frac{U}{1 + \rho \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q}{C_{tot}} \frac{C_s}{C}}$$

Avec :  $W_s$ : vitesse du front ( $m \ s^{-1}$ ),  $Z$ : longueur du lit de résine (m),  $\rho$ : masse volumique apparente du lit de résine ( $kg \ m^{-3}$ ),  $C_s$ : concentration du soluté adsorbé sur la résine ( $mol \ g^{-1}$ ),  $C$ : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre ( $mol \ L^{-1}$ ).

Dans le cas d'un front compressif, il est alors possible de calculer le facteur de retard  $R$ , égal à  $t/t_0$  à partir de l'équation suivante :

$$(Eq. 61) \quad R = 1 + \rho_s \frac{\Delta\{C_s\}}{\Delta\{C\}}$$

La simulation a été réalisée en utilisant les coefficients du modèle de Langmuir (Tableau 41) et les propriétés de la résine, obtenues expérimentalement (Tableau 42)

Tableau 41 : Capacité d'adsorption et constante de Langmuir pour l'acide coumarique en présence ou non de xylose. D'après [116].

Solution	$q_{max}$	$k_L$
Acide coumarique	2,5	0,175
Acide coumarique + xylose	2,22	0,067

Tableau 42 : Propriétés de la résine Amberlite IRA 900 Cl.

Résine	Masse (g)	Volume (mL)	Masse volumique ( $kg \ m^{-3}$ )	Porosité
Amberlite 900Cl	64,33	100	643	0,497

Les résultats obtenus pour les solutions mono-soluté et bi-soluté sont présentés en Figure 94. Il est possible de conclure que le modèle est assez proche, mais que le fonctionnement réel est très déformé. Lors des deux essais, la concentration commence à augmenter avant la prédiction du modèle, ce qui est normal. Mais le pic aurait dû augmenter plus vite et se centrer autour de la valeur du modèle, ce qui n'est pas le cas.

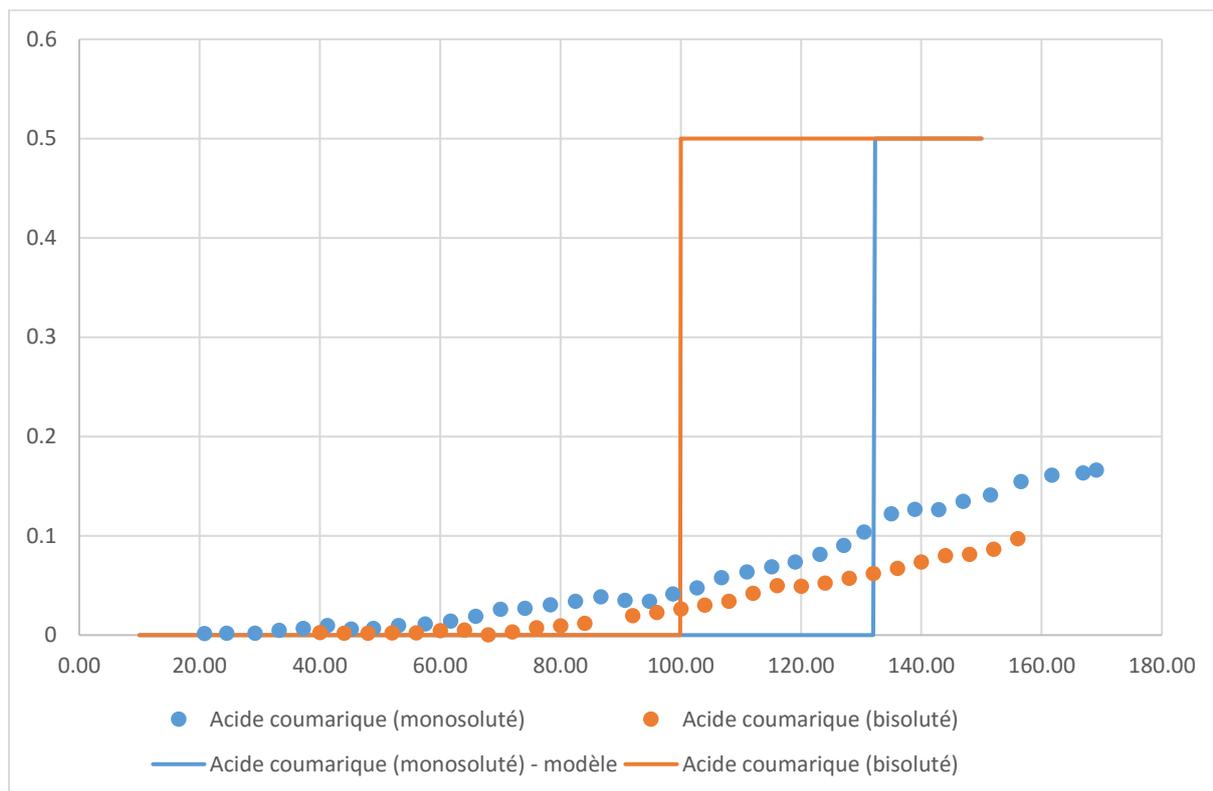


Figure 94 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques sur la fixation de l'acide coumarique en présence ou non de xylose sur résine Amberlite IRA900Cl.

Ces résultats confirment que le modèle de Langmuir permet bien de décrire la fixation de l'acide coumarique, mais en conditions discontinues, lorsque la concentration dans la résine n'est pas très élevée. En mode continu, des concentrations plus élevées ont été atteintes ce qui modifie fortement les résultats. L'hypothèse la plus probable est qu'une partie de l'acide coumarique précipite dans la résine, ce qui diminue la concentration de la solution, sans que pour autant l'acide soit fixé sur la résine.

## 4 Conclusion

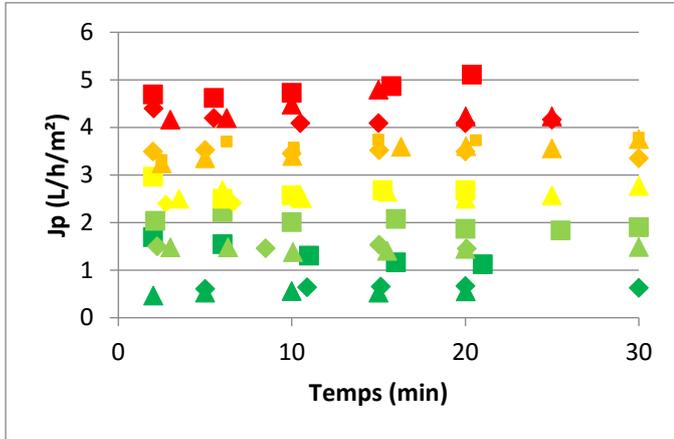
Dans ce chapitre, la purification a été abordée sous plusieurs angles. Dans un premier temps, le post-traitement d'un extrait de châtaignier riche en composés phénoliques a été étudié. Plusieurs membranes ayant des seuils de coupure différents ont été testées sous différentes conditions opératoires. Il en ressort que plusieurs fractions de polyphénols peuvent être séparées en fonction du seuil de coupure utilisé. De plus, il est aussi possible de séparer l'acide gallique qui n'est pas ou peu retenu par les membranes et l'acide ellagique qui est retenu fortement par les membranes. Cet extrait de châtaignier a aussi été testé sur une résine adsorbante : l'Amberlite FPX 66. Il a pu être conclu que les composés phénoliques totaux et l'acide gallique sont peu retenus par la résine à l'inverse de l'acide ellagique qui est fortement retenu par la résine.

Les techniques chromatographiques ont aussi été étudiées d'un point de vue plus fondamental en travaillant avec des solutions synthétiques. La comparaison entre une résine adsorbante (Amberlite FPX 66) et une résine échangeuse d'ions (IRA 900 Cl) sur deux acides phénoliques (acide coumarique et acide gallique) a montré que la résine anionique permettait une meilleure fixation, même si le comportement des deux acides phénoliques pour la fixation étaient identiques. En revanche, avec la résine adsorbante, l'acide gallique n'est pratiquement pas retenu contrairement à l'acide coumarique.

