Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)*
Discipline ou spécialité : *Sciences des Agro-ressources*

Présentée et soutenue par *Mlle Rawan ZEITOUN*
Le *Mercredi 09/03/2011*

Titre : *Procédés de fractionnement de la matière végétale - Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé*

JURY

M. Michael O'DONOHUE: Directeur de recherche, LISBP-INSA, Toulouse, Président
M. Mohamed GHOUL: Professeur, LBB-ENSAIA-INPL, Nancy, Rapporteur
M. Maxime PONTIE: Professeur, GEPEA UMR-CNRS 6144, Université d'Angers, Rapporteur
M. Jean-Hugues RENAULT: Professeur, ICMR UMR-CNRS 6229, Université de Reims,Champagne-Ardenne, Membre
M. Luc RIGAL: Ingénieur de recherche, LCA-ENSIACET-INPT, Toulouse, Membre
M. Pierre-Yves PONTALIER: Maître de conférences, LCA-ENSIACET-INPT, Toulouse, Membre

---

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière (SDM)*
Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie Agro-industrielle UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET*
Directeur(s) de Thèse : *M. Pierre-Yves PONTALIER*
Rapporteurs : *M. Maxime PONTIE et M. Mohamed GHOUL*

Procédés de fractionnement de la matière végétale

Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé

Mercredi 9 Mars 2011

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET

Rawan ZEITOUN



Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET). Je tiens donc, tout d'abord à remercier l'ancienne directrice du laboratoire Madame le Professeur Marie-Elisabeth BORREDON, ainsi que le directeur actuel Monsieur le Professeur Carlos VACA-GARCIA de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie ensuite, Monsieur Pierre-Yves PONTALIER, Maître de Conférences, qui a dirigé ce travail de thèse. Nos continuelles oppositions, contradictions et confrontations ont sûrement été la clé de notre travail commun.

Je tiens également à remercier Monsieur Luc RIGAL, Ingénieur de recherche, qui a codirigé ces études. Au travers de nos discussions, il m'a apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Maxime PONTIE, Professeur au GEPEA UMR-CNRS 6144, Université d'Angers, et à Monsieur Mohamed GHOUL, Professeur au LBB-ENSAIA-INPL, Nancy, de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Les commentaires et les questions de ces personnalités scientifiques, tant sur la forme du mémoire que sur son fond, ont contribué à améliorer de manière significative le document.

Grandement merci à Monsieur Jean-Hugues RENAULT, Professeur à l'ICMR UMR-CNRS 6229, Université de Reims, Champagne-Ardenne, pour l'intérêt qu'il porte à mon parcours professionnel ainsi que pour avoir accepté d'être membre du jury. Ses précieux conseils m'ont été de grande utilité.

Merci à Monsieur Michael O'DONOHUE, Directeur de recherche au LISBP-INSA de Toulouse, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Ses remarques et commentaires m'ont permis de clarifier certains points de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tout le personnel du laboratoire de Chimie Agro-industrielle, plus particulièrement à toutes les personnes qui ont eu un rôle tout au long de ma thèse et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre. Ces personnes se reconnaîtront, ils m'ont aidé à répondre à un certain nombre de questions pratiques, techniques ou scientifiques, que je me suis posée.

Mes remerciements sont également adressés à tous mes collègues doctorants et à ceux qui ont été tour à tour mes collègues de bureau, tout d'abord pour leur accueil, mais surtout pour les nombreuses discussions que nous avons eu.

Je n'oublie pas non plus tous mes amis qui m'ont soutenue et qui ont fait preuve d'une grande compréhension. Ils n'ont pas manqué de s'intéresser à l'évolution de mon travail en demandant souvent des nouvelles. Je les remercie beaucoup.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma mère et mon frère pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Cette thèse est un peu la leur, aussi.

Je clos enfin ces remerciements en dédiant cette thèse de doctorat à la mémoire de mon père.

Quiconque prétend s'ériger en juge de la vérité et du savoir s'expose à périr sous les éclats de rire des Dieux puisque nous ignorons comment sont réellement les choses et que nous n'en connaissons que la représentation que nous en faisons.

Albert Einstein

Introduction générale

Les plantes sont les réservoirs d'une vaste quantité de molécules aux propriétés et activités variées (molécules de structures, de réserve ou possédant une activité biologique). Longtemps utilisée dans son intégralité ou après des transformations élémentaires sous forme de produits alimentaires, de textile, de papier, de bois de construction ou de chauffage, cette matière première est entrée depuis le début des années 1980 dans une nouvelle ère : l'agro-raffinerie ou raffinerie du végétal.

L'agro-raffinage est un concept global, qui en s'appuyant sur les progrès récents de la technologie, permet au moyen de procédés spécifiques la conversion de la biomasse en de nombreux produits de haute valeur ajoutée. Il repose sur le modèle de la raffinerie pétrolière qui utilise du pétrole brut, pour produire des carburants et des produits dérivés variés. De la même façon, les composantes végétales peuvent être extraites puis purifiées et transformées afin d'obtenir des produits aux usages divers dans les domaines énergétique (biocarburants), chimique et parachimique (polymères, tensioactifs, solvants, agromatériaux,…) et agroalimentaires.

Selon le type de la plante utilisée, différentes raffineries du végétal existent: agro-raffinerie de la biomasse ligno-cellulosique (bois, paille de céréales, …), agro-raffinerie des plantes vertes (trèfle, luzerne, graminées,…), et agro-raffinerie des huiles végétales (colza, tournesol,…).

Cependant, face aux nouvelles préoccupations environnementales et aux évolutions du prix des énergies fossiles, les axes qui ont été les plus développés sont liés à la production de biocarburants, bioéthanol ou biodiesel. Dans le cas du bioéthanol, les travaux se sont principalement focalisés sur la purification de la fraction cellulosique et hémicellulosique afin de produire des monomères fermentescibles.

Le laboratoire de Chimie Agro-industrielle travaille depuis près de 20 ans sur le concept de l'agro-raffinerie de la biomasse ligno-cellulosique, mais dans une vision qu'est la valorisation non énergétique des co-produits végétaux afin de produire un nombre maximum de fractions moléculaires. Ainsi, les fractions ligneuse, cellulosique, hémicellulosique, protéique et même la fraction amylacée sont considérées pour leurs propriétés fonctionnelles (épaississantes, collantes,…) ou leurs propriétés à développer des matériaux (films, résines, panneaux,…).

Dans ce sens, de nombreux travaux y ont été réalisés sur le son et la paille de blé, en particulier des fractionnements en extrudeur bi-vis. En effet, le blé est l'une des productions agricoles les plus importantes à l'échelle mondiale. Sa culture est présente dans toutes les régions de la planète, et actuellement, plus de 600 millions de tonnes de blé sont produites chaque année dans le monde. Cette grande production induit la génération d'une énorme quantité de ses co-produits qui restent à mieux valoriser.

Les intitulés de ces travaux sont les suivants :

- Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis : (C. Magro, 1995),
- Procédé de fractionnement des sons de blé – Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes : (R. Raynal, 1996),
- Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis – Obtention d'agro-matériaux : (P. Maréchal, 2001.

Ces études ont permis de montrer la faisabilité de l'extraction des protéines, de la lignine et des hémicelluloses (arabinoxylanes) de la matrice ligno-cellulosique dans des conditions chimiques relativement douces, et permettant de préserver leurs structures moléculaires. Ainsi, un procédé de production des hémicelluloses a été développé, il consiste en une extraction alcaline des hémicelluloses et une précipitation éthanolique des hémicelluloses extraites pour aboutir à une poudre hémicellulosique finale.

Mais, si la partie « extraction » a été optimisée et les conditions d'extrusion bi-vis définies, la purification de l'extrait alcalin hémicellulosique reste partielle. En effet, cet extrait contient des molécules co-extraites et des structures issues de la dégradation de certaines molécules qui ne sont séparées des chaînes hémicellulosiques que par l'étape de précipitation alcoolique. La pureté et la qualité de la poudre d'hémicelluloses finale reste donc faible.

Nos travaux, basés sur les résultats obtenus dans ces études antérieures, ont comme objectif principal, d'améliorer le procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé, en intégrant de nouvelles méthodes de concentration et de purification, telles que l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine échangeuse d'anions. L'extrait hémicellulosique obtenu devra être adapté à un procédé de séchage par lyophilisation ou atomisation.

La sélection des techniques et des technologies associées va nous permettre par la suite de définir un procédé continu et permettant de produire des poudres hémicellulosiques purifiées afin de leur trouver de nouvelles voies d'applications.

Les études présentées dans ce manuscrit porteront sur l'organisation de l'enchaînement des séquences d'opération de fractionnement et de purification, mais également sur la compréhension des mécanismes de transfert et de rétention dans les membranes d'ultrafiltration.

La production des hémicelluloses a été étudiée à deux échelles principales :

- Une échelle laboratoire où l'extraction alcaline en réacteur agité est menée sur le son, la paille et le mélange paille/son,
- Et une échelle pilote où le fractionnement combiné paille/son est effectué en extrudeur bi-vis.

La présentation de ce travail est structurée en cinq chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives qui en découlent.

Le premier chapitre constitue, tout d'abord, une synthèse bibliographique globale répartie sur deux parties essentielles : une première partie présentant le blé et ses co-produits de la récolte, le son et la paille, ainsi que les constituants pariétaux de ces co-produits ; et une deuxième partie traitant des opérations de fractionnement décrites dans la littérature, et permettant d'extraire et d'isoler les structures hémicellulosiques.

Le deuxième chapitre décrit ensuite, les protocoles de mise en œuvre du procédé de production des hémicelluloses à partir du son et de la paille de blé, la conduite des essais et les analyses réalisées.

Le troisième chapitre et le quatrième chapitre sont consacrés aux résultats obtenus lors de la mise en œuvre du procédé à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote respectivement.

Enfin, le cinquième chapitre décrit les travaux menés lors de l'étape d'ultrafiltration en vue d'étudier les mécanismes impliqués dans la séparation des structures hémicellulosiques, tels que les phénomènes de polarisation de concentration à la surface membranaire et les phénomènes de colmatage des membranes.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

Ce chapitre est composé de deux grandes parties : une première partie qui représente un bilan bibliographique sur le blé, les co-produits (son et paille) ainsi que sur les composants des cellules pariétales de ces co-produits ; et une deuxième partie qui traite les opérations de fractionnement de ces matières végétales, décrites dans la littérature afin d'extraire et d'isoler des molécules de type « hémicelluloses ».

Partie 1.

Blé et co-produits

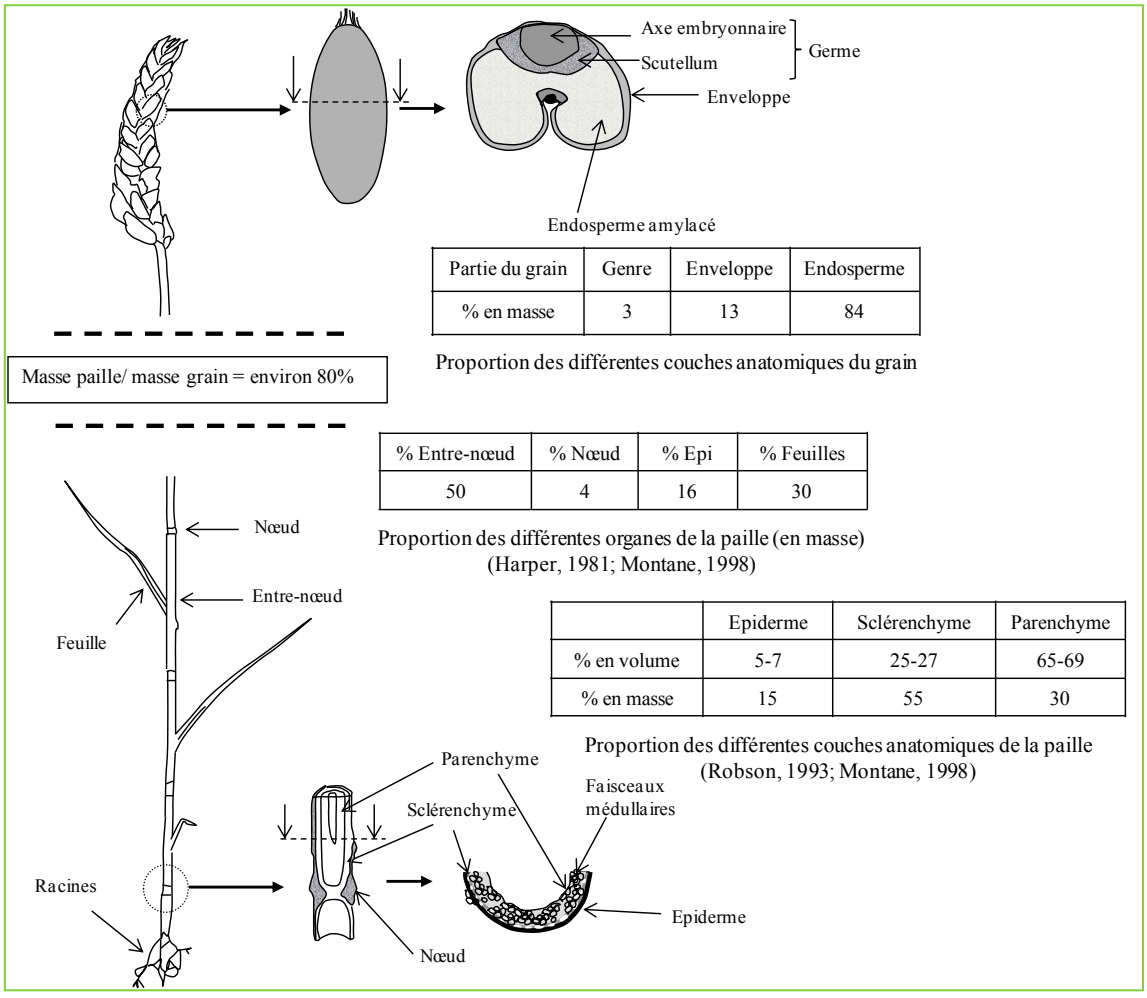
I. Le blé

I.1. Botanique

Le blé est une plante annuelle de la classe des monocotylédones, famille des Graminées, genre *Triticum*. En fonction du degré de diploïdie, on différencie les blés diploïdes *Triticum monococcum* (2n = 14), les blés durs tétraploïdes *Triticum durum* (2n = 28) et enfin les blés tendres hexaploïdes *Triticum aestivum* (2n = 48).

Il appartient avec l'orge, l'avoine, le seigle et le riz, à la famille des céréales à paille, caractérisée par la présence d'une tige où chacune est surmontée par des grains indéhiscents riches en hydrates de carbone (Figure 1).

Le grain de blé est un germe ou embryon entouré d'une zone de réserves de nature protéo-glucidiques, appelée endosperme ou albumen. Ce dernier est composé de cellules contenant des granules d'amidon enchâssées dans une matrice protéique viscoélastique : le gluten. L'ensemble est recouvert par une enveloppe de structure pluri-lamellaire composée d'une grande diversité de tissus spécialisés.



Partie du grain	Genre	Enveloppe	Endosperme
% en masse	3	13	84

Proportion des différentes couches anatomiques du grain

% Entre-nœud	% Nœud	% Epi	% Feuilles
50	4	16	30

Proportion des différentes organes de la paille (en masse)
(Harper, 1981; Montane, 1998)

	Epiderme	Sclérenchyme	Parenchyme
% en volume	5-7	25-27	65-69
% en masse	15	55	30

Proportion des différentes couches anatomiques de la paille
(Robson, 1993; Montane, 1998)

Figure 1 : Structure anatomique de la paille et du son de blé (Maréchal, 2001)

I.2. Culture

Le blé est une plante herbacée qui se développe dans des terres argileuses. Le choix des semis à planter ainsi que la date à laquelle ils doivent être mis en terre revêtent une grande importance. Les recherches scientifiques sur le génome du blé ont permis la mise au point de variétés adaptées au besoin du marché, en fonction de leur utilisation future et leur résistances à certains virus. La culture de divers types de blé a ainsi été favorisée:

- Le blé d'hiver qui est semé à l'automne, il caractérise les régions méditerranéennes. En France, il est semé en Octobre-Novembre et récolté en été.
- Le blé de printemps qui est semé au printemps et caractérise les pays à hiver trop rude comme le Canada et la Sibérie.

Pour un bon développement du blé, quelques exigences sont importantes:

- La température : Elle doit être comprise entre - 6°C et +20°C. L'idéal étant un temps chaud avant la croissance et des conditions d'ensoleillement au cours des étapes ultimes.
- L'humidité : Les précipitations peuvent varier entre 300 millimètres et 1000 millimètres par an, répartis de manière à fournir beaucoup d'eau à la plante durant sa période de croissance et de fines pluies vers la fin de manière à faire gonfler les grains.

Le cycle du blé se déroule en 2 phases (Figure 2):

1. Phase végétative:

La semence de blé est sèche ; le grain commence par s'humidifier dans la terre. Au cours de la « germination », le germe contenu dans les semis développe une première partie s'ancrant dans le sol pour former les racines et une autre pointant vers la surface. La température minimale de germination des grains se situe entre 3 et 4°C. Contrairement à d'autres plantes, les racines des céréales ne pénètrent pas profondément dans le sol, elles sont disposées horizontalement.

2. Période reproductrice:

Les premières pousses sont visibles après 10 jours de la semence, c'est la « levée ». La plante commence réellement sa croissance durant les mois d'hiver pour donner de petites pousses en fin de saison. A un même niveau de la tige et à la base de la plante se constitue une touffe herbacée, cette étape est appelée « tallage ». Commence alors la période dite de « montaison », phase pendant laquelle la plante pousse rapidement si le temps et l'humidité le permettent et au cours de laquelle elle met de nouvelles feuilles. Fin mai l'épi se forme, c'est « l'épiaison ». La « floraison » ne débutera que lorsque la température dépassera les 14°C. La période de « maturation » des grains qui requiert de la chaleur et du temps sec, se fera en plusieurs étapes : la maturité laiteuse (le grain contient encore 50% d'humidité et le stockage des protéines touche à sa fin), la maturité jaune (le grain à perdu en humidité et

l'amidon a été constitué), et la maturité complète (la teneur en humidité atteint 20%). La période des « moissons » commence lorsque le grain est mûr et prêt à être récolté.

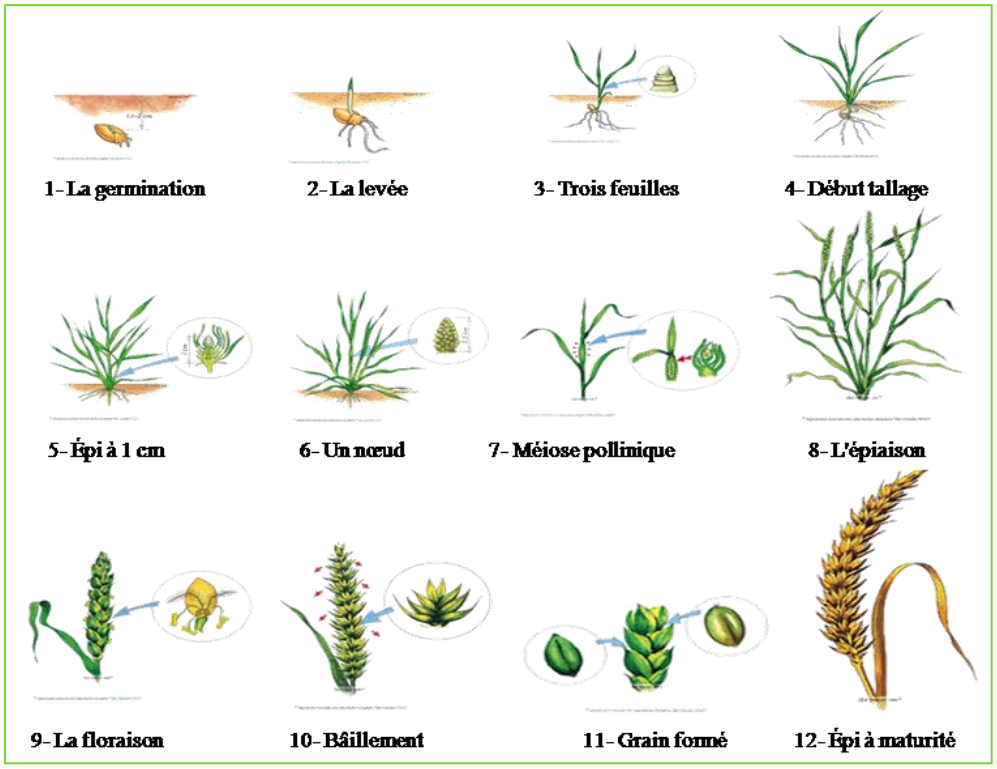


Figure 2: Différentes étapes de la poussée du blé

L'intensification de la culture du blé et la mécanisation poussée de sa récolte permettent de considérer comme une première étape du fractionnement de la plante entière, les traitements menés au champ, et conduisant par effet mécanique aux grains d'une part et à la paille d'autre part. La grande diversité des variétés (sélection pour une meilleure adaptation aux conditions géographiques et climatiques) et des conditions de récolte (hauteur de coupe) rendent très variables les ratios paille/grain, conduisant à des estimations des chiffres moyens des productions de paille, en fonction de celle de grain, différentes selon les régions du globe.

Le blé est une plante dont l'industrialisation et la mécanisation de la récolte rendent disponible de façon compacte, relativement sèche et stockable, une grande quantité de matière sèche sous la forme de fibres d'une part (pailles) et de réserves glucidiques d'autre part (grain).

I.3. Production

Le blé est l'une des productions agricoles les plus importantes à l'échelle mondiale avec celle du riz et du maïs. Actuellement, plus de 600 millions de tonnes de blé sont produites chaque année dans le monde (Tableau 1), c'est-à-dire près de 100 kg par habitant pour l'ensemble de la population mondiale. A la différence, du riz et du maïs dont l'essentiel de la production est

assurée dans une seule région du monde (la Chine pour le riz et les Etats-Unis pour le maïs), la culture du blé est présente dans toutes les régions de la planète, comme le montre le tableau 1, ce qui en fait un symbole d'universalité.

Les principaux pays producteurs sont la Chine, l'Inde, les Etats-Unis et ceux de l'Union Européenne.

A l'intérieur de l'Union Européenne, la France est le premier producteur de céréales en général et de blé en particulier, assurant à elle seule la production de plus de 37,70 millions de tonnes en 2009 (Source FAOSTAT).

Production (Millions de Tonnes)	**2007/2008**	**2008/2009**	**Prévisions 2009/2010**
Europe	124,2	156,1	142,2
- Dont U.E	119,7	151,3	137,4
Ex-URSS	94,1	117,8	102,7
- Dont Kazakhstan	16	13	14
- Dont Russie	49,4	63,7	55
- Dont Ukraine	13,9	25,9	19
Nord et Centre Amérique	79,4	100,4	86
- Dont Canada	20,1	28,6	26
- Dont Etats-Unis	55,8	68	56
Sud Amérique	23	17,2	20,3
- Dont Argentine	16,3	8,3	11
- Dont Brésil	3,8	6	5,3
Proche Orient	39,9	33,2	37,7
- **Dont** Iran	15	10	12,5
- Dont Turquie	15,5	17	18
Extrême Orient	216,3	220,4	217,2
- Dont Chine	109,3	112,5	108
- Dont Inde	75,8	78,6	77,6
Afrique	18,6	20,3	23,3
- Dont Egypte	7,4	7,9	8,2
- Dont Maroc	1,6	3,7	5,2
Océanie	13,4	21,7	22,8
- Dont Australie	13	21,4	22,5
TOTAL Monde	**608,9**	**687,1**	**652,3**

Tableau 1: Production mondiale de blé (blé tendre + blé dur) d'après le Conseil International des Céréales, chiffres du 29/05/2009

La production française de blé se répartit entre deux grandes catégories : le blé dur et le blé tendre. Une troisième variété de blé est cultivée : le triticale, un hybride entre le blé et le seigle, dont environ un million de tonnes sont récoltées chaque année.

Les deux principales variétés de blé se différencient par la cohésion des cellules de l'endosperme amylacé du grain à maturité. Dans le cas du blé tendre, lors du broyage, les cassures ont lieu à travers les cellules de l'endosperme permettant la libération de l'amidon qui donne la farine, alors que dans le cas du blé dur, les fractures dans le grain se propagent aux frontières des cellules, les laissant entières. Ce type de blé est destiné à produire les semoules.

Le blé tendre est principalement récolté dans les grandes plaines du nord de la France. La production française de blé dur est principalement située dans le sud (Figure 3).

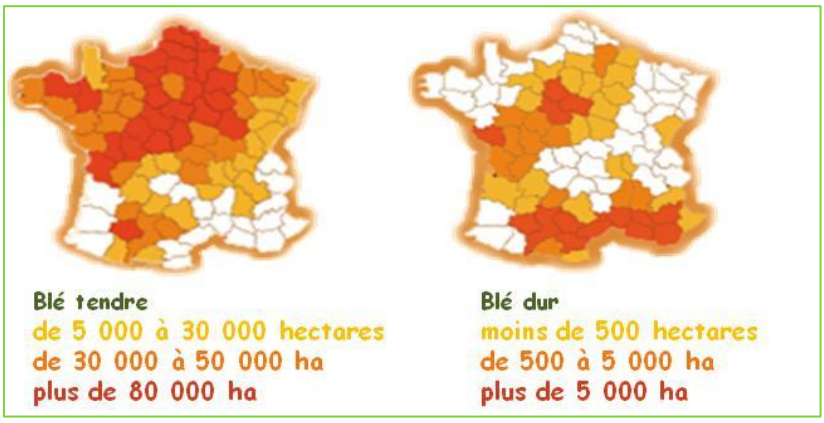


Figure 3: Répartition géographique de la culture du blé tendre et du blé dur en France

II. Le grain de blé

De forme ovoïde, le grain de blé a une couleur variant du roux au blanc. Sur le plan botanique, le blé est un fruit sec et indéhiscent contenant la graine, appelé « caryopse ». Sur sa face ventrale, il est traversé d'un sillon qui longe la longueur du grain. La face dorsale comporte un pôle apical où se trouve une « brosse » qui est le système respiratoire du grain, et un pôle basal où se situe le germe du grain (Figure 4).

Du centre de la graine vers la périphérie, le caryopse présente trois grandes parties :

1) Le germe :

Le germe est l'embryon qui donnera naissance à une future plante. Il renferme beaucoup de matières grasses et de vitamines, et représente 2 à 3 % du poids total du grain. Il est constitué de deux parties, l'axe embryonnaire d'une part, composé de cellules parenchymateuses mérismatiques, dont les parois sont fines et non lignifiées, et le scutellum (cotylédon) d'autre part, qui fonctionne comme un organe de stockage (Pomeranz, 1987).

2) L'endosperme :

L'endosperme amylacé ou albumen amylacé représente 81 à 88 % du poids total du grain (Pomeranz, 1987). Il est composé de trois types de cellules parenchymateuses de tailles variables. Celles-ci présentent des profils isodiamétriques, prismatiques et allongés allant respectivement de la région centrale vers la périphérie. Le contenu des cellules de l'endosperme est constitué de granules d'amidon sphériques et lenticulaires, enchâssés dans une matrice protéique viscoélastique, le gluten.

3) Les tissus maternels :

Ces tissus sont constitués d'un ensemble d'enveloppes qui protègent la graine et qui, avec l'assise protéique, donneront le son, après la mouture. Ces enveloppes, riches en minéraux et fibres insolubles, représentent 13 à 16 % du poids total du grain (Pomeranz, 1987).

Le blé étant une céréale à grains « nus », ces enveloppes ne doivent pas être confondues avec les glumelles, qui restent adhérentes au grain chez les céréales « vêtues » comme l'épeautre, l'orge ou le riz dont le grain doit être décortiqué avant la mouture.

Les tissus maternels jouent un rôle important dans la technologie de transformation du grain. Ils sont composés de l'intérieur vers l'extérieur, d'une couche nucellaire, du tégument séminal, du péricarpe et d'une coupe externe.

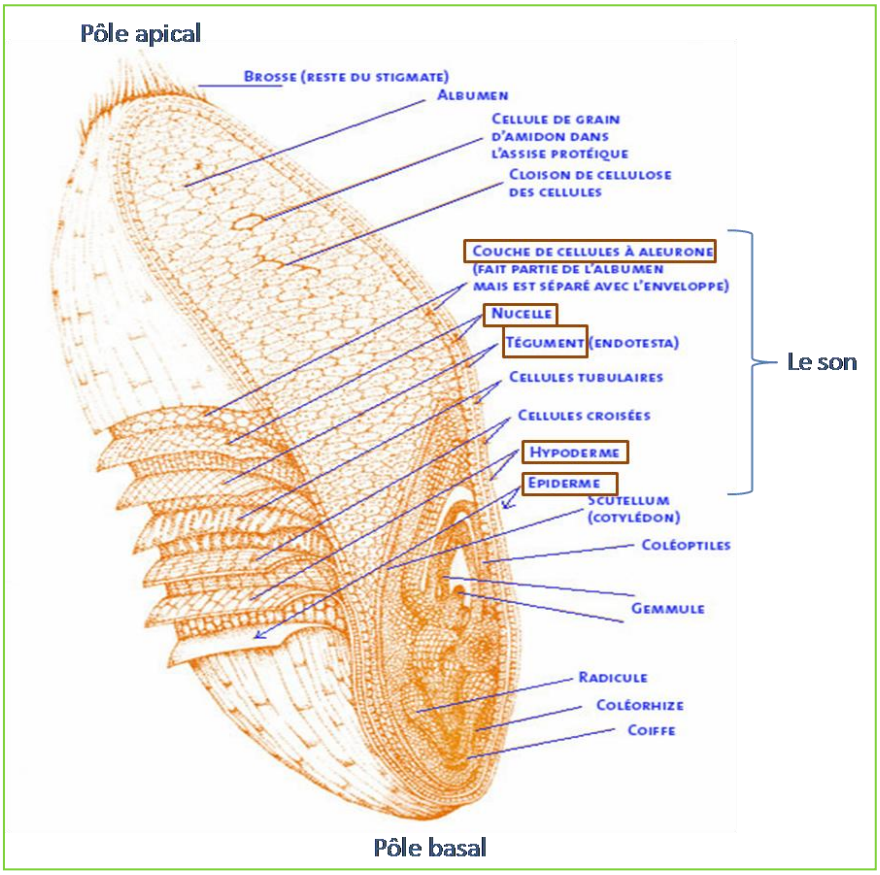


Figure 4 : Anatomie du grain de blé (Pomeranz, 1987)

III. Le son de blé

III.1. Structure macroscopique

Le son de blé est un co-produit de la minoterie, il représente avec la farine et le germe, l'une des trois fractions de la mouture (Figure 5).

D'un point de vue tissulaire, alors que le germe et la farine proviennent de l'embryon amylacé, le son est issu des parties externes du grain qui représentent l'ensemble des tissus maternels auxquels reste rattachée la couche aleurone, excepté de la coque éliminée lors du battage à la récolte. Le son est riche en polysaccharides pariétaux contrairement à l'endosperme qui présente une haute teneur en amidon. Sa composition varie en fonction de ses variabilités génétiques et éco-physiologiques ainsi qu'en fonction du mode de fractionnement et de mouture, laissant des quantités d'amidons résiduels plus ou moins grandes.

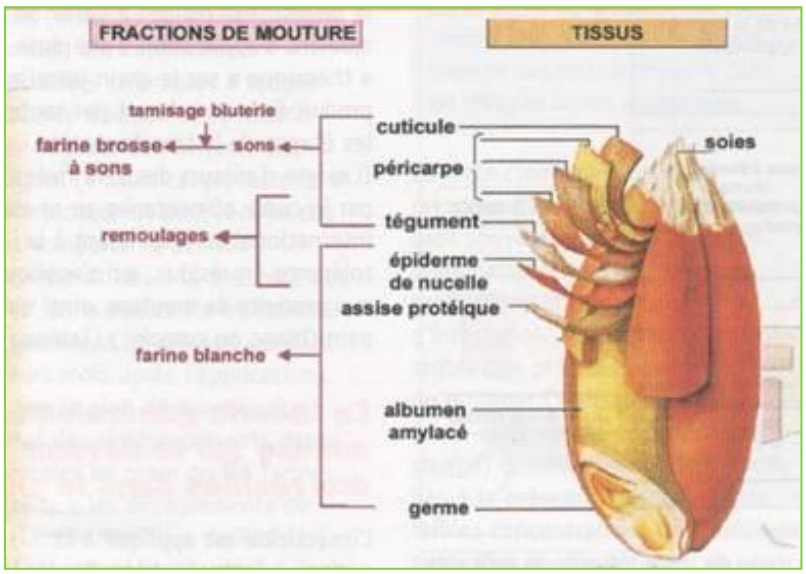


Figure 5 : Fractions de mouture du grain de blé

III.2. Structure microscopique

D'un point de vue histologique, le son du blé est un empilement de couches cellulaires très différentes botaniquement, cytologiquement et biochimiquement (Figure 6). Il comprend le tégument, le manteau, la couche nucellaire et la couche aleurone (Piot, 2000).

1) Le tégument du fruit est constitué du péricarpe externe, comprenant l'épiderme et l'hypoderme, et du péricarpe interne, comprenant des cellules croisées en position perpendiculaire à l'axe long du grain et des cellules tubulaires en position parallèle. Les péricarpes ont un rôle de protection mécanique et de résistance aux agents pathogènes mais interviennent aussi dans la régulation de l'adsorption de l'eau (barrière à la perméabilité à l'eau).

Le péricarpe externe :

Le péricarpe externe consiste en des cellules parenchymateuses aplaties, à parois épaisses recouvertes par l'hypoderme et l'épiderme. Elles constituent un plan de clivage entre le péricarpe interne et le complexe épiderme/hypoderme facilement rompu durant la mouture. Le péricarpe externe représente la fraction « beeswing » du son.

- L'épiderme est un tissu mort formé d'une monocouche cellulaire de 20 µm d'épaisseur sur 100 à 300 µm de longueur recouverte sur la surface externe d'une très fine couche apparentée à une cuticule. Cette cuticule est relativement imperméable ce qui induit une certaine résistance à la pénétration de l'eau et de solutés.

- L'hypoderme est constitué d'une ou deux couches cellulaires moins épaisses qui présentent rarement un espace intercellulaire.

A maturité physiologique du grain, le péricarpe externe est un assemblage de cellules mortes à parois épaisses fortement compressées. Ces parois sont composées d'un grand nombre de composés : cellulose, arabinoxylanes fortement ramifiés, lignine, protéine, polyesters, composés phénoliques ramifiés aux arabinoxylanes notamment des acides diféruliques, et autres composés mineurs.

Le péricarpe interne :

Le péricarpe interne est formé par une couche de cellules tubulaires à parois lignifiées et d'une couche de cellules croisées étroitement liées présentant des parois lignifiées alvéolées. Ces cellules, à maturité du grain, sont des cellules mortes.

- Les cellules croisées ou encore cellules transversales sont les plus éloignées du centre du grain, de forme cylindrique et arrangées sans espace intercellulaire, de taille variable (environ 150 µm sur 20 µm). Elles sont beaucoup moins épaisses au niveau des flancs du grain, en raison d'une pression accentuée liée au remplissage hétérogène de l'albumen amylacé.

- Les cellules tubulaires sont localisées vers l'intérieur du grain. Leur structure rappelle celle des cellules croisées. Néanmoins, leur présence est incomplète autour du grain, parfois espacée par de larges intervalles au niveau de l'arête dorsale du grain. Ainsi, en fonction de la partie du grain, ces cellules peuvent être normalement absentes. Comme les cellules croisées, les cellules tubulaires possèdent une capacité photosynthétique lors de la phase de maturation, qui disparaît à maturité. Les composés chimiques constitutifs du péricarpe interne sont aussi nombreux et en quantités comparables à ceux du péricarpe externe.

2) Le manteau de la graine, est constitué de la testa et d'un film pigmentaire interpénétré. Ces deux tissus sont combinés l'un à l'autre. La testa joue un rôle important dans la circulation de l'eau entre l'extérieur et la graine et participe à la régulation de la germination.

La testa est un assemblage pluristratifié décrit comme un ciment très hydrophobe de composition biochimique complexe. A l'intérieur de la testa, une ou deux couches de cellules

très compressées riches en lipides fusionnent avec le film pigmentaire lui-même constitué de cellules déstructurées. Celles-ci sont riches en lipides, incrustations phénoliques et pigmentaires. Cet assemblage conduit à un maillage très dense, lui-même recouvert sur ces deux faces d'une couche apparentée à la cutine.

Tout comme le péricarpe externe, la testa a un rôle physiologique dans le contrôle de la maturation et de la germination du grain, en agissant comme une barrière à la circulation d'eau, de nutriments et de gaz.

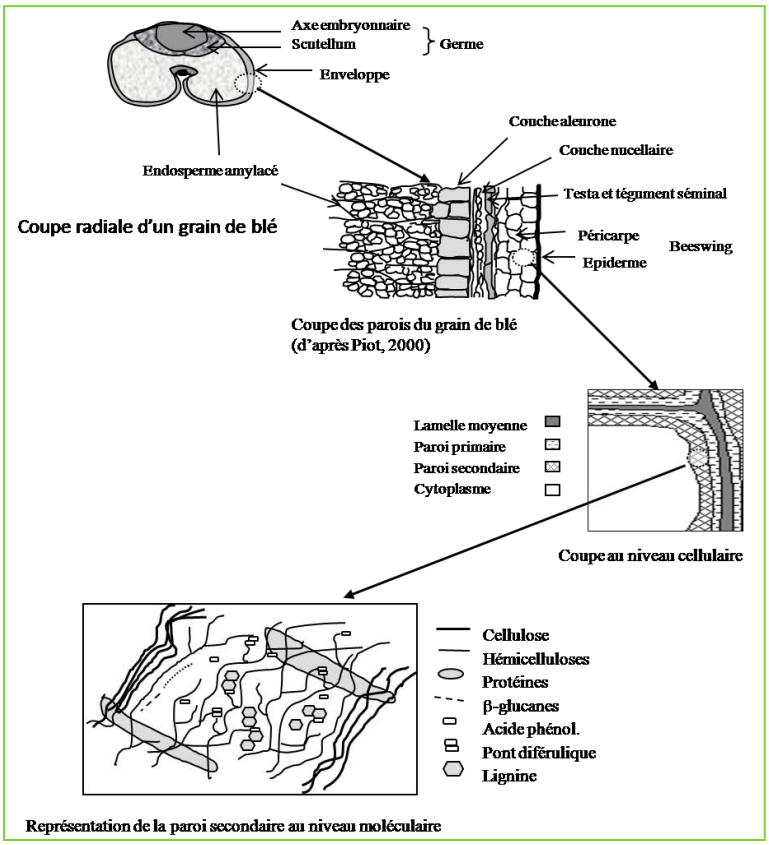


Figure 6 : Structure microscopique et moléculaire du son de blé (Piot, 2000)

3) La couche nucellaire, encore appelée « bande hyaline » ou « épiderme du nucelle », est une monocouche cellulaire complètement écrasée et vidée de son contenu lors de l'expansion de l'albumen amylacé au cours du remplissage du grain. Elle recouvre immédiatement la couche aleurone et forme une interface qui limite tissus fille/tissus mère et constitue un plan de clivage lors du broyage.

A maturité, elle est composée de cellules à parois fines et non lignifiées qui adhèrent fortement aux couches sous et sus-jacentes. Ces parois cellulaires d'environ 20 µm d'épaisseur, mais très variable en fonction de la région du grain observée, sont plus hydratées ; les arabinoxylanes présents sont globalement faiblement substitués, en particulier par des groupements arabinose.

Entre la couche nucellaire et la couche cellulaire adjacente (aleurone) s'intercale une couche « amorphe », de faible épaisseur, inégale dans sa forme et dans son épaisseur, « le lysat cellulaire », qui correspond vraisemblablement aux vestiges du contenu cytoplasmique de la couche nucellaire. Cette couche est hydrophobe et participe au contrôle du passage de l'eau et de solutés provenant de l'extérieur du grain.

4) La couche aleurone, également appelée assise protéique, constitue d'un point de vue histologique la couche externe de l'albumen, elle l'entoure complètement et en fait partie, mais elle ne contient pas d'amidon. Ses rôles physiologiques sont nombreux, en particulier au cours de la germination de la graine. Elle consiste en deux couches distinctes : l'une interne, relativement fine et reste intact lors de la germination. La seconde, externe et plus épaisse, et est, en revanche, dégradée lors de la germination.

Les cellules de cette couche sont disposées sous forme d'une couche unique. Elles sont volumineuses (40 µm de diamètre environ) et de forme polygonale. Elles présentent une proportion importante de parois (environ 35% du volume) et un contenu cytoplasmique dense avec un large noyau.

Le cytoplasme est très vacuolisé, beaucoup de ces vacuoles contiennent des enzymes hydrolytiques qui favorisent l'amorce de la germination du grain, ou au contraire des antagonistes protéiques (inhibiteurs de ces mêmes enzymes). Les réserves intra-cytoplasmiques de la couche aleurone sont des sources nutritionnelles ou des produits de base destinés à diverses applications : phytates, lipides, minéraux, protéines, composés phosphorés,…

Globalement, la paroi de la couche aleurone est très riche en arabinoxylanes (environ 60%) et en glucanes (environ 25%), mais ne contient que peu de cellulose. La chaîne principale des arabinoxylanes est moins substituée que dans le péricarpe, mais en revanche, renferme de nombreux esters d'acides féruliques. Cette chaîne est plus proche de celle retrouvée dans les parois de l'albumen amylacé.

III.3. Utilisations principales

III.3.1. Alimentation animale

En France, la plus grande partie de la production annuelle de son de blé est destinée à l'alimentation animale, en particulier à celle des ruminants même si une petite partie est destinée à l'alimentation des monogastriques, tels les porcs. Le son est utilisé en tant que source de protéines et en tant qu'agent de charge grâce à ses propriétés de rétention des liquides.

III.3.2. Alimentation humaine

Les qualités nutritionnelles et physiologiques particulières du son font qu'il est aussi utilisé dans le domaine de l'alimentation humaine en tant que 'fibres alimentaires', notamment dans le domaine de la boulangerie sous la forme de pains et de biscuits. Ceci signifie qu'il fait alors

partie des aliments, mais qu'il n'est pas dégradé par des enzymes propres à l'homme (Selvendran et al., 1980 ; Ralet et al., 1990). Sa consommation aurait des effets bénéfiques sur le transit intestinal en régulant sa durée, sur le foie et sur la modération du taux de cholestérol. Il aurait aussi un rôle dans la prévention d'un certain nombre de maladies et de cancers en agissant comme un inhibiteur d'agents mutagènes.

III.3.3. Industrie papetière

Le son de blé, plus ou moins traité pour éliminer l'amidon pourrait trouver des débouchés dans les domaines de l'industrie papetière où sa faible teneur en lignine peut représenter un avantage.

III.3.4. Applications diverses

Il pourrait être inclus comme agent de charge pour la fabrication des panneaux de particules.

Il a aussi été étudié, pour la fermentation en vue de produire de l'éthanol, de l'acide citrique, des produits de cosmétologie, ou pour la production de champignons ou d'enzymes.

Les arabinoxylanes de son de blé peuvent gélifier grâce aux substituants d'acides phénoliques. Cette propriété leur ouvre des applications médicales sous la forme de gels utilisés pour recouvrir des blessures et accélérer la cicatrisation (Greenshields, 1993). Les propriétés filmogènes des arabinoxylanes de son de blé permettent aussi d'envisager des débouchés dans le domaine de l'enrobage des semences.

Toutes ces propriétés physiologiques sont actuellement des sujets de recherche et des débouchés possibles pour les hémicelluloses extraites, souvent limités par des problèmes de production de qualité constante. Le développement de procédés industriellement rentables est donc un enjeu très important. Ce type de procédé concernerait en réalité le fractionnement de la plante pour la production de fractions amylacées, polysaccharidiques et fibreuses.

IV. La paille de blé

IV.1. Structure macroscopique

Le terme « paille » est généralement utilisé pour désigner les tiges et les feuilles sèches, co-produits de la récolte du grain des cinq « céréales à paille ».

Remarquons cependant que ce terme est aussi utilisé pour désigner les tiges et les feuilles d'autres types de plantes, comme par exemple le lin oléagineux, le sorgho grain et le colza, ce qui semblerait indiquer que, par extension du cas du blé, le mot « paille » désigne les tiges et les feuilles séchées des plantes ne présentant pas une structure rigide en forme de canne, associée souvent à la présence de moelle dans les canaux médullaires de la tige, comme dans le cas du maïs ou du tournesol.

La paille de blé est constituée par la tige et l'épi (ou rachis) à son sommet ; elle a pour rôle de porter les organes reproducteurs et les feuilles, ainsi que le système de transport de l'eau et

des nutriments. La tige est un cylindre creux, constitué de couches concentriques et divisée en nœuds et entre-nœuds sur lesquels se développent les feuilles (Figure 1).

Dans le cas du blé, on compte 5 à 6 nœuds sur la plante à maturité. Les entre-nœuds, qui représentent environ 50% de la masse de la paille, lui donnent sa résistance mécanique alors que les nœuds et les feuilles qui contiennent plus de minéraux et moins de cellulose que les entre-nœuds ont une moins bonne tenue mécanique (Montane et al., 1998).

Un brin de paille mesure entre 70 et 120 cm de longueur et 3 à 3,5 mm de diamètre, pour une masse variant entre 1,3 et 2 g. Les variétés de blé cultivées actuellement sont des variétés à pailles relativement courtes (70 à 90 cm).

IV.2. Structure microscopique

Sur le plan microscopique, la paille est constituée par un assemblage de cellules de nature différentes selon leur localisation. En effet, les structures végétales des plantes annuelles sont constituées de couches concentriques appelées, en allant de la périphérie vers le centre, l'épiderme, le sclérenchyme, le parenchyme et la moelle, cette dernière n'étant pas toujours présente. Dans le cas de la paille de blé, le sclérenchyme qui est la couche qui donne sa rigidité à l'organisme, représente environ la moitié de la masse de la plante (Figure 7).

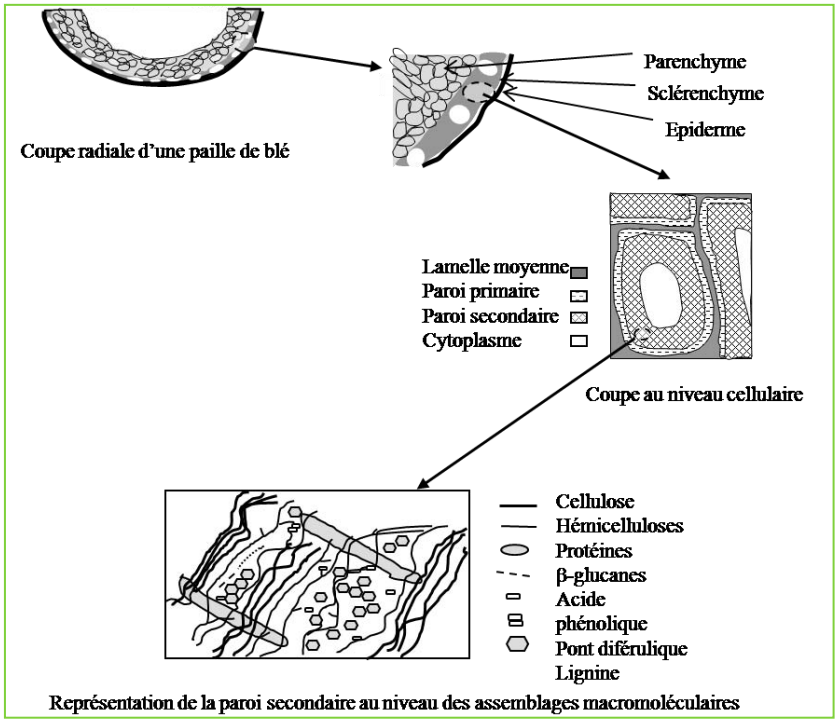


Figure 7: Structure microscopique et moléculaire de la paille de blé (Robson et Hague, 1993)

Les cellules de l'épiderme et du parenchyme sont les plus petites et possèdent peu de caractéristiques fibreuses, celles du sclérenchyme sont les plus grandes et les plus rigides car les plus riches en cellulose (Montane et al., 1998).

La particularité des cellules de la matière végétale est que leur paroi, qui sépare leur cytoplasme du milieu extérieur, est constituée d'une structure pluri-lamellaire constituée principalement de polyosides et de lignine, dans laquelle chaque couche a une structure différente (Robson et Hague, 1993). Ces cellules végétales sont séparées les unes des autres par la lamelle moyenne. Ainsi, le brin de paille peut être considéré comme un assemblage de fibres pariétales dont la dimension de fibre ultime est estimée de 1,1 à 1,5 mm de long pour 23 µm de diamètre, collées entre elles par les constituants de la lamelle moyenne. La longueur des cellules dans les entre-nœuds de paille est estimée à une valeur un peu supérieure à 1 mm ce qui permet d'assimiler les fibres ultimes à une cellule individuelle du sclérenchyme (Robson et Hague, 1993). Ces fibres ultimes ne sont elles-mêmes qu'un assemblage de micro-fibrilles de cellulose associées entre elles par la lignine et les hémicelluloses (Figure 8). Ces dernières s'organisent en fonction de leur affinité : les hémicelluloses, dont la structure est proche de la cellulose, sont au voisinage des micro-fibrilles et s'orientent plus ou moins avec elles, alors que les lignines, que leur nature hydrophobe rend incompatible avec la cellulose, forment des globules isolés. Hémicelluloses et lignines sont reliées entre elles par des ponts phénoliques. L'ensemble est réticulé par des glycoprotéines de structure.

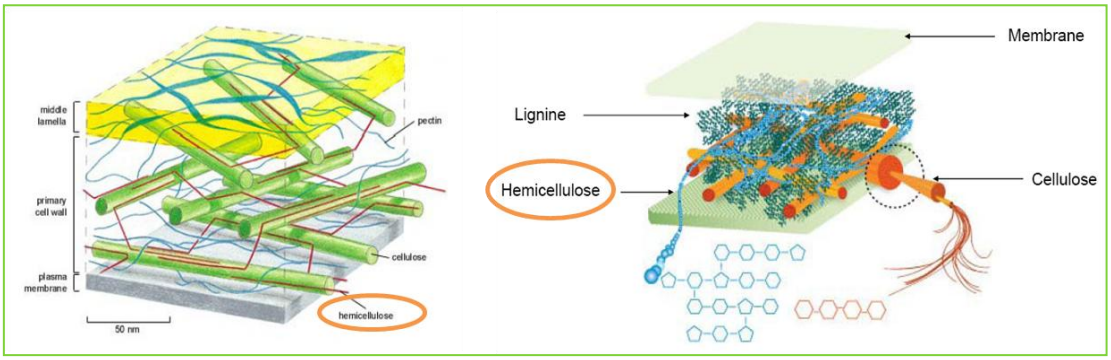


Figure 8: Organisation de différentes molécules au niveau de la paroi cellulaire primaire (à gauche) et secondaire (à droite)

Cet assemblage, dépourvu d'orientation dans la paroi primaire des cellules est, au contraire, orienté au niveau des parois secondaires.

Dans la paroi primaire des cellules, les hémicelluloses constituent une phase amorphe dans laquelle baigne un réseau de fibres de cellulose peu organisées. La structure d'ensemble est relativement lâche, plastique et hydrophile, car elle est peu lignifiée. La paroi secondaire est plus organisée que la paroi primaire : Elle est stratifiée et épaissie par des dépôts de cellulose très cristalline, disposés en sous-couches orientées, qui forment une charpente fibrillaire très compacte, rigide et inextensible, procurant une grande résistance mécanique, avec imprégnation possible de lignine. La paroi secondaire est la couche la plus épaisse (Roland, 1980) et représente plus des trois quarts de la paroi cellulaire ; son comportement influence donc fortement celui de la cellule toute entière et celui du tissu composé par les cellules.

IV.3. Utilisations principales

En dehors de leur enfouissement dans les sols, où elles sont utilisées comme agent structurant et amendement organique et minéral, et de leur brûlage, où elles sont utilisées comme apport minéral aux sols (technique qui tend à être abandonnée), les utilisations traditionnelles des pailles telles quelles sont liées à leurs caractéristiques de fibres lignocellulosiques.

IV.3.1. Alimentation animale

Le principal débouché actuel des pailles reste la litière pour le bétail. Cette utilisation directe de la paille, liée à ses propriétés d'absorption de l'urine et d'aide à l'enlèvement des excréments représente près de 70% de la récolte annuelle de paille en France, soit 8 millions de tonnes par an.

Néanmoins, sa faible teneur en sucres assimilables, et en protéines en font un aliment pauvre, ce qui limite son utilisation à des compléments d'aliments comme les pulpes de betteraves ou les tourteaux d'oléagineux. Sa faible digestibilité est en partie due à la lignine mais cette dernière peut facilement être déstructurée. De nombreuses études ont été menées pour améliorer la valeur nutritive de la paille pour différentes espèces animales, après des traitements alcalins, oxydants ou de dégradation enzymatique.

IV.3.2. Culture des champignons de couche

La paille mélangée avec du fumier de cheval peut servir de substrat de décomposition pour la culture des champignons de couche (200 000 tonnes/an de pailles utilisées). Le compost, après cueillette des champignons, constitue un bon amendement humique et calcique.

IV.3.3. Industrie papetière

La fabrication de pâte à papier utilise massivement le bois comme matière première, mais il est aussi possible de travailler à partir de la paille. En effet la teneur en cellulose des pailles de blé (≈ 40%) est comparable à celle du bois et la teneur en lignine est inférieure, ce qui devrait permettre d'obtenir de pâtes de qualités équivalentes avec un traitement plus doux et moins long. La longueur des fibres de paille de blé est inférieure à celle des fibres de bois tendre mais leur largeur est supérieure et leurs dimensions sont très proches de celles des fibres de bois dur. Elles affichent néanmoins des différences de comportement lors des étapes de travail mécanique, les fibres de paille conduisant à une quantité plus importante de fines particules.

L'utilisation de la paille dans ce type d'application est limitée d'une part par la quantité de minéraux, et en particulier de silice contenue dans le végétal, et d'autre part par les coûts d'approvisionnement et de stockage. Certains pays, aux ressources en bois limitées utilisent des quantités importantes de pailles de blé ou d'autres céréales pour la production de papier.

IV.3.4. Utilisation énergétique

En France, la consommation annuelle des pailles de blé et d'orge en tant que combustible est estimée à seulement 100 000 tonnes.

La valeur énergétique de la paille, à 90% de matière sèche, est égale à 39% de celle du fuel. Des études ont été menées en vu de mettre en forme la paille en briquettes suffisamment denses pour en faciliter le transport en vue d'une utilisation comme matière première ou pour produire de l'énergie (O'Dogherty, 1989 ; Kronbergs, 2000). Mais les techniques de densification envisagées se heurtent à des problèmes de coût et de résistance des matériaux. De plus, il est à noter que la filière valorisation énergétique de la paille est pénalisée par la forte teneur en matière minérale car sa combustion génère beaucoup de cendres.

En revanche, sur ce plan, il faut citer les études pilotes menées sur la conversion de la paille en éthanol qui pourra être utilisé tel quel ou en formulation comme biocarburant. Mais que ce soit pour le son ou pour la paille de blé, les réactions de conversion microbienne ou enzymatique ont un rendement limité sur la matière végétale native, à cause de la lignine qui limite l'accessibilité des polysaccharides, de la présence des acides phénoliques qui sont des inhibiteurs d'activité microbienne et enzymatique, et du degré de cristallinité de la cellulose (Carr et Doane, 1984 ; Gould, 1989, Montane et al., 1998).

La matière végétale doit donc subir une déstructuration préalable par explosion à la vapeur ou un prétraitement par une base afin d'augmenter la surface spécifique et l'accessibilité des sucres par les micro-organismes et d'éliminer les composés phénoliques. Un des inconvénients majeurs de ces prétraitements est qu'ils peuvent générer, outre les molécules fermentescibles, des quantités importantes de produits de dégradation qui sont aussi des inhibiteurs de fermentation (Barl et al., 1991).

IV.3.5. Production de xylose

Le fractionnement chimique des pailles a été largement étudié. Les hémicelluloses de la paille sont très riches en xylose. Elles pourraient donc trouver, après extraction, des débouchés dans la production de xylose par hydrolyse acide ou enzymatique (Magro, 1995). Le xylose pourra être valorisé en tant que tel ou transformé en dérivés. Le furfural, obtenu par cyclodéshydratation des pentosanes est une molécule polyfonctionnelle qui peut être utilisée comme solvant et peut servir de synthon pour de nombreux monomères proches de ceux proposés par la pétrochimie. Il pourrait donc servir de base à la synthèse de nombreuses molécules (Linden et Lorient, 1994).

Le xylitol, qui peut être obtenu par hydrogénation d'un sirop de xylose, peut être utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme substituant du saccharose. Il possède le même pouvoir sucrant que le saccharose, mais sa métabolisation ou sa dégradation en glucose par le foie est lente et incomplète. Cet effet retard rend l'utilisation du xylitol intéressante dans l'alimentation des personnes souffrant de diabète (Linden et Lorient, 1994).

IV.3.6. Application diverses

Signalons enfin que des valorisations des hémicelluloses de paille en tant qu'adhésif, épaississant, stabilisant, émulsifiant ainsi que dans la formation de films ont été mentionnées (Fang et al., 1999, Spiridon et Popa, 2008). Des essais ont aussi été menés pour les incorporer

en tant qu'additif dans des peintures décoratives. Enfin, elles auraient aussi des propriétés intéressantes sur le plan médical car elles présenteraient une activité hypocholestérolimique.

Cependant, plusieurs problèmes viennent systématiquement gêner les tentatives de développement industriel : les bottes de paille habituellement récoltées sont de faible densité, ce qui génère des coûts de transport élevés, la récolte de la paille est une activité saisonnière, ce qui oblige à recourir au stockage, mais surtout, la paille est affectée par des phénomènes de variabilité qui affectent leur qualité.

V. Composition et structure chimique du son et de la paille de blé

V.1. Composition chimique du son

La répartition des composants du son dans les différentes couches se traduit par une grande hétérogénéité qualitative et quantitative. Outre les nombreuses espèces et variétés de blé, et les divers procédés de mouture, la composition chimique est aussi fonction de la taille de l'amande, de la maturité de la plante, de la taille du germe, de l'épaisseur des couches externes, de la durée et des conditions de stockage et du conditionnement des grains avant la mouture et des différences dans les méthodes de dosage utilisées.

Les résultats relevés dans la littérature sont assez dispersés (Tableau 2).

Référence	Raynal, 1996	Bergmans et al., 1996	Bataillon et al., 1998
Hémicelluloses	37 (1)	41,4 (5)	19 (2)
Lignine	6,7 (1)	9,8 (4)	3 (1)
Cellulose	9,2 (1)	12,6 (3)	11 (1)
Amidon	20 (8)	11,8 (8)	29 (8)
Protéines	14,8 (7)	15,9 (6)	14 (7)
Cendres	5,3 (9)	n.d	4 (9)

(1) dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF)

(2) déterminées par HPLC

(3) par différence après les autres mesures

(4) dosée par la méthode de Klason

(5) déterminées par chromatographie gaz

(6) dosées par la méthode de Kjeldhal (N*6,25)

(7) dosées par la méthode de Kjeldhal (N*5,7)

(8) par voie enzymatique

(9) détermination par calcination à 550°C

n.d.: valeur non déterminée par l'auteur

Tableau 2 : Composition chimique du son de blé brut (en % de Matière Sèche)

Les hémicelluloses sont, après l'amidon, le composé majoritaire du son brut. Les protéines proviennent majoritairement de la couche aleurone, couche la plus interne de l'enveloppe qui forme la frontière avec l'endosperme amylacé.

La fraction fibres lignocellulosiques (définie comme la somme cellulose + hémicelluloses + lignine) représente 53 à 63% de la matière sèche des sons industriels. Après lavage à l'eau, cette proportion atteint plus de 80%. La mise en œuvre d'enzymes pour éliminer l'amidon et les protéines la modifie également (Tableau 3).

Une caractéristique de ces fibres de son est que la fraction hémicellulosique est particulièrement importante (60 à 70% de la somme des trois constituants de la fraction fibre) et que la fraction lignine est peu représentée (généralement inférieure à 10%) alors que la fraction cellulose est minoritaire.

La teneur en amidon est inférieur à 1% dans le son désamylacé.

Référence	**Raynal, 1996**	**Bergmans et al., 1996**	**Bataillon et al., 1998**	**Maréchal, 2001**
Prétraitement	Extraction de l'amidon par lavage à l'eau	Extraction des protéines avec un détergent neutre puis extraction enzymatique de l'amidon	Extraction de l'amidon par voie enzymatique	Extraction de l'amidon par lavage à l'eau
Hémicelluloses	60	62,1	45	62,3
Lignine	8	14,3	6	3,8
Cellulose	15,5	17,6	25	18,7
Protéines	15,2	5	9	15,6
Cendres	1	n.d.	1	1,5

Les méthodes d'analyse utilisées sur le son désamidonné sont les mêmes que celles du Tableau 2

Tableau 3 : Composition chimique du son de blé désamidonné (en % de Matière Sèche)

V.2. Composition chimique de la paille

La composition en hémicelluloses, lignine, cellulose, protéines et cendres de la paille de blé est très variable (Tableau 4), d'une part à cause de la variabilité de la matière végétale fonction de la nature du sol, du climat et de l'état de maturité de la plante au moment de la récolte, et d'autre part, à cause des différentes méthodes d'analyse employées.

Cependant, quels que soit les auteurs, la cellulose constitue le composé majoritaire de la paille, suivie par les hémicelluloses.

La lignine représente environ 14% de la masse de la matière sèche de la plante, ce qui fait de la paille une matière végétale peu lignifiée, par comparaison avec le bois.

Les minéraux sont présents en plus faible quantité (≈ 5%) et les protéines sont un composé minoritaire.

Référence	Harper, 1981	Magro, 1995	Lawther et al., 1995b	Markessini et al., 1997	Montane et al., 1998	Maréchal, 2001
Hémicelluloses	33,3 (1)	28,7 (6)	32,6 (± 2,3) (1)	34 (6)	30,4 (9)	31,7 (±1) (6)
Lignine	14,6 (2)	12,7 (6)	14,1 (7)	14,1 (6)	17,1 (7)	10 (±2,2) (6)
Cellulose	41,8 (3)	43 (6)	37,8 (± 0,7) (3)	38,1 (6)	33,7 (9)	40,8 (±3) (6)
Protéines	2,6 (4)	2,6 (4)	1,7 (4)	n.d.	n.d.	2,4(±0,4) (4)
Cendres	7,2 (10)	3,2 (10)	7,9 (10)	6,4 (10)	8 (10)	5,9 (±1) (10)
Xylose/Arabinose	5,5 (5)	7,6 (8)	10,1 (8)	n.d.	6,6 (8)	7 (5)

(1) dosées après extraction alcaline

(2) mesurée par différence après extraction au chlorite

(3) délignification par CLO^- + TAppi T302os74

(4) dosées par la méthode de Kjeldhal (N*6,25)

(5) déterminé par HPLC

(6) dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF)

(7) dosée par la méthode de Klason

(8) déterminé par chromatographie gaz

(9) résidu de l'enchaînement des autres extractions

(10) détermination par calcination à 550°C

n.d.: valeur non déterminée par l'auteur

Tableau 4: Compositions chimiques des pailles de blé relevées dans la littérature (en % de Matière Sèche)

V.3. Les hémicelluloses

V.3.1. Définition générale et nomenclature

Second polymère d'origine naturelle par ordre d'abondance dans la nature, après la cellulose, les hémicelluloses sont localisées dans les parois cellulaires des plantes. Leur concentration et leur structure dépendent du type de plante et de la localisation des cellules dans la plante. Elles représentent généralement 20 à 30% de la matière sèche des parois cellulaires mais elles peuvent être présentes en quantité plus importantes dans le cas de certaines plantes annuelles (Whistler, 1993 ; Manolas, 1993 ; Izydorczyk et Biliaderis, 1995 ; Raynal, 1996 ; Doner et Hicks, 1997).

Elles sont initialement définies, par Schultze en 1891, comme les polysaccharides extractibles par les solutions alcalines, ou plus précisément comme les polysaccharides liés à la cellulose dans les plantes et qui sont facilement extractibles par l'action d'une solution alcaline après élimination de la lignine (Fang et al., 1999). Cette définition inclut les pectines alors que ses caractéristiques structurales (présence d'un squelette polysaccharidique) et le rôle différent des pectines dans la physiologie du végétal, nous conduisent, en accord avec certains auteurs (Fitchett, 1998 ; Rawling, 2000) à définir les hémicelluloses comme l'ensemble des polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présents dans les parois cellulaires des plantes terrestres, solubles dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines.

Les hémicelluloses participent avec les autres composés pariétaux au maintien de l'intégrité des tissus de la plante. Leur capacité à absorber des grandes quantités d'eau serait à l'origine

du comportement plastique et de l'élasticité des parois cellulaires ainsi que du comportement en flexion des plantes.

Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés dont la structure est fonction de l'espèce végétale.

Les hémicelluloses de céréales présentent des structures extrêmement variées qui s'articulent autour d'un squelette xylane constitué de résidus *D-xylopyranose* liés en position *β-(1-4)*. La nature et la fréquence des substituants qui les composent, tels que les sucres acides, sucres neutres ou oligosaccharides, sont à l'origine de cette importante diversité.

Elles sont extraites de l'holocellulose par action de solutions alcalines permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses. L'holocellulose est un terme qui désigne le résidu obtenu après délignification et contenant des polysaccharides, cellulose et hémicelluloses.

La nomenclature des hémicelluloses est déterminée de la manière suivante :

- Dans le cas d'un polymère linéaire, le suffixe *-ose* du glucide constituant la chaîne est remplacé par le suffixe *-ane* (ex : xylane).
- Dans le cas d'un polymère ramifié, les glucides greffés au squelette de base seront des préfixes alors que les unités glucidiques de la chaîne principale porteront le suffixe *-ane* (ex : glucuronoxylane).
- Dans le cas des polymères « entrecoupés », l'unité glucidique la plus représentée portera le suffixe *-ane* et les autres seront en préfixe (ex : glucomannane).

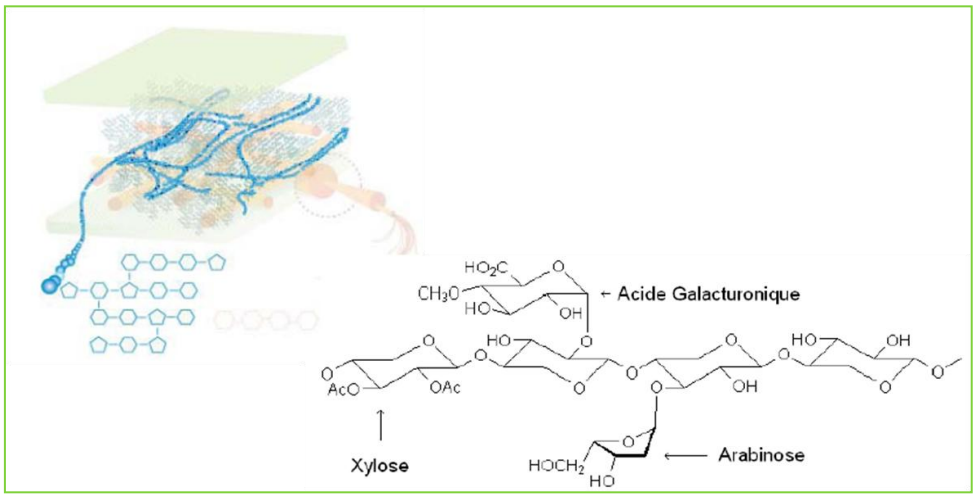


Figure 9 : Représentation schématique des hémicelluloses

V.3.2. Les hémicelluloses du son

Les hémicelluloses du son de blé présentent une large diversité en terme de composition osidique et de structure chimique : il s'agit d'arabinoxylanes, des *β*-glucanes, de

glucurunoarabinoxylanes, d'arabinogalactanes et de glucomananes (Izydorckzye et Biliarderis, 1995 ; Loosveld et al., 1998).

V.3.2.1. Les arabinoxylanes

Les arabinoxylanes sont les polysaccharides hémicellulosiques les plus représentés dans les sons de blé (30 à 40% de la matière sèche). Ce sont des polymères qui doivent leur nom au fait qu'ils sont constitués d'une chaîne principale de motifs D-xylopyranosyle en β-(1-4) sur lequel sont liées en α-(1-2) et/ou en α-(1-3) de courtes chaînes de motif α-L-arabinofuranosyle (Spiridon et Popa, 2008) (Figure 10).

Les arabinoxylanes présentent une diversité structurale à l'échelle tissulaire, cellulaire et subcellulaire. La chaîne principale de xylane est plus longue dans les parois de la couche aleurone que celle des péricarpes.

Dans le cas de xylose monosubstitué, les substitutions en C-3 sont nettement plus nombreuses qu'en C-2. Il s'agit d'une structure très ramifiée, des motifs d'acides phénoliques, comme l'acide férulique, peuvent être greffés en O-5 sur les molécules d'arabinose, mais seulement si ces arabinoses sont en position 3 sur un xylose. Des motifs acides glucuroniques et leurs 4-O-méthyl éthers correspondant sont aussi présents sur les extrémités non réductrices des chaînes latérales (Spiridon et Popa, 2008).

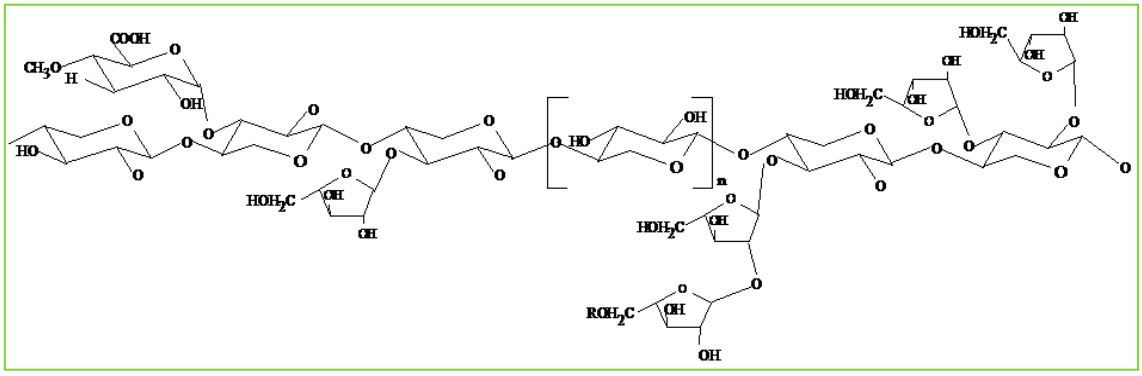


Figure 10 : Représentation schématique des hémicelluloses de son de blé

Les arabinoxylanes de son de blé sont un mélange de deux populations : des hémicelluloses peu ramifiées ou hémicelluloses A et des chaînes très ramifiées ou hémicelluloses B. La distinction entre hémicelluloses A et hémicelluloses B provient de leur différence de comportement au cours du fractionnement de la matière végétale en milieu alcalin. Les deux types d'hémicelluloses sont solubilisées par une solution basique mais seules les hémicelluloses A précipitent à l'acidification de l'extrait basique. Les hémicelluloses B ne précipitent qu'après l'ajout de plusieurs volumes d'acétone ou d'alcool léger (méthanol ou éthanol).

Les hémicelluloses A sont constitués d'une chaîne xylanique très peu substituée par des unités arabinose, galactose et acide uronique. Elles sont localisées dans la couche aleurone et apparaissent en très faible quantité dans les couches extrêmes du son.

Les hémicelluloses B représentent la fraction hémicellulosique majoritaire. Leur structure est très fortement branchée, en majorité par des résidus arabinoses. La chaîne xylanique β-(1-4) peut être non substituée, monosubstituée, ou disubstituée. Les substitutions se font par l'intermédiaire des oxygènes O-2 et O-3 des unités xylosyl.

Les taux de branchement des arabinoxylanes de céréales sont souvent caractérisés par l'estimation du ratio Arabinose/Xylose. Ce taux varie à l'intérieur même du son de blé. Il augmente du centre vers la périphérie du grain de blé, le taux maximal étant retrouvé chez les arabinoxylanes des péricarpes où en moyenne un xylose porte un arabinose. L'augmentation de ce ratio est la conséquence de l'accroissement du nombre de xyloses disubstitués et de la moindre proportion en xyloses non substitués (Spiridon et Popa, 2008).

Dans le cas du son du blé pris dans son ensemble, sa valeur est de 0,8-0,9 alors qu'elle atteint 1,13-1,25 pour les couches les plus externes formant le « beeswing », fraction du son la plus externe par rapport à l'endosperme, et zone où se situent les arabinoxylanes les plus ramifiés.

Selon les auteurs, ce rapport (Xylose/Arabinose) varie suivant les méthodes d'extraction des hétéroxylanes de son entre 1,2 et 2,4 (Raynal, 1996 ; Bataillon et al., 1998 ; Maréchal, 2001). Il s'agit donc d'une structure très ramifiée, globalement différente de la structure quasi linéaire des xylanes de paille de blé.

La masse moléculaire des arabinoxylanes est égale à 300 kDa environ (Ebringerova et Hromadkova, 1999). Les arabinoxylanes ont tendance à former des liaisons intermoléculaires et à s'agréger. La présence sur les chaînes de séquences de xyloses non substituées se traduit par la formation de macrostructures stabilisées par des liaisons hydrogènes, par alignement de ces séquences au niveau de plusieurs chaînes. Cette tendance à l'agrégation est d'autant plus marquée que les chaînes son faiblement substituées.

De plus, les chaînes polymères peuvent être liées entre elles par la dimérisation d'acides féruliques. La répartition de ces ponts diféruliques, ainsi que les interactions avec les β-glucanes, seraient à l'origine des difficultés pour extraire les hémicelluloses directement à l'eau à partir de la matière végétale et expliqueraient qu'une partie des arabinoxylanes à l'état natif soit solubles dans l'eau et une autre non.

De ce fait, il est important de noter la présence de chaînes β-D-glucanes ou de xyloglucanes associés au hétéroxylanes, ce qui est une caractéristique générale chez les graminées. Ces chaînes sont concentrées au niveau de la couche aleurone où elles sont associées aux hémicelluloses les moins ramifiées.

V.3.2.2. Les β-glucanes

Les β-glucanes sont des courtes chaînes linéaires de 3 ou 4 motifs glucoses liés entre eux par des liaisons β-(1-3) ou β-(1-4), les liaisons β-(1-4) étant cinq fois plus nombreuses que les liaisons β-(1-3) dans le son de blé. A la différence des arabinoxylanes, les β-glucanes sont généralement extractible par l'eau. Ils sont liés aux hétéroxylanes par des liaisons non covalentes. En effet, ils existent des analogies de structure entre ces courtes chaînes de glucose et les portions de chaînes xylaniques non substituées. Ces analogies permettent des alignements intermoléculaires et la formation d'interactions non covalentes entre les chaînes sous la forme de liaisons hydrogène de la même manière que les xylanes peu substitués s'agrègent entre eux (Izydorczyk et MacGregor, 2000).

V.3.2.3. Les glucurono-arabinoxylanes

En plus de l'arabinose, le squelette de xylose peut être ramifié par un certain nombre de chaînes dont la fréquence et la nature varient. Les glucurono-arabinoxylanes sont des arabinoxylanes substitués par des unités d'acide α-D- glucuronopyranosique ou par son dérivé 4-O méthyle en position O-2 du résidu xylose. Ces structures complexes sont majoritairement trouvées dans les péricarpes plutôt que dans la couche aleurone (Spiridon et Popa, 2008).

Les arabinoxylanes portent également des ramifications d'acide galacturonique, en quantité moins importante que les acides glucuroniques, ce qui augmente encore la complexité structurale et chimique des arabinoxylanes. Des traces de galactopyranose liés en α sont également détectées au niveau des arabinoxylanes des péricarpes, ainsi que de faibles proportions de xyloglucanes.

Les unités de xylose peuvent être estérifiées en position O-2 ou O-3 par des groupements O-acétyles. Ces substituants interviendraient également en position O-2 des résidus latéraux des arabinoxylanes. Ces groupements contribuent à la protection des polysaccharides face à de nombreuses hydrolases, leur présence serait plus importante dans les tissus externes du grain.

Des acides hydroxycinnamiques peuvent être associés aux arabinoxylanes, en majorité, il s'agit d'acide férulique estérifié à l'arabinose (Spiridon et Popa, 2008).

V.3.3. Les hémicelluloses de la paille

Dans le cas des pailles de blé, les hémicelluloses sont constituées d'une chaîne principale de motifs de D-xylopyranose liés en β-(1-4) par des liaisons glycosidiques. Les motifs de xylose peuvent être substitués en position 3 par des motifs L-arabinofuranose, D-galactose, par d'autres D-xylopyranose ou même par des motifs de D-glucose. Elles peuvent aussi être substituées en position 2 par des groupements acides glucuroniques, éther-4-O-méthylglucuroniques, ou plus rarement par un motif arabinose.

Globalement, après extraction alcaline et hydrolyse acide des hémicelluloses de paille de blé, donne un rapport entre le nombre de motifs de xylose et le nombre de motifs d'arabinose sur les chaînes xylaniques égal à 13 (Fang et al., 1999).

Les analyses structurales des hémicelluloses de paille ont mis en évidence l'existence d'un arabinose terminal, en position latérale sur la chaîne xylanique, pour 13 xyloses et d'un xylose terminal pour 18 xyloses sur la chaîne principale. Ces xyloses terminaux sont soit en position substituante latérale (1 pour 26 xyloses sur la chaîne principale), soit des xyloses terminant une chaîne principale. De même, la présence d'un acide uronique pour 26 xyloses est rapportée (Sun et al., 1996), alors que celle de molécules de xylose disubstituées n'a jamais été rapportée. Les hémicelluloses de paille présentent donc une structure peu ramifiée d'une longueur moyenne de la chaîne xylanique de 200 unités de xylose, soit une masse molaire moyenne de 30 000 Da (Fang et al., 1999 ; Sun et al., 2000).

Sur le plan structural, la chaîne principale xylanique présente de très fortes analogies avec la structure de la cellulose (conformation β-D-pyrannose du xylose, liaison en β-(1-4)) qui permet à des tronçons de chaînes non-substitués de s'arranger en hélice gauche (Figure 11), mais avec trois xyloses par tour (au lieu de 2 glucoses pour la cellulose). L'enchaînement des xyloses est stabilisé par la présence d'une liaison hydrogène entre deux monomères successifs (liaison OH3-O'5). Cependant l'assemblage de ces rubans pour former des micro-fibrilles est moins favorisé que pour la cellulose car d'une part l'absence du groupement CH_2-OH en position C5 du cycle pyrannose ne permet pas la formation de pont hydrogène intermoléculaire dans les même proportions, et d'autre part la présence de groupements substituants perturbe la formation de zones cristallines. Ceci explique pourquoi les hémicelluloses, de poids moléculaire plus faible que la cellulose, sont facilement solubilisées en milieu alcalin.

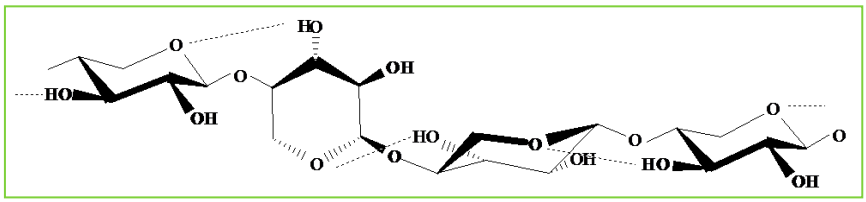


Figure 11 : Représentation d'une hélice de xylose à trois résidus par tour

V.3.4. Propriétés épaississantes des hémicelluloses

Les hémicelluloses affichent, sous l'effet de changements affectant la flexibilité de la chaîne principale de xylane et sous l'effet de phénomènes d'agrégation, deux comportements en solution dans l'eau très différents, reliés à leur structure.

En effet, les chaînes de motifs de xylose liés en β-(1-4) des hémicelluloses de la paille forment une hélice gauche en ruban. A la différence de la cellulose, cette conformation est relativement flexible car elle n'est raidie que par une seule liaison Hydrogène intramoléculaire entre deux monomères successifs (O3H-O'5). Cependant, pour des raisons d'analogie de structure, ces chaînes ont tendance à s'aligner pour former des agrégats

stabilisés par liaisons Hydrogène intermoléculaires conduisant à une structure partiellement cristalline. Un β-(1-4) xylane très peu, ou pas substitué sera ainsi quasi insoluble dans l'eau.

La présence de substituants arabinofuranoses, même en faible quantité, limite l'agrégation, pour des raisons de gène stérique, alors que de longs segments de xylose non-substitués favorisent les associations intramoléculaires et les alignements inter-chaînes (Izydorczyk et Biliaderis, 1995). De ce fait, une molécule d'arabinoxylanes de paille, faiblement substituée en O-3, est flexible, conduit à une structure amorphe et s'hydrate plus facilement (Kacurakova et Belton, 1998).

La présence de substituants arabinose en O-3 sur les xylanes, limite la formation des liaisons hydrogènes (O3H-O'5), obligeant les molécules de xylose à se réarranger, ce qui augmente les degrés de liberté de la molécule. La présence de substituants arabinose sur les molécules de xylose de la chaîne principale joue donc un rôle sur leur capacité à développer une rhéologie. Ainsi, les arabinoxylanes de paille peuvent facilement se replier sur eux-mêmes et ont une sphère hydrodynamique de petite taille. En conséquence, ils développent peu de viscosité en solution dans l'eau.

Au delà d'un certain taux de substitution, les molécules d'arabinose latérales, sous la forme de courtes chaînes, raidissent les molécules en maintenant la chaîne principale étendue. Ainsi, les arabinoxylanes de son de blé ont, dans l'eau, une structure assez étendue et rigide : les chaînes s'arrangent de façon aléatoire en bâtonnets rigides. Ceci provoque la formation d'une sphère hydrodynamique de grand rayon autour de la molécule et cette conformation rigide des chaînes entraîne la formation de solutions très visqueuses (Bergmans et al., 1996 ; Raynal, 1996).

Cependant, le comportement des arabinoxylanes en solution est lié à leur conformation mais aussi à l'arrangement particulier des ramifications arabinoses et acides féruliques le long de la chaîne xylanique. En effet, les arabinoxylanes extraits du son de blé présentent un comportement rhéofluidifiant, même à de faibles concentrations dans l'eau. Ils diffèrent ainsi des pentosanes extraits de la farine, qui ont eux un comportement newtonien dans les mêmes domaines de concentration.

La viscosité en solution des arabinoxylanes diminue avec une augmentation de la température ou une diminution de la concentration. L'effet de la température sur la viscosité est d'autant plus marqué que les hémicelluloses sont ramifiées. La présence de protéines co-extraites avec les hémicelluloses semble aussi avoir une influence sur leur comportement en solution (Raynal, 1996). Il semble aussi que l'on puisse établir une corrélation entre la viscosité d'une solution d'arabinoxylanes et la quantité de xylose disubstitués. Il ressort enfin de certaines études que la distribution des substituants arabinose sur la chaîne xylanique est plus importante que le rapport Xylose/Arabinose car elle affecte la conformation des macromolécules et donc leur capacité à interagir entre elle et avec les autres molécules (par

exemple de solvant). La distribution des substituants agit donc directement sur les propriétés physiques et fonctionnelles des arabinoxylanes.

V.3.5. Propriétés gélifiantes des hémicelluloses

Un gel se forme à partir d'une solution visqueuse lorsque les interactions polymère-polymère deviennent plus importantes que les interactions polymère-solvant, permettant ainsi la formation d'une structure stable. La composition d'un gel s'approche de celle d'un état liquide mais il ressemble à un solide dont on peut déterminer le comportement viscoélastique à travers des caractéristiques, telles son module d'élasticité ou son seuil d'écoulement.