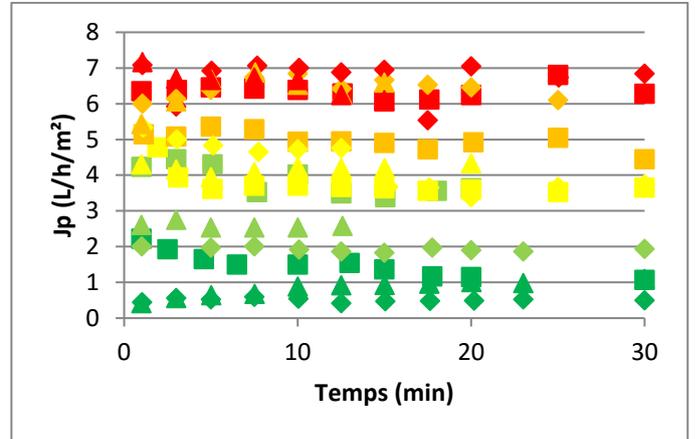
Des essais avec une solution contenant du xylose et de l'acide coumarique a montré que la résine IRA 900Cl ne retenait pas le sucre et permettait donc sa purification en retenant le composé phénolique.

Annexe du chapitre

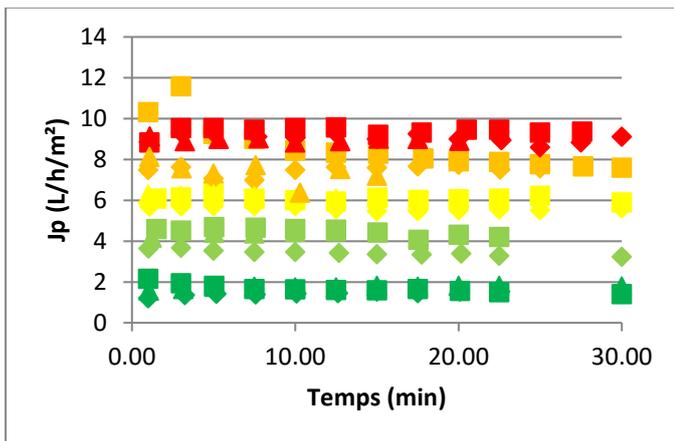
4.1 Évolution du flux de perméat en fonction du débit d'alimentation (variation de forme) du débit d'alimentation (variation de couleur). a) membrane de 5kDa, b) membrane de 10kDa, c) membrane de 30kDa, d) membrane de 50kDa



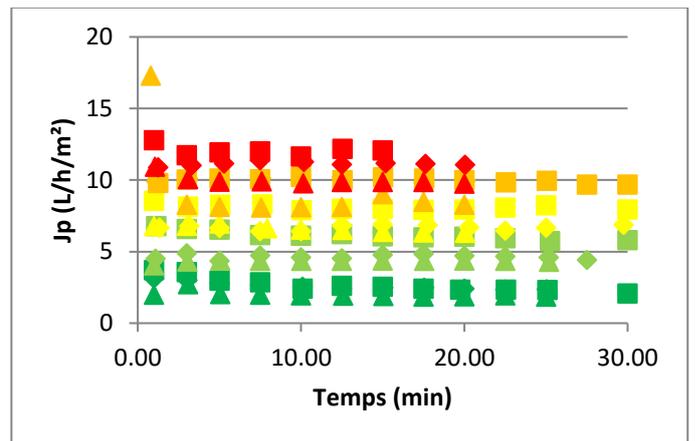
a)



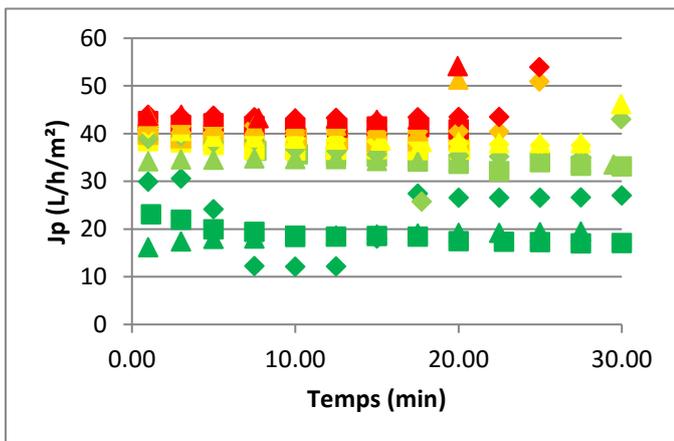
b)



c)



d)



e)

- PTM = 0,4 Bar; Qv feed = 30 L/h
- PTM = 0,8 Bar; Qv feed = 30 L/h
- PTM = 1,2 Bar; Qv feed = 30 L/h
- PTM = 1,6 Bar; Qv feed = 30 L/h
- PTM = 2,0 Bar; Qv feed = 30 L/h
- ◆ PTM = 0,5 Bar; Qv feed = 60 L/h
- ◆ PTM = 0,8 Bar; Qv feed = 60 L/h
- ◆ PTM = 1,2 Bar; Qv feed = 60 L/h
- ◆ PTM = 1,6 Bar; Qv feed = 60 L/h
- ◆ PTM = 2,0 Bar; Qv feed = 60 L/h
- ▲ PTM = 0,4 Bar; Qv feed = 90 L/h
- ▲ PTM = 0,8 Bar; Qv feed = 90 L/h
- ▲ PTM = 1,2 Bar; Qv feed = 90 L/h
- ▲ PTM = 1,6 Bar; Qv feed = 90 L/h
- ▲ PTM = 2,0 Bar; Qv feed = 90 L/h

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES



L'industrie papetière française, et plus largement européenne, fait face à la concurrence des pays d'Asie et d'Amérique latine mais aussi à une diminution de l'utilisation du support papier au quotidien. Dans ce contexte, l'entreprise de production de pâte à papier Fibre Excellence Saint Gaudens SAS a lancé le programme FUI Bio<sup>3</sup>. L'objectif de ce projet est de diversifier les activités de l'usine en proposant de nouveaux produits issus du bois par l'implémentation d'une étape d'extraction des copeaux de bois de feuillus, à l'eau subcritique, en amont du procédé Kraft. C'est dans ce cadre que cette thèse était inscrite dans le but d'étudier le bioraffinage des copeaux bois de feuillus et plus précisément l'optimisation des conditions d'extraction et de purification pour produire des molécules cibles.

Dans un premier temps, l'extraction solide/liquide à l'eau subcritique des copeaux de bois de feuillus a été optimisée. Le choix de ce solvant s'est avéré justifié tant pour des raisons économiques qu'environnementales. L'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les rendements d'extraction en hémicelluloses (sous forme de xylose) et composés phénoliques a été étudiée. Plus précisément, la nature de l'essence de bois de feuillus, le type de procédé avec la mise en œuvre de réacteurs allant de l'échelle analytique à l'échelle pilote et les paramètres temps, température, ratio liquide/solide pour chaque procédé ont constitué l'objet de notre étude.

Tout d'abord, deux essences de bois de feuillus ont été choisies comme modèles. Elles diffèrent de par leur structure morphologique et leur différence de composition chimique : le châtaignier, essence à pores diffus, riche en composés hydrosolubles et le hêtre, essence à zone poreuse, pauvre en composés hydrosolubles. Ces deux essences ont été étudiées selon la méthodologie des plans d'expériences (plan d'optimisation de Doehlert) dans un premier temps, à l'échelle d'un réacteur analytique (ASE) puis en réacteur autoclave pré-pilote 8L. Les variables retenues ont été la température [120 ; 170]°C et le temps [30 ; 90] min. Les réponses principales mesurées ont été les rendements en xylose et composés phénoliques, pour lesquelles les deux essences ont conduit à des conclusions différentes.