Un gel est un réseau de macromolécules entre les mailles duquel se logent d'autres molécules et le solvant. Lors de la gélification, les macromolécules établissent entre elles de nouvelles liaisons et prennent une conformation particulière : elles construisent un réseau tridimensionnel dans lequel les ponts intermoléculaires peuvent être des liaisons covalentes ou des liaisons faibles. Ainsi dans certains cas, la modification du pH ou l'addition de sels, spécialement d'ions calcium, peuvent augmenter la vitesse de formation ou la fermeté d'un gel en modifiant les répulsions électroniques entre les chaînes. Un gel peut aussi être obtenu en réduisant l'activité de l'eau, par exemple par l'ajout de molécules de faible masse molaire.

Les arabinoxylanes de son de blé ont la capacité à former un gel à partir d'une concentration minimale de 4% pour une suspension en milieu aqueux (Raynal, 1996). Le gel formé a un comportement élastique significatif, caractéristique d'un gel moyen. Il peut rester stable pendant une semaine sans addition de conservateur et il a pour propriété d'interférer avec la formation de glace car une baisse de la température augmente la viscosité de la masse de gel au point qu'elle peut contrarier la propagation de la formation des cristaux de glace. A la différence des gels synthétiques ou des polysaccharides chargés comme les pectines, le pH du milieu et la présence d'ions Na^{+} ou Ca^{2+} agissent peu sur le comportement des arabinoxylanes de son dans l'eau (Raynal, 1996). Par contre, la viscosité et la force des gels d'arabinoxylanes de son de blé sont fortement affectées par les agents oxydants. En effet, les hémicelluloses hydrosolubles de la farine de blé ont été étudiées pour leur aptitude à former des gels sous l'effet de certains agents oxydants. Les arabinoxylanes de son présentent la même propriété. Les gels ainsi obtenus sont thermostables (Maréchal, 2001).

V.4. La lignine

V.4.1. Définition générale

La lignine est un polymère tridimensionnel, réticulé par des liaisons covalentes, de haut poids moléculaire, qui confère la rigidité aux parois cellulaires des végétaux (Figure 12). Elle a pour rôle, outre de donner une résistance mécanique aux plantes, de leur permettre de résister aux agressions extérieures du type biologique, en particulier en faisant barrière aux enzymes cellulolytiques, chimique ou atmosphérique et par ses propriétés antioxydantes et hydrophobantes.

La lignification des tissus est un processus graduel, qui continue jusqu'à la maturité de la plante. Pendant sa croissance, seules les parois des racines se lignifient, puis, à l'âge adulte, la plante entre dans une période de lignification rapide. Cette lignification est plus importante à la base de la plante.

La lignine est formée de façon aléatoire par la polycondensation et par la déshydrogénation enzymatique, de trois alcools phénylpropènoïques en configuration *trans*, l'alcool coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (Figure 13). Les variations dans la composition monomérique de la lignine caractérisent les différentes matières végétales. En plus de ces variations, l'hétérogénéité des lignines résulte de la fréquence des liaisons intermonomères et de l'existence de copolymérisations avec les autres composés pariétaux.

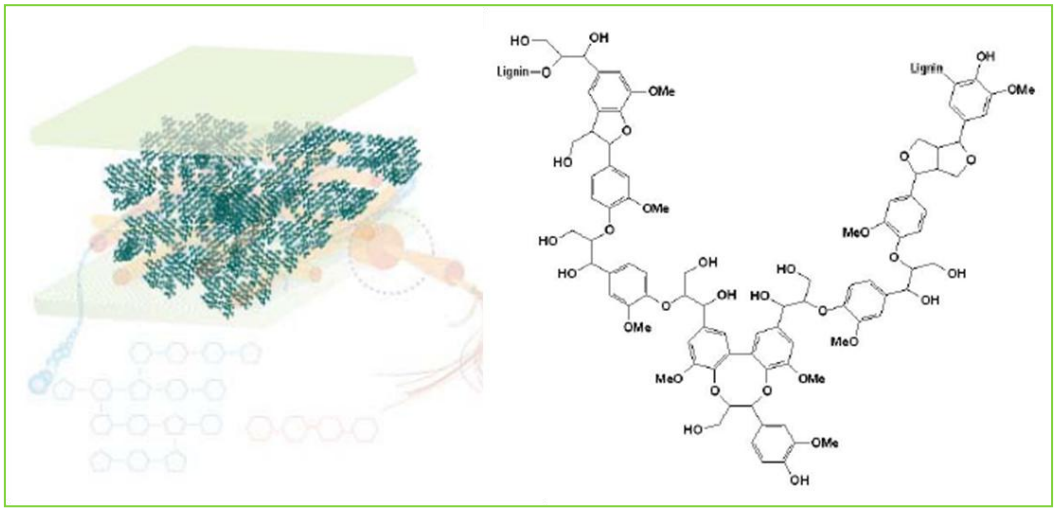


Figure 12 : Représentation schématique de la lignine

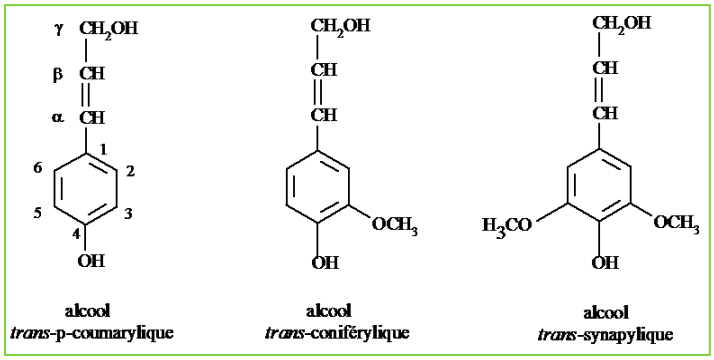


Figure 13 : Monomères constitutifs de la lignine

V.4.2. La lignine de la paille

La lignine de la paille de blé est principalement formée à partir des motifs guaiacyl (correspondant à l'alcool coniférylique) et syringyl (alcool synapylique), en quantités équivalentes, avec seulement une faible quantité de motifs p-hydroxybenzoyl. Ces motifs sont

assemblés principalement par des liaisons β-O-4 éther car ce type de liaison est la plus favorable sur le plan de l'énergie conformationnelle. Des liaisons aryl-aryl, aryl-aryl éther, β-5-(aryl-alkyl) et β-β-(alkyl-alkyl) existent aussi entre les carbones bien qu'elles soient moins nombreuses. Ce type de lignine est associé avec des acides p-coumariques, féruliques ou 4-O-méthylglucuroniques. Les liaisons acides phénoliques-lignine se font très majoritairement par l'intermédiaire des chaînes aliphatiques de la lignine. Les acides féruliques sont attachés principalement par des liaisons éther en position β sur les motifs guaiacyl et les acides p-coumariques sont surtout estérifiés en position γ (Sun et al., 1998a). Les liaisons ester entre la lignine et l'acide p-coumarique peuvent aussi être en α sur la chaîne latérale des motifs de la lignine et l'acide férulique peut aussi être trouvé estérifié en position α et γ (Sun et al., 1998b). Un modèle de la lignine de paille de blé est représenté sur la (Figure 14).

La lignine de paille de blé est très soluble dans les solutions alcalines : 60 à 70% est soluble dans une solution alcaline diluée à une température inférieure à 100°C. Cette particularité est utilisée pour augmenter la digestibilité des pailles par les ruminants ou pour les délignifier avant de les transformer en pâte à papier. L'hétérogénéité de la lignine de paille, qui se manifesterait par des différences de composition de la lignine en fonction de sa localisation le long d'un entre-nœud, peut expliquer cette solubilité (Scalbert et al., 1986).

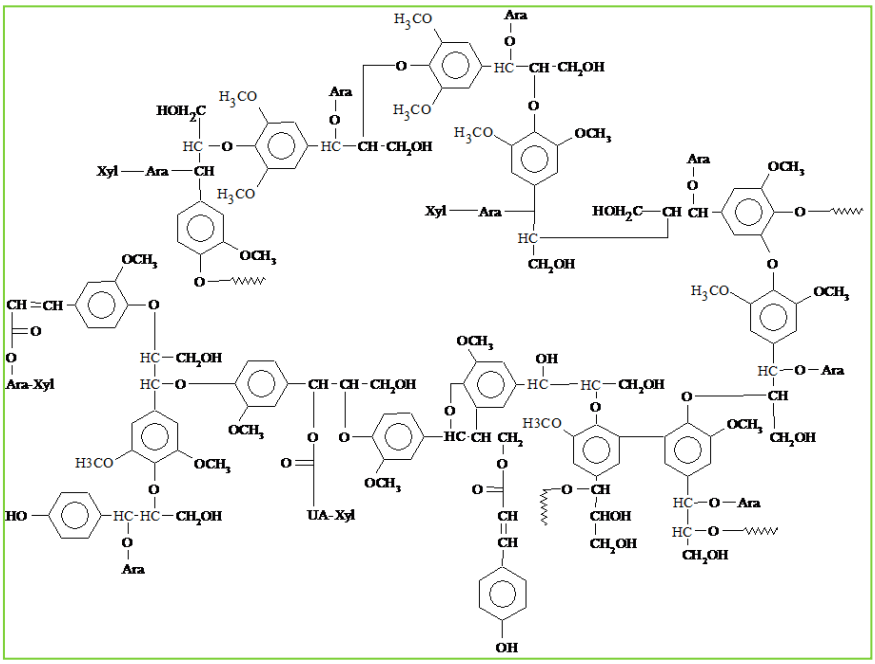


Figure 14 : Structure modèle de la lignine de la paille de blé (Sun et al., 1998a)

V.4.3. La lignine du son

Au regard des résultats de la littérature, le ratio massique lignine/cellulose apparaît assez dispersé (Tableau 2 et 3). Ceci pourrait traduire le caractère hétérogène de la structure

multicouche du son (couche aleurone, nucellaire, tégument séminal et péricarpe multi-lamellaire), et le fait que la lignine et la cellulose ne sont pas uniformément réparties au sein des différentes couches. Seule la couche la plus externe du son est lignifiée, les cellules de la couche aleurone étant, elles, complètement dépourvues de lignine. La dispersion des résultats, provient aussi peut-être du fait que les méthodes d'analyse employées ne sont pas adaptées lorsqu'un des constituants pariétaux est présent en trop faible quantité (méthode ADF/NDF), ou peuvent être perturbées par une quantité de polysaccharides très importante (méthode de Klason). Aucune donnée sur la structure de la lignine de son n'est disponible à notre connaissance.

En effet, les parois cellulaires des sons sont très peu lignifiées (Antoine et al., 2003). Les couches aleurones en sont dépourvues. Les cellules de l'épiderme et de l'hypoderme du péricarpe externe sont partiellement lignifiées. En revanche, les cellules croisées du péricarpe interne présentent une teneur en lignines significativement plus élevée que dans les autres tissus.

V.5. La cellulose

En proportion majoritaire dans la paille de blé, la cellulose est le matériau constitutif principal des parois cellulaires comme dans tous les végétaux supérieurs (Fincher et stone, 1986). Elle est d'ailleurs la molécule la plus synthétisée sur Terre : chaque année, environ 50 milliards de tonnes de cellulose sont produites. D'un point de vue structural, la cellulose est un homopolymère linéaire de β-D-glucopyranose en conformation chaise avec tous les groupements latéraux en position équatoriale, qui est la conformation de plus basse énergie pour une molécule de glucose. Il faut toutefois noter que certains sucres tels que le galactose, l'arabinose et le xylose peuvent être présents dans la chaîne de glucose, en très faible quantité (Barnoud, 1980 ; Lawther et al, 1995a). Ces monomères sont liés en β-(1-4) avec un degré de polymérisation variant entre 100 et 14 000 en fonction de l'organisme d'origine.

L'enchaînement des molécules de glucose de la cellulose forme une hélice à deux résidus par tour, stabilisée par des liaisons hydrogène entre deux glucoses successifs (Figure 15). Les chaînes polymères forment des rubans, qui grâce à l'absence de substituants latéraux peuvent s'arranger parallèlement entre eux en une structure micro-cristalline (micelles cristallines). Cette structure, stabilisée par des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, qui peuvent s'établir entre les groupes hydroxyles grâce à leur position équatoriale par rapport au plan du cycle de glucose, est d'une grande rigidité.

Elles forment alors des micro-fibrilles de 3,5 nm de diamètre et de quelques dizaines de nanomètre de longueur (en fonction du degré de polymérisation) qui s'assemblent à leur tour pour former des fibres de 15 à 20 nm de diamètre et quelques microns de long. L'organisation unidirectionnelle de ces fibres dans les parois des cellules constitutives du végétal forme des fibres ultimes (Chanzy et al., 1990). Ainsi, la cellulose est insoluble dans les solvants aqueux et assez résistante aux dégradations chimiques, son hydrolyse nécessite le recours à des

températures élevées et la présence d'acide. Même en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium à 18%, elle reste insoluble mais gonfle de trois fois son volume (procédé de mercerisation). En fait, les micro-fibrilles de cellulose sont un mélange intime de régions amorphes et de régions cristallines (20 à 40 unités de glucose) fortement orientées le long de l'axe de la fibre. La proportion entre région cristalline et amorphe définit le degré de cristallinité de la cellulose. Il est variable selon son origine (40 à 50% dans les bois, 60% dans le coton) et peut être estimé à 50% dans le cas des pailles de blé (mesure par Rayon X interprétées selon (Hermans et Weidinger, 1948)).

La forme native de la cellulose est appelée « type I » et constitue un état métastable de la matière. Le traitement alcalin, en permettant le gonflement des fibrilles, autorise une réorientation de l'organisation des molécules de cellulose de manière antiparallèle, conduisant de manière irréversible, après lavage et séchage à une structure cristalline de « type II », forme thermodynamiquement plus stable, car permettant l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons hydrogène.

Les micro-fibrilles de cellulose sont assemblées à leur tour dans une matrice hémicellulosique et ligneuse, pour former la fibre, dite « lignocellulosique ».

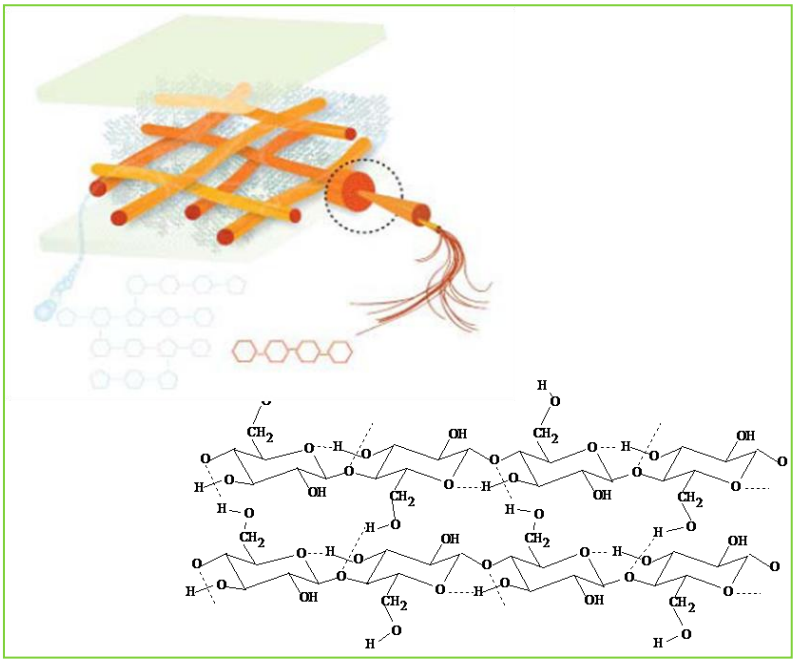


Figure 15: Représentation schématique de la cellulose

V.6. L'amidon

L'amidon est constitué de deux composés majeurs : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose se présente sous forme d'un enchaînement linéaire d'un α-D-glucopyranose liés par l'intermédiaire de liaisons (1-4). L'amylopectine présente une structure très ramifiée

constituée de chaînes linéaires α-(1-4)-D-glucopyranose sur lesquelles viennent se greffer en α-(1-6), approximativement tous les 25 résidus, des chaînes latérales également formées d'α-(1-4)-D-glucopyranose.

Les interactions entre ces deux composés se font par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes intermoléculaires qui du fait de leur hétérogénéité confèrent des formes et des tailles différentes aux granules d'amidon.

L'amidon est principalement présent dans les sons, sa teneur varie entre 15 et 20% et dépend du processus de la mouture et des méthodes d'analyse (Raynal, 1996).

V.7. Les protéines

Dans le son de blé, les protéines constituent 10 à 20% de la matière sèche, mais sont essentiellement intracellulaires et localisées dans le cytoplasme des cellules de la couche aleurone (Saulnier et al., 1995).

Les protéines pariétales, quant à elles, participent à la mise en place ainsi qu'à la structure des parois, notamment dans le péricarpe par des liaisons avec les acides aminés aromatiques et les arabinoxylanes. Les protéines pariétales de la couche aleurone contiennent un grand nombre d'hydroxy-prolines, ce qui explique en partie, conjointement à leur localisation, la résistance constatée de la paroi interne de la couche aleurone à diverses enzymes lors de l'initiation de la germination du grain (Rhodes et Stone, 2002).

Les protéines du son sont regroupées en trois grandes classes:

1) Les albumines : ce sont des protéines solubles dans l'eau et les solutions salines diluées, mais insolubles dans l'alcool. Elles forment des sels solubles en milieu acide et alcalin et coagulent à la chaleur au dessous de la température d'ébullition de l'eau.
2) Les globulines : elles sont moins abondantes, mais également solubles en solution saline diluée et peuvent être précipitées en phase alcoolique. Les principales globulines de blé sont les gliadines.
3) Les glutélines : ce sont des composés légèrement solubles dans l'eau, les solutions salines et les milieux alcooliques. En revanche, elles sont très facilement solubilisées en milieu alcalin à partir desquels elles sont précipitées par neutralisation. Ces protéines n'apparaissent pas dans la couche aleurone, leur présence est donc fonction de la quantité d'endosperme isolée avec le son.

Dans la paille de blé, les protéines sont présentes en faible quantité (≈ 2% de la matière sèche), sous la forme de protéines de structure et d'enzymes (telles les peroxydases).

Les protéines de structure sont souvent des extensions, glycoprotéines constituées par de courtes chaînes d'arabinogalactane fixées sur des motifs hydroxyproline ou sérine. D'autres types de glycoprotéines, très riches en glucides peuvent aussi être présents. Les protéines de structure sont réticulées entre elles par des liaisons entre deux motifs tyrosine, formant une

structure tridimensionnelle enserrant les micro-fibrilles de cellulose. Elles assurent ainsi un rôle de protection et de soutien mécanique des parois.

V.8. Les pectines

Les pectines sont essentiellement des composés structuraux des parois cellulaires, de feuilles et de tiges. Ces polysaccharides essentiellement acides peuvent être extraits par l'eau, les agents chélatants du calcium (tels que l'EDTA), les acides dilués, ou l'oxalate d'ammonium.

D'un point de vue structurale, ce sont des hétéropolymères complexes constitués d'un squelette de rhamnogalacturonane formé par l'enchaînement d'acides galacturoniques liés en α-(1-4) et de résidus L-rhamnose liés en α-(1-2). De courtes chaînes d'arabinose et des résidus galactose peuvent être fixés sur les résidus rhamnose. Les pectines existent sous trois formes : les rhamnogalacturonanes de type I, les rhamnogalacturonanes de types II, et les homogalacturonanes (ONeil et al., 1990).

Selon la nature des substituants, elles sont minoritaires dans les parois des graminées et plus nombreuses chez les dicotylédones. Elles représentent seulement 0,6 à 2% du son de blé sec, où elles peuvent gainer les nombreux plasmodesmes rencontrés dans les parois de la couche aleurone (Aman, 1993). Dans la paille, les pectines ne sont présentes qu'en faibles quantités (1 à 2%), elles se trouvent principalement entre les cellules végétales, dans la lamelle moyenne où elles joueraient un rôle de ciment (Roy et al., 1997).

V.9. Les composés minoritaires

En dehors de ces composés majoritaires, l'analyse de la composition du son et de la paille de blé fait apparaître des constituants minoritaires comme les acides phénoliques, les lipides, les minéraux, les acides aminés et les vitamines.

V.9.1. Les acides phénoliques

Les acides phénoliques sont des composés aromatiques présentant simultanément un groupement carboxyle, une fonction phénol et une chaîne propane insaturée. Ces composés sont représentés majoritairement, dans le blé, par les acides p-coumariques (acide para-hydroxycinnamique) et féruliques (acide 4-hydroxy 3-méthoxycinnamique) et en moindre quantité par les acides vanilliques, synapiques et parahydroxybenzoïques. On les trouve majoritairement sous la forme de leurs isomères *trans*, bien que sous l'effet du rayonnement UV naturel des isomères *cis* puissent aussi se former.

Leur rôle au sein de la paroi végétale reste mal connu. Ils constituent les précurseurs de la lignine et interviendraient comme inhibiteurs de la dégradation enzymatique des hémicelluloses. Ils auraient aussi un rôle dans la limitation de l'extensibilité des parois cellulaires, en limitant le gonflement des hémicelluloses sous l'effet de l'humidité, et dans la défense de la plante contre les attaques de parasites. Leurs concentrations varient suivant les organes de la plante. Elles sont les plus élevées dans les parties les plus lignifiées (Arnasson et al., 1992 ; Chesson et al., 1997).

Les acides phénoliques sont liés aux ramifications arabinose des hémicelluloses par des liaisons ester et à la lignine par des liaisons éther ou ester mais ils peuvent aussi rester sous forme libre dans la plante (Iiyama et al., 1994).

Dans la paille de blé, l'acide p-coumarique n'a été trouvé estérifié et éthérifié qu'avec la lignine, par la plupart des auteurs. (Montane et al., 1998) rapporte qu'il peut être estérifié sur la lignine ou les polysaccharides, mais qu'il n'est jamais relié simultanément aux deux. Seul l'acide férulique est lié à la fois aux hémicelluloses et à la lignine et peut former des ponts entre les deux composés pariétaux. Il peut aussi n'être attaché qu'à la lignine, mais ceci en plus faible quantité que l'acide p-coumarique (Lam et al., 1995). Les liaisons éther entre les acides phénoliques et la lignine augmenteraient la solubilité de cette dernière en milieu basique grâce à l'ionisation des groupements acides qui faciliteraient le passage de la lignine en solution (Scalbert et al., 1985).

Les acides phénoliques peuvent former des dimères par liaison sur le groupement phényle ou le maillon propane. Deux types de dimères d'acides féruliques ont été détectés : les photodimères, formés par deux acides féruliques sans perte d'hydrogène, et les acides diféruliques, formés avec le départ de deux atomes d'hydrogène. Ces déhydrodimères ne peuvent se former que par couplage oxydatif.

Différents types de déhydrodimères sont représentés sur la (Figure 16), les dimères 5-5' et 8-8' sont ceux que l'on rencontre le plus fréquemment, sauf si leur couplage est provoqué par l'ajout d'un oxydant (Schooneveld-Bergmans, 1999 ; Dervilly et al., 2000). Leur double fonctionnalisation ainsi que leur capacité à se coupler font qu'ils relient entre eux différents composés pariétaux, contribuant au contrôle de l'extensibilité des parois cellulaires. Les couplages contribuent également à la diminution de la digestibilité et de la dégradabilité des parois.

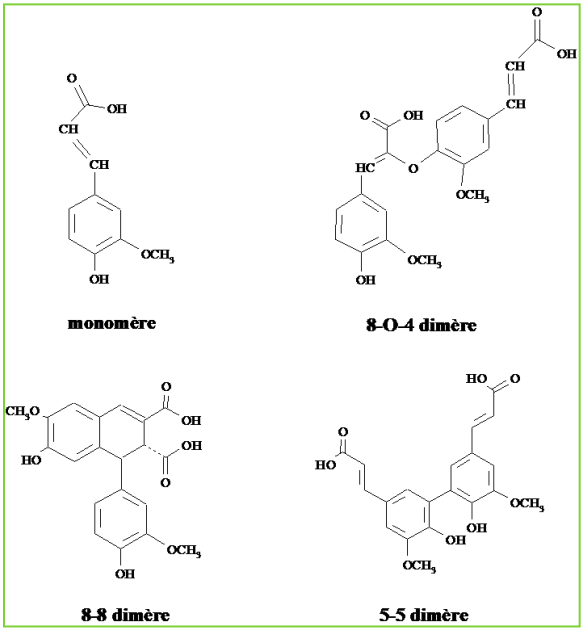


Figure 16 : Quelques déhydrodimères de l'acide férulique

La paille de blé contient près de 1% d'acides phénoliques par rapport à la matière sèche, dont 0,48% d'acide férulique et 0,42% d'acide p-coumarique (Pan et al., 1998).

Dans le son de blé, l'acide férulique majoritaire (0,44 à 0,6%), et dans une moindre proportion l'acide p-coumarique, sont les deux composés prédominants mais d'autres acides hydroxycinnamiques tels que les acides synapique, syringique, caféique, vanillique et parahydroxybenzoïque ont été mis en évidence dans le grain de blé où sont principalement associées aux parois (Antoine et al., 2003).

V.9.2. Les lipides

Les lipides représentent près de 4% de la matière sèche du son, ce qui constitue 40% de la teneur totale dans le grain. Ils sont principalement déposés sous forme d'assises cuticulaires diverses, une fine couche au dessus de l'épiderme, et deux autres plus épaisses qui cloisonnent la testa (Kolattukudy, 2001). Les acides linoléique, palmitique et stéarique prédominent, sous forme de polyesters hydrophobes d'acides gras hydroxy- ou epoxy- substitués. Ces couches participent à la résistance aux stress biotiques (microorganismes, insectes, virus, enzymes) ou abiotique (température), et forment une barrière physico-chimique sélective au passage de nombreux composés comme les enzymes.

La fraction lipidique de la paille de blé est essentiellement contenue dans la cuticule, couche protectrice, attachée aux cellules de l'épiderme. Cette cuticule forme un revêtement relativement mince (≈ 10 µm d'épaisseur) à la surface de la plante. Elle est composée d'un polyester tridimensionnel constitué d'hydroxyacide à longues chaînes (la cutine) enrobé dans un mélange de lipides apolaires (les cires) qui forment une barrière à la diffusion d'eau et d'autres composés. Les cires sont constituées d'esters d'acides gras à longues chaînes (C_{18} à C_{30}), d'hydrocarbures à longues chaînes linéaires (C_{21} à C_{37}), d'alcools, d'aldéhydes, d'acides gras à très longues chaînes ainsi que d'esters d'alcools et d'acides gras à longue chaine (cérides) (Matzke et Riederer, 1990).

Bien que le pourcentage massique de ces lipides pariétaux ainsi que celui des lipides libres soit très faible (0,5 à 1%) dans la paille, cette mince couche est rendue responsable des difficultés rencontrées dans la fabrication de panneaux de particules ou de fibres à partir des pailles en présence de résines hydrophiles du type urée-formol (Markessini et al., 1997a,b).

V.9.3. Les minéraux

La teneur en minéraux varie en fonction des variétés des grains, de la culture et des procédés de mouture. Le son est une source particulièrement riche en minéraux (potassium, phosphore, fer,…) qui sont concentrés dans la couche aleurone et les couches externes. Ainsi, la teneur en minéraux du son, est de 4 à 6% de la matière sèche. Une fraction importante d'entre eux est entraînée par simple lavage à l'eau chaude.

Les éléments minéraux, qui représentent environ 5% de la matière sèche de la paille, jouent un rôle essentiel dans la vie de la plante en intervenant dans différents mécanismes biologiques, telles que la respiration, la photosynthèse ou la synthèse des protéines. Le

silicium représente, à lui seul, plus de la moitié des différents minéraux présents (Sun et al., 1996). On le trouve principalement sous la forme de dépôts hétérogènes de silice sur la surface externe de l'épiderme. D'autres éléments peuvent être trouvés sous forme de dépôt, dont le calcium. Les autres minéraux que l'on peut trouver en quantités significatives dans la plante sont le potassium, le sodium, le magnésium le phosphore et le soufre. Les feuilles sont les organes de la plante les plus riches en minéraux (Harper et Lynch, 1981).

V.9.4. Les acides aminés

Les protéines du son diffèrent des protéines de l'endosperme par la constitution de leurs acides aminés. En effet, les protéines de son présentent une teneur deux fois plus élevée d'alanine, arginine, asparagine, glycine et lysine, des quantités équivalentes de thréonine et de tyrosine, mais des teneurs plus faibles de glutamine, proline et phénylalanine que les protéines de l'endosperme. Il est à noter qu'une haute teneur en lysine est à l'origine de qualités nutritives élevées, ce qui justifie des meilleures qualités du son dans ce domaine, en comparaison de l'endosperme (Rhodes et Stone, 2002).

V.9.5. Les sucres libres

Les sucres libres sont présents en faibles quantités dans le son de blé (environ 5%). Ils sont principalement représentés par le sucrose et le raffinose, ainsi que par des tri- et tétramères. Des traces de monomères (glucose et fructose) ont aussi été détectées (Brillouet et Mercier, 1981).

Dans la paille, ils sont présents en petite quantité (≈ 3%). Les principaux monomères présents sont l'arabinose et le galactose, bien qu'une faible quantité de xylose et de glucose ont aussi été détectée (Lawther et al., 1995a).

V.9.6. L'acide phytique

L'acide phytique, présent sous forme de phytates, complexe de nombreux cations (phosphore, calcium, magnésium), et les rend insolubles et donc non disponibles pour une adsorption au niveau du tractus intestinal. Les phytates sont localisés essentiellement dans la partie externe de l'amande.

V.9.7. Les vitamines

Le son est un composé particulièrement riche en vitamines. La teneur des vitamines dans le son, notamment la niacine, la thiamine et la riboflavine, représente 50 à 90% de leur teneur totale dans le grain. Elles jouent un rôle prépondérant dans les qualités nutritionnelles du son (Evers et al., 1999).

V.9.8. Les alkylrésorcinols

Ces composés sont présents en faible quantité dans les sons, mais leurs teneurs sont environ 4 à 5 fois supérieures à la valeur moyenne du grain.

Essentiellement retrouvés dans le péricarpe, ils jouent un rôle important dans la germination du grain. Les alkylrésorcinols possèdent une structure de type phényl-C_nH_{2n+1}, avec n = 17,

19, 21, 23 et 25. Les alkylrésorcinols en C_{21} sont majoritaires dans le son de blé. Chaque homologue peut se trouver également sous forme saturée, mono-insaturée ou di-insaturée. Ces formes participent à la protection des acides gras et des phospholipides par leur pouvoir antioxydant (Evers et al., 1999).

V.9.9. Les pigments

Les pigments sont présents en très faibles quantités dans le grain de blé. L'embryon est la partie du grain la plus colorée, suivie du son. Les flavones sont les pigments majoritaires du son. Les xanthophylles sont présents en plus faible quantité et le carotène est quasiment absent (Krugger et Reed, 1988).

VI. Interactions des différentes composants au sein de la paroi cellulaire

Bien que leurs compositions chimiques en terme de répartition et de structure des constituants soient différentes, les fibres constitutives des parois cellulaires de paille et de son sont majoritaires dans ces deux matières. La cohésion de cet édifice est assurée par un enchaînement des liaisons cellulose – hémicelluloses – lignine avec à chaque interface un mode d'interaction spécifique. Les constituants de la paroi cellulaire sont liés soit par des liaisons faibles du type liaisons de Van der Waals ou liaisons hydrogène, soit par des liaisons covalentes.

La diversité des types de liaisons associée à l'enchevêtrement des différents constituants dans la fibre pariétale rendent ainsi difficile l'extraction sélective et totale d'un composé. Elle nécessite souvent la combinaison d'actions chimiques et physiques.

VI.1. Liaisons hémicelluloses-cellulose

L'étude de la paille par diffraction des rayons X suggère que les microfibrilles de cellulose sont noyées dans une phase amorphe constituée par les xylanes et la lignine (Sun et al., 2000).

Comme les macromolécules de cellulose, les xylanes présentent une structure hélicoïdale gauche du fait des liaisons β-(1-4) et peuvent donc, du point de vue stéréochimique, former une structure ruban comme la cellulose. Cependant, les chaînes de xylanes sont plus souples que celle de la cellulose car les liaisons hydrogène entre molécules successives sont moins nombreuses. Les hémicelluloses ont donc moins tendance à s'aligner et à former une structure cristalline. A l'interface entre phase amorphe et phase cristalline, les interactions entre les fibres de cellulose et le réseau d'hémicelluloses sont du type non-covalentes. Il y aurait donc entre les deux constituants l'établissement de liaisons de Van der Waals et de liaisons hydrogènes. Ce dernier type de liaison sera d'autant plus fort que les chaînes hémicellulosiques sont peu substituées et donc présentent des similitudes de structure avec la cellulose (Spiridon et Popa, 2008).

Bien que non-covalentes, les liaisons entre la cellulose et les hétéroxylanes dans la paille conduisent à des associations très résistantes du fait de leur grand nombre et ne peuvent être

rompues totalement ni par un traitement alcalin, même en présence de peroxydes, ni par des acides (Sun et al., 2000). Ceci explique que même par des traitements très durs, la totalité des hémicelluloses n'est pas extraite.

VI.2. Liaisons hémicelluloses-lignine

Les liaisons hémicellulose-lignine sont des liaisons covalentes du type ester et éther. Ces liaisons se font le plus souvent par l'intermédiaire des acides phénoliques ou uroniques fixés sur la chaîne xylanique principale ou sur ses ramifications et le réseau tridimensionnel de la lignine. Les hémicelluloses peuvent former des liaisons ester avec des motifs acétyl et les acides férulique, p-coumarique et p-hydroxycinnamique (Lawther et al., 1995a). Ces liaisons se font majoritairement par l'intermédiaire des arabinoses latéraux et des molécules de xylose. D'un autre côté, les acides phénoliques sont, à leur tour, liés à la lignine par des liaisons éther ou ester. Le motif de liaison le plus fréquent entre les hémicelluloses et la lignine avec les acides phénoliques est le motif suivant :

arabinose – liaison ester – acide phénolique – liaison éther – lignine

Dans le cas des liaisons éther, deux types d'enchaînements sont alors possibles : une liaison α-éther formée par addition nucléophile durant la lignification et une liaison β-éther formée par couplage radicalaire entre un radical phénoxy et un β-radical de l'alcool hydroxycinnamique. La liaison β est la plus abondante (Lam et al., 1995). Ainsi, les fragments arabinose directement liés aux monomères phénoliques servent de zone de jonction entre les lignines et la chaîne xylanique des hémicelluloses. Des liaisons éther peuvent s'établir aussi entre le carbone 1 des unités phénypropane de la lignine et les fonctions alcool primaire des monomères osidiques. Ce type de liaison peut être trouvé entre les lignines et les chaînes xylaniques, et entre les lignines et les β-(1-4) glucanes (Spiridon et Popa, 2008).

En plus de ces liaisons, des phénomènes de couplage des acides phénoliques peuvent intervenir par dimérisation en formant un pont éther. Ils peuvent ainsi relier des hétéroxylanes à la lignine, ou des hétéroxylanes entre eux, par des liaisons covalentes peu labiles.

La lignine peut aussi être liée aux hémicelluloses par l'intermédiaire de liaisons esters avec des acides uroniques greffés sur les chaînes de xylose (Kacurakova et al., 1999).

VI.3. Liaisons hémicelluloses-protéines

Les protéines de la matière végétale sont liées aux hémicelluloses et aux β-glucanes par le biais de liaisons acide aminé – sucre du même type que les liaisons osidiques, avec un groupement hydroxyle d'une molécule d'hydroxyproline (Shiiba et al., 1993). Dans le blé, des liaisons N-glycosidiques ont par ailleurs été mises en évidence entre des molécules de glucose et d'asparagine, et des liaisons O-glycosidiques ont été détectées entre xylose et tyrosine, galactose et serine, galactose et hydroxyproline, et arabinose et hydroxyproline (Han et MacDonald, 1998). Ce dernier type de liaison serait le plus fréquent dans le son.

Des liaisons peuvent aussi s'établir entre les acides féruliques greffés latéralement sur les arabinoxylanes, et les protéines. Un acide férulique possède, en effet, trois sites réactifs pouvant interagir avec les protéines : deux sur le noyau aromatique, et la double liaison aliphatique. Ces sites pourraient se lier au N-terminal d'un groupe amine ou à une molécule de tyrosine (Izydorczyk et Biliaderis, 1995).

VII. Conclusion

Les co-produits de la récolte de blé, notamment le son et la paille, sont essentiellement valorisés dans l'alimentation animale. Ils présentent une teneur en hémicelluloses particulièrement élevées par rapport à d'autres matières végétales. Celles-ci jouent un rôle fondamental au niveau de l'organisation de la paroi cellulaire et présentent de nombreuses interactions avec l'ensemble des constituants pariétaux.

Les hémicelluloses de son présentent une structure fortement branchée, essentiellement par des résidus arabinose, qui leur confère d'importantes propriétés de rétention d'eau. Les hémicelluloses de la paille sont moins branchées et leur chaîne xylanique principale présente de très fortes analogies avec la structure de la cellulose.

Ces polysaccharides ont le potentiel d'être intégrés dans une grande variété d'applications telles que la production de bioéthanol, de biopolymères, de produits alimentaires industriels et d'autres produits chimiques (bio-tensioactifs, épaississants, émulsifiants, adhésifs, produits pharmaceutiques,…). Par conséquent, de nombreux travaux ont été entrepris afin d'étudier les techniques de fractionnement et de purification possibles.

Partie 2.

Fractionnement du son et de la paille de blé – Purification des hémicelluloses

VIII. Fractionnement de la matière végétale

Le fractionnement de la matière végétale, fonction de sa composition chimique et de sa structure, consiste en un enchaînement d'opérations d'extraction, de séparation, voire de purification, permettant d'isoler un ou plusieurs constituants de la matière végétale, en préservant si possible les autres, en vue de leur transformation ou de leur séparation ultérieure (Figure 17).

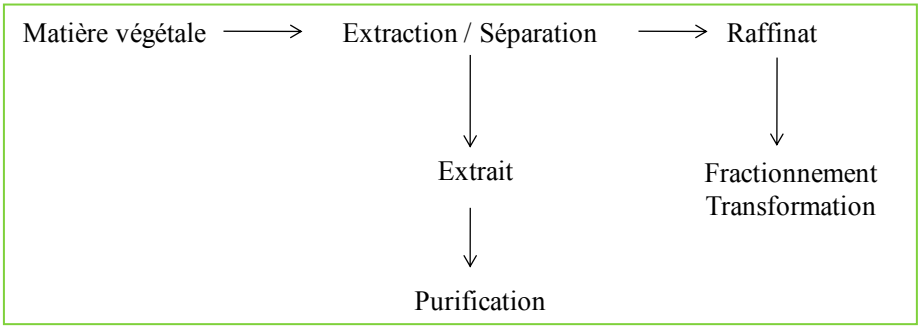


Figure 17 : Schéma de fractionnement de la matière végétale

Les opérations élémentaires mises en œuvre dans de tels procédés de fractionnement sont multiples (Figure 18). En dehors des opérations de préparation de la matière végétale (triage, nettoyage, pré-découpage,…), on retrouve souvent les opérations suivantes :

- Le broyage ou le défibrage, opération mécanique dont le rôle est le plus souvent de permettre une meilleure accessibilité des constituants de la matrice végétale aux réactifs et aux solvants.
- L'imprégnation de solvant et/ou réactif qui est encore une opération mécanique, à travers le malaxage et le mélange pour obtenir une mise en contact intime des phases en présence, et éviter les limitations diffusionnelles.
- La réaction qui relève bien sûr du domaine chimique et thermique pour permettre la libération du constituant ciblé de ses liaisons avec les autres constituants. Elle pourra aussi permettre la transformation chimique de l'extrait, et/ou du raffinat.
- L'extraction, qui est une opération physico-chimique, a pour objet la solubilisation des solutés dans la phase liquide extractante. Il pourra s'agir d'une simple diffusion, d'une diffusion sous contrainte, ou encore de l'expression d'un constituant sous pression.
- La séparation Liquide/Solide, qu'il s'agisse de filtration, de centrifugation, avec ou sans action mécanique de pressage, alternée ou non avec des phases de lavage.

Ces étapes seront complétées par des opérations de séchage et de mise en forme du raffinat et de concentration et purification de l'extrait.

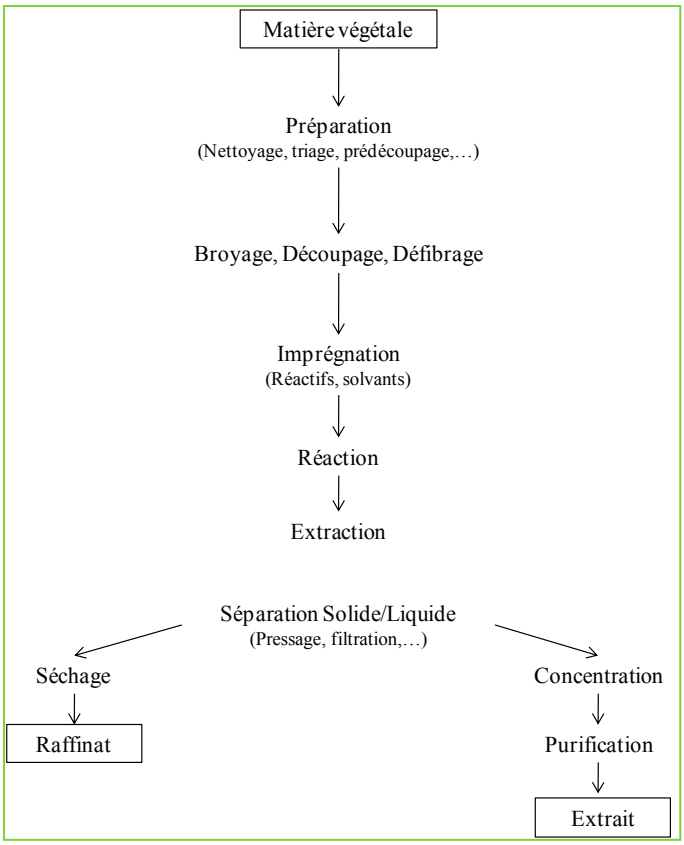


Figure 18 : Procédé de fractionnement de la matière végétale

IX. Fractionnement du son et de la paille de blé

Au delà du fractionnement mécanique primaire réalisé au champ lors de la récolte de la plante entière, conduisant aux grains d'une part et aux pailles d'autre part, et du fractionnement mécanique secondaire du grain réalisé en meunerie, conduisant aux farines et aux issues (son, remoulages,…), le fractionnement dans son acception plus générale englobe toutes les opérations unitaires de transformation conduisant à l'extraction, la séparation et la purification des constituants de ces co-produits de la récolte de blé.