En ASE, le châtaignier présente des rendements en matière sèche et en xylose augmentant rapidement en fonction du temps et de la température tandis que l'extraction des extractibles et du xylose du hêtre n'est appréciable qu'à partir de 145°C. Ainsi, jusqu'à 46 g/100gMSi d'extractibles ont été extraits dans le cas du châtaignier et jusqu'à 36 g/100gMSi dans le cas du hêtre pour un couple temps/température élevé. Pour le xylose, 13 g/100gMSi et 12 g/100gMSi ont pu être extraits respectivement du châtaignier et du hêtre représentant 64% du xylose présent initialement dans le châtaignier et 41% du xylose initialement présent pour le hêtre. Pour les deux essences, seuls les rendements en composés phénoliques totaux ne présentent pas d'évolution dans le domaine étudié avec des rendements maximaux de 11 g/100gMSi et de 2,3 g/100gMSi respectivement pour le châtaignier et le hêtre. L'ensemble de ces données a permis de définir des jeux de conditions opératoires où les compositions des extraits vont être différentes. En travaillant dans des conditions douces (faibles durées d'extraction et températures), il a été ainsi possible de produire un extrait riche à 60 g/100gMSe en composés phénoliques totaux pour le châtaignier et à 29 g/100gMSe pour le hêtre tandis qu'en durcissant les conditions opératoires (temps et températures élevés), il a été possible de produire un extrait riche à 28 g/100gDMe en xylose total pour le châtaignier et à 46 g/100gMSe pour le hêtre.

Pour le réacteur autoclave, les tendances observées ont été similaires mais avec des valeurs inférieures de rendements puisqu'il existe une limitation liée à la mise en œuvre (ratio L/S inférieur et granulométrie supérieure). Ainsi, pour les rendements en extractibles, jusqu'à 16 g/100gMSi pour le

châtaignier et 14 g/100gMSi ont pu être atteints pour des conditions opératoires dures. Pour le xylose, un rendement maximal de 7,8 g/100gMSi pour le châtaignier et 8 g/100gMSi pour le hêtre ont été obtenus à 170°C et 90 min. Pour les composés phénoliques, les rendements maximaux sont de 4,7 g/100gMSi pour le châtaignier et de 0,82 g/100gMSi pour le hêtre. A noter que dans le cas du châtaignier, l'extraction du xylose est réalisée sous forme monomérique tandis que pour le hêtre, le xylose est principalement extrait sous forme oligomérique. Comme dit précédemment, en travaillant dans des conditions douces, il a été possible de produire un extrait riche à 46 g/100gMSe en composés phénoliques totaux pour le châtaignier et à 19 g/100gMSe pour le hêtre tandis qu'en durcissant les conditions opératoires, il a été possible de produire un extrait riche à 56 g/100gDMe en xylose total pour le châtaignier et 58 g/100gDMe pour le hêtre.

Pour les deux procédés, deux autres essences, le peuplier (feuillu à pores homogènes) et le chêne (feuillu à pores diffus) ont été testées de façon à confirmer les tendances observées respectivement pour le hêtre et le châtaignier. Ces essais ont permis de conclure à des tendances similaires pour chaque type de morphologie de feuillus.

A partir de l'ensemble des résultats, un schéma d'extractions séquencées a été développé, sur un lessiveur pilote de 20L, de façon à produire consécutivement des extraits riches en composés phénoliques en travaillant à basse température (étape 1) et des extraits riches en xylose en travaillant à de haute température (étape 2). Ce schéma a été validé en utilisant le châtaignier comme essence modèle. Il a alors été montré que l'étape 1 n'avait pas d'impact sur les rendements d'extraction en xylose de l'étape 2. Toujours sur le châtaignier, il a été montré que le design du réacteur pilote et notamment la mise en circulation de la phase liquide avait une influence sur l'extraction des composés phénoliques (4,9 gEAG/100MSi pour le réacteur autoclave et 2,9 gEAG/100gMSi pour le lessiveur) et sur l'extraction du xylose et notamment du xylose monomère (6,8 g/100gMSi pour l'autoclave contre 2,5 g/100gMSi pour le lessiveur). Un schéma intégré de bioraffinerie est représenté dans la Figure 95. Celle-ci se base sur l'utilisation d'un mélange de bois de feuillus, soit avec une majorité de feuillu zone initial poreuse ou de feuillu à pore diffus et traité en utilisant l'eau en condition subcritique en amont du procédé Kraft. Les différentes stratégies à suivre, défini par rapport aux résultats obtenus dans cette thèse, sont présentées afin d'obtenir différentes familles de molécules. Ce schéma permet de synthétiser les possibilités multiples offertes par l'utilisation de l'eau en condition subcritique dans un schéma de bioraffinerie.

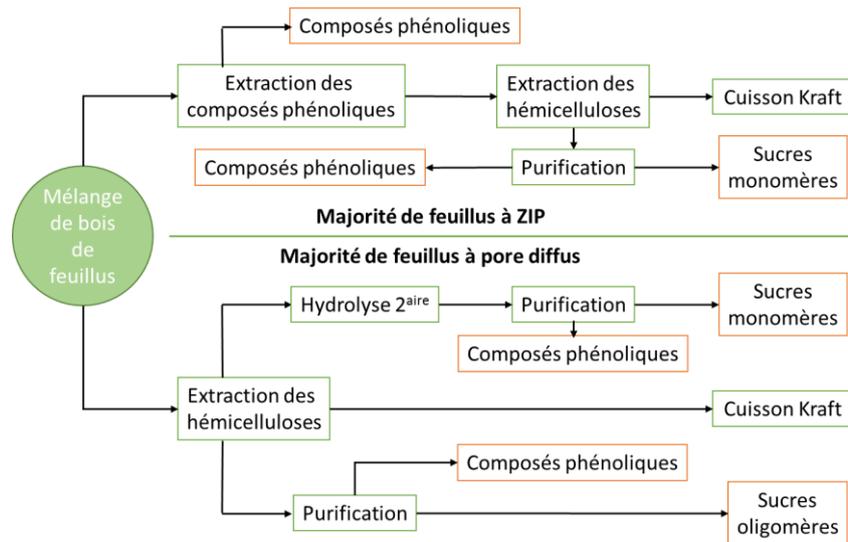


Figure 95 : Représentation schématique de bioraffinerie de bois de feuillu en fonction de la proportion d'essences de bois et de leur morphologie pour la production de différentes fractions de molécules.

Pour la partie purification, l'objectif était de comprendre comment obtenir des fractions riches en composés phénoliques à partir d'extraits obtenus en conditions eau subcritique sur des bois de feuillu. Dans un premier temps, deux techniques de purification ont été étudiées sur un extrait riche en composés phénoliques : la filtration membranaire et la chromatographie. Dans un second temps, la fixation d'acides phénoliques a été étudiée sur deux types de résines afin d'évaluer l'influence des mécanismes de fixation sur la rétention de ces composés.

Concernant la purification de l'extrait de bois de châtaignier, obtenu en conditions eau subcritique, les résultats en ultrafiltration ont montré qu'à partir des rétentions obtenues pour les composés phénoliques totaux, trois groupes de molécules peuvent être récupérées, i) celles non retenues par la membrane ayant le plus petit seuil de coupure, ii) celles retenues par les membranes ayant un seuil de coupure entre 5kDa et 100kDa et iii) celles retenues par la membrane de 100 kDa. En s'intéressant aux rétentions de l'acide gallique et de l'acide ellagique, il a été mis en évidence que, pour des composés de petite taille, la rétention n'était pas directement liée au seuil de coupure de la membrane. De façon globale, l'acide gallique est très peu retenu par les membranes tandis que l'acide ellagique est fortement retenu ce qui indique que d'autres phénomènes apparaissent, faisant intervenir des interactions soluté/membrane et soluté/soluté qui vont fortement influencer la séparation. Il est à noter que les flux de perméat sont faibles à cause d'un colmatage important, lié éventuellement à la précipitation des acides à la surface de la membrane.

Pour les résines adsorbantes, l'étape de percolation permet de fixer la majeure partie de l'acide ellagique (99%) et un peu moins de la moitié de l'acide gallique (44%) et des polyphénols totaux (41%). L'élution avec une solution éthanolique à 70% a permis de récupérer 80% des composés phénoliques totaux, 53% de l'acide gallique et 10% de l'acide ellagique. L'éthanol à 70% permet donc de récupérer une bonne partie des composés phénoliques mais son efficacité sur les acides phénoliques est moyenne pour l'acide gallique et faible pour l'acide ellagique. L'ensemble du procédé permet de récupérer 32% des composés phénoliques qui sont passés sur le lit de résines, 23% et 10% respectivement pour l'acide gallique et l'acide ellagique. La résine adsorbante étudiée pourrait être utilisée pour extraire l'acide ellagique et une partie de l'acide gallique d'une solution riche en composés phénoliques.

Un aspect plus fondamental de la thèse s'est porté sur la séparation d'acides phénoliques (acide gallique et acide *p*-coumarique) sur deux types de résines : une adsorbante (Amberlite FPX 66) et une résine échangeuse d'ions (IRA 900 Cl). Il a été montré que les mécanismes de fixation, échange d'ions d'un côté et adsorption de l'autre, influencent la rétention des différents acides phénoliques. Pour la résine adsorbante, les rendements de fixation sont proches lorsque la saturation est atteinte, soit 46% pour l'acide coumarique et 45% pour l'acide gallique. Cependant, si les rendements de fixation sont proches, la capacité de la résine est supérieure pour l'acide coumarique ( $23,9 \text{ g}_{\text{fixé}}/\text{L}_{\text{résine}}$ ) que pour l'acide gallique ( $2,6 \text{ g}_{\text{fixé}}/\text{L}_{\text{résine}}$ ). Pour la résine échangeuse d'ions, peu de différences sont observées au niveau de la fixation des deux acides phénoliques. Les rendements obtenus sont respectivement de 75% pour l'acide coumarique et de 80% pour l'acide gallique, avec des capacités de fixation en fin d'essai qui sont de  $114,6 \text{ g}_{\text{fixé}}/\text{L}_{\text{résine}}$  pour l'acide coumarique et de  $112,3 \text{ g}_{\text{fixé}}/\text{L}_{\text{résine}}$  pour l'acide gallique. Pour finir, l'influence du xylose comme co-soluté a été étudiée et a mis en évidence son rôle sur la fixation de l'acide coumarique. Le xylose n'était pas retenu mais sa présence entraînait une légère augmentation de la rétention de l'acide coumarique.

De l'ensemble de ces travaux découlent plusieurs perspectives ouvrant des réflexions supplémentaires sur l'extraction.

Certains paramètres opératoires n'ont pas pu être étudiés en profondeur. Plus particulièrement, l'influence du ratio L/S qui est un paramètre clé dans l'extraction, qui a été peu étudié dans la littérature, et n'a pas fait l'objet d'essais dans ce travail. Lors de l'optimisation de l'extraction des hémicelluloses en lessiveur, il a été montré que l'interaction entre le ratio L/S et la température jouait un rôle important qui pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire. Un autre facteur qui a été abordé mais qui mériterait une étude plus poussée est l'influence de l'hydrodynamique sur l'extraction. Les essais comparatifs entre le réacteur autoclave et le lessiveur ont montré des différences et permis d'émettre l'hypothèse de l'influence de la mise en circulation de la phase liquide. Cette hypothèse mériterait validation.

Concernant la chimie analytique, des analyses complémentaires peuvent être envisagées. Sur la phase liquide, des analyses de tailles de molécules par chromatographie d'exclusion stérique auraient permis de voir l'évolution de la taille des oligosaccharides et des composés phénoliques en fonction des conditions opératoires. De plus, la réalisation d'analyses pour faire la distinction entre les lignines et les tannins aurait permis d'étendre la compréhension de certains mécanismes lors de l'extraction. Enfin, l'extraction engendrant nécessairement une modification de la porosité du résidu, l'analyse des résidus solides en tomographie à rayons X aurait permis d'évaluer l'évolution de la porosité globale en fonction des différents essais, mais aussi la variation de porosité à l'intérieur d'un copeau pour une condition donnée. Cette information aurait permis de mettre en évidence si l'extraction était homogène ou non à l'intérieur d'un copeau et de donner des informations sur les phénomènes de transfert interne.

Le scale-up est une étape clé du génie des procédés, mais aussi lorsque l'on souhaite industrialiser un procédé. L'étude de l'extraction a été réalisée à différentes échelles allant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. Cependant une montée en échelle plus importante permettrait de valider les tendances observées en réacteur autoclave et dans le lessiveur, notamment pour l'extraction séquencée en transformant l'étape d'étuvage en étape d'extraction des composés phénoliques.

Les essais d'extraction ont été réalisés sur un mélange de bois de feuillus représentant le mélange de bois, entrant sur le procédé Kraft, moyenné sur une année. En ASE et en autoclave, il a été

démonstré que les rendements d'extraction étaient influencés par la composition massique dans les différentes essences. Donc, à toute variation de la composition du mélange d'essences correspondra une variation de comportement à l'extraction en amont du procédé Kraft mais aussi par conséquent lors du procédé Kraft. Il est donc possible que des modifications des conditions opératoires soient nécessaires de façon à obtenir des rendements d'extraction optimaux. Mais cette variabilité peut aussi avoir un effet sur la cascade d'opérations unitaires associées de post-traitement de l'extrait hémicellulosique. Si le mélange entrant est riche en hêtre et en peuplier, l'extrait sera principalement constitué de xylose sous forme oligomère, nécessitant, pour produire du xylose, une étape d'hydrolyse chimique poussée de façon à convertir les oligosaccharides en monosaccharides. A l'inverse, un mélange riche en châtaignier et chêne produira plus de xylose sous forme monomère et donc l'étape d'hydrolyse chimique devra être adaptée pour éviter la conversion en produits de dégradation.

Une conclusion globale sur la partie purification serait que la filtration membranaire est efficace pour produire différentes fractions phénoliques tandis que les techniques chromatographiques sont efficaces pour séparer les fractions sucres des composés phénoliques.

Les perspectives sur la partie purification sont multiples. Pour l'ultrafiltration, un extrait riche en composés phénoliques et notamment en tannins a été étudié en mettant en avant la présence de phénomènes de colmatage. Un des paramètres étudiés durant ces essais était le débit d'alimentation. Celui-ci influence le taux de cisaillement et une augmentation de débit entraîne une augmentation de la vitesse tangentielle et du taux de cisaillement. Dans les conditions étudiées, l'augmentation du débit d'alimentation n'a pas permis de mettre en évidence des différences sur la rétention. Des essais avec des débits plus élevés n'ont pas pu être réalisés à cause des pertes de charge trop importantes et de variations de pression trop grandes dans le module. Des modifications technologiques peuvent être envisagées pour permettre d'augmenter le débit d'alimentation et éviter ces variations de pression.

Les travaux sur la chromatographie représentent une étude préliminaire où il reste de nombreux paramètres à étudier. Dans un premier temps, il faudra refaire un screening de différentes résines, en fonction des objectifs visés. Par exemple, il faudrait évaluer différentes résines anioniques, fortes et faibles, pour déterminer celle qui permet la meilleure fixation de tous les composés phénoliques. Des analyses des propriétés de surface des résines après fixation pourraient être menées afin de valider ou infirmer la présence d'un précipité d'acide phénolique. Ce serait une approche pour comprendre pourquoi les profils de courbes de percées des acides phénoliques sont si déformées.

Pour terminer, revenons au concept global de bioraffinage des copeaux de bois de feuillus en amont du procédé Kraft. Il a été démontré que des variations de paramètres opératoires de l'extraction en conditions eau subcritique impactaient la nature et la quantité de molécules extraites. De fait, les techniques à mettre en œuvre et la stratégie pour la purification vont diverger. Pour aller plus loin, l'essence ou le mélange d'essences extraits va aussi influencer les opérations de post-traitement de l'extrait. Par exemple, dans le cas du châtaignier qui a servi d'essence modèle, une extraction séquencée peut être réalisée pour produire un premier extrait riche en composés phénoliques qui pourra être purifié par ultrafiltration et un deuxième extrait riche en xylose dont une partie se trouve sous forme monomère qui pourra être purifié sous différents angles (séparation sucres/composés phénoliques ou séparation monomères/oligomères). A l'inverse, une extraction séquencée sur du hêtre n'a pas de légitimité du fait de la faible présence de composés phénoliques. Par contre, cette essence permet d'obtenir des extraits riches en xylose oligomère. Cet extrait peut alors être purifié par filtration membranaire pour une séparation oligomères/monomères ou par techniques chromatographiques pour la séparation sucres/composés phénoliques.