Les conditions opératoires de ces étapes sont liées aux propriétés chimiques et physico-chimiques des composants pariétaux du son et de la paille, à leurs interactions et localisations au sein de la matrice végétale. En effet, l'organisation de l'ensemble des structures est régie par des liaisons de natures différentes : liaisons Hydrogènes, liaisons ioniques, forces de Van Der Waals, liaisons esters, ou encore liaisons éthers. Les procédés de fractionnement, et notamment les agents de solubilisation, doivent tenir compte de la complexité des ces structures, afin d'isoler préférentiellement les composés recherchés.

Le fractionnement du son et de la paille consiste généralement à récupérer les trois fractions principales que sont la lignine, la cellulose et les hémicelluloses (Figure 19). En effet, les hémicelluloses sont susceptibles de présenter de nombreuses applications dans des domaines

alimentaires et non alimentaires, le résidu lignocellulosique pourrait présenter des intérêts variables (valorisation en matériaux, production d'énergie).

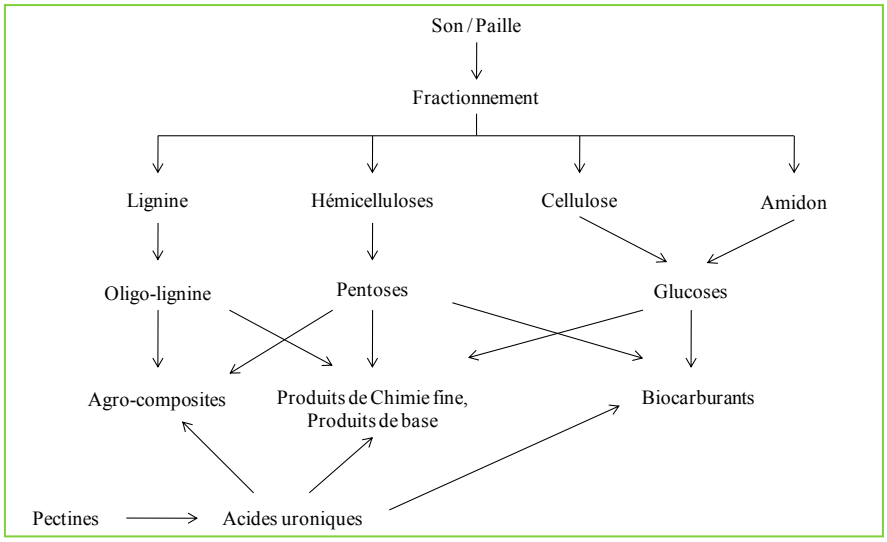


Figure 19 : Fractionnement du son et de la paille de blé

Les schémas généralement développés sont basés sur les procédés papetiers, et tiennent compte du fait que la solubilisation de la cellulose est difficile ; il n'existe pas à proprement parler de méthode d'extraction de la cellulose. Insoluble dans l'eau, même en présence d'une base, elle n'est généralement obtenue qu'après l'extraction de tous les autres composés pariétaux (Spigno et al., 2008). Elle est alors dans un état plus ou moins modifié ou dégradée par l'enchaînement des traitements alcalins ou oxydants.

Les études se sont donc focalisées sur la solubilisation fractionnée des autres constituants (lignine, amidon, hémicelluloses).

IX.1. Extraction de la lignine

La lignine est rarement extraite pour être utilisée en tant que telle. Elle est le plus souvent éliminée afin de permettre l'extraction et l'utilisation des autres composés pariétaux. Plusieurs auteurs ont néanmoins mis au point des méthodes d'isolement de la lignine afin de pouvoir l'étudier : les méthodes les plus fréquemment citées sont celles de la dissolution chimique, de la solubilisation alcaline et de la digestion enzymatique (Scalbert et al., 1986 ; Sun et al., 1998 a et b).

La méthode de dissolution chimique consiste à solubiliser la lignine à partir de la matière végétale, dans un solvant spécifique, souvent du dioxane, puis de la faire précipiter.

L'extraction alcaline consiste à exploiter la bonne solubilité de la lignine en milieu alcalin, notamment celle de la paille, pour l'extraire de la matière végétale en même temps que les hémicelluloses, puis à faire précipiter ces dernières à pH 5, à éliminer le précipité formé, et à acidifier ensuite le surnageant jusqu'à la précipitation de la lignine.

La méthode de digestion enzymatique, quant à elle, consiste à hydrolyser par des enzymes spécifiques tous les polymères constituant l'édifice pariétal, à l'exception de la lignine.

(Montane et al., 1998) propose une méthode pour isoler la lignine en traitant la paille par explosion à la vapeur, d'abord en présence d'eau (ce qui a pour effet de solubiliser les hémicelluloses), puis en présence d'hydroxyde de sodium ; ils récupèrent ainsi la lignine plus ou moins dépolymérisée, en fonction du degré de sévérité du traitement.

Aucune de ces méthodes ne permet d'obtenir des échantillons de lignine de grande pureté ; en effet, dans chaque cas, pour les mêmes raisons que celles qui empêchent d'obtenir des hémicelluloses complètement exemptes de lignine, une quantité plus ou moins importante de polysaccharides est isolée en même temps que la fraction polyphénolique.

IX.2. Extraction de l'amidon du son de blé

La quantité d'amidon présent dans le son dépend du procédé de la meunerie, sa présence est généralement liée à la contamination du son par de l'endosperme résiduel et elle apparaît comme un obstacle aux opérations d'extraction de la fraction hémicellulosique. En effet, les propriétés rhéologiques du milieu extractant sont considérablement modifiées, en particulier la viscosité qui atteint des valeurs importantes. Dans ces conditions, le son du blé n'est plus apte à subir des opérations de séparation de base, comme la filtration ou la centrifugation. Il est donc nécessaire de mettre en place l'extraction de l'amidon pour s'affranchir des difficultés liées à la gélatinisation, avant de procéder à l'isolement de la fraction hémicellulosique. Cet amidon se présente sous la forme de granules ou d'éclats de granules, à la surface des particules de son, il ne présente aucune interaction chimique avec celui-ci. Un simple lavage à l'eau peut donc permettre l'élimination presque complète de cette fraction amylacée.

Le lavage à l'eau génère une solution laiteuse constituée d'une suspension de granules d'amidon hydratés mais insolubles, et de composés hydrosolubles tels qu'une petite fraction hémicellulosique, de sucres libres ou des protéines (Raynal, 1996). Trois facteurs sont principalement susceptibles d'influencer le rendement d'extraction de l'amidon : le ratio liquide/solide, le temps de contact et la température de la réaction.

1- Le ratio liquide/solide : Le son de blé présente un taux de gonflement assez élevé (> 50%) et une capacité de rétention de l'eau d'environ 5g/g de matière sèche (Raynal, 1996). Sous agitation continue afin d'assurer les échanges entre les phases ; trois lavages successives avec un volume d'eau 10 fois supérieur à la quantité du son introduit (L/S = 10) est indispensable mais suffisant pour permettre à la fois une mise en suspension correcte et l'extraction d'environ 40% de la matière sèche du son.

2- Le temps de contact : La mouillabilité du son de blé est relativement faible (Raynal, 1996). Un temps de contact de 15 minutes est suffisant pour assurer un gonflement des particules du son et permettre un lavage efficace. Le temps de contact des deux derniers

lavages peut être réduit à 10 minutes, le son étant déjà gonflé par le premier lavage et les échanges sont plus rapides.

3- La température de la réaction : De façon générale, une augmentation de la température favorise l'extraction des composants hydrosolubles. Cependant, la température de gélatinisation de l'amidon de blé se situe entre 52 et 63°C (Raynal, 1996). Ainsi, une température supérieure à 50°C amorce ce phénomène de réticulation et gêne considérablement d'une part la mise en suspension de l'amidon, et d'autre part la séparation Liquide/Solide ultérieure. Une température de 40°C favorise la solubilisation sans toutefois provoquer ce phénomène de gélatinisation.

L'étude de l'influence de ces paramètres a permis d'obtenir un rendement d'extraction de l'amidon de près de 99%. La matière sèche extraite est composée de 50% d'amidon et 15% de protéines hydrosolubles. Le son désamylacé obtenu est, quant à lui, constitué à 83% de fibres (hémicellulose 60%, cellulose 15,5%, lignine 8%) et ne contient plus que 0,5% d'amidon. Sa teneur résiduelle en protéines (15%) correspond à la fraction non-soluble en phase aqueuse (gluténines et gliadines). Leur extraction nécessiterait la mise en œuvre d'un pH alcalin (Raynal, 1996).

L'élimination de l'amidon peut aussi être effectuée par l'utilisation d'une amylase (Brillouet et Mercier, 1981; Bergmans et al., 1996), mais ceci reste plus coûteux que l'extraction à l'eau.

IX.3. Extraction des hémicelluloses du son et de la paille de blé

La solubilisation des hémicelluloses dans le but de leur isolement fait intervenir une grande variété de techniques utilisant des agents chimiques d'extraction (agents alcalins, oxydants, acides) ainsi que des agents physiques (ultrasons).

IX.3.1. Extraction alcaline à l'hydroxyde de sodium

Dans la plupart des cas, les schémas de fractionnement des hémicelluloses décrits dans la littérature font intervenir une extraction aqueuse. Ce type d'extraction est limité par la présence du réseau tridimensionnel de la lignine et par les liaisons ester et éther entre les hémicelluloses et la lignine. La plus grande partie des hémicelluloses de céréales n'est pas extractible à l'eau. D'une part, la répartition des substituants sur la chaîne xylanique agit sur leur comportement vis à vis de l'eau ; et d'autre part, l'eau seule ne suffit pas pour désorganiser l'enchevêtrement physique des molécules dans les parois cellulaires et rompre les liaisons ester avec les acides féruliques ou leurs dimères qui lient les chaînes entre elles (Izydoczyk et Biliaderis, 1995). D'où une solubilisation en milieu alcalin paraît nécessaire, même si la lignine peut restreindre le degré de solubilisation des hémicelluloses dans ce milieu alcalin. Dans certains cas, la délignification peut être utilisée pour obtenir des polysaccharides hémicellulosiques avec un bon rendement. D'autres prétraitements tels que la délipidation, la dépectinisation et la désamylation peuvent aussi améliorer la sélectivité de l'extraction alcaline.

Les paramètres physico-chimiques réactionnels tels que la température, la durée de réaction, les rapports liquide/solide et le pH varient selon les procédés décrits. En général, la température permet un apport important d'énergie, facilitant la rupture des liaisons intermoléculaires au sein de la paroi cellulaire et la solubilisation des molécules dans le milieu. Néanmoins, une température trop élevée peut altérer les structures de ces dernières. Le choix de la durée de réaction et des rapports liquide/solide doit, de même, favoriser l'extraction et la solubilisation des molécules intéressantes.

L'extraction par des solutions alcalines diluées telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH) a beaucoup était étudiée, elle permet de détruire les parois cellulaires (Sun et al., 1996) et de rompre les liaisons existantes entre les hémicelluloses d'une part et les hémicelluloses et les autres constituants pariétaux (cellulose, lignines, protéines) d'autre part. L'agent alcalin induit une ionisation et une rupture des liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires, solvate les groupements hydroxyles par l'eau et saponifie les liaisons ester des acides uroniques et acétiques qui lient les chaînes hémicellulosiques entre elles ainsi qu'à la lignine (Lawther et al., 1995b). La solvatation permet le gonflement de la cellulose et le changement de conformation de différentes molécules. Cela déstabilise la paroi cellulaire végétale et augmente l'accessibilité aux différents composés. La solubilité des hémicelluloses dépend de la concentration en base et de leur composition en oses (Fang et al., 1999). Les hémicelluloses fortement substitués par des groupements arabinose sont plus facilement extractibles par les solutions alcalines diluées que les hémicelluloses les moins ramifiés (Bergmans et al., 1996).

A pH élevé, les bases affectent la structure des hémicelluloses, elles permettent le clivage d'un certain nombre de liens covalents qui pontent les structures altérant l'organisation des parois. Ainsi, les esters uroniques et les groupements acétyles sont saponifiés et un certain nombre de liens phénylglycosidiques sont également rompus. Le degré de polymérisation des chaînes est diminué par l'intermédiaire de réactions de β-élimination qui dégradent les sucres réducteurs et d'hydrolyse des dimères d'acides féruliques qui couplent les chaînes cellulosiques entre elles. D'autres types de liens comme les liaisons peptidiques peuvent aussi être partiellement dégradés. Les polysaccharides hémicellulosiques solubilisés entraînent avec eux des résidus de lignines également solubles en milieu alcalin, de protéines, ainsi que des composés de type acides phénoliques (Lawther et al, 1995b). Plusieurs auteurs mettent en évidence par GPC (Gel Permeation Chromatography) une dégradation rapide de la masse molaire des hémicelluloses de la paille et du son de blé en milieu alcalin, même à la température ambiante (Lawther, 1995b ; Cui et al., 1999).

Les hémicelluloses, solubilisées par la solution alcaline, sont ensuite séparées du reste de la matière végétale par filtration ou centrifugation. La neutralisation de l'extrait alcalin par ajout d'acide (chlorhydrique ou acétique) jusqu'à un pH de 5 permet de précipiter et d'isoler les hémicelluloses A (Figure 20). L'ajout d'alcool (éthanol, méthanol ou isopropanol) à ce même extrait permet de récupérer les hémicelluloses B (Curling et al., 2007). Lorsque l'acidification est réalisée avec de l'acide acétique, certains auteurs (Raynal, 1996) préconisent l'emploi de

KOH plutôt que NaOH pour l'extraction, car l'acétate de potassium est plus soluble dans l'alcool que l'acétate de sodium, ce qui minimise le taux de minéraux co-précipités avec les hémicelluloses. La précipitation des hémicelluloses peut aussi être obtenue par l'ajout à la solution extractante de sulfate d'ammonium à 70-80% de la saturation (Greenshields, 1993 ; Izydorczyk et MacGregor, 2000).

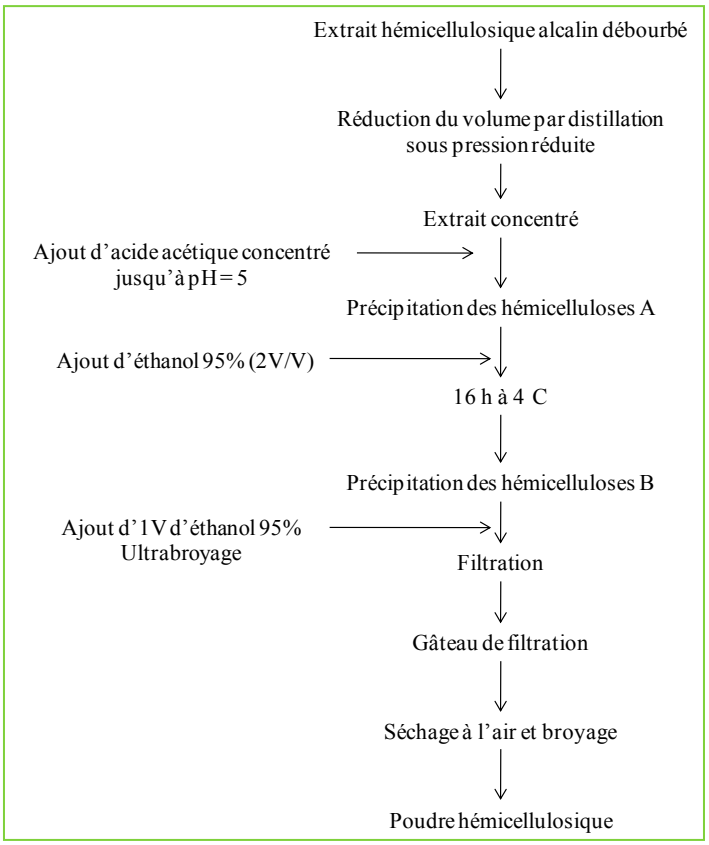


Figure 20 : Protocole d'obtention d'une poudre hémicellulosique à partir d'un extrait alcalin

Le mécanisme de la précipitation des hémicelluloses en milieu alcoolique n'est pas bien connu, mais cette dernière pourrait trouver son origine dans l'alignement et l'agrégation, sous l'action de l'alcool, de parties de chaînes xylaniques non substituées (Izydorczyk et Biliaderis, 1995). L'étude de la précipitation fractionnée des hémicelluloses menée par plusieurs auteurs montre que les arabinoxylanes précipitent en deux étapes ; entre 0 et 20% d'éthanol (précipitation des hémicelluloses A), et entre 60 et 80% (précipitation des hémicelluloses B). Les arabinoxylanes précipitent d'autant plus rapidement dans une solution éthanolique qu'ils sont peu substitués (Brillouet et Mercier, 1982). La fraction des arabinoxylanes les plus substitués est encore soluble dans l'éthanol à 90%. Entre les deux zones de précipitation, la précipitation majoritaire des β-glucanes est obtenue (Schooneveld-Bergmans, 1999). En plus de leur taux de substitution, la quantité de composés phénoliques associés aux polysaccharides influence leur solubilité (Dupont et Selvendran, 1987). Cependant, la précipitation des hémicelluloses par l'éthanol présente l'inconvénient du volume d'alcool

requis et de la co-précipitation des minéraux. Plusieurs voies ont été proposées pour pallier cet inconvénient. Elles mettent en œuvre des étapes de purification de l'extrait par dialyse, ultrafiltration et traitement sur résines (Shiiba et al., 1993 ; Raynal, 1996 ; Bataillon et al., 1998), suivies d'une concentration et d'une précipitation par ajout d'alcool ou d'une atomisation ou d'une lyophilisation. Ces voies permettent d'améliorer la pureté des hémicelluloses isolées, mais ne préservent pas toujours leurs propriétés fonctionnelles (Raynal, 1996).

IX.3.2. Extraction par d'autres types d'agents chimiques

L'extraction alcaline fait intervenir divers agents basiques tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de potassium (KOH) (Sun et al., 1996 et 1998a ; Bochicchio et Reicher, 2003 ; Bendahou et al., 2007 ; Derriche et Berrahmoune, 2007), mais d'autres agents alcalins ou agents oxydants peuvent être utilisés dans la solubilisation des polysaccharides pariétaux de la matière végétale, ce sont des agents tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2, l'ammonium liquide NH_3-H_2O, l'hydroxyde de lithium LiOH, l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (Bergmans et al., 1996), et l'hydroxyde de baryum (borate) (Bergmans et al., 1996 ; Curling et al., 2007).

IX.3.2.1. Extraction au peroxyde d'hydrogène

L'extraction au peroxyde d'hydrogène consiste en une étape de prétraitement de la matière végétale par une solution aqueuse d'acide éthylène diamine tétra–acétique (EDTA) ou un mélange toluène-éthanol (2:1) sur un extracteur soxhlet (Sun et al., 1999, 2000). L'extraction est ensuite effectuée avec du peroxyde d'hydrogène à pH alcalin ajusté par du NaOH.

Le peroxyde d'hydrogène permet une délignification importante de la fraction hémicellulosique, cette délignification est pH dépendante, le pH optimum (11,5-11,6), est le pKa de la réaction de dissociation de H_2O_2 :

$$H_2O_2 + HO^- \leftrightarrow H_2O + HOO^-$$

Le peroxyde d'hydrogène réagit rapidement avec la lignine pour former des produits d'oxydation de léger poids moléculaire solubles dans l'eau.

L'agent hydroxylant est l'hydroxyle radical $HO^{\bullet}$ très actif qui se forme durant la dégradation du H_2O_2 dans la réaction avec l'anion hydroperoxyde HOO^- :

$$H_2O_2 + HOO^- \rightarrow HO^{\bullet} + O_2^{\bullet} + H_2O$$

L'anion hydroperoxyde HOO^- est l'espèce active responsable de l'action blanchissante du peroxyde d'hydrogène dans ces conditions alcalines.

Les radicaux hydroperoxyle et hydroxyle générés par la décomposition du peroxyde d'hydrogène sont responsables de la délignification et la solubilisation des hémicelluloses, ils sont capables de rompre les liaisons éthers reliant les hémicelluloses aux lignines. La température (optimale 50°C) favorise la dégradation de H_2O_2 dans la réaction avec l'anion

HOO^-, ce qui va augmenter la concentration des radicaux et favoriser la solubilisation des hémicelluloses et la délignification (Sun et al., 1999, 2000).

L'EDTA utilisé dans la phase de prétraitement est un agent chelatant, qui possède un effet considérable sur la couleur des hémicelluloses extraites mais qui n'intervient pas sur leur rendement.

L'anion HOO^- est une espèce nucléophile qui attaque les groupements éthyle et carbonyle des complexes hémicelluloses-lignines et convertie les chromophores (quinones, cinnamaldéhydes, noyaux aromatiques cétoniques) en espèces non chromophores.

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'anion HOO^- et la libération des radicaux est catalysée par des métaux. L'agent chelatant EDTA complexe les métaux, l'anion HOO^- reste libre, ce qui va induire le blanchissement des hémicelluloses extraites. En revanche, les complexes hémicelluloses-lignines sont moins attaqués, la quantité des radicaux générés étant diminuée.

Dans ce cas, les hémicelluloses extraites sont moins colorées et moins associées à des lignines. Cette méthode conduit à des produits d'une meilleure pureté et d'une couleur plus claire, mais au détriment de leurs masses moléculaires.

IX.3.2.2. Extraction par des agents acides

L'extraction par des solvants acides est généralement peu utilisée, afin d'éviter le clivage des liaisons glycosidiques sensibles aux acides, notamment les liaisons mettant en jeu les résidus arabinose.

L'étude de l'action de l'acide acétique sous pression atmosphérique sur l'extraction a été réalisée par (Pan et Sano, 2005), dans le but d'hydrolyser des polysaccharides en monosaccharides. Le processus à acide acétique, conduit sous pression atmosphérique, sépare entre hexose (cellulose) et pentose (xylane), les hexoses restent dans la pulpe tandis que la structure xylanique se dissout, ce qui permet de séparer entre les trois composants essentiels de la matière lignocellulosique: lignine, cellulose et hémicellulose. L'acide acétique peut être recyclé et réutilisé et l'extrait obtenu peut être décoloré jusqu'à 85% par une petite séquence de post-traitement.

Ce type de traitement est surtout utilisé en papeterie, pour la fabrication des adhésives et la bioconversion des matières lignocellulosiques en biocarburants.

IX.3.2.3. Extraction par l'hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ a aussi été utilisé avec succès pour l'extraction des hétéroxylanes de son de maïs, d'une structure très proche des hétéroxylanes de son de blé. Dans ce cas, la chaux permet d'obtenir des rendements d'extraction d'environ 60% en un temps relativement court (1 heure). Le rendement atteint 85% si la durée d'extraction est prolongée, ceci malgré la faible concentration de la base en solution (Chanliaud, 1995). Les

bases employées pour l'extraction de ces arabinoxylanes de son ont montré avoir peu d'effet sur la masse molaire des hémicelluloses récupérées.

IX.3.2.4. Extraction par de l'hydroxyde de baryum

L'hydroxyde de baryum semble être une base adaptée à l'extraction des hémicelluloses, car elle possède une grande sélectivité, et permet, entre autre, de ne pas co-extraire les β-glucanes, grâce à la présence de Ba^{2+} en solution qui les complexerait et les empêcherait ainsi de co-précipiter avec les arabinoxylanes (Gruppen et al., 1991). Les hémicelluloses obtenues à partir du son de blé désamidonné et débarrassé de ces protéines, sont de très bonne pureté, avec un bon rendement (Bergmans et al., 1996). L'utilisation de $Ba(OH)_2$ présente néanmoins de nombreuses contraintes et n'est pas réaliste quant à une application à grande échelle. De plus ce réactif n'est pas autorisé pour la préparation d'additifs à usage alimentaire.

IX.3.2.5. Extraction des hémicelluloses à partir de l'holocellulose

Un autre moyen efficace pour obtenir des hémicelluloses de bonne pureté est de les extraire avec une solution de NaOH entre 1 et 10%, à partir de l'holocellulose (Figure 21). Cette holocellulose est préparée par élimination des composants minoritaires, le plus souvent par extraction à l'eau, suivie d'une extraction par des mélanges eau/éthanol à différentes concentrations, puis par la solubilisation de la lignine avec du chlorite de sodium ou un autre oxydant. Les hémicelluloses extraites peuvent ensuite être blanchies avec des oxydants tels l'hypochlorite de sodium ou le peroxyde d'hydrogène (Whistler, 1993). Cette méthode présente l'inconvénient d'endommager les chaînes hémicellulosiques en provoquant des clivages et en réduisant ainsi leur masse moléculaire (Sun et al., 1996).

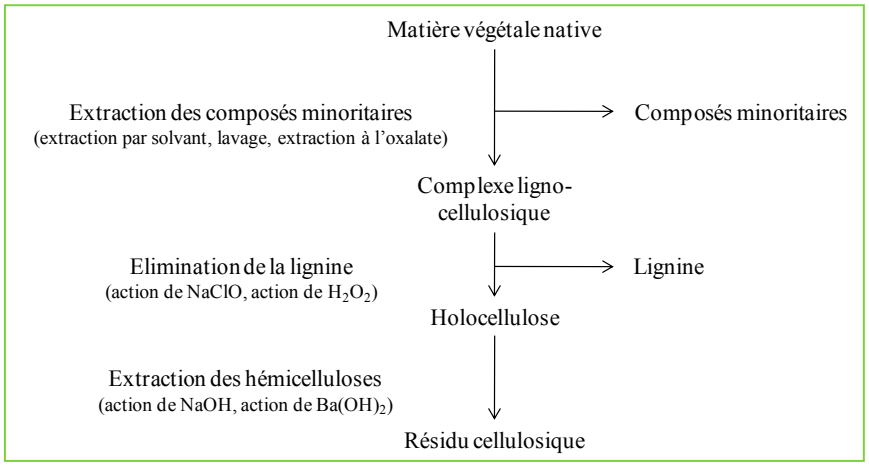


Figure 21 : Exemple de fractionnement séquencé de la matière végétale

IX.3.3. Extraction assistée par des agents mécaniques : les ultrasons

L'utilisation des ultrasons dans l'industrie alimentaire a commencé avec l'extraction des pectines et des polysaccharides non cellulosiques du fait de son importante action sur la désorganisation du compartiment cellulaire végétal, la dépolymérisation des macromolécules,

et la fabrication des émulsions. En effet, les ultrasons attaquent mécaniquement l'intégrité des parois cellulaires, alors que les solvants alcalins attaquent chimiquement les liaisons éthers reliant les hémicelluloses et les lignines. L'extraction assistée par des ultrasons a démontrée qu'elle augmente l'accessibilité et l'extractibilité des hémicelluloses et des lignines du fait de l'action mécanique efficace qu'elle exerce sur les parois cellulaires. Les hémicelluloses sont isolées avec moins de lignines associées, les ultrasons combinés avec des solutions alcalines interviennent sur le clivage les liaisons éthers entre ces deux composés. Les hémicelluloses isolées possèdent des poids moléculaires élevés, sont plus linéaires et moins acides avec une bonne stabilité thermique. Les rendements sont élevés, la dégradation est négligeable et les structures chimiques ne sont pas altérées.

(Ebringerová et Hromadkova, 2002, 2003) ont étudié l'influence des ultrasons sur l'extractibilité des structures xylaniques pour les prétraitements de la matière végétale. Les ultrasons peuvent être appliqués en présence de l'eau ou de différentes concentrations en NaOH (entre 1 et 5%) sur une plage de température élevée (30-70°C) à des durées d'application relativement courtes (5-10 min). Ces températures et durées sont choisies d'une manière à réduire au maximum la dégradation des structures xylaniques. Les rendements obtenus sont élevés (> 56%) avec des rapports liquide/solide assez faibles (< 25).

(Sun et al., 2004) décrivent aussi des phases d'extraction et de solubilisation assistées par des ultrasons. Quant à eux, ils effectuent les étapes de prétraitement sur un extracteur Soxhlet par un mélange toluène-éthanol (2:1) pour une durée de réaction relativement long (6 heures). Ensuite, vient se rajouter une étape d'extraction alcaline sous agitation continue assistée, elle aussi, par des ultrasons. Cette extraction est effectuée à l'aide d'une solution KOH 0,5M et l'isolement des structures xylaniques se déroule à des températures basses (35 C) sur un temps d'extraction court (2,5 heures). La durée d'application des ultrasons (5-35 min) influe sur l'extraction du xylane. Plus cette durée est longue, plus l'extraction est favorisée.

IX.3.4. Extraction à la vapeur

(Sun et al., 2005) a mis en œuvre un procédé d'extraction des hémicelluloses à deux étapes basé sur un prétraitement à la vapeur suivi d'une extraction alcaline et un post-traitement au peroxyde d'hydrogène. Ce procédé consiste, tout d'abord en la délignification de la paille de blé qui est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse d'acide acétique (AcOH) contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ce dernier joue le rôle de catalyseur de la délignification et rompt les liaisons éthers entre les unités de lignines. L'acide acétique hydrolyse les pentoses et permet l'acétylation des groupements hydroxyles. Les lignines acétylées et dégradées par l'acide acétique deviennent solubles dans l'eau et risquent de passer dans la fraction hémicellulosique. Pour cette raison, une étape supplémentaire d'enlèvement des groupements acétyles par un traitement alcalin (saponification) est ensuite ajoutée. Les étapes de post-traitement et de décoloration sont menées à l'aide du dioxyde de chloride ou du peroxyde d'hydrogène. L'intérêt de ce procédé à la vapeur sous haute pression suivi d'une décompression (explosion) rapide réside dans le fait qu'il permet l'autohydrolyse des matières

lignocellulosiques sous des conditions naturellement acides et par influence de l'eau et de la vapeur, sans l'addition des catalyseurs. En effet, les groupements acétyles des hémicelluloses sont rompus pour former l'acide acétique. L'acide acétique hydrolyse par la suite ces hémicelluloses en des sucres solubles (pH acide 3-4). Les hémicelluloses solubilisées sous l'action des températures élevées et un temps d'incubation long subissent une série de réactions secondaires pour former le furfural et l'hydroxyméthylfurfural. Le changement au niveau des structures chimiques des composés dépend de la température et du temps de l'application de la vapeur. Les conditions optimales de température (200°C) et de temps d'incubation (10 min) permettent l'isolement de 17% des hémicelluloses sous forme de monomères et d'oligomères. En revanche, le traitement à la vapeur accélère la dépolymérisation des arabinoxylanes par rapport à celle de la lignine et de la cellulose. Néanmoins, la cellulose dégradée est extraite avec la fraction hémicellulosique. L'augmentation de la durée et de la température de la réaction favorise l'extraction du xylane par rapport à celle du glucose.

IX.3.5. Extraction hydrothermale

Dans l'optique d'une extrapolation industrielle pour une production à grande échelle, (Thomsen et al., 2008), étudie l'extraction des polysaccharides hémicellulosiques, la digestibilité de la cellulose et la récupération de la lignine par traitement hydrothermique de la matière végétale en mettant en œuvre un pilote à trois réacteurs :

- Un premier réacteur de 10 m de longueur qui sert à tremper (prétraitement) la matière végétale dans l'eau à 80 C pendant 20 min. Ce réacteur possède la propriété de pouvoir traiter jusqu'à 1000 kg/h,
- Un deuxième réacteur qui permet l'extraction des hémicelluloses à 170-180°C pendant 7 à 15 min,
- Un troisième réacteur qui permet la digestion enzymatique de la cellulose en glucose à 195°C et la récupération de la fraction fibreuse utile dans la production de l'éthanol.

L'eau passe en contre courant dans les deux derniers réacteurs. L'addition de l'eau (jusqu'à 600 kg/h) favorise l'extraction des hémicelluloses dans le deuxième réacteur (180 C, 15 min). L'eau augmente le pH du milieu, acide du fait de la formation de l'acide acétique et du furfural lors du traitement hydrothermique, ce qui diminue la dégradation des xyloses et des arabinoses.

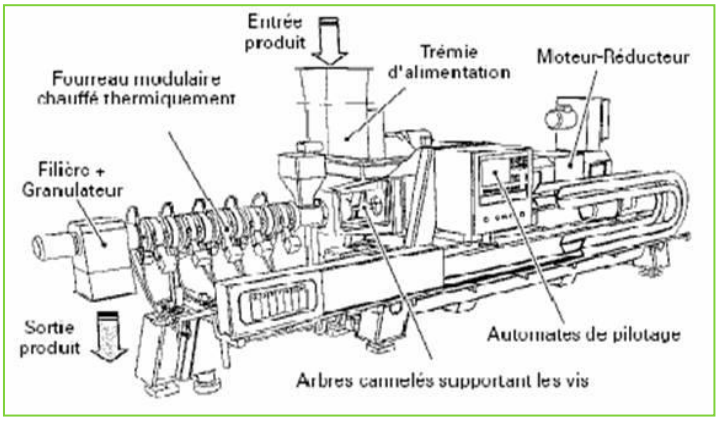
IX.3.6. Extrusion bi-vis

IX.3.6.1. Description générale d'un extrudeur bi-vis

L'extrudeur bi-vis (Figure 22) est un outil de fractionnement en continu qui permet de combiner le broyage et mélangeage de la matière à traiter, l'imprégnation et la diffusion des réactifs, la réaction et l'extraction des produits, la filtration et le pressage, le séchage et l'extrusion de la matière végétale. Du fait de la combinaison, en une seule étape, d'actions

chimiques (points d'injection de réactifs liquides), thermiques (régulation thermique du fourreau) et mécaniques (adaptation des profils de vis), il est souvent qualifié de réacteur TMC (Thermo-Mécano-Chimique). Il peut être muni d'un ou de plusieurs modules de filtration afin de permettre l'obtention séparée et simultanée d'un extrait liquide et d'un raffinat solide (Maréchal, 2004).

Un extrudeur bi-vis est généralement constitué de deux vis parallèles et identiques, de profondeur de filet constante, tournant en même temps et à la même vitesse dans un fourreau bilobé. Suivant la position des vis l'une par rapport à l'autre, les extrudeurs bi-vis sont classés en deux catégories : les extrudeurs bi-vis à vis non co-pénétrantes et les extrudeurs bi-vis à vis co-pénétrantes. Selon le sens de rotation des vis, les extrudeurs bi-vis peuvent également être classés en deux groupes : les extrudeurs bi-vis à vis contra-rotatives et les extrudeurs bi-vis à vis co-rotatives.



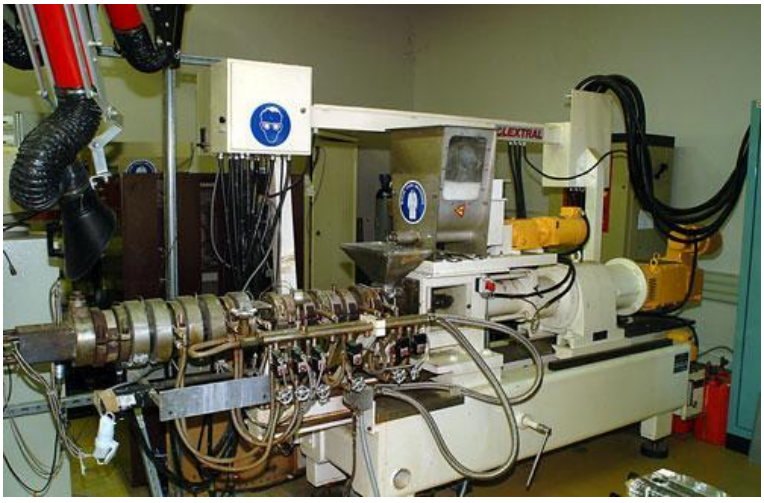


Figure 22 : Schéma d'un extrudeur bi-vis

IX.3.6.2. Domaines d'utilisation

Bien connu dans le domaine de la transformation des matières plastiques, pour le mélange et la formulation des polymères, ainsi que dans le domaine de l'agro-alimentaire, ce type de réacteur a vu s'ouvrir de nouveaux développements dans le domaine papetier.

- Utilisation en industrie alimentaire : Les premières utilisations de ce type de machine en industries alimentaires concernent la production en milieu peu hydraté, de structures expansées par cuisson-extrusion d'amidon ou de farine de blé. En milieu hydraté, en revanche, ce procédé est depuis longtemps connu pour la confection de pâtes alimentaires, pour la texturation des protéines et la fabrication d'analogues de viandes (Raynal, 1996).

- Utilisation en industrie papetière : L'industrie papetière utilise des machines bi-vis dans le cadre de la production de fibres, notamment à partir de bois ou de la paille, en vue de la fabrication de la pâte à papier (défibrage, imprégnation des réactifs, délignification et blanchiment).

- Utilisation en tant qu'outil de fractionnement de la matière végétale : Le fractionnement de la matière végétale constitue un exemple typique des possibilités offertes par la combinaison des effets thermiques, mécaniques et chimiques (Maréchal, 2001). Selon le choix des différentes variables (profil de vis, température, débits et vitesses de vis, ratio réactif/substrat, …), plusieurs orientations peuvent être dégagées (Tableau 5).

Opérations élémentaires en extrusion bi-vis	**Effet sur la matière végétale**	**Application du procédé**	**Références**
Broyage	Augmentation de l'accessibilité des composés pariétaux	Obtention d'éthanol à partir de pailles par hydrolyse enzymatique	
Défibrage	Augmentation de l'affinité des fibres végétales	Production de panneaux de fibres	Markessini et al., 1997a
Mélange, Malaxage	Démoulage, Pulpage	Obtention de pulpe papetière à partir de plantes annuelles	Manolas, 1993
Imprégnation Extraction Liquide/Solide	Extraction des polysaccharides pariétaux	Valorisation de pectines de tournesol, des hémicelluloses de blé, de sorgho et de peuplier	N'Diaye et al., 1996 ; Raynal, 1996 ; Jorda, 2003 ; Maréchal et al., 2004 ; Vauchel et al., 2010
Expression, Séparation	Extraction des protéines	Production d'un isolat protéique à partir de tourteau de tournesol	Sylvestre et al., 1999
Injection des réactifs	Expression de la fraction lipidique	Extraction d'huile d'oléagineux	Bouvier et Guyomard, 1997; Amalia Kartika et al., 2006
	Extraction assistée d'huile	Formulation, modification chimique de l'huile	
Cuisson, Mise sous contrainte, Granulation	Modification de la fraction pariétale pour lui faire acquérir des propriétés thermoplastiques	Préparation d'agro-matériaux	Peyrat, 2000 ; Rouilly, 2002 ; Jorda, 2003 ; Geneau, 2006

Tableau 5 : Applications de la technologie bi-vis pour le fractionnement de la matière végétale

IX.3.6.3. Fractionnement thermo-mécano-chimique du son et de la paille de blé

La mise en œuvre du fractionnement thermo-mécano-chimique du son et de la paille de blé en extrudeur bi-vis, en vue d'isoler les polysaccharides pariétaux, comprend plusieurs étapes :

- Le broyage,
- La mise en contact de la matière végétale et du solvant,
- L'extraction et la solubilisation des polysaccharides dans le solvant,
- Et la séparation des phases liquide et solide.

A l'issue de ce fractionnement, l'extrait liquide contient la fraction hémicellulosique et le raffinat solide contient la fraction fibreuse.

L'extrusion bi-vis est exploitée comme un véritable outil de fractionnement de la paille de blé pour l'extraction d'une fraction hémicellulosique et l'obtention d'un raffinat fibreux. Des études (Magro, 1995) ont montré qu'en milieu alcalin, l'augmentation des ratios NaOH/paille et Liquide/Solide permet d'isoler les hémicelluloses avec des rendements élevés (≈ 36% de la matière sèche), dans des conditions de faible énergie mécanique, à des températures limitées à 50°C.

A la différence de la paille, de nature essentiellement fibreuse, l'extraction des hémicelluloses du son de blé contenant une fraction importante d'amidon dont l'élimination constitue la première étape du fractionnement, ne donne pas de résultats satisfaisants (Raynal, 1996). En effet, l'extrudeur s'avère être un bon contacteur entre la solution alcaline et le son, mais la séparation Liquide/Solide ne peut pas être réalisée. Le caractère élastique du son et sa granulométrie fine combinés à l'effet lubrifiant de la solution alcaline (NaOH), forment une pâte à l'intérieur de l'extrudeur et ne permet pas d'obtenir une mise en pression de la matière au niveau des éléments restricteurs le long du profil de vis, ce qui rend le mouvement de ces vis impossible. L'eau injectée dans l'extrudeur pour entraîner les hémicelluloses solubilisées se trouve piégée par les capacités de rétention d'eau du son et, en absence de pressage de la matière humide, les hémicelluloses extraites restent prisonnières de la matrice végétale sous forme d'un gel. La quantité du filtrat récupéré et le rendement de la séparation sont faibles.

L'extrusion combinée du mélange paille/son est, quant à elle, fonction des paramètres de fonctionnement (Maréchal, 2001). En général, le temps de séjour de la matière dans l'extrudeur est assez bref (quelques dizaines de secondes à quelques minutes). La distribution des temps de séjour est élargie par la présence d'éléments de vis tels que les contre-filets ou les éléments malaxeurs. Deux ensembles de conditions de fractionnement simultané des pailles et son de blé en extrudeur bi-vis, dans lesquelles la productivité en hémicelluloses est importante, ont été mis en évidence. L'un à faible taux de NaOH et fort ratio paille/son dans laquelle le travail mécanique est faible, l'autre à fort taux de NaOH et faible ratio paille/son avec un traitement mécanique de la matière végétale plus intense.

Le procédé de fractionnement de paille et de son, en continu, en extrudeur bi-vis, permet d'obtenir un précipité hémicellulosique avec un rendement supérieur à 30% par rapport à la matière sèche du son, au prix d'une consommation en eau nettement plus faible que dans le cas d'une extraction alcaline en réacteur agité (Maréchal, 2001).

X. Purification des hémicelluloses extraites

L'extraction des polysaccharides pariétaux conduit à la production des solutions complexes et colorées. En effet, les polysaccharides hémicellulosiques solubilisés entraînent avec eux des résidus de lignines, de protéines, ainsi que des composés de type acides phénoliques (Lawther et al., 1995b). De même, des produits de dégradation des biopolymères sont aussi co-extraits, tels que les sucres libres, les polyphénols et les minéraux. Afin d'isoler les hémicelluloses, ces molécules contaminantes et colorantes doivent être éliminées.

En général, les techniques de séparation membranaires telles que la microfiltration et l'ultrafiltration (Zacchi et al., 2005), et les techniques chromatographiques semblent être efficaces. En effet, les deux techniques combinées aboutissent à un rendement de récupération élevé et un extrait pur à plus de 82% (Andersson et al., 2007).

X.1. Techniques de séparation membranaire

X.1.1. Description générale

Les procédés à membrane sont de plus en plus appliqués dans l'industrie chimique et l'agro-industrie, à la fois pour leurs capacités de concentration de phases liquides, et de séparation de solutés et des molécules.

Dans ces procédés, la membrane est une interface mince qui contrôle le transport du solvant et des solutés. La différence de vitesse de transport entre chaque molécule est à l'origine de la sélectivité des membranes. Les facteurs intervenant dans la sélectivité d'une membrane sont principalement la taille des pores, l'intensité des interactions membrane/solvant-soluté et la force motrice utilisée.

Les techniques de séparation membranaire sont classées en trois groupes, suivant la force motrice appliquée pour le transfert de matière: la filtration sous gradient de pression, la filtration sous gradient de concentration, et la filtration sous gradient de potentiel électrique. Mais les techniques sont également classées selon la taille des pores des membranes.

Les principaux types de procédés à membranes et leurs domaines d'application sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 6).

Technique de séparation	Diamètre moyen de pore	Force motrice	Exemples de constituants séparés
Microfiltration	10 – 0,1 µm	gradient de pression	Petites particules, colloïdes, bactérie
Ultrafiltration	0,1 µm – 10 nm	gradient de pression	Macromolécules, émulsion
Nanofiltration	1 – 10 nm	gradient de pression	Molécule de faible poids moléculaire (sucres, sels)
Osmose inverse	< 1 nm	gradient de pression	Sels
Electrodialyse	< 5 nm	gradient de potentiel électrique	Molécules organiques
Electrofiltration	10 µm – 5 nm	gradient de potentiel électrique	Petites particules, colloïdes, bactérie, macromolécules, émulsion
Dialyse	< 5 nm	gradient de concentration	Métabolites, sels minéraux
Perméation de gaz	Molécules de gaz	gradient de pression partielle des molécules	Mélange de gaz

Tableau 6 : Classification des techniques de séparation membranaire

X.1.2. Filtration sous pression

En ce qui concerne la filtration sous pression, la force motrice est une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane.

De façon générale, le filtrat, contenant le solvant et les solutés dissouts de diamètre inférieur au diamètre des pores de la membrane, est appelé « perméat ». Le concentrat, enrichi en molécules et particules de diamètre supérieur au diamètre des pores de la membrane, est appelé « rétentat ».

Cette technique de séparation peut être envisagée selon deux modes de fonctionnement différents: la filtration frontale et la filtration tangentielle (Figure 23).

- La filtration frontale (Dead-end filtration) consiste à amener la solution d'alimentation perpendiculairement à la membrane. Cette technique est simple et souvent utilisée mais elle a l'inconvénient d'engendrer un dépôt sur la membrane qui augmente avec le temps, et avec le volume filtré. Ce dépôt entraîne une diminution rapide du flux de perméat, ce qui implique que cette opération est discontinue. La filtration frontale sur membrane est principalement utilisée dans le domaine du traitement des eaux (ultrafiltration et microfiltration).

- La filtration tangentielle (Cross-flow filtration), quant à elle, consiste à amener la solution à filtrer tangentiellement à la membrane tout en la recyclant dans une boucle. Ce mode de fonctionnement est utilisé afin d'augmenter la durée d'un cycle de filtration et d'opérer en continu. En effet, le flux d'alimentation tangentiel entraîne par cisaillement les particules déposées sur la surface de la membrane avec le flux de rétentat, et évite la

formation et l'accroissement de dépôts. Ainsi, le flux de perméat n'est plus limité par la résistance du dépôt.

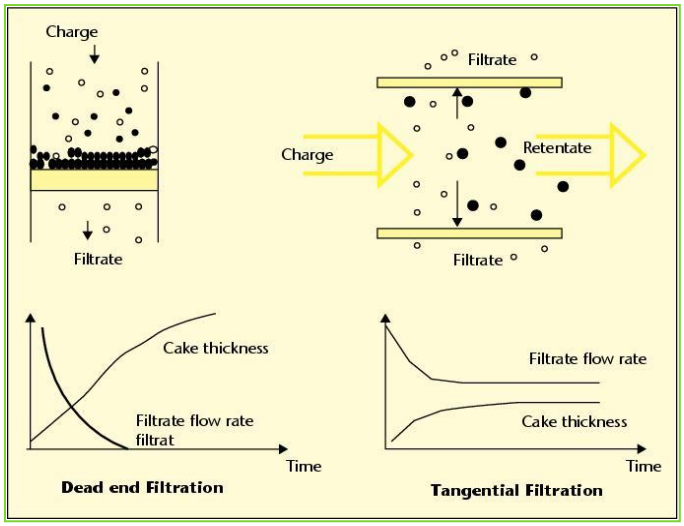


Figure 23 : Mode de fonctionnement de la filtration sous-pression

X.1.3. Différents types de membranes

Les membranes utilisées lors de la filtration sous pression doivent être mécaniquement résistantes à la pression. En effet, elles jouent le rôle de barrière statique et sélective aux molécules. Ces membranes peuvent avoir des compositions homogènes en structure ou peuvent être constituées de couches ayant des propriétés différentes. Ces différentes structures peuvent être poreuses ou non poreuses, composées de polymères organiques, inorganiques, ou de mélange des deux.

X.1.3.1. Les membranes isotropes

Les membranes isotropes peuvent être des membranes microporeuses ou des membranes homogènes et composites (Brun, 1988).

Les membranes microporeuses fonctionnent comme un filtre conventionnel avec des pores interconnectés dont le diamètre est compris entre 0,01 et 10 µm. Leur structure est solide et apporte à la fois la sélectivité et la résistance mécanique. Leur domaine d'application est la microfiltration, mais ce type de membrane a tendance à se colmater facilement, et est donc peu utilisé.

Les membranes homogènes et composites possèdent une matrice dense, le transport des espèces y a lieu par diffusion. Leur domaine d'application est la perméation de gaz, l'osmose inverse et la pervaporation.

X.1.3.2. Les membranes anisotropes

Les membranes anisotropes peuvent être des membranes microporeuses ou macroporeuses (Brun, 1988).

Les membranes microporeuses sont de type ionique (ionophore). La membrane se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (membranes catoniques) ou aux anions (membranes anioniques). Leur mécanisme de séparation s'effectue par exclusion ou effet Donnan. Leur domaine d'application est l'électrodialyse.

Les membranes macroporeuses sont constituées de plusieurs couches, généralement deux ou trois, qui ont des propriétés et des rôles différents. En surface, la couche filtrante apporte les propriétés de sélectivité de la membrane, c'est une couche très fine afin de limiter la perte de charge et le colmatage lors de la filtration. En dessous, une ou deux couches macroporeuses qui apportent la résistance mécanique à la membrane. Ces membranes poreuses présentent une perméabilité assez élevée, en effet la taille des pores augmente progressivement selon l'axe transversal de la membrane. Ainsi, lorsque les molécules traversent la couche filtrante, elles ne seront plus bloquées dans les pores. Ces membranes ont tendance à s'écraser avec la pression, ce qui modifie nettement leur sélectivité. Leur mécanisme de séparation s'effectue soit par différence de diffusivité soit par effet tamis. Leur domaine d'application est l'ultrafiltration et la dialyse.

Les premières membranes anisotropes étaient de type organique, elles ont été réalisées en acétate de cellulose. La structure et la sélectivité de ce type de membrane évoluaient dans le temps, et c'est ainsi que d'autres types de polymères ont été utilisés tels que les dérivés de la cellulose (nitrate de cellulose), le polysulfone, le poyéthersulfone, le polyamide ou le polyvinylideneflouride (PVDF). Ces membranes organiques ont l'inconvénient de présenter de problèmes de résistance chimique.

Des polymères de types inorganiques peuvent être utilisés dans la fabrication des membranes. Les membranes inorganiques sont constituées soit d'oxyde de titane, soit d'oxyde d'aluminium ou de carbone, ce qui leur confère des propriétés de résistance thermique et chimique.

En général, les membranes hydrophiles sont plus résistantes que celles hydrophobes. C'est ainsi que lors de la fabrication des membranes hydrophobes, les polymères hydrophobes sont souvent combinés avec des polymères hydrophiles. Par ailleurs, pour réduire l'adhésion des molécules à la membrane et empêcher son colmatage, la charge à la surface de la membrane peut être augmentée. Les caractères d'une membrane chargée et hydrophile résulte de la structure chimique du matériau de la membrane ou du matériau appliqué à la surface de la membrane par traitement de surface.

X.1.4. Différents types de modules

Les membranes sont incorporées dans un dispositif appelé « module ». Celui-ci se répète à un certain nombre d'exemplaires disposés selon divers arrangements dans une « unité ».

Le rôle principal d'un module de filtration membranaire est de :

- Permettre une circulation étanche des fluides,

- Minimiser les pertes de charges lors de la circulation des fluides,
- Maximiser le rapport surface filtrante/volume occupé,
- Eviter les zones mortes et de faciliter le nettoyage (Belfort et al., 1994).

Différents types de modules ont été développés : module filtre presse, module plan, module spirale, module plan-spiralé, module tubulaire et module à fibres creuses. Leur conception est adaptée aux différents types de membranes et à l'effluent à traiter pour permettre une circulation maximale du fluide sans le dénaturer (Brun, 1988).

X.1.4.1. Le module filtre presse

Le module filtre presse constitue en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant, dans une épaisseur de 2 à 5 mm, les parties suivantes : un séparateur-joint, la membrane et un support (Brun, 1988).

Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des séparateurs-joints et des supports, qui font l'office de compartiments amont et aval. La structure cannelée ou grillagée des séparateurs-joints autorise un maximum de turbulence au plan de l'écoulement ; les supports, indispensables dans les procédés utilisant la pression, sont généralement poreux et de surface unie, pour éviter le cisaillement de la membrane. La cohésion de l'ensemble est assurée par pressage grâce au vérin central ou à des écrous-guides ; l'étanchéité est obtenue par les membranes elles-mêmes et par un revêtement en plastique ou en élastomère disposé sur le pourtour de chaque séparateur-joint de chaque support.

Le mélange à traiter balaye en série l'ensemble des membranes ; le perméat est collecté par des capillaires, placés au niveau de chacun des supports poreux dans les procédés utilisant la pression. Il peut cependant passer du compartiment n au compartiment n+2 (disposition en série), et circuler ainsi d'un bout à l'autre du module, lorsque la différence de pression amont-aval n'est pas trop forte.

Ce type de module convient à la micro et l'ultrafiltration, il possède de bonnes performances au plan hydrodynamique et à l'accessibilité des membranes.

X.1.4.2. Le module plan

Les modules plans sont basés sur le principe des filtres presses (Brun, 1988). Des feuilles de membranes sont empilées dans le module et serrées entre deux blocs support. L'empilement des membranes crée une superposition de canaux d'alimentation et de perméat, dont la hauteur est très faible (1 mm) afin de limiter le volume occupé par unité de surface filtrante. La circulation des fluides dans ces canaux est donc difficile, et la perte de charge est élevée. Un grillage, appelé espaceur (spacer), est introduit dans chaque canal afin de créer des tourbillons, qui ne sont pas liés à un écoulement turbulent. Ces modules sont principalement utilisés pour le traitement de molécules sensibles au cisaillement, comme par exemple les solutions contenant des cellules animales. Comme le canal d'alimentation est très sensible à

l'encrassement, il n'est pas possible de filtrer directement des suspensions contenant des molécules trop grosses. Le faible rapport surface filtrante/volume occupé ne permet l'utilisation de grande surface filtrante. Ces modules sont donc principalement réservés à des applications de l'industrie pharmaceutique.

X.1.4.3. Le module spirale

Le module spiral est constitué d'une ou plusieurs feuilles membranaires enroulées plusieurs fois autour d'un tube poreux (axe) (Brun, 1988). Cette conception est une bonne solution pour traiter des membranes efficaces à faible débit, dont il est nécessaire d'augmenter la surface filtrante, sans trop augmenter le volume de l'installation. L'alimentation se fait dans le sens de l'axe ou perpendiculairement. Le rétentat sort de l'autre côté alors que le perméat est collecté dans l'axe. Les membranes sont souvent insérées dans un carter en PVC afin de limiter le coût de fabrication, car ces membranes présentent souvent de faibles résistances chimiques et thermiques. Comme dans les cas des modules plans, l'empilement réduit la dimension des canaux, ce qui nécessite l'introduction d'espaceur. Ce système est principalement utilisé en osmose inverse, mais aussi en nanofiltration et ultrafiltration.

X.1.4.4. Le module plan-spiralé

Ce type de module se présente comme une cellule unique de grande longueur constituée des mêmes éléments que le module filtre-presse et enroulée en spirale autour d'un axe . Celui-ci est creux, perforé et en contact direct avec l'un des compartiments (généralement l'aval), servant ainsi à la collecte du perméat (Brun, 1988). L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique pressurisée, dont les sections donnent accès à l'entrée de la charge et à la sortie du rétentat. Il supporte de fortes différences de pression transmembranaires. Les conditions d'écoulement sont bonnes au niveau de la charge ; elles le sont moins au niveau du perméat, qui doit parcourir le support poreux dans toute sa longueur avant de sortir par le tube central.

X.1.4.5. Module tubulaire

Dans le module tubulaire, les membranes ont la forme de tubes percés d'un ou plusieurs canaux pour faire circuler le fluide à filtrer (Brun, 1988). Elles sont obtenues par dépôt à la surface de tubes poreux de petit diamètre (de l'ordre de cm), ou sont directement incorporées au support au cours de la fabrication. Les tubes sont rassemblés en petit nombre (quelques dizaines) dans un module ; ils y sont disposés parallèlement les uns sur les autres avec un espacement régulier. La solution d'alimentation circule dans la lumière des tubes, le rétentat sort à l'autre extrémité des tubes alors que le perméat traverse la membrane et sort latéralement et est recueilli à la périphérie près de l'une des extrémités. Dans certains systèmes, un grand nombre de tubes sont combinés en série. Le perméat sort de chaque tube, puis il est rassemblé dans un collecteur. Les membranes sont introduites dans un carter, généralement en inox, qui permet la mise sous pression et la séparation de l'alimentation, du perméat et du rétentat. La taille des canaux, comprise entre 0.5 mm et 3 cm, permet la filtration de solution contenant des particules sans prétraitement. De plus le fluide peut

circuler à grande vitesse, ce qui permet d'augmenter le cisaillement, et donc améliorer les performances et limiter les polarisations de concentration. Comme ce type d'installation supporte également le rétrolavage, et la stérilisation dans le cas des membranes céramiques, il est très utilisé dans l'industrie alimentaire.

X.1.4.6. Module à fibres creuses

Ce module est constitué d'une quantité de fibres cylindriques creuses en polymère organique de la taille d'un cheveu, assemblées en faisceau (Brun, 1988). Le module à fibres creuses se présente en quelque sorte comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres fins ou ultrafins (0,5 à 2 mm). Le faisceau de fibres est disposé en forme de U à l'intérieur d'une enveloppe, et les extrémités ouvertes des fibres sont d'abord noyées sur une longueur de quelques centimètres dans une résine époxy ; la plaque de résine est ensuite sectionnée, ce qui donne accès à la lumière des fibres. Celles-ci peuvent avoir une structure symétrique ou asymétrique, et avoir leur couche dense à l'intérieur ou à l'extérieur ; dans ce dernier cas, l'enveloppe doit être pressurisée ; le module est généralement muni d'une distribution radiale pour la solution d'alimentation (tube perforé central), et d'une sortie latérale pour le rétentat. L'alimentation de la membrane se fait par l'intérieur de la membrane qui est percé d'un canal et circule sous pression. Le perméat est éliminé à l'extérieur de la membrane et recueilli à l'interface opposé. La surface filtrante des membranes dans ce module est élevée. La couche filtrante est placée à l'intérieur de la fibre, la filtration est alors réalisée de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. Parfois la surface filtrante est placée à l'extérieur de la fibre, la filtration est alors menée de l'extérieur vers l'intérieur. Le premier cas est surtout utilisé en ultrafiltration et pervaporation alors que le second est utilisé en osmose inverse. Les membranes fibres creuses sont peu coûteuses, et peuvent être utilisées avec de très grandes surfaces. La fragilité des matériaux utilisés limite souvent les applications.

X.1.5. Caractérisation des membranes et paramètres techniques de la filtration membranaire sous pression

Le principe des techniques membranaires fonctionnant sous gradient de pression est de séparer un fluide à l'aide d'une membrane permsélective. Classiquement, le procédé est représenté par un courant d'alimentation (le fluide à séparer), un rétentat (le fluide comportant les solutés retenus par la membrane) et un perméat (le fluide ne comportant que les espèces ayant été filtrées à travers la membrane) (Figure 24).

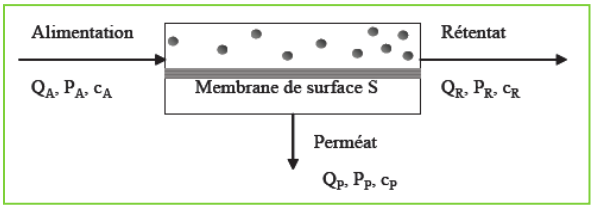


Figure 24 : Schéma du principe d'un procédé membranaire : Le débit d'alimentation se répartit en un débit de rétentat et un débit de perméat, caractérisés par une valeur de débit *Q*, une pression *P* et une concentration *c*.

Les performances de la filtration dans les procédés de séparation membranaire sont généralement caractérisées par plusieurs paramètres clefs (Tableau 7). Ces différents paramètres permettent de caractériser le fonctionnement de tels procédés en termes de productivité et d'efficacité.

Paramètres	Relation	Signification
Pression transmembranaire	$PTM = \frac{P_{\text{alimentaion}} + P_{\text{rétention}}}{2} - P_{\text{perméation}}$	Force agissante
Flux de perméation	$J = \frac{Q_{\text{perméat}}}{Surface\ membranaire}$	Productivité
Taux de rejet	$TR = \left(1 - \frac{C_{\text{perméat}}}{C_{\text{alimentation}}}\right) \times 100$	Sélectivité
Taux de conversion	$Y = \frac{Q_{\text{perméat}}}{Q_{\text{alimentation}}}$	Rendement

Tableau 7 : Paramètres du fonctionnement des procédés membranaires

La force agissante pour le procédé est la pression transmembranaire *PTM* qui permet de produire le perméat avec un flux de perméation *J* exprimé en m/s dans le système international ou plus usuellement en L/h.m^2. Le flux de perméation est un paramètre technique d'une installation de séparation membranaire, il désigne le volume ou la masse de fluide traversant la membrane par unité de surface et de temps. Ce flux est évalué à partir de l'équation de Darcy :

$$J = \frac{PTM}{\mu . R_{\text{m}}} = L_p . PTM \qquad \text{(Equation 1)}$$

Où, *PTM* est la pression transmembranaire (Pa),

μ est la viscosité dynamique du perméat (Pa.s),

R_m est la résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}),

Et L_p est la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant (m).

Le taux de rejet ou de rétention *TR* reflète la sélectivité de la membrane pour une molécule donnée et permet de quantifier son efficacité à la retenir. Il décrit la proportion du soluté traversant la membrane pour un temps donné.

Le taux de conversion reflète le rendement de l'opération en terne de quantité filtrée par rapport à l'alimentation. Ce taux de conversion en une passe est peu utilisé dans ce type de procédé car ce dernier fonctionne le plus souvent en passes successives (recyclage du rétentat dans l'alimentation).

Le seuil de coupure de la membrane est également une de ces caractéristiques importante, il est défini comme la masse moléculaire au-delà de laquelle les espèces chimiques sont retenues à plus de 90%. Il est obtenu à partir de l'analyse de rétention des molécules de différentes masses moléculaires dans des conditions opératoires définies.

X.1.6. Principe de fonctionnement des techniques membranaires

X.1.6.1. Mécanismes de transfert

La propriété la plus importante d'une membrane est sa capacité à contrôler le flux de perméation des différentes molécules contenues dans la solution à filtrer. Le mécanisme de perméation est expliqué par deux modèles : la convection et la diffusion.

X.1.6.1.1. La convection

La convection ou mécanisme de pore-flow est le déplacement de l'ensemble du solvant et des solutés en même temps sous l'effet du gradient de pression (Brun, 1988). La solution passe directement dans les pores sous l'effet de la pression. La séparation est alors réalisée par effet tamis ; les molécules dont la taille est supérieure à celle des pores sont retenues à la surface de la membrane tandis que celles dont la taille est inférieure y pénètrent librement. Le flux des molécules traversant la membrane est exprimé par la loi de Darcy de la façon suivante :

$$J = k.C_{\mathrm{i}}\left(\frac{dP}{dx}\right) \qquad \text{(Equation 2)}$$

Où, k (m/s), est le coefficient de transfert,

C_i (kg/m^3), est la concentration d'un composé i,

dP/dx est le gradient de pression.

Généralement, le transfert par convection a lieu dans les techniques de filtration membranaire fonctionnant sous pression dans des membranes poreuses, c'est le cas par exemple de l'ultrafiltration et de la microfiltration.

X.1.6.1.2. La diffusion

La diffusion ou mécanisme de solution-diffusion est le déplacement des composés de part et d'autre du système sous l'effet du gradient de concentration (Brun, 1988). Ce transfert se fait en deux temps: tout d'abord, la dissolution dans la membrane de manière séparée pour chaque composé de la solution; et ensuite, la diffusion suivant le gradient de concentration de chaque composé. La séparation est influencée par les différences de solubilité des composés dans la solution et de leurs mobilités à travers la membrane. Le flux de perméat J dans ce cas, est exprimé par la loi de Fick de la façon suivante :

$$J = -D_{\mathrm{i}}\left(\frac{dC_{\mathrm{i}}}{dx}\right) \qquad \text{(Equation 3)}$$

Où, D_i et dC_i/dx sont respectivement, le coefficient de diffusion et le gradient de concentration d'un composé i.

La diffusion est un processus très lent. Dans les membranes poreuses (en ultrafiltration et microfiltration), la diffusion est généralement négligeable. En effet, ce mode de transport est beaucoup plus lent que la convection. En revanche, en osmose inverse, où les membranes sont très denses, le transfert diffusif est majoritaire pour le solvant. Pour les solutés, comme la perméabilité diffusive est faible, la convection ne doit pas être négligée.

X.1.6.2. Mécanismes de rétention

Le taux de rétention traduit les mécanismes qui se déroulent à l'échelle d'un pore. Ces mécanismes peuvent être classés en effet tamis, adsorption électrostatique, diffusion brownienne et impaction inertielle (Brun, 1988).

X.1.6.2.1. Effet tamis

Lorsque la sélectivité est assurée par une membrane poreuse jouant le rôle de tamis, la taille des pores de la membrane est inférieure à celle des particules retenues. La membrane est balayée tangentiellement par le liquide contenant les constituants à séparer. Sous l'action d'une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane, le solvant s'écoule au travers de celle-ci, formant le perméat ou filtrat, et les macromolécules sont entraînées par la convection vers l'interface membrane-solution où elles sont retenues (rétentat ou concentrat). Néanmoins, des particules plus petites que le diamètre des pores de la membrane peuvent être capturées par celle-ci par d'autres mécanismes tels que l'adsorption électrostatique, la diffusion brownienne et l'impaction inertielle.

X.1.6.2.2. Adsorption électrostatique

Lorsque des interactions électrostatiques peuvent intervenir entre le soluté et la membrane, elles conduisent à l'adsorption des molécules par simple contact de la solution. La surface chargée de la membrane permet de capturer les particules chargées. C'est par exemple le cas des colloïdes chargés négativement avec une membrane dont la surface est chargée positivement.

X.1.6.2.3. Diffusion Brownienne

Les petites particules sont facilement transportées par les mouvements du liquide. Comme les particules sont petites, elles sont soumises aux mouvements browniens et suivent des trajectoires qui les portent périodiquement en contact avec la surface des pores, et peuvent donc être capturées par adsorption de surface.

X.1.6.2.4. Impaction inertielle

Le liquide contenant des particules relativement larges ne peut pas s'écouler selon la ligne de l'écoulement de fluide à travers les pores tortueux de la membrane. En conséquence, les particules peuvent être capturées car elles heurtent la surface des pores de la membrane. Ce

mécanisme de rétention est plus fréquent pour les particules de diamètre proche de celui des pores. Mais la rétention des petites particules peut aussi être favorisée par la grande tortuosité des pores.

X.1.6.3. Limitation des techniques de séparation membranaires : Accumulation de la matière

L'accumulation de la matière à la surface membranaire a un caractère inévitable mais peut revêtir différentes formes avec des conséquences plus ou moins importantes pour le fonctionnement et la mise en œuvre d'un procédé de séparation membranaire.

X.1.6.3.1. Polarisation de concentration

Lors de la filtration, le solvant et les molécules sont apportés à la surface de la membrane sous l'effet de la pression. Le solvant passe à travers de la membrane, alors que les molécules retenues s'accumulent à sa surface. La concentration au voisinage de la membrane devient donc supérieure à celle de la solution d'alimentation et induit la formation d'une couche appelée « couche de polarisation de concentration ». La polarisation de concentration est donc l'accumulation de la matière sous forme dispersée à la membrane.

La concentration des molécules accumulées à la surface membranaire peut être déterminée à partir d'un facteur appelé « facteur de polarisation de concentration ». Si l'on appelle C_m la concentration du soluté arrêté de la membrane et C_0 la concentration moyenne de ce même soluté dans la solution, le facteur de polarisation de concentration γ est défini par la relation suivante :

$$\gamma = C_m/C_0 \qquad \text{(Equation 4)}$$

Dans le cas de l'ultrafiltration par exemple, en général, il y a deux flux (solvant et soluté) et un gradient de transfert (pression transmembranaire). L'accumulation de matières retenues à l'interface membrane/solution provoque un gradient de transfert supplémentaire qu'est le gradient local de concentration dans une couche de diffusion (Figure 25). L'élimination du solvant suppose donc le franchissement de deux étapes de transfert : la diffusion à l'interface et la filtration à travers de la membrane, chacune étant sensible à des paramètres différents.

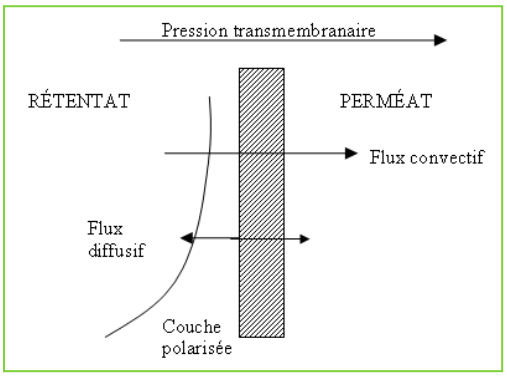


Figure 25 : Flux diffusif créé par la présence d'une couche polarisée à la surface d'une membrane sous l'effet d'une pression transmembranaire pour un écoulement tangentielle

La polarisation de concentration est un phénomène réversible qui disparaît si le gradient de concentration est annulé. Généralement, les conséquences de ce phénomène sont les suivantes :

- Diminution du flux du perméat : Une augmentation de la concentration près de la membrane va se traduire par une augmentation de la pression osmotique de la solution et une diminution de la pression efficace. Le flux du perméat étant directement proportionnel à la pression efficace va donc diminuer. Il peut y avoir aussi diminution de ce flux à cause de la résistance supplémentaire à la filtration provenant des dépôts résultant de l'augmentation de la concentration.

- Variation de la sélectivité : Une augmentation de la concentration près de la membrane peut se traduire soit par une augmentation de la concentration dans le perméat, soit par une diminution lorsqu'il y a dépôt et que celui-ci joue le rôle d'une deuxième membrane.

- Colmatage dû à des formations de gel : Des phénomènes secondaires peuvent se produire lorsque la concentration C_m atteint certaines valeurs. En effet, la concentration des molécules accumulées à la surface de la membrane peut atteindre une concentration en gel appelée C_g à partir de laquelle le soluté est sous forme quasi-solide. On parle de « dépôt » ou « formation de gel ».

Ce dépôt peut entraîner une résistance hydraulique supplémentaire qui affecte considérablement le transfert de matière, et donc réduit le flux du perméat par réduction de la taille moyenne apparente des pores. Ce phénomène est réversible mais il ne pourra être réellement éliminé de la surface de la membrane que par rétrolavage (application d'une contre-pression ou de pression transmembranaire négative). Si avec le temps, le flux de perméation continue à diminuer du fait de la consolidation du gel à la surface de la membrane, le colmatage de membrane devient irréversible. L'élimination de ce type de colmatage n'est possible que par le nettoyage chimique de la membrane (Meireles et al., 2004).

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour minimiser cet effet: nettoyage régulier de la membrane, modification du régime d'écoulement, instauration de tourbillons par backflushing (Kuberkar et Davis, 2001) et backpulsing (Mores et al., 2000 ; Sondhi et Bhave, 2001), modification de la surface de la membrane (Huimin Ma et al., 2001), création de tourbillons par jets intermittents (Maranges et Fonade, 1997), et même création de tourbillons par injection de gaz dans la solution (Cui et Wright, 1996; Cabassud et al., 2001).

Modélisation de la couche de polarisation de concentration – Théorie du film :

La concentration des molécules retenues au voisinage de la membrane va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression (loi de Darcy) et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration (loi de Fick) de la couche limite de polarisation de concentration vers la solution. Cet équilibre va permettre d'établir la « théorie du film ».

A l'état stationnaire, le bilan matière relatif à l'espèce retenue dans la portion de la couche limite comprise entre la membrane et la cote *x* (Figure 26) permet d'écrire l'équation ci-dessous, reliant le flux massique convectif, le flux massique diffusionnel et le flux massique transféré à travers la membrane :

$$JC(x) - D\frac{dC}{dx} = JC_{\mathrm{p}} \qquad \text{(Equation 5)}$$

Où, *x* est la distance par rapport la membrane,

C(x) est la concentration du soluté dans la couche limite à la cote *x*, exprimée en (kg/m^3),

D est le coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane/solution, exprimée en (m^2/s).

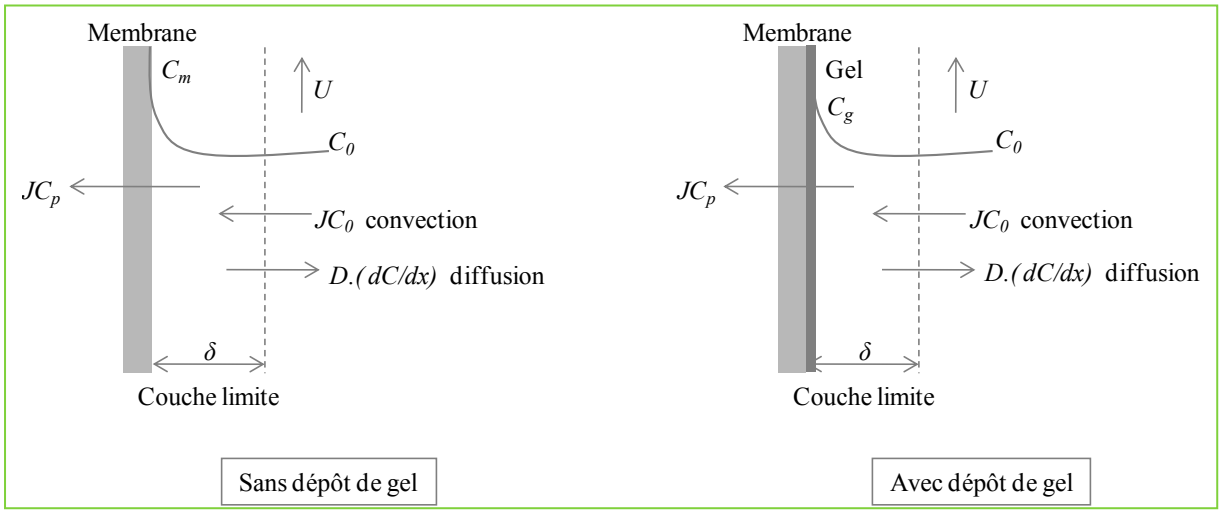


Figure 26 : Phénomène de la formation de la couche de polarisation de concentration – théorie du film

La théorie du film suppose qu'il existe une couche limite de polarisation d'épaisseur δ située près de la membrane.

L'intégration de l'équation précédente permet de déterminer, en régime permanent, le flux du perméat :

$$J[C(x) - C_{\mathrm{p}}] = D(dC/dx) \qquad \text{(Equation 6)}$$

Soit,

$$J\int_0^{\delta} dx = D\int_{Cm}^{Cp}\frac{dC}{C - C_{\mathrm{p}}} \qquad \text{(Equation 7)}$$

Les conditions aux limites sont : $C = C_m$ pour $x = 0$ et $C = C_0$ pour $x = \delta$

C_0, C_p, C_m désignent les concentrations de soluté respectivement dans la solution, dans le perméat et au niveau de la membrane.

D'où,

$$J = \frac{D}{\delta} ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = K ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \qquad \text{(Equation 8)}$$

$K = D/\delta$ est le coefficient de transfert de matière du soluté.

En ultrafiltration, si la concentration C_m de macromolécules près de la membrane atteint la concentration de gel C_g, et si l'on suppose que la concentration de l'espèce dans le perméat est nulle, l'équation devient :

$$J_{lim} = K ln \frac{C_g}{C_0} \qquad \text{(Equation 9)}$$

A partir de cette relation, appelée « modèle du gel » ou « modèle du film », les conclusions suivantes peuvent être tirées, mais elles ne sont valables que lorsque le flux limite est atteint :

- J_{lim} est indépendant de la pression,
- J_{lim} est inversement proportionnel au logarithme de la teneur massique de soluté dans la solution,
- J_{lim} tend vers zéro pour une concentration qui est supposée être la concentration de gel,
- J_{lim} étant directement proportionnel au coefficient de transfert de matière K, il peut être modifié en augmentant la turbulence, donc la vitesse tangentielle du liquide.

X.1.6.3.2. Phénomènes de colmatage

A l'inverse de la polarisation de concentration qui ne concerne que des modifications de la phase liquide au voisinage de la membrane, les phénomènes de colmatage (Figure 27) sont définis comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, barrière de séparation.

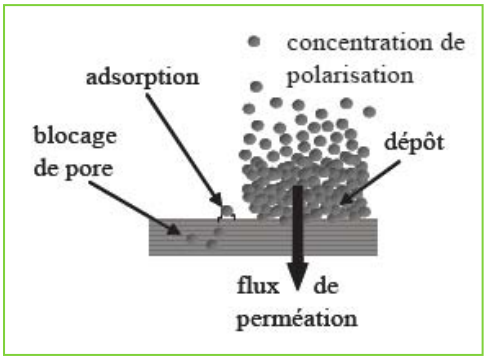


Figure 27 : Mécanismes de colmatage

Ces phénomènes peuvent être de natures physiques, chimiques ou biologiques et ils se produisent à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux, dont la conséquence est une obstruction des pores entraînant à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

X.1.6.3.2.1. Adsorption

L'adsorption est essentiellement un phénomène de surface, elle joue un rôle important dans le mécanisme du colmatage des membranes d'ultrafiltration ou de microfiltration qui, par nature, sont microporeuses. L'adsorption résulte de la présence d'affinité entre le matériau membranaire et les composants de la suspension à filtrer. Ce phénomène diminue le nombre de pores accessibles, sa réversibilité dépend des forces impliquées, en général, il rend nécessaire l'utilisation d'un nettoyant chimique (Meireles et al., 2004).

X.1.6.3.2.2. Obstruction des pores

Le colmatage en profondeur par obstruction des pores se rencontre principalement en ultrafiltration et en microfiltration. Il consiste en l'occlusion mécanique totale ou partielle des pores, en effet, la pression transmembranaire appliquée force le passage de molécules qui ont des tailles voisines ou supérieures à celles des pores et qui restent bloquées dans la membrane. Ce type de colmatage diminue le nombre de pores accessibles et/ou la taille moyenne des pores, son élimination nécessite un rétrolavage à une pression plus élevée que la pression transmembranaire utilisée pour la filtration.

X.1.6.4. Conséquences du colmatage sur le flux de perméation

En l'absence de colmatage, pour une solution dépourvue de soluté susceptible d'être retenue par la membrane, par exemple de l'eau pure, le flux du perméat est exprimé selon la loi de Darcy (Equation 1).

Lorsque la membrane se colmate, des résistances supplémentaires s'ajoutent à la résistance de la membrane R_m. La loi de Darcy, décrivant le modèle des résistances en séries, s'écrit alors sous la forme suivante :

$$J = \frac{PTM - \Delta\pi}{\mu.(R_{\mathrm{m}} + R_{\mathrm{rév}} + R_{\mathrm{irrév}})} \qquad \text{(Equation 10)}$$

Où, *PTM* est la pression transmembranaire, exprimée en Pa,

μ est la viscosité dynamique de la solution, exprimée en Pa.s,

R_m est la résistance hydraulique de la membrane, exprimée en m^{-1},

$R_{rév}$ est la résistance due au dépôt réversible provoqué par la couche de polarisation de concentration, exprimée en m^{-1},

$R_{irrév}$ est la résistance due au dépôt irréversible provoqué par le colmatage (adsorption ou obstruction des pores), exprimée en m^{-1}.

Les différents mécanismes de colmatage provoquent une baisse de flux de perméation *J*, la différence de concentration entre le rétentat et le perméat induit l'apparition d'une différence de pression osmotique ($\Delta\pi$) d'autant plus élevée que la couche de polarisation de concentration est importante. Néanmoins, le gradient de pression osmotique ne devient significatif qu'avec des molécules de petites tailles moléculaires, comme les sels inorganiques.

X.1.6.5. Influence des conditions hydrodynamiques sur la filtration membranaire

X.1.6.5.1. Pression

De façon générale, pour les techniques membranaires fonctionnant sous gradient de pression, le flux de perméat du solvant pur (eau pure) augmente de façon linéaire avec la pression appliquée (Figure 28) lorsque la membrane ne se déforme pas. Dans le cas des solutions de macromolécules, plus la pression est forte plus le colmatage est prononcé par polarisation de concentration ou obstruction des pores. Ces phénomènes diminuent l'effet de la force motrice du transfert. Le flux a alors tendance à devenir indépendant de la pression (Meireles et al., 2004).

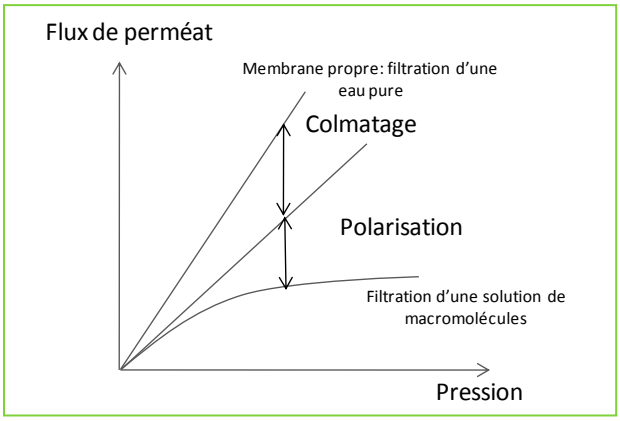


Figure 28 : Effet de la pression sur le flux du perméat

X.1.6.5.2. Vitesse d'écoulement

Le flux de perméat peut être augmenté avec la vitesse d'écoulement tangentielle (Figure 29). Cette dernière permet d'augmenter le transfert de masse, puisqu'il existe une corrélation entre transfert de masse et convection du fluide. En fait la vitesse a une double influence : elle modifie les caractéristiques hydrodynamiques d'écoulement (force de cisaillement) et les propriétés de la solution à traiter. Lorsque la vitesse d'écoulement tangentielle est élevée, la force de cisaillement du fluide près de la surface de la membrane entraîne les solutés accumulés à la surface de la membrane et donc réduit l'épaisseur de la couche de polarisation (Pritchard et al., 1995).

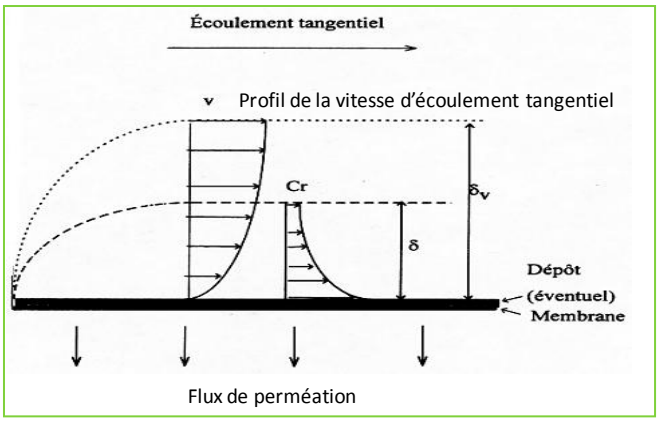


Figure 29 : Profil de la vitesse d'écoulement tangentiel à la surface membranaire

X.1.6.6. Influence des conditions physico-chimiques sur la filtration membranaire

X.1.6.6.1. Température

Le flux est directement lié à la viscosité, qui elle même dépend de la température. L'augmentation de la température diminue en général la viscosité du fluide, ce qui augmente la convection et réduit la polarisation de concentration à la surface de la membrane. En revanche la température augmente la diffusivité de certaines molécules et modifie leurs structures ainsi que les propriétés de la membrane. L'influence de la température est donc difficile à prédire.