Tout ceci montre que finalement, il n'existe pas un seul schéma de bioraffinage à appliquer aux copeaux de bois de feuillus mais diverses opérations unitaires éligibles en fonction des molécules que l'on souhaite obtenir. C'est toujours la variabilité de la composition chimique de la biomasse entrante qui gouverne le schéma de bioraffinage et ses variations.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Suhr *et al.*, *Best Available Techniques (BAT) reference document for the production of pulp, paper and board*. Luxembourg: Publications Office, 2015.
- [2] « Food and Agriculture Organization of the United Nation - Forest Products Statistics ». <http://www.fao.org/faostat/fr/#data/FO/visualize> (consulté le févr. 27, 2019).
- [3] « Rapport Statistique 2017 de l'industrie Papetière française », Rapport annuel, juin 2018. Consulté le: mars 08, 2019. [En ligne]. Disponible sur: [http://www.copacel.fr/media/document/fichier/rapport-statistique-2017\\_1.pdf](http://www.copacel.fr/media/document/fichier/rapport-statistique-2017_1.pdf).
- [4] U. Wising, P. Stuart, et others, « Identifying the Canadian forest biorefinery », *Pulp Pap. Can.*, vol. 107, n° 6, p. 25–30, 2006.
- [5] IGN (Institut National de l'Information Géographique et Forestière), « Le Mémento - Inventaire Forestier Edition 2018 ». 2018, Consulté le: mars 08, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ign.fr/institut/kiosque/memento-linventaire-forestier>.
- [6] R. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*. CRC Press, 2012.
- [7] J. Reece, L. Urry, M. Cain, S. Wasserman, P. Minorsky, et R. Jackson, « Chapitre 35 : Anatomie, croissance et développement des végétaux », in *Campbell Biologie*, 9<sup>e</sup> éd., Pearson.
- [8] « Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France », *ADEME*. <http://www.ademe.fr/etat-lart-production-molecules-chimiques-issues-bois-france> (consulté le janv. 06, 2016).
- [9] M.-C. Trouy, *Anatomie du bois : Formation, fonctions et identification*. Editions Quae, 2015.
- [10] M.-C. Trouy, « Anatomie du bois - session 1 », *Fun Mooc*. <https://www.fun-mooc.fr/courses/lorraine/30003/session01/courseware/c293d3532dc442e6aa0553c37e5220a0/> (consulté le avr. 11, 2019).
- [11] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, et A. Bohn, « Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 22, p. 3358-3393, mai 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [12] T. E. Timell, « Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses », *Wood Sci. Technol.*, vol. 1, n° 1, p. 45–70, 1967.
- [13] J. S. Lupoi, S. Singh, R. Parthasarathi, B. A. Simmons, et R. J. Henry, « Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 49, p. 871-906, sept. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.091.
- [14] F. Bouxin, « Solvolyse des lignines: production de synthons aromatiques de faibles masses », Reims, 2011.
- [15] T. Stevanović et D. Perrin, *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [16] B. Zhang, J. Cai, C.-Q. Duan, M. Reeves, et F. He, « A Review of Polyphenolics in Oak Woods », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, n° 4, p. 6978-7014, mars 2015, doi: 10.3390/ijms16046978.
- [17] M. Dedrie, N. Jacquet, P.-L. Bombeck, J. Hébert, et A. Richel, « Oak barks as raw materials for the extraction of polyphenols for the chemical and pharmaceutical sectors: A regional case study », *Ind. Crops Prod.*, vol. 70, p. 316-321, août 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.03.071.
- [18] A. M. Jordao, J. M. Ricardo-da-Silva, et O. Laureano, « Ellagitannins from Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level », *Holzforschung*, vol. 61, n° 2, janv. 2007, doi: 10.1515/HF.2007.028.
- [19] A. Aires, R. Carvalho, et M. J. Saavedra, « Valorization of solid wastes from chestnut industry processing: Extraction and optimization of polyphenols, tannins and ellagitannins and its potential for adhesives, cosmetic and pharmaceutical industry », *Waste Manag.*, vol. 48, p. 457-464, févr. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.019.

- [20] W. Vermerris et R. Nicholson, « Families of Phenolic Compounds and Means of Classification », in *Phenolic Compound Biochemistry*, Springer Netherlands, 2008, p. 1-34.
- [21] S. Collin, J. Crouzet, et A. universitaire de la francophonie, *Polyphénols et procédés: Transformation des polyphénols au travers des procédés appliqués à l'agro-alimentaire*. Lavoisier, 2011.
- [22] S. Canas, A. P. Belchior, M. I. Spranger, et R. Bruno-de-Sousa, « HPLC method for the quantification of phenolic acids, phenolic aldehydes, coumarins and furanic derivatives in different kinds of toasted wood used for the ageing of brandies », *Anal. Methods*, vol. 3, n° 1, p. 186-191, janv. 2011, doi: 10.1039/C0AY00269K.
- [23] E. Conde, E. Cadahia, et M. C. Garcia-Vallejo, « HPLC analysis of flavonoids and phenolic acids and aldehydes in *Eucalyptus* spp. », *Chromatographia*, vol. 41, n° 11-12, p. 657–660, 1995.
- [24] K. Hartonen, J. Parshintsev, K. Sandberg, E. Bergelin, L. Nisula, et M.-L. Riekkola, « Isolation of flavonoids from aspen knotwood by pressurized hot water extraction and comparison with other extraction techniques », *Talanta*, vol. 74, n° 1, p. 32-38, nov. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2007.05.040.
- [25] E. Cadahía, E. Conde, S. B. F. de, et M. C. García-Vallejo, « Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*. Part II. Bark », *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood*, vol. 51, n° 2, p. 125–129, 2009, doi: 10.1515/hfsg.1997.51.2.125.
- [26] S. Bianchi, I. Kroslovakova, R. Janzon, I. Mayer, B. Saake, et F. Pichelin, « Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species », *Phytochemistry*, vol. 120, p. 53-61, déc. 2015, doi: 10.1016/j.phytochem.2015.10.006.
- [27] L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier-El Bouhtoury, A. Pizzi, et B. Charrier, « Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC », *Ind. Crops Prod.*, vol. 49, p. 897-903, août 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.06.045.
- [28] C. CELHAY, « Fractionnement de coproduits de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de peuplier (*Populus tremula*) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante : procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi-vis et étude des conditions subcritiques », Université de Toulouse, 2013.
- [29] Z. Berk, « Chapter 11 - Extraction », in *Food Process Engineering and Technology*, Z. Berk, Éd. San Diego: Academic Press, 2009, p. 259-277.
- [30] O. J. Jaramillo, M. Á. Gómez-García, et J. Fontalvo, « Prediction of acid hydrolysis of lignocellulosic materials in batch and plug flow reactors », *Bioresour. Technol.*, vol. 142, p. 570-578, août 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.064.
- [31] S. Liu, « Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis », *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, n° 5, p. 563-582, sept. 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.05.006.
- [32] S. Liu, H. Lu, R. Hu, A. Shupe, L. Lin, et B. Liang, « A sustainable woody biomass biorefinery », *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, n° 4, p. 785-810, juill. 2012, doi: 10.1016/j.biotechadv.2012.01.013.
- [33] I. Pavlovič, Ž. Knez, et M. Škerget, « Hydrothermal Reactions of Agricultural and Food Processing Wastes in Sub- and Supercritical Water: A Review of Fundamentals, Mechanisms, and State of Research », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 34, p. 8003-8025, août 2013, doi: 10.1021/jf401008a.
- [34] O. Boutin, F. Charton, et F. Fenoul, « Extraction par eau subcritique », in *Eco-extraction du végétal - Procédés innovants et solvant alternatifs*, Dunod, 2015, p. 259-287.
- [35] X. Du et al., « Analysis of lignin-carbohydrate and lignin-lignin linkages after hydrolase treatment of xylan-lignin, glucomannan-lignin and glucan-lignin complexes from spruce wood », *Planta*, févr. 2014, doi: 10.1007/s00425-014-2037-y.
- [36] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez, et R. Bakker, « Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass », p. 54.

- [37] A. Mittal, S. G. Chatterjee, G. M. Scott, et T. E. Amidon, « Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 13, p. 3031-3041, juill. 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.03.011.
- [38] X. Chen, M. Lawoko, et A. van Heiningen, « Kinetics and mechanism of autohydrolysis of hardwoods », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 20, p. 7812-7819, oct. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.006.
- [39] J. Boucher, « Etude des possibilités de production d'éthanol hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière. », <http://www.theses.fr>, juin 16, 2014. <http://www.theses.fr/s95805> (consulté le janv. 06, 2016).
- [40] R. P. Overend et E. Chornet, « Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments », *Phil Trans R Soc Lond A*, vol. 321, n° 1561, p. 523-536, avr. 1987, doi: 10.1098/rsta.1987.0029.
- [41] C. E. Wyman et B. Yang, « Combined Severity Factor for Predicting Sugar Recovery in Acid-Catalyzed Pretreatment Followed by Enzymatic Hydrolysis », in *Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass*, H. A. Ruiz, M. Hedegaard Thomsen, et H. L. Trajano, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 161-180.
- [42] T. Song, A. Pranovich, et B. Holmbom, « Hot water extraction of ground spruce wood of different particle size », *BioResources*, vol. 7, n° 3, p. 4214-4225, juill. 2012, doi: 10.15376/biores.7.3.4214-4225.
- [43] Z. Li, M. Qin, C. Xu, et X. Chen, « Hot Water Extraction of Hemicelluloses from Aspen Wood Chips of Different Sizes », *BioResources*, vol. 8, n° 4, p. 5690-5700, sept. 2013, doi: 10.15376/biores.8.4.5690-5700.
- [44] M. Andérez Fernández *et al.*, « Hemicelluloses from stone pine, holm oak, and Norway spruce with subcritical water extraction – comparative study with characterization and kinetics », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 133, p. 647-657, mars 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.001.
- [45] M. S. Tunc, « Effect of Liquid to Solid Ratio on Autohydrolysis of Eucalyptus globulus Wood Meal », *BioResources*, vol. 9, n° 2, p. 3014-3024, avr. 2014, doi: 10.15376/biores.9.2.3014-3024.
- [46] M. Kleen, A. Pranovich, et S. Willför, « Statistical modeling of pressurized hot-water batch extraction (PHWE) to produce hemicelluloses with desired properties », *Holzforschung*, vol. 70, n° 7, p. 633–640, 2016, doi: 10.1515/hf-2015-0048.
- [47] A. Rodríguez, E. Espinosa, J. Domínguez-Robles, R. Sánchez, I. Bascón, et A. Rosal, « Different Solvents for Organosolv Pulping », in *Pulp and Paper Processing*, S. N. Kazi, Éd. InTech, 2018.
- [48] K. V. (University of W. Sarkanen, « Chemistry of solvent pulping », *Tappi J. USA*, 1990, Consulté le: sept. 16, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US9103252>.
- [49] M. Leschinsky, G. Zuckerstätter, H. K. Weber, R. Patt, et H. Sixta, « Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 1: Comparison of different lignin fractions formed during water prehydrolysis », *Holzforschung*, vol. 62, n° 6, janv. 2008, doi: 10.1515/HF.2008.117.
- [50] P. L. de Hoyos-Martínez, J. Merle, J. Labidi, et F. Charrier – El Bouhtoury, « Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production », *J. Clean. Prod.*, vol. 206, p. 1138-1155, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.243.
- [51] V. Ramos *et al.*, « Effect of the bench scale extraction conditions on Pinus radiata bark extract yield, antioxydant properties and composition », *Maderas Cienc. Tecnol.*, n° ahead, p. 0-0, 2013, doi: 10.4067/S0718-221X2013005000003.
- [52] E. Conde, E. Cadahia, M. C. Garcia-Vallejo, et F. Tomas-Barberan, « Low molecular weight polyphenols in wood and bark of Eucalyptus globulus », *Wood Fiber Sci.*, vol. 27, n° 4, p. 379-383, 1995.

- [53] B. Fernández de Simón, E. Cadahía, E. Conde, et M. C. García-Vallejo, « Low Molecular Weight Phenolic Compounds in Spanish Oak Woods », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 1507-1511, janv. 1996, doi: 10.1021/jf9502461.
- [54] S. Inoue, M. Asaga, T. Ogi, et Y. Yazaki, « Extraction of Polyflavonoids from Radiata Pine Bark Using Hot Compressed Water at Temperatures Higher than 100 °C », *Holzforschung*, vol. 52, n° 2, p. 139-145, janv. 1998, doi: 10.1515/hfsg.1998.52.2.139.
- [55] G. Vázquez, J. González-Alvarez, S. Freire, F. López-Suevos, et G. Antorrena, « Characteristics of Pinus pinaster bark extracts obtained under various extraction conditions », *Holz Als Roh-Werkst.*, vol. 59, n° 6, p. 451-456, déc. 2001, doi: 10.1007/s00107-001-0246-0.
- [56] M. C. Vieira, R. C. C. Lelis, B. C. da Silva, et G. de L. Oliveira, « Tannin Extraction from the Bark of Pinus oocarpa var. oocarpa with Sodium Carbonate and Sodium Bisulfite », *Floresta E Ambiente*, vol. 18, n° 1, p. 1-8, 2011, doi: 10.4322/floram.2011.017.
- [57] M. Ravber, Ž. Knez, et M. Škerget, « Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation », *Cellulose*, vol. 22, n° 5, p. 3359-3375, oct. 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0719-7.
- [58] J. S. Boles, D. A. Crerar, G. Grissom, et T. C. Key, « Aqueous thermal degradation of gallic acid », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, n° 2, p. 341-344, févr. 1988, doi: 10.1016/0016-7037(88)90089-0.
- [59] T. J. Kim, J. L. Silva, et Y. S. Jung, « Enhanced functional properties of tannic acid after thermal hydrolysis », *Food Chem.*, vol. 126, n° 1, p. 116-120, mai 2011, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.10.086.
- [60] L. Lu, X. Lu, et N. Ma, « Kinetics of non-catalyzed hydrolysis of tannin in high temperature liquid water », *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, vol. 9, n° 5, p. 401-406, mai 2008, doi: 10.1631/jzus.B0730098.
- [61] M. R. Pansera, G. A. Iob, A. C. Atti-Santos, M. Rossato, L. Atti-Serafini, et E. Cassel, « Extraction of tannin by Acacia mearnsii with supercritical fluids », *Braz. Arch. Biol. Technol.*, vol. 47, n° 6, p. 995-998, nov. 2004, doi: 10.1590/S1516-89132004000600019.
- [62] E. Aspé et K. Fernández, « The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from Pinus radiata Bark », *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, n° 1, p. 838-844, juill. 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.02.002.
- [63] K. Kemppainen, M. Siika-aho, S. Pattathil, S. Giovando, et K. Kruus, « Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars », *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, p. 158-168, janv. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.10.009.
- [64] T. R. Geoffroy, Y. Fortin, et T. Stevanovic, « Hot-Water Extraction Optimization of Sugar Maple (*Acer saccharum* Marsh.) and Red Maple (*Acer rubrum* L.) Bark Applying Principal Component Analysis », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 37, n° 4, p. 261-272, juill. 2017, doi: 10.1080/02773813.2017.1279631.
- [65] Q. Hou, Y. Wang, W. Liu, L. Liu, N. Xu, et Y. Li, « An application study of autohydrolysis pretreatment prior to poplar chemi-thermomechanical pulping », *Bioresour. Technol.*, vol. 169, p. 155-161, oct. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.091.
- [66] P. Reyes, A. Ferraz, M. Pereira, J. Rodríguez, et R. T. Mendonça, « Chemithermomechanical and kraft pulping of Pinus radiata wood chips after the hydrothermal extraction of hemicelluloses », *Holzforschung*, vol. 69, n° 1, janv. 2015, doi: 10.1515/hf-2013-0235.
- [67] J. S. Gütsch, T. Nousiainen, et H. Sixta, « Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of Eucalyptus globulus wood », *Bioresour. Technol.*, vol. 109, p. 77-85, avr. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.018.
- [68] R. Korpinen, M. Kallioinen, J. Hemming, A. Pranovich, M. Mänttari, et S. Willför, « Comparative evaluation of various lignin determination methods on hemicellulose-rich fractions of spruce and birch obtained by pressurized hot-water extraction (PHWE) and subsequent ultrafiltration (UF) », *Holzforschung*, vol. 68, n° 8, janv. 2014, doi: 10.1515/hf-2013-0233.
- [69] M. Fišerová, E. Opálená, et A. Illa, « Comparative study of hemicelluloses extraction from beech and oak wood », *Wood Res.*, vol. 58, n° 4, p. 543-554, 2013.