X.1.6.6.2. Concentration

L'augmentation de la concentration augmente la viscosité du fluide, et diminue donc la turbulence de l'écoulement. La couche de polarisation de concentration augmente à la surface de la membrane, ce qui diminue le flux de perméat.

X.1.6.6.3. Taille des molécules

Plus les particules sont petites, plus la résistance spécifique de la couche de polarisation est grande mais lorsque la taille des particules croît, le transport en retour par diffusion se fait plus difficilement.

X.1.6.6.4. pH de la solution à filtrer

Le pH de la solution d'alimentation et l'environnement ionique sont également deux facteurs importants qui peuvent affecter la perméation d'un soluté à travers les membranes de filtration. Généralement, à pH basique, la plupart des membranes présentent une perméabilité plus élevée qu'à pH neutre, peut être à cause d'une plus forte répulsion entre les chaînes de polymères.

X.2. Application des techniques membranaires pour la purification des hémicelluloses

La purification des extraits hémicellulosiques à l'issu de l'extraction est souvent difficile, car elle doit combiner, plusieurs techniques telles que la centrifugation, la filtration et la précipitation alcoolique (Maréchal, 2004). La précipitation alcoolique est très coûteuse car l'extraction conduit à des solutions diluées et la précipitation dans ce cas, a besoin de plusieurs volumes d'alcools pour un volume de solution. L'ultrafiltration, définie comme un procédé de séparation membranaire en phase liquide et fonctionnant à énergie basse et à température ambiante, peut être l'alternative pour concentrer et purifier de tels extraits (Swennen et al., 2005, Harasek et al., 2005, Montane et al., 2007), sans que ces solutions sensibles ne soient altérées (Zacchi et al., 2005). En revanche, elles sont concentrées et épurées des petites molécules co-extraites, des composés de dégradation et des ions (Persson et al., 2006 ; Jönsson et al., 2008).

Les performances des membranes d'ultrafiltration utilisées sont importantes dans la mesure où elles influent sur l'ensemble du processus et des étapes de purification suivantes. Des membranes de types hydrophiles ou hydrophobes peuvent être utilisées (Zacchi et al., 2005), les membranes hydrophiles possèdent un flux de séparation plus élevé ainsi qu'une capacité de séparation importante, elles retiennent jusqu'à 90% des hémicelluloses présentes dans la solution. Les membranes hydrophobes sont sujettes à de nombreux phénomènes d'encrassement de la matière.

Voici quelques études, figurant dans la littérature et étudiant la purification des hémicelluloses par des procédés membranaires, notamment l'ultrafiltration :

- Purification des hémicelluloses par modification des propriétés des membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration (Schlesinger et al., 2005) :

La modification des propriétés des membranes d'ultrafiltration est effectuée par la génération d'un gel d'hémicelluloses irréversible qui s'adhère à la surface membranaire. Ce gel, compressé réduit le flux de filtration par augmentation de la rétention des composés.

En effet, les chaînes polysaccharidiques en solution sont capables d'interagir entre elles par des liaisons hydrogènes pour former différentes structures et agrégats. La caractérisation de ces agrégats par chromatographie d'exclusion-diffusion montre que le mécanisme d'agrégation dépend de la masse molaire des structures xylaniques, des substituants tels que les groupements acétyles, et les résidus de lignines. Ces phénomènes d'agrégation des hémicelluloses en solution jouent un rôle important dans la formation des gels durant l'ultrafiltration et la nanofiltration.

L'étude des phénomènes d'encrassement et du colmatage lors de la filtration dans les membranes modifiées, montre que les substances anioniques sont mieux retenues du fait de la charge de répulsion existante entre ces anions et les surfaces des membranes chargées négativement à pH élevé.

Le traitement thermique de la solution de départ, permet la dégradation des structures hémicellulosiques. Ceci diminue leur poids moléculaire, réduit leur rétention par la membrane et augmente le flux. Des réactions de re-condensations possibles peuvent récompenser la réduction de la rétention. La dégradation des molécules et la diminution de leur poids moléculaire défavorise leur capacité à former un gel à la surface membranaire et diminue le colmatage irréversible.

En revanche, l'utilisation des agents précipitants tels que le méthanol en quantité modérée favorise la formation des agrégats et augmente la probabilité de former un gel et diminue le flux, alors que la neutralisation par des quantités modérées d'acide sulfurique diminue la viscosité de la solution, et augmente le flux. Par contre, le flux peut être diminué par l'augmentation des volumes d'acide sulfurique ajoutés, par augmentation de la différence de pression osmotique entre le rétentat et le perméat.

L'ultrafiltration et la nanofiltration sur l'effluent résultant de l'extraction alcaline de la matière végétale peuvent être appliquées en industrie papetière (Harasek et al., 2006). Les membranes utilisées sont à base de polymères organiques ou de céramique et possèdent des seuils de coupures compris entre 1 et 5 kDa. Dans le cas où le pH de l'effluent n'est pas compris entre 7 et 12, des membranes résistantes à des solutions alcalines doivent être utilisées.

A pH élevé, les groupements acides carboxyliques des hémicelluloses sont déprotonés, cela va aboutir à un caractère anionique ou polyanionique de l'ensemble de la solution. Les membranes de nanofiltration sont chargées négativement à pH alcalin. Des forces répulsives peuvent être créées entre les solutés et la surface des membranes. La nanofiltration peut être influencée par la concentration, la polarisation et/ou par la formation d'un gel par les molécules de poids moléculaire élevé, sur la surface de membrane.

- Purification des hémicelluloses par diafiltration et comparaison à la chromatographie d'exclusion-diffusion (Person et al., 2006 ; Anderson et al., 2007) :

Dans cette étude, une méthode à trois étapes a permis la purification des ces polysaccharides. Tout d'abord, la microfiltration consiste à éliminer les particules solides. Ensuite, l'ultrafiltration consiste à concentrer les hémicelluloses. Et enfin, la diafiltration ou la chromatographie d'exclusion-diffusion consistent à les purifier.

Pendant la microfiltration, les hémicelluloses sont partiellement retenues par adsorption et interaction avec les matières hydrophobes telles que les fibres et les lignines, mais les pertes restent faibles.

La diafiltration ou la chromatographie d'exclusion-diffusion sont appliquées sur le rétentat de l'ultrafiltration pour séparer les hémicelluloses des oligosaccharides, monosaccharides et sels en éliminant les solutés solubles dans l'eau, ce qui augmente la pureté des hémicelluloses isolées.

Les hémicelluloses obtenues à l'issu de la diafiltration sont pures à 77% avec un rendement de récupération de 87%, la chromatographie d'exclusion-diffusion augmentent leur pureté à 82% avec un rendement de récupération de 99%.

- Purification des hémicelluloses par ultrafiltration et diafiltration (Jönsson et al., 2008) :

Dans cette étude, les hémicelluloses ont été isolées avec un procédé à quatre étapes afin de les utiliser en tant de films barrières à l'oxygène dans l'industrie du conditionnement des aliments. Tout d'abord, la matière végétale est traitée à la vapeur afin de solubiliser les polysaccharides après hydrolyse des liaisons glycosidiques et clivage des liaisons hémicelluloses-lignines. Ensuite, les composants insolubles dans l'eau sont séparés par deux unités de filtre presse à tamis grossier connectées en série. Le filtrat obtenu est concentré par ultrafiltration. Les hémicelluloses contenues dans le rétentat de l'ultrafiltration sont ensuite purifiées par diafiltration. La diafiltration permet d'augmenter la pureté des molécules retenues en diluant le rétentat puis le filtrer afin d'obtenir une séparation sélective. Les membranes utilisées possèdent un seuil de coupure de 10 kDa et sont fabriquées de fluoro-polymère, elles retiennent 45% des arabinoxylanes avec un flux approximativement constant. Afin de réduire les phénomènes de colmatage et d'encrassement induits par les arabinoxylanes et les β-glucanes extraits, d'autres types de membranes peuvent être utilisés tels que des membranes de fluoride de polyvinylidène à surface modifiée.

- Purification des hémicelluloses par microfiltration, diafiltration et ultrafiltration (Person et Jönsson, 2010):

Dans cette étude, la microfiltration, utilisant des membranes en poly-tétrafluoroéthylène, est utilisée comme une étape de prétraitement afin d'éliminer les particules solides. Les étapes de concentration et de purification sont effectuées par ultrafiltration et diafiltration en utilisant des membranes de 10 kDa de fluorure de polyvinylidène à surface modifiée.

La concentration des hémicelluloses retenues est estimée à partir des mesures de quantités des oligo- et polysaccharides et des groupements acétyles. Le contenu en monosaccharides, particules solides et cendres permet l'évaluation de l'efficacité de la purification. En effet, pendant l'ultrafiltration, les minéraux sont partiellement retenus par la membrane avec les hémicelluloses, cela était dû aux interactions ioniques avec ces derniers.

X.3. Chromatographie sur résine échangeuse d'ions

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions consiste généralement en la purification et la décoloration des extraits hémicellulosiques par élimination des produits responsables de la coloration.

Les composés colorés rencontrés dans les produits d'origine agricole peuvent être issus de réactions de polymérisation et/ou de dégradations de type chimique ou enzymatique. La multiplicité des molécules obtenues rend difficile leur caractérisation et leur élimination. Leur

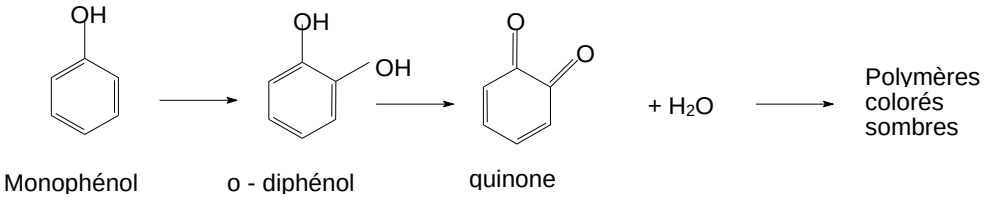
origine, dans les extraits hémicellulosiques, est probablement chimique car les enzymes sont souvent détruites lors des étapes de fractionnement.

X.3.1. Origine de la coloration des extraits hémicellulosiques

X.3.1.1. Les réactions d'oxydation des phénols

Les réactions enzymatiques d'oxydation des phénols, appelées également « brunissement enzymatique », sont similaires à la réaction oxydative naturelle. Les enzymes impliquées dans les réactions enzymatiques sont les polyphénols oxydases (PPO) et la peroxydase (PO), qui peuvent être liées à des structures membranaires contenant des résidus hémicellulosiques (Haluk et al., 1986). Les enzymes sont généralement détruites par la chaleur lors de la phase d'extraction, ce qui réduit notablement leur incidence sur la coloration du produit (Bucheli et Robinson, 1994). Néanmoins elles seront présentées ici car elles ont été plus étudiées que les réactions chimiques, alors qu'elles conduisent aux mêmes produits. De plus, les réactions enzymatiques ne catalysent que la production des précurseurs réactifs.

L'oxydation des composés polyphénoliques est la principale source de composés oxydés colorés. La PPO catalyse l'ortho-hydroxylation des monophénols et l'oxydation des ortho-diphénols en orthoquinones rouge-brunes. Ces ortho-quinones, hautement réactives, peuvent se polymériser, ou réagir avec d'autres ortho-quinones pour former des pigments rouges, bruns ou noirs (Bucheli et Robinson, 1994). Ces polymères sont amorphes et de masse moléculaire élevée (Haluk et al., 1986). Mais les ortho-quinones peuvent également réagir avec les groupements amines, phénols et indoles des acides aminés, peptides ou protéines pour donner des composés plus colorés que les simples polymères (Rouet-Mayer et al., 1990). Les ortho-quinones et les polymères formés par ces quinones peuvent également former des agrégats avec les polysaccharides (Missang et al., 1993).



Seule l'étape de production des quinones est catalysée enzymatiquement, mais les ortho-diphénols peuvent également être oxydés par l'air, à température ambiante pour conduire aux ortho-quinones. Une fois que la quinone est formée, le reste de la réaction est identique (Paton et Duong, 1992).

Lors de l'étude de la coloration des jus de pommes, il a été montré que les composés polyphénoliques intervenant dans les réactions peuvent être libres ou liés aux pectines. Les composés rattachés aux pectines sont l'acide coumarique et l'acide férulique (Haluk et al., 1986). Les hémicelluloses sont également riches en composés phénoliques, en particulier les

acides coumarique et férulique, mais aussi les acides vanillique, synapique et parahydrobenzoique (Hartley et Ford, 1989). Les composés phénoliques peuvent être décelés parmi les colorants car ils absorbent à 280 nm. Les pigments produits sont similaires à ceux qui conduisent au brunissement des fruits coupés et laissés à l'air. Les réactions ont nécessairement lieu en milieu oxygéné, et sont favorisées par l'existence de conditions oxydantes sur la chaîne de fabrication. En fait, la vitesse de la réaction augmente avec le pH et la température (Paton et Duong, 1992). Suivant le degré d'oxydation, la couleur de l'échantillon peut passer du beige clair ou brun foncé (Missang et al., 1993). La coloration issue des composés phénoliques, également étudiée à 420 nm (Oleszek et al., 1989), est plus forte à pH basique qu'à pH acide (Paton et Duong, 1992). Cela s'explique en partie parce que les ortho-quinones interagissent avec l'eau pour donner une hydro-quinone dont la réctivité est plus forte à pH basique qu'à pH acide (Rouet-Mayer et al., 1990).

X.3.1.2. Les réactions de Maillard

Le terme de réaction de « brunissement non enzymatique » désigne un ensemble très complexe de réactions, regroupées sous le nom de réactions de Maillard, et aboutissant à la formation de pigments bruns ou noirs, parfois appelés « mélanoïdines ». Les substrats de ces réactions sont des composés carbonylés et en premier lieu des sucres réducteurs. D'autres composés porteurs de fonction carbonyle interviennent également : par exemple, certaines vitamines (principalement l'acide ascorbique), mais aussi des ortho-phénols, des produits de l'oxydation des lipides,.... Les acides aminés et les protéines participent à ces réactions et les catalysent par l'intermédiaire des groupements aminés libres.

La réaction peut être divisée en deux étapes :

1) La formation et l'accumulation de composés carbonylés : elle correspond à la fixation d'un groupement amine NH_2 sur une fonction aldéhyde CHO, en donnant les « intermédiaires d'Amadori ». Cette réaction est accélérée par des conditions basiques, une température élevée, et la présence d'oxygène.

2) La polymérisation des composés carbonylés : les composés intermédiaires d'Amadori donnent naissance à des cycles après énolisation, réarrangement moléculaire, perte de CO_2 et oxydation. Il s'agit à la fois de réactions de polymérisation et de scission qui donnent naissance à des molécules de faible poids moléculaire, souvent volatiles, et à des pigments bruns foncés de poids moléculaire élevé (>50 kD) (Cheftel et Cheftel, 1992).

La nature du sucre réducteur, ainsi que celle de l'acide aminé mis en jeu, influencent l'intensité de la coloration. Les pentoses réagissent plus vite selon la réaction de Maillard que les hexoses. L'acide galacturonique est très réactif dans le cas de la réaction de Maillard. Une solution contenant des oligogalacturonides et des acides aminés montre une coloration plus rapide qu'une solution contenant du fructose et des acides aminés.

La caramélisation, par exemple, est une des réactions de Maillard les plus connues. Les caramels sont des polymères issus de réactions de déshydratation et réarrangement de

molécules de saccharose par rupture de la liaison glycosidique. Ce sont des colorants puissants de couleur jaune-brunâtre, qui se forment lorsque le saccharose est fortement chauffé. Cette coloration apparaîtra donc principalement au niveau des interfaces avec les zones chauffantes (Maréchal, 2001).

X.3.2. Les produits responsables de la coloration des extraits hémicellulosiques

X.3.2.1. Composés polyphénoliques libres

La mise en œuvre d'une base faible associée à un bon contrôle de la température limite probablement la solubilisation de la fraction ligneuse présente en très faible proportion. Cependant, des fractions solubles de lignines pourraient être entraînées, pourvoyeurs de motifs phénoliques accessibles aux réactions d'oxydation décrites précédemment.

X.3.2.2. Composés phénoliques associés aux polysaccharides

Ces composés phénoliques sont généralement associés aux polysaccharides en fin des chaînes substituantes (acide férulique, acide coumarique). Bien que les conditions alcalines aqueuses de l'extraction du polysaccharide soient favorables à l'hydrolyse de la liaison ester sucre-composé phénolique, ces dérivés peuvent néanmoins être entraînés lors de la précipitation du polysaccharide, et bien évidemment de son atomisation. Ils pourraient être responsables de réactions d'oxydation comme les fractions de lignine soluble.

X.3.2.3. Fractions azotées

Des fractions azotées, de type acides aminés issus de l'hydrolyse des protéines ou de type protéines solubilisées et dénaturées par les traitements alcalin et thermique, et co-précipitées par acidification de l'extrait peuvent être à l'origine du développement des réactions colorées de Maillard, en présence des sucres co-extraits.

X.3.3. Les méthodes de décoloration : La percolation sur résine

Les produits colorants sont majoritairement des polymères de masse moléculaire relativement élevée (>50 kD). Ces composés ont donc des poids moléculaires relativement proches de celui des hémicelluloses. Par contre, leur comportement est assimilé à celui d'acides très faibles AH/A^- . Ils sont sous forme neutre à pH acide ou neutre, et ionisés à pH basique. Ils sont donc susceptibles d'interagir avec des échangeurs d'ions du type résine (Maréchal, 2001).

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions, d'une certaine charge, contenus dans une solution (par exemple des anions) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50% de sa masse totale et les réactions d'échange se déroule dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur.

Les squelettes des résines échangeuses d'ions peuvent être polystyrénique (polymérisation du styrène) ou polyacrylique (polymérisation d'un acrylate, d'un méthacrylate ou d'un acrylonitrite). Selon les groupes fonctionnels, il existe des échangeurs de cations sulfoniques ou carboxyliques fortement acides, des échangeurs de cations faiblement acides, des échangeurs d'anions fortement basiques et ayant des groupes ammonium quaternaire et des échangeurs d'anions faiblement basiques et ayant des fonctions amine tertiaire.

Les résines échangeuses d'ions peuvent être caractérisées par leur capacité d'échange appelée « capacité totale d'échange ». Cette capacité est exprimée en équivalents par unité de masse (éq/kg de résine sèche) ou en équivalents par unité de volume (éq/L de résine humide), elle représente le nombre de sites actifs disponibles. La partie de la capacité totale réellement utilisée au cours de l'échange d'ions est appelée « capacité utile ». La capacité utile peut représenter une partie plus ou moins grande de la capacité totale et elle est déterminée par un grand nombre de paramètres : concentration et type d'ions à fixer, débit de percolation, température, hauteur du lit de résine, type, concentration et dosage du régénérat.

Les résines utilisées pour la décoloration des extraits d'hémicelluloses peuvent être classées en deux familles : les résines échangeuses d'ions et les résines adsorbantes. Ces résines fixent essentiellement les composés phénoliques (Lam et Shaw, 1970 ; Ou et al., 2007 ; Richard et al., 2010).

X.3.3.1. Les résines échangeuses d'ions

Ce sont généralement des résines de type anionique fort. Elles ont des matrices macroporeuses faites soit d'un co-polymère styrène-divinylbenzène, soit d'un polymère acrylique. Elles sont fortement fonctionnalisées par des groupements ammoniums quaternaires et sont utilisées sous forme de chlorure.

Deux types de mécanismes de fixation peuvent être mis en jeu lors du passage de colorants sur une résine :

- d'une part, le mécanisme d'échange d'ions entre les parties chargées du colorant et les contre-ions de la résine,

- d'autre part, les mécanismes d'interactions faibles du type Van der Waals (dipôle-dipôle) et les liaisons hydrophobes. Ce type de liaison se développe entre les parties hydrophobes des colorants et le squelette de la résine s'il est, lui aussi, hydrophobe.

X.3.3.2. Les résines adsorbantes

Les résines adsorbantes sont des résines constituées par un squelette hydrophobe très peu fonctionnalisé. Il s'agit d'un polymère macroporeux fortement réticulé et possédant une grande surface spécifique.

Des études préliminaires ont été réalisées au LCA, afin de comparer l'éfficacité des résines échangeuses d'anions et des résines adsorbantes sur la décoloration des extraits

d'hémicelluloses du son du maïs. Ces études ont montrées que les résines adsorbantes sont les moins efficace, les composants colorants (composés phénoliques et composés de Maillard) s'adsorbent partiellement par interactions hydrophiles-hydrophobes.

Les résines échangeuses d'anions à matrice polystyrénique, sous forme Cl^-, permettaient d'obtenir des poudres hémicellulosiques de couleur relativement claire, mais leur capacité de traitement reste faible. En revanche, les résines échangeuses d'anions à matrice acrylique, conduisaient aux meilleurs résultats de blancheur. De plus, leur capacité de traitement est élevée et leur régénération par une solution de chlorure de sodium est facile.

Cependant, le mode de séchage des hémicelluloses reste déterminant sur la coloration des produits finaux, la bonne efficacité de décoloration des extraits ne permettait pas de limiter la reprise de couleur lors de l'étape de production finale (séchage à 50°C ou atomisation).

D'autres études (Kammerer et al., 2010 ; Kammerer et al, 2011) montrent que la fixation des composés polyphénoliques par les résines échangeuse d'anions peut être influencée ou même limitée par la présence des structures saccharidiques (hémicelluloses, pectine) et protéique (acides aminés) dans les extraits végétaux.

Le couplage des techniques de séparation membranaire, notamment l'ultrafiltration, et des techniques de purification par percolation sur résine échangeuse d'anions peut permettre l'obtention de polysaccharides très purs (pureté > 70%). En effet, l'ultrafiltration concentre les composés visqueux polysaccharidiques et protéiques dans le rétentat et élimine les structures phénoliques (acide coumarique, acide férulique) dans le perméat. L'échangeur d'anions améliore ensuite le degré de pureté des polysaccharides en fixant le reste des structures phénoliques encore accessibles dans la solution (Ou et al., 2009).

XI. Conclusion

Les hémicelluloses, polysaccharides pariétaux, sont le plus souvent extraits avec des solutions alcalines. Leur extraction et leur purification nécessite la mise en œuvre de multiples étapes et opérations, par conséquent, de nombreuses études ont été effectuées. La plupart de ces études traite des opérations unitaires, mais n'évoque jamais un procédé complet.

C'est ainsi que nous nous sommes attaché, dans la suite de ces travaux, à déterminer et définir un procédé d'extraction et de purification complet et continu des hémicelluloses du son et de la paille de blé.

Ce procédé, s'il permet de produire des hémicelluloses de grande pureté, va devoir permettre leur intégration dans de nombreux domaine d'applications, notamment la production des films.

Chapitre 2. Mise en œuvre du procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé

Le fractionnement du son et de la paille de blé en vue d'isoler la fraction hémicellulosique fait intervenir de nombreuses étapes unitaires jusqu'à l'obtention de la poudre elle-même. Ce chapitre décrit l'enchaînement de ces différentes étapes, leurs conditions opératoires ainsi que les techniques utilisées. Il comprend deux grandes parties : une première partie évoquant un fractionnement à l'échelle laboratoire et une deuxième partie évoquant une mise à l'œuvre du procédé à l'échelle pilote.

I. Origine des matières premières

Le son de blé est fourni, conditionné en sacs de 25 kg, par la coopérative agricole Arteris, (Toulousaine de Céréales, France).

La paille, provenant des exploitations agricoles de la région toulousaine, est également fournie par Arteris, et est conditionnée en bottes rectangulaires de 10 kg.

L'hydroxyde de sodium utilisé pour les essais d'extraction et d'extrusion était de qualité industrielle. Tous les autres réactifs utilisés étaient de qualité laboratoire ou analytique.

II. Fractionnement du son et de la paille de blé

Le fractionnement du son et de la paille de blé est étudié à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote.

- Echelle laboratoire :

Après extraction aqueuse de l'amidon du son en réacteur batch agité, le son désamidoné et la paille sont traités séparément ou en mélange, selon le schéma suivant (Figure 30) :

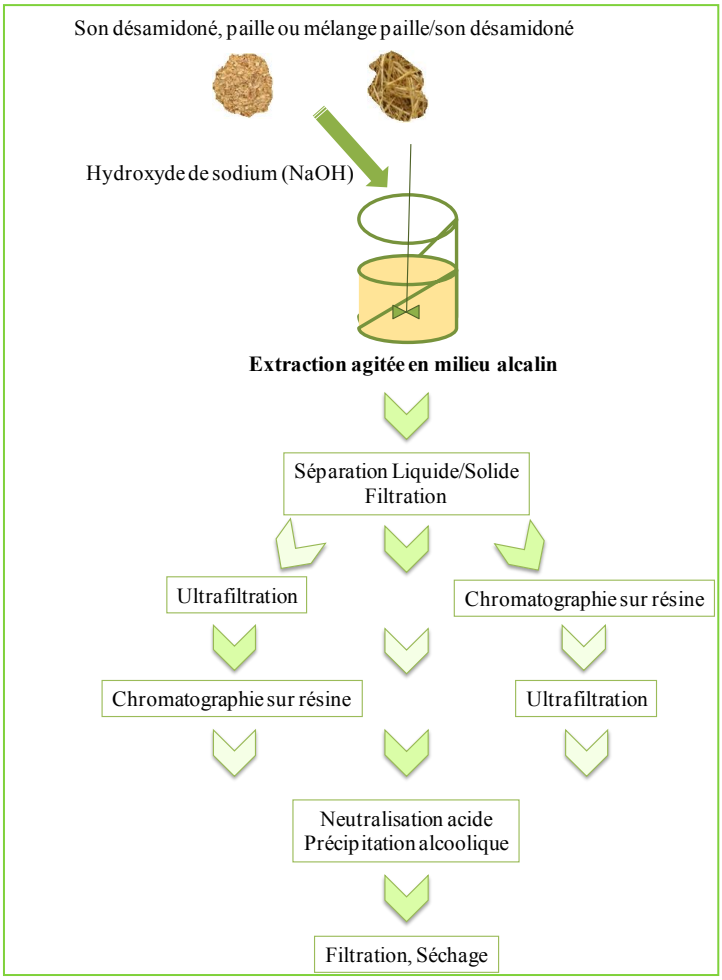


Figure 30 : Fractionnement du son et de la paille de blé à l'échelle laboratoire (Extraction des hémicelluloses en réacteur agité)

- Echelle pilote :

Après extraction aqueuse de l'amidon du son en réacteur pilote batch agité, un mélange paille/son désamidoné est traité selon le schéma suivant (Figure 31).

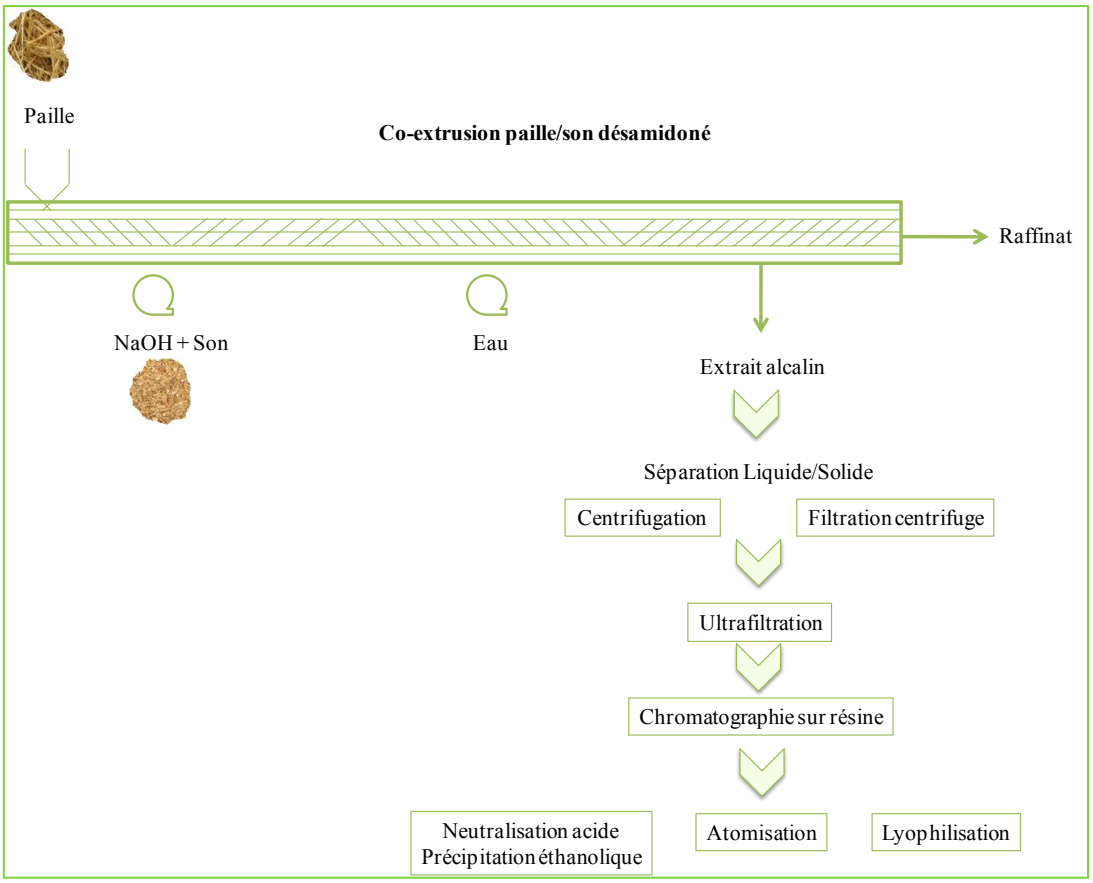


Figure 31 : Fractionnement du son et de la paille de blé à l'échelle pilote (Extraction des hémicelluloses dans un extrudeur bi-vis)

III. Broyage

Le broyage est une opération mécanique dont le rôle est le plus souvent de permettre une meilleure accessibilité des constituants de la matrice végétale aux réactifs et aux solvants. La paille est broyée dans un broyeur à marteaux Vectra VS1 équipé d'une grille avec des trous de 6 mm de diamètre jusqu'à obtention des fragments de paille de moins de 6 mm de longueur. Quant au son, il s'agit du son dit « fin ».

IV. Prétraitement

Les prétraitements consistent à préparer la matière végétale aux opérations ultérieures de fractionnement et de purification. Seule l'étape de la désamylation ou désamidonation du son du blé est étudiée. Les nombreuses autres étapes de prétraitement, telles que les délipidation, dépectination et délignification décrites dans la littérature n'ont pas été réalisées.

IV.1. Désamidonation à l'échelle laboratoire

L'extraction de la fraction amylacée est effectuée sur 100 g de son brut. Celui-ci est introduit dans un réacteur agité contenant 1 litre d'eau déminéralisée préalablement chauffée à 40 C. Le système est soumis à une agitation mécanique constante à l'aide d'une pale d'agitation non cisaillante pendant 15 minutes. Ensuite, l'ensemble est filtré sous vide. On obtient ainsi d'une part un son humide, et d'autre part un volume de lait d'amidon.

Afin de réaliser un épuisement maximal de l'amidon, deux lavages supplémentaires sont effectués. Ces deux lavages sont réalisés sous les mêmes conditions de température (40°C) et de ratio liquide/solide (10/1) pendant 10 minutes chacun. Le résidu solide du son obtenu à la fin du troisième lavage est séché à 50°C pendant 48 heures.

IV.2. Désamidonation à l'échelle pilote

IV.2.1. Présentation du réacteur

La mise en œuvre de l'extraction de l'amidon à l'échelle pilote est réalisée à l'aide d'un réacteur agité de 300 litres (Tournaire, France). Le réacteur « Tournaire » (Figure 32) est muni d'une double enveloppe alimentée par un circuit vapeur. L'eau est directement injectée par un circuit interne. La lecture des quantités d'eau introduites se fait par l'intermédiaire d'un compteur volumétrique.



Figure 32 : Réacteur « Tournaire » utilisé pour la désamidonation du son du blé à l'échelle pilote

La cuve du réacteur dispose d'un filtre cylindrique mobile d'une longueur très légèrement inférieure au diamètre du réacteur. Ce filtre présente sur toute sa longueur des fentes de dimension égale à 100 µm. Le réacteur dispose d'autre part d'une double sortie ; l'une en vidange globale, permet l'obtention du mélange, la seconde définie comme filtration directe et correspond uniquement à la vidange de la phase passant au travers du filtre.

IV.2.2. Mise en œuvre de la désamylation

Trois lavages successifs sont effectués sur le son de blé brut. Les conditions de l'opération sont les suivantes :

- Quantité du son brut introduit : 25 kg,
- Quantité d'eau introduite : 250 litres,
- Rapport liquide/solide : 10/1,
- Température de réaction : 40°C,
- Durée de réaction : 15 minutes pour le premier lavage, 10 minutes pour le deuxième et le troisième lavage,
- Vitesse d'agitation : 400 tours/minute.

La séparation Liquide/Solide après chaque lavage est réalisée en pompant l'eau de lavage par l'ouverture haute du « Tournaire » afin d'éliminer le maximum d'amidon en suspension dans cette eau et d'éviter la décantation des granules d'amidon avec les particules du son. A la fin du dernier lavage, l'eau résiduelle est filtrée à travers le filtre intégré du réacteur (Figure 33) par simple ouverture de la vidange partielle ; le mélange étant sous agitation permanente.

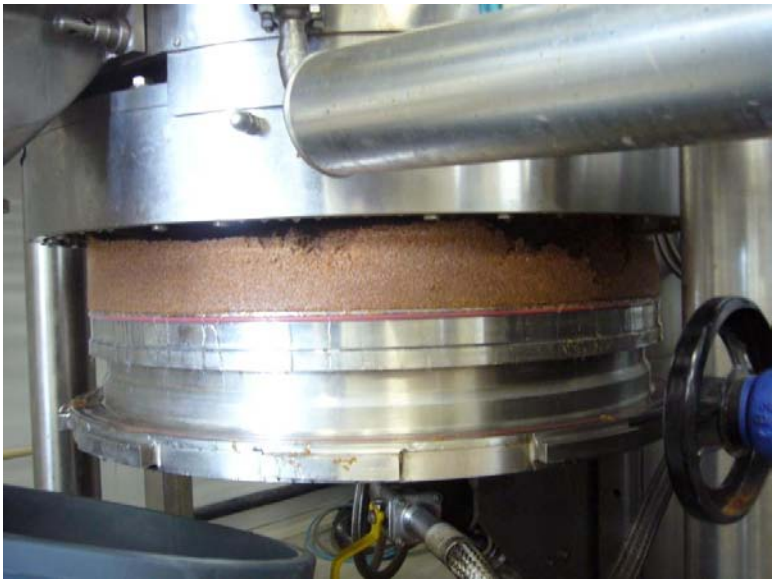


Figure 33 : Son humide récupéré sur le filtre intégré du « Tournaire »

Etant donné la capacité de rétention d'eau du son et son taux de gonflement assez élevés (Raynal, 1996), la séparation Liquide/Solide après chaque lavage permettait de récupérer un volume d'eau inférieur au volume introduit.

Après vidange globale et complète du « Tournaire », le son humide et désamidoné obtenu est essoré par filtration centrifuge, dans une centrifugeuse à bol (Rousselet RC50 P×R), munie

d'une toile de mailles de 5 µm, pendant 10 minutes à 3000 tours/minute (Figure 34), il est ensuite séché dans une étuve ventillée pendant 48 heures à 50°C.



Figure 34 : Essorage du son humide par filtration centrifuge

V. Extraction alcaline de la fraction hémicellulosique

L'extraction alcaline par action de l'hydroxyde de sodium (NaOH) est effectuée à l'échelle laboratoire en réacteur agité sur le son désamidoné et la paille séparément et sur le mélange paille/son. A l'échelle pilote, la co-extraction paille/son est réalisée en extrusion bi-vis.

V.1. Extraction alcaline agitée – Echelle laboratoire

L'extraction des hémicelluloses du son et de la paille à cette échelle est menée selon le même protocole expérimental et dans les mêmes conditions afin de comparer les rendements de l'extraction, la qualité des hémicelluloses obtenues et l'influence de la matière sur la suite des opérations du procédé.

Les conditions de l'opération sont les suivantes :

- Rapport massique NaOH/son ou NaOH/paille constant pour chaque essai, les essais sont réalisés avec des rapports de 0,5 ; 1 ; 2 et 4,
- Rapport liquide/solide constant pour tous les essais : L/S = 50,
- Température de réaction : 40°C,
- Durée de réaction : 90 minutes.

L'extraction des hémicelluloses du mélange paille/son est menée dans les conditions suivantes :

- Rapport NaOH/Matière sèche = 1,

- Rapport NaOH/son = 2,
- Rapport paille/son = 1,
- Rapport liquide/solide = 50,
- Température de réaction : 40°C,
- Durée de réaction : 90 minutes.

Exemple d'une extraction alcaline agitée du son avec un rapport NaOH/son = 2 :

a) Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium :

- Dissoudre 200 g de pastilles de NaOH avec 1 litre d'eau déminéralisée. La concentration de la solution obtenue est alors 5 $mol.l^{-1}$.

b) Solubilisation du son préalablement désamidoné dans la solution NaOH :

- Verser le 1 litre de NaOH à 5 $mol.l^{-1}$ dans le réacteur agité,
- Ajouter 1 litre d'eau déminéralisée afin de recouvrir la pale d'agitation,
- Mettre l'agitation et la chauffe à 40°C,
- Peser 100 g de son désamidoné (matière sèche),
- Ajouter le son à la solution de NaOH dans le réacteur,
- Ajouter au contenu du réacteur un volume de 3 litres d'eau déminéralisée, la concentration de la solution de NaOH est alors 1 $mol.l^{-1}$,
- Agiter pendant 90 minutes.

V.2. Co-extrusion paille/son – Echelle pilote

V.2.1. Présentation de l'extrudeur bi-vis

L'extrudeur que nous avons mis en œuvre est une machine de taille industrielle du type BC 45, construit par la société Clextral-France, à vis co-pénétrantes et co-rotatives (Figure 35). Ces vis, entraînées par un moteur à vitesse variable par l'intermédiaire d'un boîtier de réduction, sont parallèles, de profondeur de filet identique et tourne en même temps à la même vitesse dans un fourreau bilobé. Le moteur est alimenté par du courant continu.

Le fourreau bilobé est entièrement modulable, composé de 7 modules de 20 cm de long, assemblés entre eux par des colliers. Ces modules peuvent être ouverts pour l'introduction de matière solide, fermés ou équipés de grilles de filtration. Ces grilles semi-cylindriques sont montées sous un module dont elles occupent la moitié de la longueur. Elles sont percées de trous coniques de 1 mm de diamètre intérieur et de 2 mm de diamètre extérieur. Tous les modules sont équipés d'une circulation d'eau de refroidissement. Les modules fermés peuvent être chauffés par induction avec des fours à induthermes de 5 kW. La régulation thermique est assurée individuellement sur chaque module par contrôle du chauffage et du débit d'eau de refroidissement. Sur chaque module, deux ouvertures permettent l'introduction de liquides. Bien qu'elle puisse être équipée d'une plaque convergente et d'une filière, la sortie de l'extrudeur est laissée libre pendant les essais.



Figure 35 : Extrudeur bi-vis BC 45, Clextral

V.2.2. Description technique de l'extrudeur bi-vis

Extrudeur bi-vis CLEXTRAL BC 45 :

Longueur utile du fourreau : 1400 mm
Masse total du réacteur bi-vis : 2800 kg
Moteur : Type GS 1607, Puissance 44 kW, Vitesse maximale 2200 t/min
Groupe d'entraînement des axes de vis : Rapport de réduction 3,26, Vitesse maximale des vis 600 t/min
Fourreau : Refroidissement par zone avec un débit d'eau de 500 à 1000 l/h,

Zone	A	B	C	D	E	F	G
Type	AGI	AGI	FER	FER	FER	DEG	FER
Chauffage (kW)	0	0	5	5	5	0	5

Trémie d'alimentation en paille :

Type : Clextral 40
Volume : 40 l
Vitesse maximale des vis : 227 t/min
Puissance : 0,75 kW

Pompe d'introduction de l'eau de lavage :

Type : pompe à piston DKM K20-2-P32
Puissance : 0,45 kW
Pression maximale : 40 bars
Débits en eau : 98 l/h

Pompe d'introduction du mélange son/NaOH :

Type : pompe à vis excentrique NEMO 2 NE 40A
Puissance : 3 kW
Variateur 0-50 Hz par pas de 0,1 Hz
Fréquence minimale de fonctionnement : 0,9 Hz
Débits en eau : 0-3,3 m^3/h

V.2.3. Mise en œuvre de la co-extrusion

La configuration du fourreau, des éléments de vis et leurs dispositions dans l'extrudeur bi-vis ainsi que les conditions opératoires que nous avons adoptée pour la co-extrusion du son et de la paille de blé sont basées sur les résultats obtenus et optimisés précédemment par (Maréchal, 2001).

V.2.3.1. Configuration du fourreau de l'extrudeur

Les modules composant le fourreau sont désignés par des lettres en fonction de leur positionnement (Figure 37). A est le plus proche du moteur, G est le module de sortie. Ils sont disposés de la manière suivante : le module A est un module ouvert, le module B est équipé sur sa face supérieure d'une plaque percée d'un trou carré permettant l'introduction de liquides ou de solides à pression atmosphérique. Ces deux premiers modules ne sont pas chauffés. C, D, E et G sont des modules fermés et chauffés. F est le module équipé de la grille de filtration et dépourvu de chauffage.

V.2.3.2. Configuration des vis de l'extrudeur

Les vis co-pénétrantes et co-rotatives permettent le passage de la matière d'une vis à l'autre en subissant un champ de contrainte relativement uniforme. La rotation des vis assure l'action de cisaillement et le mouvement des vis l'une par rapport à l'autre empêche l'adhésion de la matière extrudée dur l'appareillage. L'ajout des éléments le long du profil de vis, tels que des contre-filets ou des éléments malaxeurs est possible, cela a pour effet d'améliorer le mélangeage de la matière et le transfert d'énergie mécanique. Ces éléments peuvent aussi entraîner le remplissage complet de certaines sections de l'extrudeur favorisant ainsi les échanges thermiques entre la matière et les parois du fourreau. Les vis, d'une longueur totale de 140 cm, sont constituées d'éléments démontables de 5 à 10 cm de long et de différents types. Le profil de vis est entièrement modulable : les éléments de vis peuvent être agencés en fonction du traitement mécanique que l'on veut imposer à la matière. La modularité du profil de vis et du fourreau permet ainsi de multiples combinaisons pour réaliser une succession d'opérations élémentaires de traitements des matières.

Les éléments de vis utilisés sont les suivants (Tableau 8) :

1) T2F et C2F : Ce sont des vis à pas direct et à double-filets. Elles assurent principalement le convoyage de la matière. La forme des filets est trapézoïde dans le cas des vis T2F et conjuguée pour les C2F. Les vis trapézoïde ont des meilleures caractéristiques de convoyage que les vis conjuguées, ils assurent l'avancement de la matière dans le module

d'introduction du solide. Différents pas de vis sont disponibles. Leur combinaison permet de mettre sous pression la matière (pas de vis décroissants), d'autant plus que la progression de cette dernière sera gênée par la présence d'éléments restrictifs ou de permettre sa détente (pas de vis croissants).

2) Mal 2 : Ce sont des éléments malaxeurs bilobes. Ce sont de petits éléments de 1 cm de long utilisés par série de 10 sur chaque vis. L'arrangement des unités bilobes entre elles peut donner un élément de vis de forme hélicoïdale de pas direct ou inverse ou un élément de pas neutre si les unités sont arrangées en quinconce. C'est cette dernière configuration qui a été utilisée pour obtenir un bon effet de mélange avec un effet de convoyage nul.

3) CF2C : Ce sont des vis à pas inverse. Ce type d'élément restrictif est le plus important du profil. Il permet un mélange et un cisaillement intense de la matière. Il entraîne aussi la mise en pression de la matière en amont, nécessaire à la filtration. Les filets de ce type d'éléments sont échancrés en forme de demi-lune et disposées à 120° afin de permettre un débit de fuite pour la matière comprimée. Cette configuration a un effet particulier sur les fibres contenues dans la matière végétale. Dans ces contre-filets, la matière subit un cisaillement intense sous compression qui provoque une forte destructuration des fibres.

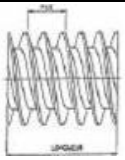
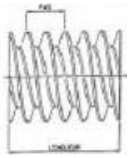
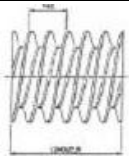
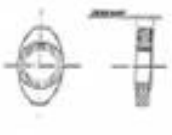
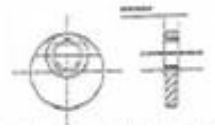
Eléments	Schémas	Mélange	Cisaillement	Convoyage
T2F Trapézoïdale Double-filets		+	+	+++
C2F Conjugué Double-filets		+	+	+++
C2FC (CF) Contre-filet Conjugué Double-filets		+++	+++++	---
Mal 2 (BB) Bilobes		++++	+++	Neutre
Mal 0 (DM) Disque Malaxeur		+	++++	+

Tableau 8 : Différents types de vis utilisés et leurs effets mécaniques associés

V.2.3.3. Conditions de l'extrusion

Les conditions de l'extrusion combinée paille/son désamidoné sont les suivantes (Tableau 9):

Rapport de matière		Débits de matières en entrée (kg/h)		Débits de matières en sortie (kg/h)		Vitesse de rotation des vis (tours/min)
son/NaOH	2	Son	2,8	Extrait alcalin	80,16	150
paille/son	6,2	NaOH	1,3	Raffinat	30,20	
Liquide/Solide	5,9	Pâte de son	45,3			
		Paille	17,7			
		Eau de lavage	92 l/h			

Tableau 9 : Conditions opératoires de la co-extrusion de la paille et du son de blé

L'extrusion est démarrée après mise en température de l'ensemble des modules et stabilisation des débits en sortie. Les quantités totales de matières utilisées et récupérées sont représentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 10) :

Quantité totale de matière introduite (kg)		Quantité totale de matière récupérée (kg)	
Son	8	Extrait alcalin	400,8
NaOH	4	Raffinat	151
Eau pour pâte de son	120		
Paille	64,4		
Eau de lavage	322		

Tableau 10 : Quantité totales de matières utilisées et récupérées à partir de la co-extrusion de la paille et du son de blé

V.2.3.4. Préparation de la matière végétale et conduite de l'extrusion

Le son désamidoné est mis en contact avec la solution alcaline d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un réacteur sous agitation pendant 5 minutes, puis laissé au repos à la température ambiante pendant 1 heure, avec un rapport liquide/solide de 7 (Figure 36). L'agitation pendant les 5 premières minutes permet une bonne et une rapide homogénéisation du mélange sans dégrader les hémicelluloses. Ce mélange est dilué jusqu'à un rapport liquide/solide de 10 avant d'être introduit dans l'extrudeur, afin d'augmenter sa fluidité et de faciliter son convoyage par la pompe à vis excentrique dans le module B (Figure 37).



Figure 36 : Pâte de son (mélange du son désamidonné et de la solution de NaOH)

La paille, préalablement broyée à une longueur moyenne de 6 mm, est introduite dans l'extrudeur au niveau du module A à l'aide de la trémie. L'eau de lavage est injectée au milieu de l'extrudeur au niveau du module E par l'intermédiaire de la pompe à piston.

L'extrudeur est découpé en 4 zones théoriques de fonctionnement (Figure 37) :

- Zone de convoyage :

La paille et le mélange son/NaOH sont introduits dans l'extrudeur et convoyés par les vis à pas direct vers les zones suivantes. L'élément de vis à filet trapézoïdal de grand pas (66 mm) placé en début de profil avant les éléments à filets conjugués favorise l'entrée de la paille broyée dans le fourreau.

- Zone de mélange :

La succession des éléments Mal2 et CF2C assure le mélange de la paille, du son, de l'hydroxyde de sodium et de l'eau. Les contre-filets assurent un cisaillement de la matière et augmentent l'accessibilité de ses composants au NaOH. Cette zone est chauffée par les induthermes à une température de 50°C. La diminution du pas de vis ainsi que la présence des éléments restrictifs assure le remplissage des filets dans cette zone, et donc un bon transfert de chaleur entre le fourreau, les vis et la matière.

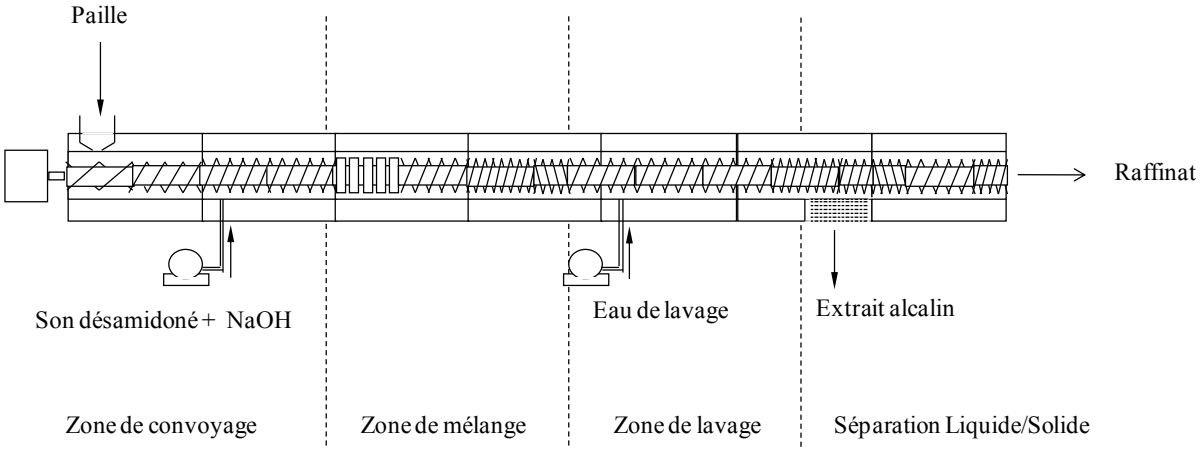
- Zone de lavage :

L'eau de lavage est introduite en tête de zone et en aval du premier contre-filet au sein du mélange paille/son/NaOH homogénéisé par les éléments de la zone de mélange. Elle doit permettre le passage en solution des hémicelluloses solubilisées mais encore emprisonnées dans la matrice végétale. Cette zone est chauffée mais dépourvue d'éléments de vis favorisant

un fort mélange. Le resserrement du pas de vis en fin de zone assure un début de mise sous pression de la matière avant la zone de séparation.

- Zone de séparation Liquide/Solide :

La présence d'un élément restrictif (le 2ème contre-filet) crée en amont de cet élément une zone où la matière est fortement comprimée. Les modules interchangeables du fourreau sont placés de telle façon qu'un bouchon dynamique se forme en aval de la grille de filtration. Le mélange paille/son/NaOH/eau est alors pressé et essoré. La fraction liquide ou l'extrait alcalin passe à travers le filtre et est recueillie pour être traité ultérieurement, alors que la matière fibreuse ou le raffinat passe à travers le contre-filet où est convoyée jusqu'à la sortie libre de l'extrudeur et est collectée, puis séchée dans des étuves ventilées à 50°C.



Module	A		B		C		D			E	F			G		
Chauffage	Non		Non		Oui		Oui			Oui	Non			Oui		
Type de vis	T2F	C2F	C2F	C2F	Mal2	C2F	C2F	CF2C	C2F	C2F	C2F	C2F	C2F	CF2C	C2F	C2F
Pas (mm)	66	50	33	33	10/10	33	25	-25	33	33	33	25	25	-25	33	25
Entrée ou sortie de matière	Paille		Mélange son/NaOH							Eau de lavage	Filtration Extrait alcalin			Raffinat		

Figure 37 : Configuration du fourreau et profil de vis utilisé pour le fractionnement combiné de la paille et du son de blé

VI. Séparation Liquide/Solide

VI.1. Filtration sous vide – Echelle laboratoire

A l'issu de l'extraction alcaline agitée, l'extrait alcalin contenant les hémicelluloses solubilisées est séparé de la matière végétale restante (son, paille ou mélange paille/son) par simple filtration sous vide (Büchner) sur une toile filtrante de 300 µm de diamètre de pores.

VI.2. Séparation Liquide/Solide – Echelle pilote

La filtration au niveau de l'extrudeur bi-vis est réalisé à travers d'une grille qui ne peut empêcher le passage de fines particules de diamètre inférieur à 1 mm. C'est pourquoi une étape de séparation Liquide/Solide est nécessaire afin de débourber l'extrait alcalin avant tout autre traitement. Deux techniques ont été testées : la filtration centrifuge et la centrifugation.

VI.2.1. Filtration centrifuge ou Essorage

La moitié de l'extrait alcalin (204,8 kg) obtenu par la co-extrusion paille/son est essorée avec une centrifugeuse à bol Rousselet de type RC50R×R, munie d'une poche de filtration en tissu polypropylène retenant des particules dont la taille est supérieure à 5 microns. La centrifugation est effectuée en discontinu à température ambiante avec un débit moyen de 20 l/h à 2000 tours/min.

A partir des 204,8 kg d'extrait introduit, on récupère 185,1 kg. Le bol de centrifugation contient un culot homogène de 13,08 kg.

VI.2.2. Centrifugation

La 2ème moitié de l'extrait alcalin (196 kg) obtenue par la co-extrusion paille/son est centrifugée avec une centrifugeuse à assiette de type Clara 20 LAPX (Alfa Laval) (Figure 38). La centrifugation est effectuée en continu à température ambiante avec un débit de 200 kg/h à 9600 rotation par minutes (rpm). Le résidu solide qui s'accumule est éliminé par chasse à l'eau sous pression, toutes les 10 minutes. Le temps entre 2 chasses dépend de la teneur en matière en suspension (matière sèche) de l'extrait et du volume du bol de récupération qui est de 1 litre.

A partir des 196 kg traité, on récupère 179 kg d'extrait et 17,8 kg de culot.



Figure 38 : Centrifugeuse à assiette Clara 20 LAPX Alfa Laval

VII. Concentration des volumes des extraits hémicellulosiques

L'extraction alcaline requiert des facteurs de dilution importants pour obtenir des rendements de séparation suffisants. Rappelons que les rapports liquide/solide sont de 50 pour l'extraction agitée et de 5,9 pour l'extrusion. Une étape de concentration s'avère donc nécessaire. La concentration peut être effectuée par évaporation sous pression réduite ou par ultrafiltration.

VII.1. Evaporation sous pression réduite – Echelle pilote

L'évaporation des extraits alcalins essorés et centrifugés est effectuée, en configuration évaporateur, dans le même réacteur « Tournaire » utilisé pour l'étape de la désamidonation du son. Comme déjà décrit, le « Tournaire » possède une double enveloppe qui peut être chauffée. Le chauffage se fait sous vide (Pression de 0,09 Bar), et c'est ainsi que l'eau diluant les extraits sera évaporée à une température (40 C) inférieure à sa température d'ébullition.

A partir de 50,7 kg d'extrait essoré, on récupère 26,7 kg au bout de 135 minutes ; 30 litres d'eau sont évaporés. A partir de 56,1 kg d'extrait centrifugé, on récupère 23 kg en 185 minutes ; 37 litres d'eau sont évaporés.

VII.2. Ultrafiltration

La même installation et le même principe d'ultrafiltration tangentielle sont utilisés pour la concentration des extraits essorés et centrifugés de la co-extrusion pilote, et pour la concentration des extraits obtenus à partir de l'extraction agitée à l'échelle laboratoire.

VII.2.1. Description de l'installation

La solution d'alimentation (extrait alcalin contenant les hémicelluloses) est contenue dans une cuve en acier inox de 1,2 dm^3 de capacité ou dans un seau en polypropylène de 30 kg de capacité (Figure 39). Elle est pompée dans l'installation par une pompe à piston. La pression est réglée manuellement et contrôlée avec deux manomètres en entrée et à la sortie du module d'ultrafiltration.



Figure 39 : Installation d'ultrafiltration

Le volume mort de l'appareil est assez élevé et conséquent sur les manipulations effectuées et notamment à l'échelle laboratoire, il estimé à 0,5 litre.

VII.2.2. Membranes

La configuration des membranes utilisées pour l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques a été définie lors des études antérieures (Maréchal, 2001). Des membranes fibres creuses en polyéthersulfone (Figure 40) ont été utilisées, ces membranes possèdent un seuil de coupure de 30 kDa, une lumière interne de 1,1 mm et une surface de 0,14 m^2 pour les extraits échelle laboratoire et de 1,15 m^2 pour les extraits échelle pilote.

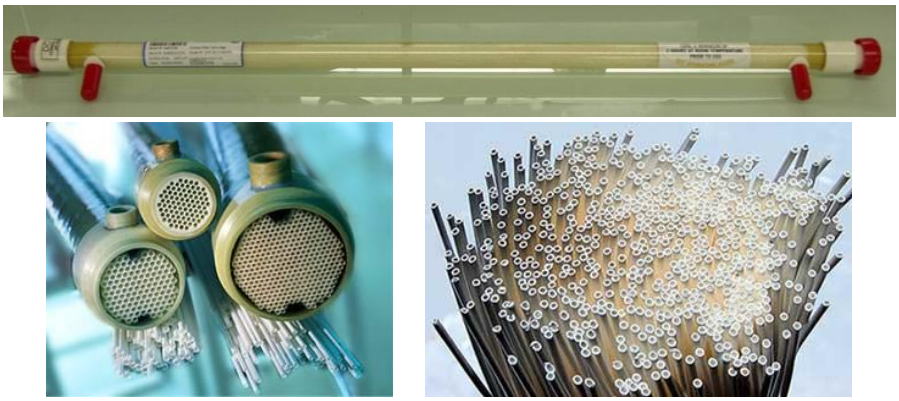


Figure 40 : Membrane d'ultrafiltration : Module de fibres creuses en polyéthersulfone

Les membranes neuves, avant d'être utilisées, sont lavées selon le protocole suivant :

- Rinçage à l'eau chaude pendant 30 minutes,
- Rinçage par une solution de NaOH 1 M pendant 10 minutes,
- Rinçage à l'eau ambiante pendant 30 minutes.

Ensuite, une mesure de la perméabilité hydraulique est effectuée avant chaque essai, en moyenne, elle est de 93 kg/h.m^2.bar pour une résistance hydraulique de $4{,}5.10^{12}$ m^{-1}.

A la fin de chaque essai, les membranes sont nettoyées selon le protocole suivant :

- Rinçage à l'eau pendant 30 minutes,
- Rinçage par une solution de NaOH 1 M pendant 20 minutes,
- Rinçage abondant à l'eau pour retrouver un pH neutre.

VII.2.3. Mise en œuvre de l'ultrafiltration

Les extraits hémicellulosiques (échelle laboratoire ou pilote) ont été filtrés dans deux modes successifs : mode boucle et mode concentration.

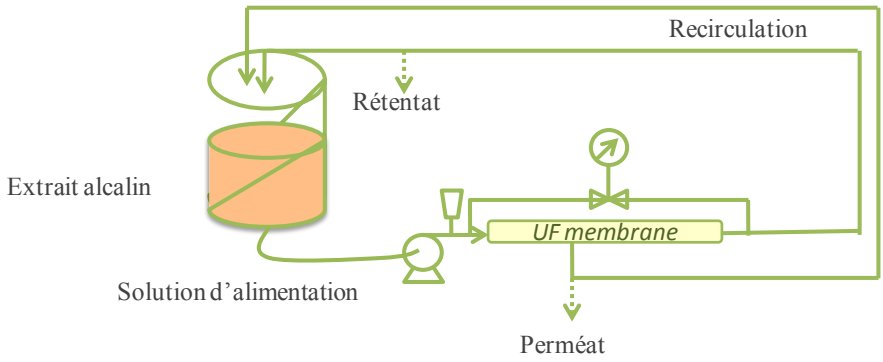


Figure 41 : Schéma d'une installation d'ultrafiltration

VII.2.3.1. Mode boucle

Aussi appelé mode recyclage, ce mode consiste à recycler le perméat (solution traversant la membrane) et le rétentat (solution retenue par la membrane) dans la cuve d'alimentation afin de maintenir un volume et une concentration constante de la solution. Ceci va permettre la mesure de la perméabilité de la membrane à la solution, d'évaluer les colmatages possibles et de déterminer les paramètres opératoires pour la concentration des extraits.

VII.2.3.2. Mode concentration

L'objectif de l'ultrafiltration est de concentrer les extraits et de réduire leurs volumes. Le mode concentration consiste à recycler le rétentat dans la cuve d'alimentation afin de ne pas épuiser la solution tout en éliminant le perméat.

A l'échelle laboratoire, les extraits hémicellulosiques du son, de la paille et du mélange paille/son ont été concentrés jusqu'à un facteur de concentration massique de 2, avec chaque fois ≈ 2 kg de solution à traiter. Le facteur de concentration massique est le rapport entre la masse de solution à traiter et celle du rétentat.

A l'échelle pilote, les extraits hémicellulosiques essorés (134,4 kg) et centrifugés (122,9 kg) ont été divisés en batch de 20 kg, et chaque batch a été concentré jusqu'à un facteur de concentration massique de 2.

VIII. Purification/Décoloration des extraits hémicellulosiques

Afin de décolorer et d'éliminer les molécules colorantes co-extraites avec les hémicelluloses, des résines de type Amberlite IRA958-Cl ont été utilisée. Ce type de résine est un échangeur d'anions fortement basique sous forme Cl^-, à squelette polyacrylique macroporeux dont les groupements fonctionnels sont du type ammonium quaternaire. Le mécanisme de fixation des colorants est essentiellement l'échange d'ions. La régénération est aisée et se fait avec une solution de NaCl 10 %.

VIII.1. Préparation des colonnes chromatographiques

La résine de type Amberlite IRA958-Cl est gonflée et dégazée dans l'eau déminéralisée pendant 24 heures avec un rapport de 1 volume de résine pour 3 volumes d'eau, puis introduite progressivement dans une colonne en verre. Le lit de résine est obtenu par décantation douce des billes en suspension dans l'eau afin d'éviter les passages préférentiels lors de l'élution.

Les extraits de l'échelle laboratoire ont été élués sur une colonne de diamètre de 2 cm et de hauteur de 15 cm pour un volume total de résine de 100 cm^3. Les extraits de l'échelle pilote ont été élués sur une colonne de 5 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur pour un volume total de résine de 2000 cm^3. Ce volume de résine est appelé le « bed volume » ou « BV ».

VIII.2. Conditions opératoires de l'élution

Les extraits échelle laboratoire concentrés par ultrafiltration ou non sont percolés directement sur la colonne chromatographique (Figure 42) à un débit de 5 BV/h. Près de 2 kg (10 BV) d'extraits hémicellulosiques sont élués à chaque fois.



Figure 42 : Colonne chromatographique de décoloration des extraits hémicellulosiques

Les extraits échelle pilote déjà concentrés par ultrafiltration sont percolés sur la colonne à un débit de 10 BV/h. Les quantités injectées (extraits essorés 32,9 kg et extraits centrifugés 30,7 kg) sont divisées en 3 batch de 10 kg à chaque fois.

VIII.3. Régénération

La régénération des résines est réalisée en deux temps : Une étape de nettoyage avec du NaCl 10%, 5 BV et une étape de rinçage à l'eau, 5 BV. Le débit de passage de ces solutions est de 3 BV/h.

IX. Obtention de la poudre hémicellulosique

Les hémicelluloses des extraits obtenus à l'échelle laboratoire ont été isolées par neutralisation acide et précipitation éthanolique, puis filtration des hémicelluloses précipités sous vide (Büchner).

Une partie des hémicelluloses des extraits obtenus à l'échelle pilote ont été isolées de la même façon. L'autre partie a été obtenue par atomisation ou lyophilisation.

IX.1. Neutralisation acide et précipitation éthanolique

Après concentration et purification, les extraits alcalins hémicellulosiques sont neutralisés à l'acide acétique 99% jusqu'à pH 5,5, puis précipités à l'éthanol 95%. Trois volumes d'éthanol sont ajoutés, à chaque fois, pour un volume de solution d'hémicelluloses (Figure 43).



Figure 43 : Hémicelluloses précipitées par ajouts successifs d'acide acétique et d'éthanol

Les extraits ainsi traités sont stockés à 4°C pendant 24 heures afin de favoriser la précipitation.

Les hémicelluloses précipitées de l'échelle laboratoire sont ensuite broyées avec un broyeur Ultraturax à 4000 tours/minutes et mélangées avec un volume d'éthanol. Le mélange est ensuite filtré sous vide puis séché à 50°C, et les hémiceluloses broyées et stockées.

Les hémicelluloses précipitées de l'échelle pilote sont homogénéisées et filtrées sur une unité Filtre-Presse (Larox PF 0.1H2). Le principe de cette filtration repose sur un système de filtration sous pression et non pas sous vide. L'unité dispose des éléments suivants :

- Un réservoir d'une capacité de 100 litres, munie d'une pale d'agitation, contenant la solution à filtrer.

- Une chambre de filtration incluant une grille d'une surface de 0,1 m^2, sur laquelle est déposée une toile filtrante calandrée de perméabilité 0,6 $m^3/m^2/min$, permettant la récupération du gâteau.

- Une pompe à air comprimé, permettant l'injection de la solution dans la chambre de filtration. Un circuit de recirculation de la solution initiale permet une parfaite homogénéisation de celle-ci.

- Une pompe hydraulique permettant l'injection d'eau dans une membrane en caoutchouc, placée sur la partie supérieure de la chambre de filtration. Un remplissage maîtrisé de celle-ci permet le contrôle de la pression exercée sur le gâteau, au cours de la filtration.

- Un deuxième réservoir sous pression, permet l'injection de solutions de lavage, après filtration.

La filtration sur Larox des hémicelluloses précipitées comporte les étapes suivantes :

1- Le remplissage de la chambre de filtration,

2- La compression du gâteau ou phase de compactage,

3- Le lavage du gâteau à l'éthanol,

4- Le soufflage à l'air,

5- Le débâtissage ou la récupération du gâteau d'hémicelluloses formé (Figure 44).

Les hémicelluloses récupérées ont été ensuite séchées à 50°C, broyées et stockées.



Figure 44 : Gâteau d'hémicelluloses formé après filtration des hémicelluloses précipitées sur l'unité filtre-presse Larox

IX.2. Atomisation

L'atomisation est directement réalisée sur les extraits concentrés, purifiés et décolorés de l'échelle pilote avec un atomiseur de type Mini Spray Dryer B-290 (Büchi).

Les caractéristiques techniques de l'atomiseur sont les suivantes :

- Tension de raccordement : 200 et 230 V / 50 – 60 Hz,
- Puissance consommé : 2900 W,
- Consommation du courant : 14 A,
- Température max. entrée d'air : 220°C,
- Capacité maximale de séchage : 1.0 kg H_2O/h,
- Air comprimé requis : 5 – 8 bars
- Consommation d'air comprimé max. : 1000 l/h,
- Dimensions (L/P/h) : 70×65×110 cm,
- Poids : 48 kg.

Les conditions de l'opération sont les suivantes :

- Température à l'entrée : 135°C
- Température à la sortie : 85°C
- Aspiration : 100
- Débit : 15% (225 ml/h)
- Cleaner : 9

IX.3. Lyophilisation

La lyophilisation est directement réalisée sur les extraits concentrés, purifiés et décolorés de l'échelle pilote avec un lyophilisateur de type pilote 27 Cryo Rivoire V7.1. Ce lyophilisateur possède un piège à -80°C par un système frigorifique à 2 étages. Ce piège très froid permet d'atteindre des pressions très basses lors de la dessiccation secondaire et de faciliter l'extraction de l'humidité résiduelle. Le refroidissement et le chauffage des étages se fait par circulation d'huile de silicone à des températures entre -55 C et +70 C, permettant l'apport des calories nécessaires à la lyophilisation. Il possède une chambre de sublimation rectangulaire équipée d'une porte en méthacrylate transparent, permettant de visualiser la charge. Sa surface de lyophilisation est de 1 m^2, le piège de glace peut contenir jusqu'à 7,5 kg de glace.

X. Détermination de la composition chimique des échantillons

Ce paragraphe décrit toutes les analyses effectuées sur les échantillons prélevés tout au long des étapes unitaires du procédé aux deux échelles : laboratoire et pilote.

X.1. Détermination de la matière sèche

La matière sèche (MS) constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que l'eau en a été totalement éliminée.

Méthode :

- Dans un creuset en porcelaine préalablement séché et taré (tare t), peser une masse m de l'échantillon,
- Mettre dans l'étuve à 105°C jusqu'à une masse constante,
- Refroidir dans un dessiccateur,
- Peser l'ensemble de masse M_0,
- Déterminer le pourcentage en matière sèche : $MS = 100 \times (M_0 - t) / m$.

X.2. Détermination de la matière minérale

Méthode :

- Placer l'échantillon sec préalablement obtenu dans un four porté à 550°C pendant 3 à 4 heures,
- Refroidir dans un dessiccateur,
- Peser l'ensemble de masse M_M,
- Déterminer le pourcentage de matière minérale : $MM = 100 \times (M_M - t)/ (M_0 - t)$.

X.3. Détermination de la matière organique

La différence entre la matière sèche et la masse de cendres (matières minérales) correspond à la masse de matière organique. Le taux de matière organique dans un échantillon peut donc être donné par la différence : % MO = 100 - % MM.

X.4. Détermination des fractions de fibres végétales

Principe :

Méthode Van Soest and Wine encore appelée méthode ADF-NDF.

C'est une méthode gravimétrique basée sur la différence de solubilité des constituants dans 2 types de détergents.

1) Détergent neutre ou NDF :

Neutral Detergent Fiber à base d'EDTA, il solubilise l'ensemble des constituants non pariétaux : protéines, pectines. Le résidu insoluble N contient les hémicelluloses, les lignines et la cellulose.

2) Détergent acide ou ADF :

Acid Detergent Fiber à base de CTAB et acide sulfurique dilué, il solubilise l'ensemble des composés non pariétaux et les hémicelluloses. Le résidu insoluble A contient les lignines et la cellulose.

L'attaque des lignines du résidu A par un oxydant puissant (permanganate de potassium) permet de récupérer un résidu C ne contenant dans sa fraction organique que de la cellulose.

Après calcination des échantillons (pour ne pas tenir compte que de la fraction organique), le calcul du pourcentage massique des composés pariétaux est possible :

Teneur en cellulose = C

Teneur en lignine = A-C

Teneur en hémicelluloses = N-A

Méthode :

1) Avec le réactif ADF :

- Effectuer les réactions d'attaque de la matière végétale dans des frittés de porosité 2 (spéciaux pour s'adapter sur un système Fibertec M2 équipé d'un dispositif de chauffage et de reflux,
- Introduire entre 0,8 et 1g de matière végétale finement broyé dans un fritté,
- Ajouter 100 ml de réactif ADF,
- Ajouter 1 à 2 gouttes d'octanol (anti-mousse),
- Porter l'ensemble à ébullition pendant 1 heure,
- Filtrer la solution,
- Rincer abondamment la matière à l'eau bouillante jusqu'à à ce qu'il n'apparaisse plus de mousse,
- Sécher à 105°C et peser,
- Effectuer une deuxième attaque par la solution mixte à froid pendant 90 min (solubilise les lignines),
- Filtrer et rincer avec une solution déminéralisante (30 min maximum jusqu'à ce que les fibres restantes soient bien blanches),
- Laver le résidu à l'éthanol 80% puis à l'acétone,
- Sécher à 105°C et peser,
- Transvaser dans un creuset en porcelaine et incinérer au four à calcination à 550°C pendant 3 heures,
- Peser.

2) Avec le réactif NDF :

- Introduire entre 0,8 et1g de matière végétale finement broyé dans un fritté,
- Ajouter 100 ml de réactif NDF,
- Porter l'ensemble à ébullition pendant 1 heure,
- Filtrer la solution,
- Rincer abondamment la matière à l'eau bouillante jusqu'à à ce qu'il n'apparaisse plus de mousse,
- Sécher et peser,
- Transvaser dans un creuset en porcelaine et incinérer au four à calcination à 550°C pendant 3 heures,
- Peser.

Préparation des réactifs :

1) Réactif ADF :

20 g de Cétyl triméthyl ammonium bromure (CTAB) ; 1 litre d'acide sulfurique 1N.

2) Réactif NDF :

30 g de Lauryl sulfate de sodium ; 18,61 g d'EDTA ; 4,56 g de Phosphate disodique ; 6,81 g de Borate de sodium décahydrate ; 10 ml d'Ethyl-cellulose ; 1 litre d'Eau déminéralisée.

3) Solution mixte :

2 volumes de solution de $KMnO_4$ saturée (50 g/l) ; 1 volume de solution tampon.

4) Solution tampon :

6g de Fe $(NO_3)_3$ $9H_2O$; 0,15 g de $AgNO_3$; 100 ml d'Eau déminéralisée ; 500 ml d'Acide acétique glaciale ; 5 g d'Acétate de potassium ; 400 ml de *ter*-butanol.

5) Solution déminéralisante :

50 g d'Acide oxalique dihydrate ; 700 ml d'Ethanol à 95% ; 50 ml d'HCl 12N ; 250 ml d'Eau déminéralisée.

X.5. Détermination de la quantité de la lignine

Principe :

Selon la norme « Tappi 222 om 88 » (lignines Klason insolubles).

La méthode consiste en la dissolution par de l'acide sulfurique concentré, puis dilué à l'ébullition, de la totalité de la matière organique à l'exception des lignines.

Méthode :

- Introduire dans un ballon de 1 litre environ 1 g de matière sèche.
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique à 72%.
- Laisser le mélange à température ambiante pendant 2 heures (Agiter régulièrement).
- Ajouter 560 ml d'eau.
- Porter l'ensemble à ébullition sous reflux pendant 4 heures.
- Refroidir le ballon.
- Filtrer sous vide sur un filtre Wattman en fibres de verre préalablement séché et taré.
- Rincer abondamment le filtre à l'eau déminéraliser afin d'éliminer la matière minérale.
- Laisser sécher à l'étuve à 105 c et peser.

La différence de masse du filtre avant et après filtration constitue la quantité de lignines insolubles.

X.6. Détermination de la quantité de protéines

Principe :

Selon la méthode de Kjeldhal (appareil automatique).

La méthode consiste à transformer l'azote organique contenu dans l'échantillon en azote minéral (ammoniac), par minéralisation à 400 C des échantillons, suivi d'une distillation à la vapeur.

Au cours de la minéralisation, les protéines et l'azote contenus dans l'échantillon se transforment en sulfate d'ammonium selon la formule suivante :

$$\text{Protéines} + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{Catalyseur}]{\text{Sels } K_2SO_4} (NH_4)_2SO_4$$

La distillation consiste ensuite à former l'ammoniac selon les équations suivantes :

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH_{(\text{en excès})} \longrightarrow 2NH_3 + NaSO_4 + 2H_2O$$

$$NH_3 + H_3BO_{3(\text{rouge})} \longrightarrow \text{Complexe ammonium borate}_{(\text{vert bleu})} + H_3BO_{3(\text{en excès})}$$

Après distillation, l'ammoniac formé est alors dosé selon un protocole colorimétrique par titration (dosage acido-basique) :

$$NH_4^+ + 2HBO_3^- + HCl \longrightarrow H_3BO_3 + NH_4^+ + Cl^-$$

Méthode :

- Verser dans le tube d'analyse 0,5 à 1,5 g d'échantillon,
- Ajouter 12,5 ml d'acide sulfurique concentré 95% et deux pastilles de catalyseur (Cu),
- Laisser l'ensemble à température ambiante pendant une nuit puis porter à 400 C pendant environ 2 heures,
- Laisser refroidir,
- Ajouter dans le tube, 80 ml d'eau déminéralisée et 50 ml de soude à 40%,
- Entraîner l'ammoniac qui s'est formé par de la vapeur sur un appareil FOSS Kjeltec™ 2200 (automatiquement). (Distillation du contenu à la vapeur).
  La totalité du distillat formé, est constitué d'ammoniac,
- Plonger le distillat dans 30 ml d'une solution d'indicateur coloré d'acide borique (4%). La solution rouge intense, vire au vert en présence d'un composé alcalin tel que l'ammoniac,
- Titrer l'ammoniac formé par de l'acide chlorhydrique 0,1N (virage d'un mélange d'indicateurs colorés : la solution verte vire au gris-rose),
  La quantité d'acide chlorhydrique est directement proportionnelle à la quantité d'azote présente dans l'échantillon initial,
- Calculer le taux d'azote total :

$$\%N = \frac{100 \times (V - V_0) \times N \times 14{,}007}{\text{Masse sèche de l échantillon(mg)}}$$

Où, V est le volume utilisé pour la titration de l'échantillon,
V_0 : volume utilisé pour la titration du blanc,
N : normalité de l'acide chlorhydrique.

Le taux de protéines est le suivant :

Taux de protéines = %N × 5,7

Préparation de la solution d'indicateur d'acide borique à 4% :

- Dissoudre 80 g d'acide borique dans 1,5 litre d'eau déminéralisée à 50 C ,
- Ajouter 20 ml de vert de bromocrésol en solution (100 mg dans 100 ml de méthanol), et 14 ml de rouge de méthyle en solution (100 mg dans 100 ml de méthanol),
- Compléter dans une fiole jaugée à 2 litres avec de l'eau déminéralisée.

X.7. Détermination de la quantité et de la nature de sucres par HPLC

Principe :

La détermination de la pureté en sucres des hémicelluloses ainsi que leur composition en oses constitutifs se fait en HPLC (High Performance Liquid Chromatography) après hydrolyse ménagée.

Méthode :

1) Hydrolyse :

- Introduire 0,5 à 2 g de la poudre hémicellulosique dans un petit tube à essai de 10 ml,
- Munir les tubes d'un bouchon fileté et d'un joint afin qu'ils supportent la suppression modérée,
- Ajouter 1,25 ml d' H_2SO_4 72% et agiter vigoureusement,
- Laisser imprégner pendant 30 minutes à 25°C,
- Placer la solution dans un bain d'huile à 100 C,

  La libération des différents sucres simples est fonction de la durée de l'hydrolyse et de leur emplacement sur les chaînes hémicellulosiques :

  30 min : concentration maximale pour l'arabinose (en position latérale)
  60 min : concentration maximale pour le glucose et le galactose
  90 min : concentration maximale pour le xylose (chaîne principale)

- Refroidir rapidement le tube à essai,
- Neutraliser avec de NaOH 32%,
- Filtrer la solution sous pression réduite sur un filtre en fibres de verre Wattman à 0,45 µm,
- Prélever 500 mg de filtrat et diluer dans une fiole jaugée de 50 ml ou de 25 ml,

La pureté en sucres des hémicelluloses est la somme des 4 concentrations maximales en monomères.

2) HPLC :

Permet la séparation des oses constitutifs des hémicelluloses.

- Appareillage : Système Dionex DX300, colonne Carbopac PA1 (300 × 7,8 mm) protégée par une pré-colonne Carbopac Guard,
- Gradient d'élution: NaOH 100 mM/eau/KOH 1M,
- Débit de l'éluant : 1ml/min,
- Détection : Détecteur Dionex à ampérométrie pulsée, avec un ajout post-colonne d'une solution de soude à 500 mM à un débit de 1ml/min.

XI. Caractérisation des échantillons

XI.1. Mesures UV

Les mesures UV sur les échantillons pris tous le long du procédé sont mesurés sur un spectrophotomètre (Shimadzu 1800).

XI.2. Mesures de la couleur des poudres hémicellulosiques

La coloration des poudres et des extraits hémicellulosiques a été déterminée avec un spectrocolorimètre CM-508-i (Minolta). Ce colorimètre utilise la méthode CIE (Commission Internationale de l'Eclairage).

L'espace couleur L*a*b* est un terme désignant toute méthode permettant d'exprimer la couleur d'un objet ou d'une source lumineuse au moyen d'une notation spécifique, telle que des chiffres. L'espace couleur L*a*b* rapproche les écarts de couleurs mesurés aux écarts de couleurs tels qu'ils sont perçus par l'œil humain. Dans cet espace, L* indique la clareté de l'échantillon, il sera interprété comme l'indice de blancheur pour les poudres et comme un indice de luminosité pour les solutions.

Les indices a* et b* sont les coordonnées de chromaticité et indiquent le sens des couleurs : +a* vers le rouge, -a* vers le vert, +b* vers le jaune et –b* vers le bleu. Le centre du diagramme (Figure 45) est considéré comme achromatique alors que plus les valeurs de a* et b* s'éloignent de centre, plus la saturation est élevée.

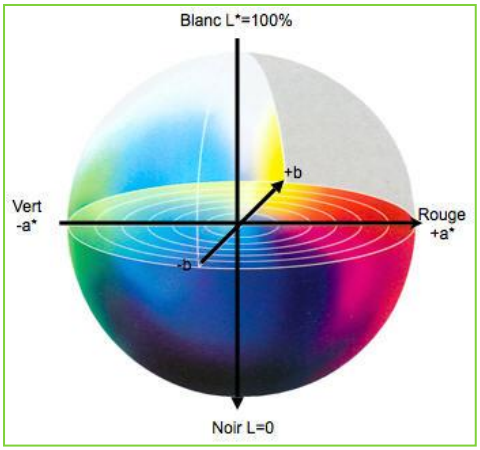


Figure 45 : Diagramme des couleurs selon l'espace couleur L*a*b*

XI.3. Mesure de la viscosité et des propriétés rhéologiques

XI.3.1. Protocole de solubilisation des hémicelluloses du son de blé – Préparation des solutions modèles d'hémicelluloses

Des suspensions d'hémicelluloses du son de blé ont été préparées à des concentrations de 20, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 g/l afin de pouvoir étudier leur propriété rhéologique. Ces suspensions ont aussi servi pour l'ultrafiltration des solutions modèles (Chapitre 5). Le protocole de préparation de ces suspensions est le suivant :

- Les hémicelluloses sont hydratées 36 heures à l'avance dans un erlenmeyer avec une faible quantité d'eau déminéralisée. Leur hydratation dans l'eau peut être améliorée par le passage, pendant quelques minutes, dans un bain à ultrasons. Le mélange est conservé en chambre froide à 4°C.
- Les poudres hémicellulosiques ainsi hydratées sont ensuite placées, sous agitation magnétique modérée, pendant 30 minutes, à la température ambiante.
- Puis la température est augmentée jusqu'à 40 C. L'agitation est poursuivie pendant une heure en rajoutant suffisamment d'eau pour former un gel mais pas trop pour éviter que la poudre hémicellulosique soit trop dispersée et que le gel ne se développe pas.
- Le chauffage est poursuivi à 60 C pendant une heure en rajoutant un peu d'eau si nécessaire, puis à 80°C pendant encore une heure toujours sous agitation. Il est nécessaire de bien surveiller cette dernière phase et de s'assurer que l'agitation est bien homogène car, si la solution est très visqueuse, elle risque de s'accrocher au fond de l'erlenmeyer et ainsi de fausser la concentration.
- Le chauffage est ensuite arrêté et la solution est laissée à refroidir jusqu'à la température ambiante, toujours sous agitation, avant de compléter au volume désiré avec de l'eau déminéralisée.

Si la dissolution n'est pas complète et des gros grains d'hémicelluloses subsistent, il faut alors filtrer la suspension avec une passoire domestique, afin de ne pas perturber les mesures de viscosité réalisées avec une géométrie cône-plane.

XI.3.2. Mesure de la viscosité des extraits d'hémicelluloses et des solutions modèles

Les mesures de viscosité des extraits hémicellulosiques et des suspensions modèles d'hémicelluloses préparées précédemment sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed CSL 100). La géométrie du système est du type cône tronquée-plan, avec un cône de 4 cm de diamètre, un angle de cône de 2° et un entrefer (distance entre le sommet du cône et le plan) de 54 µm. Avant chaque série de mesures, l'entrefer est réglé et l'inertie du système est calibrée.