- [70] M. Borrega, K. Nieminen, et H. Sixta, « Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 22, p. 10724-10732, nov. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.027.
- [71] J. Boucher, C. Chirat, et D. Lachenal, « Extraction of hemicelluloses from wood in a pulp biorefinery, and subsequent fermentation into ethanol », *Energy Convers. Manag.*, vol. 88, p. 1120-1126, déc. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.05.104.
- [72] M. Palm et G. Zacchi, « Extraction of Hemicellulosic Oligosaccharides from Spruce Using Microwave Oven or Steam Treatment », *Biomacromolecules*, vol. 4, n° 3, p. 617-623, mai 2003, doi: 10.1021/bm020112d.
- [73] M. Heitz *et al.*, « Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: Optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology », *Bioresour. Technol.*, vol. 35, n° 1, p. 23-32, 1991.
- [74] M. Fišerová et E. Opálená, « Hemicelluloses extraction from beech wood with water and alkaline solutions », *Wood Res.*, vol. 57, n° 4, p. 505-514, 2012.
- [75] J. Yan et S. Liu, « Hot Water Pretreatment of Boreal Aspen Woodchips in a Pilot Scale Digester », *Energies*, vol. 8, n° 2, p. 1166-1180, févr. 2015, doi: 10.3390/en8021166.
- [76] M. Blumentritt, D. J. Gardner, B. J. W. Cole, et S. M. Shaler, « Influence of hot-water extraction on ultrastructure and distribution of glucomannans and xylans in poplar xylem as detected by gold immunolabeling », *Holzforschung*, vol. 70, n° 3, janv. 2016, doi: 10.1515/hf-2015-0030.
- [77] R. Martin-Sampedro, M. E. Eugenio, J. A. Moreno, E. Revilla, et J. C. Villar, « Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment », *Bioresour. Technol.*, vol. 153, p. 236-244, févr. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.088.
- [78] J. Krogell *et al.*, « Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size », *Bioresour. Technol.*, vol. 143, p. 212-220, sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.110.
- [79] G. Gallina, Á. Cabeza, P. Biasi, et J. García-Serna, « Optimal conditions for hemicelluloses extraction from *Eucalyptus globulus* wood: hydrothermal treatment in a semi-continuous reactor », *Fuel Process. Technol.*, vol. 148, p. 350-360, juill. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.03.018.
- [80] M. J. Vázquez, G. Garrote, J. L. Alonso, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies », *Bioresour. Technol.*, vol. 96, n° 8, p. 889-896, mai 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2004.08.013.
- [81] J. M. Loaiza, F. López, M. T. García, O. Fernández, M. J. Díaz, et J. C. García, « Selecting the Pre-Hydrolysis Conditions for *Eucalyptus* Wood in A Fractional Exploitation Biorefining Scheme », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 36, n° 3, p. 211-223, mai 2016, doi: 10.1080/02773813.2015.1112402.
- [82] J. V. Rissanen, H. Grénman, S. Willför, D. Yu. Murzin, et T. Salmi, « Spruce Hemicellulose for Chemicals Using Aqueous Extraction: Kinetics, Mass Transfer, and Modeling », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 15, p. 6341-6350, avr. 2014, doi: 10.1021/ie500234t.
- [83] K. Wang, H. Yang, X. Yao, F. Xu, et R. Sun, « Structural transformation of hemicelluloses and lignin from triploid poplar during acid-pretreatment based biorefinery process », *Bioresour. Technol.*, vol. 116, p. 99-106, juill. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.028.
- [84] B.-H. Um et G. P. van Walsum, « Acid Hydrolysis of Hemicellulose in Green Liquor Pre-Pulping Extract of Mixed Northern Hardwoods », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 153, n° 1-3, p. 127-138, mai 2009, doi: 10.1007/s12010-009-8561-8.
- [85] J. Heinonen et T. Sainio, « Performance evaluation of a recycle-integrated process for the production and purification of monosaccharides from lignocellulosic biomass », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 156, p. 561-571, déc. 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.10.050.

- [86] T. Sainio, M. Kallioinen, O. Nakari, et M. Mänttari, « Production and recovery of monosaccharides from lignocellulose hot water extracts in a pulp mill biorefinery », *Bioresour. Technol.*, vol. 135, p. 730-737, mai 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.08.126.
- [87] T. E. Amidon et S. Liu, « Water-based woody biorefinery », *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, n° 5, p. 542-550, sept. 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.012.
- [88] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : mécanismes de transfert », *Tech. Ing.*, p. 29, 2010.
- [89] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité », *Tech. Ing.*, p. 25, 2010.
- [90] E. Koivula, M. Kallioinen, S. Preis, L. Testova, H. Sixta, et M. Mänttari, « Evaluation of various pretreatment methods to manage fouling in ultrafiltration of wood hydrolysates », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 83, p. 50-56, nov. 2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.09.006.
- [91] X. Chen *et al.*, « Recovery of Oligosaccharides from Prehydrolysis Liquors of Poplar by Microfiltration/Ultrafiltration Membranes and Anion Exchange Resin », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 3, p. 937-943, mars 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01029.
- [92] E. M. Romero-Dondiz, J. E. Almazán, V. B. Rajal, et E. F. Castro-Vidaurre, « Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, p. 727-735, janv. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.06.022.
- [93] M. Minhalma et M. N. de Pinho, « Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22, p. 479-488, 2001.
- [94] F. J. Benítez, J. L. Acero, A. I. Leal, et M. González, « The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater », *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, n° 2, p. 1438-1445, mars 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.036.
- [95] M. Minhalma et M. N. de Pinho, « Flocculation/Flotation/Ultrafiltration Integrated Process for the Treatment of Cork Processing Wastewaters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 24, p. 4916-4921, déc. 2001, doi: 10.1021/es010119n.
- [96] F. Helfferich, « Ion-exchange kinetics. III. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 1, p. 39-44, janv. 1962, doi: 10.1021/j100807a008.
- [97] F. D. Dardel, « Échange d'ions - Principes de base », *Tech. Ing.*, p. 25, 2015.
- [98] E. Koivula, M. Kallioinen, T. Sainio, E. Antón, S. Luque, et M. Mänttari, « Enhanced membrane filtration of wood hydrolysates for hemicelluloses recovery by pretreatment with polymeric adsorbents », *Bioresour. Technol.*, vol. 143, p. 275-281, sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.129.
- [99] R. Ranjan *et al.*, « Adsorption of fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass hydrolysates for improved ethanol yield and value-added product recovery », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 122, n° 1, p. 143-148, juin 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.02.025.
- [100] J. C. Parajó, H. Domínguez, et J. M. Domínguez, « Charcoal adsorption of wood hydrolysates for improving their fermentability: Influence of the operational conditions », *Bioresour. Technol.*, vol. 57, n° 2, p. 179-185, août 1996, doi: 10.1016/0960-8524(96)00066-1.
- [101] J. Diz, J. M. Cruz, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Xylitol Production from Eucalyptus Wood Hydrolysates in Low-Cost Fermentation Media », *Food Technol. Biotechnol.*, 2005.
- [102] L. Canilha, J. B. de Almeida e Silva, et A. I. N. Solenzal, « Eucalyptus hydrolysate detoxification with activated charcoal adsorption or ion-exchange resins for xylitol production », *Process Biochem.*, vol. 39, n° 12, p. 1909-1912, oct. 2004, doi: 10.1016/j.procbio.2003.09.009.
- [103] G. B. Carvalho, S. I. Mussatto, E. J. Cândido, et J. B. Almeida e Silva, « Comparison of different procedures for the detoxification of eucalyptus hemicellulosic hydrolysate for use in fermentative processes », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, n° 2, p. 152-157, févr. 2006, doi: 10.1002/jctb.1372.

- [104] M. L. M. Villarreal, A. M. R. Prata, M. G. A. Felipe, et J. B. Almeida E Silva, « Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii* », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, n° 1, p. 17-24, déc. 2006, doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.10.032.
- [105] J. M. Dominguez, N. J. Cao, M. S. Krishnan, C. S. Gong, et G. T. Tsao, « Xylitol production from hybrid poplar wood chips pretreated by the ammonia steeping process », *Biotechnol. Tech.*, vol. 11, n° 5, p. 339-341, mai 1997, doi: 10.1023/A:1018431714955.
- [106] C. Luo, D. L. Brink, et H. W. Blanch, « Identification of potential fermentation inhibitors in conversion of hybrid poplar hydrolyzate to ethanol », *Biomass Bioenergy*, vol. 22, n° 2, p. 125-138, févr. 2002, doi: 10.1016/S0961-9534(01)00061-7.
- [107] F. R. Frazer et T. A. McCaskey, « Wood hydrolyzate treatments for improved fermentation of wood sugars to 2,3-butanediol », *Biomass*, vol. 18, n° 1, p. 31-42, janv. 1989, doi: 10.1016/0144-4565(89)90079-6.
- [108] A. V. Tran et R. P. Chambers, « Ethanol fermentation of red oak acid prehydrolysate by the yeast *Pichia stipitis* CBS 5776 », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 8, n° 7, p. 439-444, juill. 1986, doi: 10.1016/0141-0229(86)90154-7.
- [109] I. S. Horváth, A. Sjöde, N.-O. Nilvebrant, A. Zagorodni, et L. J. Jönsson, « Selection of Anion Exchangers for Detoxification of Dilute-Acid Hydrolysates from Spruce », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 114, n° 1-3, p. 525-538, 2004, doi: 10.1385/ABAB:114:1-3:525.
- [110] X. Chen, Z. Wang, Y. Fu, Z. Li, et M. Qin, « Specific lignin precipitation for oligosaccharides recovery from hot water wood extract », *Bioresour. Technol.*, vol. 152, p. 31-37, janv. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.10.113.
- [111] S. Larsson, A. Reimann, N.-O. Nilvebrant, et L. J. Jönsson, « Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolysates of spruce », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 77, n° 1, p. 91-103, mars 1999, doi: 10.1385/ABAB:77:1-3:91.
- [112] P. Van Soest et R. Wine, « Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents », *J Assn Off. Anal Chem*, vol. 50, 1967.
- [113] R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, et D. Crocker, « Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. », *Natl. Renew. Energy Lab. Tech. Rep. NREL*, 2011.
- [114] J. Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences », *Tech. Ing. Mes. Contrô*, n° R275, p. R275-1, 2000.
- [115] J. Goupy et L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*. Paris: Dunod, 2006.
- [116] A. Mogni, « Fractionnement des complexes lignines-carbohydrates issus de différentes biomasse lignocellulosiques par extrusion bi-vis et séparation chromatographique. », Université de Toulouse, 2015.
- [117] A. Sluiter *et al.*, « Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples », *Gold. Natl. Renew. Energy Lab.*, 2006, Consulté le: févr. 10, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <http://shodexhplc.com/wp-content/uploads/2015/02/NREL-Determination-of-SugarsByproducts-and-Degradation-Products-in-Liquid-Fraction-Process-Samples.pdf>.
- [118] V. L. Singleton et J. A. Rossi, « Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents », *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, n° 3, p. 144-158, janv. 1965.
- [119] L. M. Magalhães, F. Santos, M. A. Segundo, S. Reis, et J. L. F. C. Lima, « Rapid microplate high-throughput methodology for assessment of Folin-Ciocalteu reducing capacity », *Talanta*, vol. 83, n° 2, p. 441-447, déc. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.09.042.
- [120] A. S. Mamman *et al.*, « Furfural: Hemicellulose/xyloso-derived biochemical », *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 2, n° 5, p. 438-454, 2008, doi: 10.1002/bbb.95.
- [121] M.-C. Trouy-Triboulot et P. Triboulot, « Matériau bois-Structure et caractéristiques », 2012.
- [122] R. P. Overend et E. Chornet, « Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments », *Phil Trans R Soc Lond A*, vol. 321, n° 1561, p. 523-536, avr. 1987, doi: 10.1098/rsta.1987.0029.

- [123] W. K. Lewis et W. G. Whitman, « Principles of gas absorption. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, n° 12, p. 1215–1220, 1924.
- [124] « AMBERLITE™ FPX66 ». <https://www.dupont.com/products/amberlitefpx66.html> (consulté le oct. 21, 2019).
- [125] I. Bala, V. Bhardwaj, S. Hariharan, et M. N. V. R. Kumar, « Analytical methods for assay of ellagic acid and its solubility studies », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 40, n° 1, p. 206-210, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jpba.2005.07.006.







## Résumé

---

Les procédés de production de pâte à papier, tels qu'ils ont été optimisés, visent à la valorisation du bois en éliminant toutes les impuretés qui sont rattachées aux fibres de la cellulose. Depuis quelques années la rentabilité de ces industries a fortement diminué. Elles recherchent donc de nouveaux débouchés pour leurs co-produits. Jusqu'à présent les fractions non cellulosiques ont été valorisées sous forme énergétique par combustion. Or, ces molécules peuvent trouver des débouchés dans divers secteurs, générant ainsi une nouvelle source de revenus pour ces sociétés. C'est dans ce contexte que la société Fibre Excellence lancé un projet visant à produire de la cellulose haute pureté conjointement à d'autres molécules pouvant être issues des bois de feuillus, notamment les sucres en C5 (Xylose) et C6 (glucose) et les fractions phénoliques co-extraites. La thèse s'inscrit dans le projet et vise à étudier l'extraction et la purification des composés phénoliques extraits dans des conditions utilisant l'eau subcritique comme solvant d'extraction.

Suite à la caractérisation physico-chimique des 4 essences de bois de feuillus du massif pyrénéen (peuplier, hêtre, chêne et châtaignier), leur extraction en conditions eau subcritique a été optimisée en fonction de différentes conditions opératoires (temps, température, ratio L/S) et pour différents procédés d'extraction allant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. C'est sous l'action de l'eau chaude pressurisée que l'extraction des composés phénoliques (ex : tannins/lignines) et des polysaccharides (hémicelluloses) a été réalisée. Il a été montré que les rendements d'extraction différaient en fonction de la morphologie de l'essence de bois traitée quel que soit le procédé, avec la mise en évidence de limitations par des phénomènes de transfert de matière selon le procédé étudié. De plus, il a été démontré la possibilité d'extraire des composés phénoliques en amont des hémicelluloses. Enfin, la purification d'extraits riches en composés phénoliques a été étudiée en ultrafiltration et en chromatographie échangeuse d'ion ce qui a permis de séparer différentes fractions phénoliques mais aussi l'acide gallique et l'acide ellagique, molécules à haute valeur ajoutée.

## Abstract

---

The pulp production processes, in their optimized form, aim to recover wood by removing all impurities that are attached to cellulose fibres. In recent years, the profitability of these industries has fallen sharply. They are therefore looking for new outlets for their co-products. Until now, non-cellulosic fractions have been recovered in energy form by combustion. However, these molecules can find outlets in various sectors, generating a new source of revenue for these companies. It is in this context that Fibre Excellence launched a project to produce high-purity cellulose in association with other molecules that can be obtained from hardwoods, in particular C5 (Xylose) and C6 (glucose) sugars and co-extracted phenolic fractions. The thesis is part of the project and aims to study the extraction and purification of extracted phenolic compounds using subcritical water as an extraction solvent.

Following the physico-chemical characterization of the four hardwood species of the Pyrenees (poplar, beech, oak and chestnut), their extraction under subcritical water conditions was optimized according to different operating conditions (time, temperature, L/S ratio) and for different extraction processes ranging from laboratory to pilot scale. It is under the action of pressurized hot water that the extraction of phenolic compounds (e.g. tannins/lignins) and polysaccharides (hemicelluloses) was carried out. It has been shown that extraction yields differ according to the morphology of the treated wood species regardless of the process, with limitations highlighted by mass transfer phenomena depending on the process under study. Furthermore, the possibility of extracting phenolic compounds prior to hemicelluloses has been demonstrated. Finally, the purification of extracts rich in phenolic compounds was studied in ultrafiltration and ion-exchange chromatography, which made it possible to separate different phenolic fractions but also gallic acid and ellagic acid, molecules with high added value.