Les mesures sont effectuées à la température de 20°C et sont comparées avec une solution standard d'eau pure possédant une viscosité de 1.10^{-3} Pa.s. Une quantité de liquide exempte de bulles d'air et de particules non dissoutes est disposée sur le plan thermostaté. Elle doit être suffisante pour occuper tout le volume compris entre le plan et le cône. Si du liquide est

présent en excès, il est enlevé. Le système est ensuite laissé au repos au moins 1 minute avant le début de la mesure. Pour celle-ci, la contrainte imposée par le rhéomètre passe de 0 à la contrainte maximale en 2 minutes, puis diminue de la contrainte maximale à 0 N/m^2 à la même vitesse, le système mesurant le gradient de vitesse entre le cône et le plan. La contrainte maximale est généralement choisie égale à 10 N/m^2.

XII. Reproductibilité des essais d'extraction

Les extractions alcalines des hémicelluloses à l'échelle laboratoire en réacteur agité ont été effectuées une seule fois en se basant sur les conditions optimales définies par (Raynal, 1996). De ce fait, la reproductibilité de ces extractions n'a pas été étudiée. Les rendements d'extraction en matière sèche obtenus lors de nos essais sont compris dans la gamme définie par cet auteur et cela pour les conditions opératoires imposées.

L'extrusion bi-vis du mélange paille/son à l'échelle pilote a aussi été effectuée une seule fois. Les conditions optimales de cette extrusion sont reprises des essais réalisés par (Maréchal, 2001). Le rendement d'extrusion en matière sèche obtenu lors de notre essai est très proche de celui obtenu par l'auteur et cela dans les conditions opératoires imposées.

XIII. Reproductibilité des analyses effectuées sur les échantillons prélevés

Les dosages effectués pour déterminer la composition chimique (matière sèche, matière minérale, matière organique, lignine, protéines, hémicelluloses et sucres libres) des échantillons prélevés à l'issu des étapes unitaires du procédé, ont été réalisés trois fois et cela pour chaque échantillon. Les valeurs qui seront présentées lors de la discussion des résultats sont les valeurs moyennes de ces trois mesures. L'étude de la reproductibilité de ces mesures donne des écarts-type variant en fonction de l'origine de l'échantillon et de l'étape de traitement effectuée. En général, les valeurs de ces écarts-type sont faibles et de ce fait, elles ne seront pas présentées avec les résultats. Par exemple, dans le cas de la détermination du pourcentage de matière sèche dans le son désamidonné, ce pourcentage est égal à 93,45±0,06. Le taux de protéines du son est égal à 14,08±0,07.

Les valeurs de viscosités qui seront données dans l'ensemble de ces travaux, sont aussi des valeurs moyennes obtenues après trois mesures sur un même extrait ou sur une même suspension modèle d'hémicelluloses. La reproductibilité de ces mesures donne des écarts-type variant en fonction de la composition des extraits ou en fonction de la concentration en hémicelluloses (pour les solutions modèles). Ainsi, pour une solution modèle à 60 g/l d'hémicelluloses dans l'eau, dont la viscosité est de $78,36.10^{-3}$ Pa.s, l'écart-type est de ± 0,03.

Chapitre 3. Production des hémicelluloses du son et de la paille de blé – Echelle laboratoire

L'objectif primordial de nos travaux est la valorisation des co-produits de la récolte de blé : le son et la paille. La valorisation que nous proposons passe par l'élaboration des hypothèses concernant l'organisation des séquences d'opération d'extraction et de purification des hémicelluloses présentes en grandes quantités. La sélection des techniques et des technologies associées va nous permettre par la suite de définir un procédé continu. Ce chapitre comprend les résultats obtenus après la mise en œuvre de l'expérimentation à l'échelle laboratoire.

I. Introduction

Rappelons qu'à l'échelle laboratoire, le son et la paille de blé ont été traités séparément ou en mélange, selon le schéma ci-dessous (Figure 46), dans le but de comparer les rendements de production de poudres hémicellulosiques, l'efficacité de la purification et le comportement de chaque matière face aux différentes étapes du procédé.

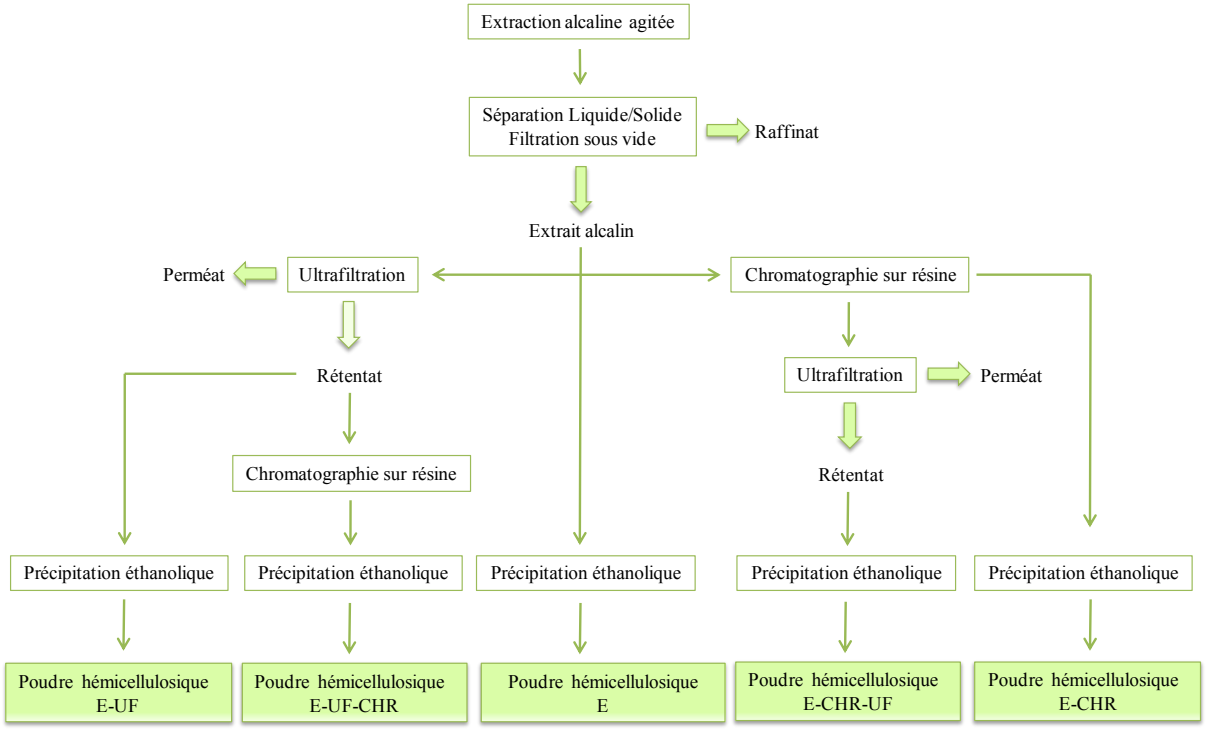


Figure 46 : Schéma d'extraction et de purification des hémicelluloses du son, de la paille et du mélange paille/son à l'échelle laboratoire

II. Analyse de la composition chimique de la matière végétale brute

La détermination quantitative des constituants majoritaires de la matière végétale brute constitue l'étape préliminaire indispensable à l'étude d'un procédé de fractionnement. En effet, la détermination du potentiel théorique en chacun des constituants est nécessaire à l'étude des bilans de matières.

La matière sèche (MS) constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que l'eau en a été totalement extraite à 105°C. Les matières minérales (MM) totales sont dosées par calcination à 550°C.

Le dosage des composants protéiques est réalisé par la méthode de Kjeldahl qui repose sur le principe d'une quantification de l'azote totale après minéralisation complète de la matière végétale, en présence d'acide sulfurique concentré et d'un catalyseur. Les sels d'ammonium ainsi obtenus seront transformés en ammoniac, qui sera alors distillé puis titré. Le taux de protéines est évalué par multiplication du taux d'azote obtenu par un coefficient de 5,7 dans le

cas du blé (Sosulski et Imafidon, 1990). A noter que la totalité de l'azote est affecté dans ce cas à la structure des composants protéiques, l'ensemble d'autres molécules telles que les acides nucléiques étant négligeable.

Les quantités des hémicelluloses, de la lignine et de la cellulose sont déterminées à partir de la méthode d'analyse gravimétrique élaborée par Van Soest (Van Soest, 1968). Cette méthode consiste en une première phase, à déterminer la quantité des fibres insolubles de la paroi cellulaire, et cela par solubilisation puis élimination des protéines et autres matières hydrosolubles dans un détergeant neutre, le « lauryl-sulfate de sodium ». Le résidu obtenu constitue le « NDF » pour « Neutral Detergent Fiber » et représente la somme des composants hémicelluloses, lignine et cellulose ainsi que les cendres minérales.

Une seconde phase consiste à solubiliser les hémicelluloses et autres composés solubles par action d'un tensioactif, le « bromure de cétyl-triméthyl-ammonium », en solution dans un acide fort, l'acide sulfurique 1N. Le résidu obtenu appelé « ADF » pour « Acid Detergent Fiber », représente les constituants résistants au traitement soit, la cellulose et la lignine. La différence ADF – NDF est assimilée à la quantité d'hémicelluloses.

Et enfin, une troisième phase consiste en un traitement ultérieur du résidu ADF par du permanganate de potassium qui entraîne l'oxydation et l'élimination de la lignine, ce qui permet simultanément le dosage indirecte de celle-ci et l'estimation de la teneur en cellulose.

Cette méthode, très utilisée pour le dosage des matières ligno-cellulosiques des plantes annuelles, a été comparée dans le cas des pailles de blé avec d'autres méthodes d'hydrolyses et d'extractions séquencées (Magro, 1998). Elle conduit à des résultats satisfaisants pour la teneur en hémicelluloses.

Les résultats obtenus (Tableau 11 et 12) permettent de mettre en évidence la composition variée du son et de la paille de blé, ainsi que leur fort potentiel en hémicelluloses.

Son de blé				
% MS = 93,1				
% MM = 2,2	% MO = 97,7			
	% Protéines = 17,5	% Cellulose = 13,6	% Lignine = 8,9	% Hémicelluloses = 53,8

Tableau 11 : Composition chimique du son de blé désamidoné

Paille de blé				
% MS = 89,3				
% MM = 8,6	% MO = 91,3			
	% Protéines = 3,7	% Cellulose = 32,4	% Lignine = 15,3	% Hémicelluloses = 28,6

Tableau 12 : Composition chimique de la paille de blé

Notons que ces analyses sont faites sur la paille brute et sur le son désamidoné. En effet, la désamidonation du son selon le protocole décrit par (Raynal, 1996) a permis d'éliminer l'amidon avec un rendement d'extraction de 48% de la matière sèche initiale du son brut. Le son désamidoné obtenu est constitué de 76,3% de fibres et de 17,5% de protéines non-soluble en phase aqueuse (gluténines et gliadines). Les protéines solubles à l'eau étant éliminées pendant le lavage.

La paille est, quant à elle, constituée de 3,7% de protéines totales et de 76,3% de fibres, avec un potentiel en hémicelluloses inférieur à celui caractérisant le son.

III. Solubilisation de la fraction hémicellulosique

Après les étapes de prétraitement du son (désamidonation) et de la paille de blé (broyage), l'étape essentielle du fractionnement consiste en la solubilisation des hémicelluloses pariétaux dans le but de leur isolement.

III.1. Choix des paramètres physico-chimiques de l'opération

Plusieurs paramètres physico-chimiques, tels que la température, la durée de réaction, le rapport liquide/solide et le pH de la solution, sont mis en jeu lors de la solubilisation de ces polysaccharides afin d'obtenir de bon rendements d'extraction tout en conservant les propriétés intéressantes des poudres hémicellulosiques isolées (Raynal, 1996 ; Maréchal, 2001).

En effet, la solubilisation des hémicelluloses est essentiellement effectuée par action d'un composé alcalin, l'hydroxyde de sodium (NaOH). La solubilisation et l'isolement des ces biomolécules sont ainsi facilités, compte tenu de l'hydrolyse des différents types de liaisons qui les relient entre elles, aux autres molécules et à la paroi cellulaire. L'hydroxyde de sodium est une base forte largement utilisé en industrie chimique. Elle ne génère pas d'effluents toxiques et peut être neutralisée aisément par un acide faible comme l'acide acétique.

Les travaux antérieurs ont montré que la concentration de cet agent alcalin est un facteur prépondérant, une teneur en NaOH de 4% (NaOH/son de 2) permet d'extraire les hémicelluloses du son avec des rendements proches de 35% pour un temps de contact de 60 minutes, une température de 50°C et un rapport liquide/solide de 50. Le rendement étant exprimé comme le rapport entre la masse sèche de la poudre hémicellulosique isolée et la masse sèche du son désamidoné. L'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium permet d'améliorer le rendement d'extraction tout en préservant les propriétés rhéologiques des molécules extraites, mais à conditions de limiter la température et le temps de contact. L'augmentation de temps de contact, même si elle permet d'améliorer le rendement d'extraction, peut nuire à la qualité viscosifiante de la poudre hémicellulosique obtenue. La limitation de la température à des valeurs comprises entre 25°C et 50°C permet, de préserver la qualité de cette dernière.

La viscosité élevée des extraits alcalins impose un rapport liquide/solide assez élevé, entre 50 et 75, afin de permettre une bonne agitation du mélange et ultérieurement une bonne séparation des phases.

Compte tenu de tous ces résultats, les conditions opératoires des extractions des hémicelluloses du son et des hémicelluloses de la paille en réacteur agité ont été définies. Il a été décidé d'opérer avec un rapport liquide/solide de 50, une température de réaction de 40 C et une durée de réaction de 90 minutes, ces paramètres étaient constants pour tous les essais.

La concentration de l'hydroxyde de sodium était le seul paramètre variable afin de pouvoir comparer par la suite son influence sur les rendements d'extraction des hémicelluloses du son et des hémicelluloses de la paille et ainsi que son impact sur le reste des opérations du procédé global de fractionnement. Les rapports NaOH/son et NaOH/paille étudiés étaient les suivants : 0,5 ; 1 ; 2 et 4.

Quant à l'extraction des hémicelluloses du mélange paille/son, les paramètres opératoires ont été conservés, sauf la concentration en NaOH. En effet, une seule concentration a été testée selon les rapports suivants : NaOH/matière sèche de 1 et NaOH/son de 2.

La raison de ce choix est basée sur les travaux antérieurs effectués par (Maréchal, 2001). En effet, les hémicelluloses, issues de l'extraction combinée du mélange paille/son, semblent provenir principalement du son, par conséquence les rendements des extractions en seront dépendants. Cette hypothèse avait été émise lors de l'étude des rapports Xylose/Arabinose : Les hémicelluloses extraites à partir du mélange paille/son, comme celles du son, se caractérisaient par rapport Xylose/Arabinose de 2 environ. Ce rapport est égal à environ 7 pour les hémicelluloses de la paille.

Le but de cette extraction du mélange sera donc, principalement l'étude de l'impact des structures et des propriétés des hémicelluloses extraites sur la suite des étapes du procédé.

III.2. Extraction des hémicelluloses du son et des hémicelluloses de la paille

III.2.1. Rendements des extractions

Les rendements de solubilisation de la fraction hémicellulosique contenue dans le son et la paille de blé sont calculés après séparation de l'extrait alcalin du reste de la matière végétale par filtration sous vide. Ces rendements dépendent largement de la concentration en agent alcalin (NaOH) apporté lors de l'étape d'extraction (Figure 47). Ils sont exprimés en pourcentage de matière organique (MO) extraite par rapport à la matière organique initialement présente dans la matière végétale.

$$Rdt\ (MO\ solubilisées) = \frac{MO\ dans\ l'extrait\ alcalin\ (g)}{MO\ dans\ la\ matière\ végétale\ initiale\ (g)} \times 100$$

Même si la matière organique est principalement constituée d'hémicelluloses, l'expression des rendements sous cette forme sous entend la co-extraction d'autres matières organiques

telles que les protéines et les lignines, qui sont aussi solubles en milieu alcalin. En effet, l'extraction des hémicelluloses du son et de la paille de blé par l'hydroxyde de sodium permet de détruire les parois cellulaires de la matière végétale et de rompre les liaisons existantes entre les constituants pariétaux (cellulose, lignines, protéines...) et les hémicelluloses. La rupture de ces liaisons permettra par la suite de solubiliser et libérer ces dernières ainsi que toutes autres molécules solubles.

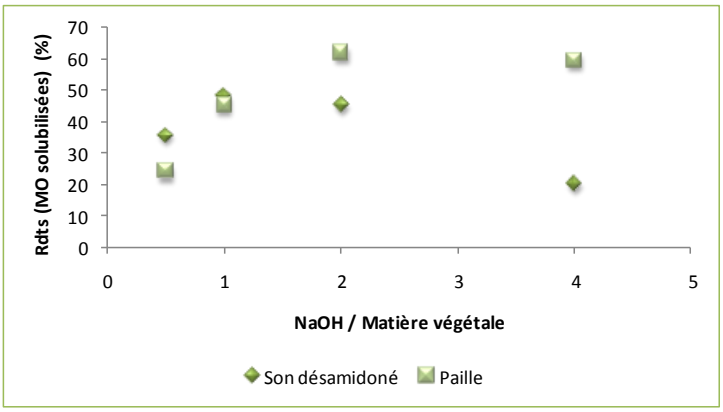


Figure 47 : Rendements en matière organique (MO) solubilisée à partir du son et de la paille de blé après l'étape d'extraction alcaline

Les rendements en matière organique extraite augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH jusqu'à un rapport NaOH/Matière végétale de 2 (Figure 47). Au-delà de ces valeurs, les rendements diminuent très légèrement dans le cas de la paille de blé. En revanche, la diminution est nettement plus importante dans le cas du son désamidoné. Cette diminution est probablement due à l'augmentation de la quantité d'hémicelluloses solubilisées qui restent emprisonnées dans la matrice végétale du fait de leur capacité à former des gels de grandes viscosités (Lawther et al., 1995b). Lors de la séparation Liquide/Solide, ces biomolécules sont récupérées avec le reste de la matière végétale qui constitue le raffinat (Figure 48).

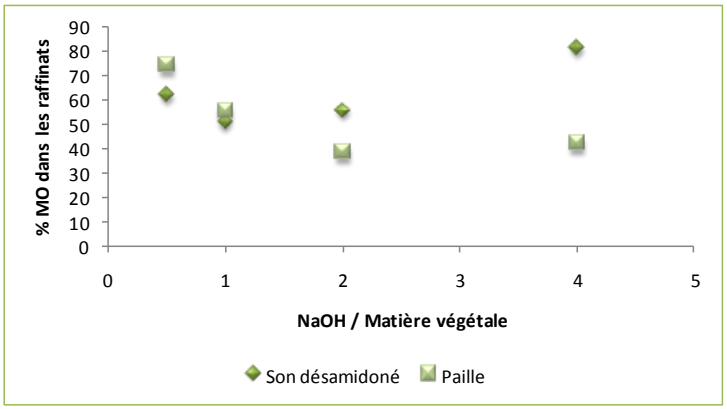


Figure 48 : Pourcentage de matière organique récupérée dans les raffinats après extraction alcaline

La nette différence entre le son désamidoné et la paille est expliquée par la nature différente de leurs hémicelluloses respectives. En effet, les hémicelluloses du son sont formées de chaînes très branchées qui les rendent plus visqueuses et plus gélifiantes et donc plus difficile à dissocier de la matrice végétale sans apport d'action mécanique.

III.2.2. Composition des extraits alcalins

La composition des extraits alcalins issus des extractions à différentes conditions est assez hétérogène du fait de la composition variée de la matière végétale brute et de l'influence de la concentration en NaOH sur les rendements de l'extraction et la solubilisation de différentes molécules.

En effet, après extraction alcaline à l'hydroxyde de sodium, l'analyse des extraits alcalins du son désamidoné et de la paille montre une forte augmentation de la quantité de matière sèche avec l'augmentation du rapport NaOH/Matière végétale (Tableau 13). Cette matière sèche est majoritairement composée de matière minérale, qui elle aussi augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH. Cela est visiblement dû à l'apport en charge minérale indispensable aux extractions et à la variation des concentrations en NaOH lors de ces extractions.

	Compositions des extraits alcalins du son désamidoné (kg/m^3)			Compositions des extraits alcalins de la paille (kg/m^3)		
NaOH / Matière végétale	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique
0,5	16,0	8,6	7,3	22,0	17,7	4,2
1	34,8	23,8	10,9	45,1	37,0	8,0
2	56,7	47,1	9,5	72,5	61,6	10,8
4	98,5	94,5	3,9	91,3	80,5	10,8

Tableau 13 : Compositions des extraits alcalins à l'issu de l'extraction des hémicelluloses du son et de la paille de blé

En revanche, la quantité en matière organique ne varie pas de la même façon, elle est en fait dépendante de la quantité de molécules extraites et isolées dans les extraits après séparation Liquide/Solide. Dans le cas de la paille de blé, l'extraction de matière organique augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH. Au contraire, dans le cas du son de blé et à forte concentration en hydroxyde de sodium (NaOH/son = 4), la quantité de matière organique extraite est faible. Cela est expliqué, comme mentionné précédemment, par le fait qu'une grande partie de cette matière extraite reste emprisonnée dans la matrice végétale lors de la séparation Liquide/Solide et donc ne sera pas isolée avec l'extrait.

La matière organique est principalement constituée d'hémicelluloses, mais aussi de différentes biomolécules co-extraites et solubles en milieu alcalin, et de molécules issues de la dégradation de certains biopolymères extraits (Figure 49).

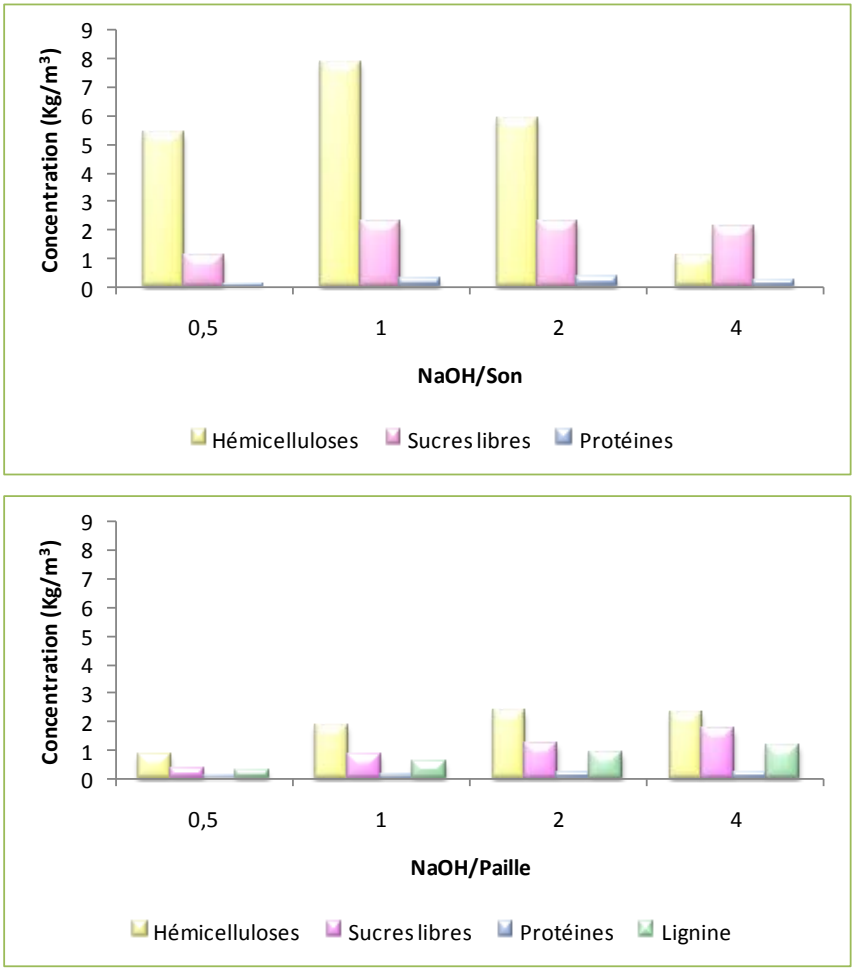


Figure 49 : Compositions de la matière organique (MO) des extraits alcalins du son désamidoné et de la paille de blé

La concentration de cette matière organique en hémicelluloses montre des taux d'extraction élevés de celles-ci dans le cas du son. En revanche, les taux d'extraction dans le cas de la paille sont relativement faibles. En effet, les quantités de ces polysaccharides extraits et leurs solubilités, dépendent des conditions de l'extraction, et de leur composition en oses (Fang et al., 1999). Les hémicelluloses fortement substitués par des groupements arabinose sont plus facilement extractibles par les solutions alcalines diluées que les hémicelluloses les moins ramifiés (Bergmans et al., 1996). Cela permet d'expliquer les différences et les écarts observés entre les quantités d'hémicelluloses extraites à partir du son désamidoné et de la paille pour une même concentration en NaOH : les hémicelluloses du son sont très branchées en résidus d'arabinoses alors que celles de la paille possèdent plutôt des structures xylaniques linéaires peu substituées.

La solubilisation des hémicelluloses augmente avec la concentration du NaOH pour les deux matières végétales, même si leur extraction et isolement de la matrice végétale dans le cas du son devient inefficace pour le rapport NaOH/son le plus élevé.

A pH élevé, l'agent alcalin rompt les liaisons intermoléculaires mais aussi les liaisons intramoléculaires, ce qui peut affecter la structure des hémicelluloses, et permettre le clivage d'un certain nombre de liens covalents qui pontent leurs structures. Cette dégradation peut se produire même à température ambiante, elle libère des sucres libres ou de petites chaînes d'oligosaccharides dans le milieu (Lawther et al, 1995b ; Cui et al., 1999). La teneur en sucres libres augmente avec les rapports NaOH/Matière végétale du fait de l'augmentation de l'alcalinité du milieu et de la dégradation plus marquée des chaînes hémicellulosiques. Ces chaînes plutôt linéaires et moins branchées dans le cas de la paille sont plus sensibles à l'action de l'hydroxyde de sodium que celles des chaînes du son.

La teneur en protéines solubilisées est peu sensible à la durée de la réaction et au rapport liquide/solide (Raynal, 1996). Même si en milieu alcalin la solubilisation des protéines est plus rapide que celle des hémicelluloses, seule une petite quantité de protéines est présente dans les extraits. Ceci peut être expliqué, dans le cas de la paille, par la teneur initiale faible dans la matière brute. Dans le cas du son, la désamidonation a probablement éliminée la plus grande partie des protéines initialement présentes dans la matière brute, de plus la méthode de dosage utilisée (Kjeldahl) ne permet pas de différencier entre protéines natives et hydrolysats.

La teneur en lignine n'a pas été évaluée dans le cas des extraits du son de blé. En effet, la quantité de lignine initialement présente dans le son désamidoné (8,9% par rapport au total de la matière organique du son) est plus petite que celle initialement présente dans la paille (15,3% par rapport au total de la matière organique de la paille) du fait de sa nature fibreuse. La co-extraction de la lignine à partir de la paille est bien notée à forte concentration en NaOH. Cela est dû à sa solubilité assez élevée en milieu alcalin (Montane et al., 1998).

IV. Concentration et purification des extraits alcalins

Les extraits hémicellulosiques alcalins obtenus après extraction agitée et séparation Liquide/Solide ont été divisés en trois fractions (Figure 46) afin d'être traités par la suite. Une première fraction a été directement neutralisée à l'acide acétique et puis précipitée à l'éthanol. Une deuxième fraction a été ultrafiltrée puis décolorée par chromatographie sur résine échangeuse d'anion avant d'être neutralisée à l'acide acétique et précipitée à l'éthanol. Et la troisième fraction a été décolorée par chromatographie sur résine échangeuse d'anion puis ultrafiltrée avant d'être neutralisée à l'acide acétique et précipitée à l'éthanol.

Les deux étapes d'ultrafiltration (UF) et de décoloration par chromatographie sur résine (CHR) consistent à concentrer et à purifier les extraits hémicellulosiques. La concentration réduit le volume de ces derniers et minimise ainsi la consommation en éthanol lors de l'étape de la précipitation alcoolique, étape qui peut être remplacée par une atomisation ou une

lyophilisation. La purification permet d'éliminer une partie des molécules co-extraites et contaminantes, tout comme les molécules issues de la dégradation des protéines, de la lignine ou d'autres composés.

L'inversion de l'ordre de ces deux étapes a pour but d'étudier l'impact de l'ordre des techniques utilisées sur la production de poudres hémicellulosiques et sur le degré de leur pureté ainsi que de comparer l'influence de ces étapes l'une sur l'autre, et notamment celle de la décoloration par chromatographie sur résine sur les performances (variations des flux des perméats et mécanismes de colmatage) en ultrafiltration (Etude qui sera présentée dans le chapitre 5).

Différentes membranes peuvent être utilisées pour l'étape de l'ultrafiltration, cependant le choix d'une cartouche de fibres creuses en polyéthersulfone possédant un seuil de coupure 30 kDa est lié à des résultats antérieurs qui montrent que celui-ci permet une meilleure purification des extraits que le 10 kDa généralement utilisé (Maréchal, 2001).

Le choix d'une résine échangeuse d'anion de type IRA 958-Cl pour l'étape de la décoloration provient également d'une étude antérieure (décoloration des extraits du son de maïs) montrant l'efficacité de celle-ci à retenir les composés portant des groupements phénoliques, les quinones et les composés de Maillard, qui sont à l'origine de la coloration des extraits hémicellulosiques. Cette résine permet de décolorer les solutions en combinant deux mécanismes: l'échange d'ion et l'adsorption.

Les conditions opératoires de ces deux techniques (ultrafiltration et perolation sur résine) ont été précédemment décrites dans le chapitre 2.

IV.1. Composition des extraits : Ordre UF - CHR

La composition des extraits est notamment modifiée après les différents traitements de concentration et de purification subits (Tableau 14).

En général, pour tous les rapports NaOH/Matière végétale et pour les deux types d'extraits hémicellulosiques (extraits du son et de la paille), la concentration en matière sèche du rétentat de l'ultrafiltration est inférieure à celle de l'extrait alcalin. Cette matière sèche est majoritairement constituée de matière minérale dont une bonne partie est éliminée dans le perméat de l'ultrafiltration ; la concentration en matière minérale augmente dans les perméats avec l'augmentation du rapport NaOH/Matière végétale.

Quant à la matière organique, de même, sa concentration dans le rétentat est inférieure à celle dans l'extrait alcalin. Mais, étant donné que l'objectif de l'ultrafiltration est de concentrer les extraits, logiquement la concentration en matière organique doit augmenter dans le rétentat, hors ce n'est pas le cas. En effet, on estime qu'une partie de celle-ci est éliminée dans le perméat, alors que l'autre partie, moins importante, peut être bloquée dans le volume mort de l'installation d'ultrafiltration.

		Son désamidoné Composition en (kg/m^3)			Paille Composition en (kg/m^3)		
NaOH/Matière végétale	Type de matière	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique
0,5	Extrait alcalin	16,0	8,6	7,3	22,0	17,7	4,2
	Rétentat	13,6	6,0	5,5	16,9	8,8	3,0
	Perméat	3,4	2,3	1,0	7,1	6,8	1,2
	Rétentat décoloré	14,2	7,5	4,1	17,5	9,0	2,5
1	Extrait alcalin	34,8	23,8	10,9	45,1	37,0	8,0
	Rétentat	20,7	10,2	7,4	23,0	14,6	7,3
	Perméat	14,5	10,3	3,1	22,3	19,8	2,5
	Rétentat décoloré	21,1	10,5	6,6	24,4	15,7	6,6
2	Extrait alcalin	56,7	47,1	9,5	72,5	61,6	10,8
	Rétentat	16,0	9,4	7,5	35,4	24,8	9,7
	Perméat	38,7	38,6	0,1	36,7	35,9	1,7
	Rétentat décoloré	21,5	11,0	6,4	37,2	25,7	8,0
4	Extrait alcalin	98,5	94,5	3,9	91,3	80,5	10,8
	Rétentat	51,7	43,2	2,4	44,0	33,7	8,0
	Perméat	46,7	45,9	0,7	46,6	45,9	2,6
	Rétentat décoloré	53,8	43,6	2,1	45,0	34,9	7,5

Tableau 14 : Composition des extraits hémicellulosiques après les étapes de concentration et purification (Ordre : UF–CHR)

Après la décoloration par chromatographie sur résine échangeuse d'anion du rétentat, la matière sèche de ce dernier augmente considérablement du fait de l'augmentation de la matière minérale puisque la matière organique reste pratiquement inchangée ou diminue très peu. Les rendements de récupération de celle-ci sont supérieurs à 80% dans tous les cas. Les légères pertes sont probablement dues à la fixation des molécules colorées par la résine, ce qui est plutôt souhaitable.

L'augmentation de la matière minérale après la décoloration par percolation sur la résine est probablement due à l'augmentation de la concentration en sels, notamment en Cl^-, apportés durant cette étape par échange d'ions. En effet, une résine échangeuse d'ion est un solide qui

a la propriété de pouvoir échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution à traiter, par déplacement d'équilibre. Le principe de cet échange repose sur les différences d'affinité des ions de la solution pour le substrat fonctionnalisé de la résine. Le type de résine utilisé pour cette étape de purification est un échangeur d'anions fortement basique, à squelette polyacrylique macroporeux dont les groupements fonctionnels sont du type ammonium quaternaire fixant l'anion d'échange Cl^-. Cet anion d'échange est échangé contre les molécules colorantes qui possèdent plus d'affinité pour ce type de résine, et par conséquent il se libère et se retrouve dans le rétentat après la décoloration.

La composition de la matière organique en différentes molécules a été étudiée (Figure 50). La concentration en hémicelluloses extraites diminue dans les rétentats après l'étape d'ultrafiltration, alors qu'elle est supposée augmenter. En effet, une partie de ces pertes peuvent être attribuées à la dégradation de ces molécules en sucres libres dans le milieu alcalin et par conséquent elles se retrouvent dans le perméat, l'autre partie est attribuée à leurs blocages dans le volume mort de l'appareil (les pertes en matière pour les différents rapports NaOH/Matière végétale est très comparable). De plus, et compte tenu du seuil de coupure de la membrane utilisée (30 kDa), il est possible que certaines stuctures hémicellulosiques puissent traverser les pores. Par contre, le dosage des perméats n'a pas permis de mettre en évidence leur présence.

Les rendements de récupération des hémicelluloses après l'étape de la décoloration sont dans la plupart des cas supérieurs à 85%. La perte dans ce cas peut être attribuée aux interactions de type hydrophobe qui peuvent exister entre les hémicelluloses et la résine lors de la percolation (Sun et al., 2007 ; Kammerer et al., 2010). En effet, certaines des chaînes hémicellulosiques portent des groupements acides de type 4-O-méthyl-glucuronique, qui peuvent adsorber sur la résine qui possède des propriétés basiques. Une autre explication de cette perte provient du fait que certains composés phénoliques (acide férulique, acide coumarique) sont généralement associés aux polysaccharides hémicellulosiques en fin des chaînes substituantes peuvent aussi adsorber sur la résine.

La concentration en sucres libres présente initialement dans les extraits varie fortement après chaque étape de traitement et notamment après la concentration par ultrafiltration. En effet, une majorité de ces sucres se trouve éliminée dans le perméat après cette étape.

La concentration en protéines et en lignine suivent une évolution similaire à celles des hémicelluloses. En effet, ces molécules possèdent des poids moléculaires suffisamment élevés pour être retenues par la membrane.

La moyenne des rendements de récupération de la lignine après l'étape de la décoloration est de 68,6%. Près de 31,3% de la lignine ou de ses produits de dégradation initialement présent dans les rétentats sont retenus par la résine, ceci est souhaitable, mais le pourcentage modeste est probablement du à leur faible affinité pour la résine ou bien que la résine est déjà saturée. Cette résine avait été retenue pour la décoloration des extraits du son qui ne contiennent que très peu de lignine. Elle n'est peut être pas adaptée aux extraits de la paille.

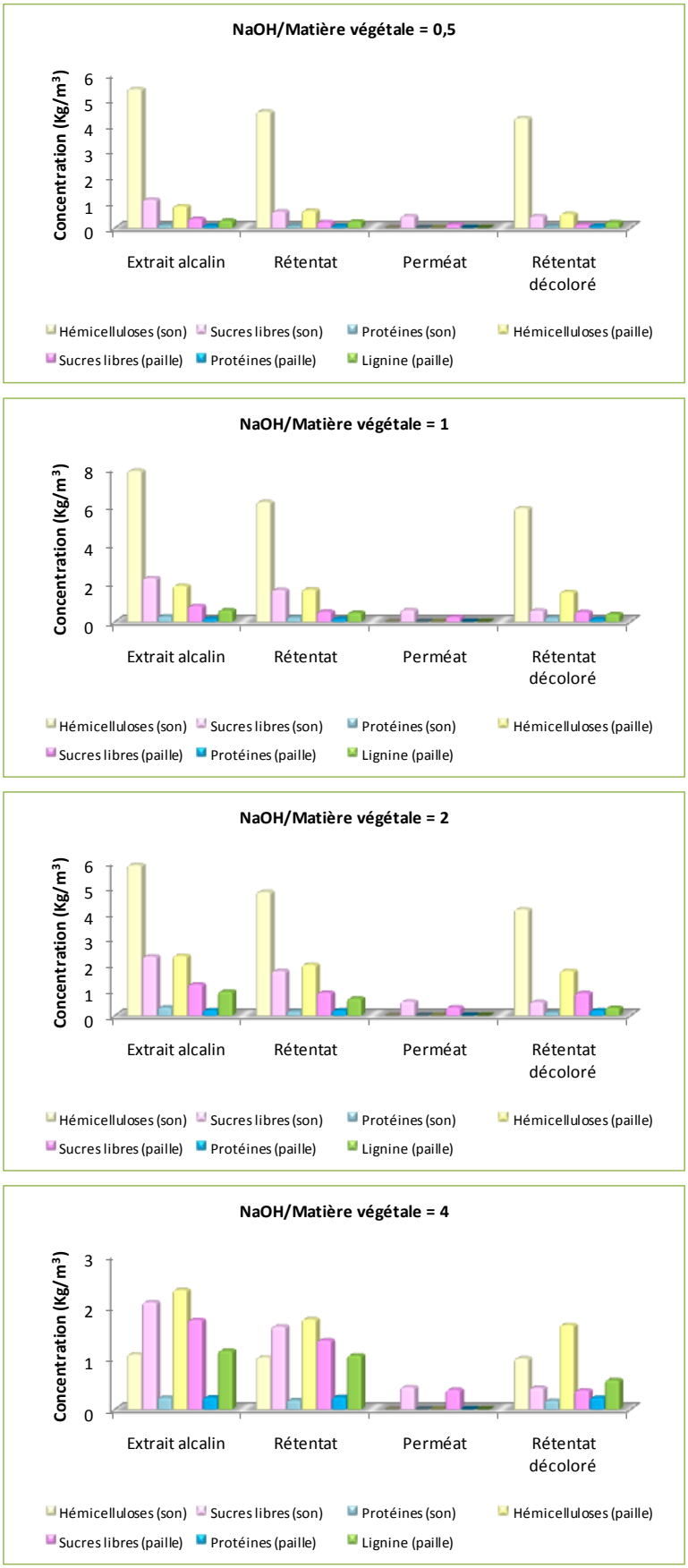


Figure 50 : Composition de la matière organique des extraits hémicellulosiques après les étapes de concentration et purification (Ordre : UF–CHR)

IV.2. Composition des extraits : Ordre CHR - UF

Comme pour l'ordre UF – CHR, la composition des extraits est fortement modifiée après les différentes étapes de purification et de décoloration (Tableau 15).

		Son désamidoné Composition en (kg/m^3)			Paille Composition en (kg/m^3)		
NaOH/Matière végétale	Type de matière	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique
0,5	Extrait alcalin	16,0	8,6	7,3	22,0	17,7	4,2
	Extrait alcalin décoloré	17,3	9,6	6,6	23,3	18,7	3,6
	Rétentat	12,7	6,6	5,0	14,5	7,3	2,1
	Perméat	2,2	1,3	0,8	9,0	7,8	2,1
1	Extrait alcalin	34,8	23,8	10,9	45,1	37,0	8,0
	Extrait alcalin décoloré	35,1	24,4	9,7	47,7	43,1	6,6
	Rétentat	19,5	13,3	7,2	32,2	25,0	5,1
	Perméat	17,3	15,9	3,3	12,3	10,1	2,1
2	Extrait alcalin	56,7	47,1	9,5	72,5	61,6	10,8
	Extrait alcalin décoloré	58,0	49,4	8,5	78,1	67,2	9,9
	Rétentat	47,3	32,6	7,6	46,5	38,9	8,6
	Perméat	19,8	17,3	0,4	32,6	29,0	1,5
4	Extrait alcalin	98,5	94,5	3,9	91,3	80,5	10,8
	Extrait alcalin décoloré	99,1	96,5	3,5	94,4	83,5	9,8
	Rétentat	69,2	66,4	2,7	60,8	48,1	7,7
	Perméat	29,9	27,9	0,9	34,6	31,4	2,1

Tableau 15 : Composition des extraits hémicellulosiques après les étapes de concentration et purification (Ordre : CHR–UF)

En général, pour tous les rapports NaOH/Matière végétale et pour les deux types d'extraits hémicellulosiques (extraits du son et de la paille), la concentration en matière sèche de

l'extrait décoloré par passage sur la résine échangeuse d'anion est supérieure à celle de l'extrait alcalin. Cette matière sèche est majoritairement constituée de matière minérale de double origine : une partie provient des ions Na^+ provenant de l'hydroxyde de sodium utilisé lors de l'étape de l'extraction et une autre partie provient des ions Cl^- libérés par la résine après la percolation. Une bonne partie de cette matière minérale est éliminée ensuite dans le perméat de l'ultrafiltration après l'étape de concentration/purification.

La concentration en matière organique de ces différents extraits traités dépend de la quantité en molécules extraites et des pertes de certaines de ces molécules lors des étapes de purification.

En général, cette matière diminue après la décoloration des extraits du fait de la fixation des molécules colorantes par la résine (rendements de récupération supérieurs à 75% dans tous les cas), et diminue encore après l'ultrafiltration alors que cette fois, elle est sensée augmenter du fait de la réduction en volume. La diminution est de nouveau attribuée au passage de certaines molécules organiques, notamment des sucres libres dans le perméat et au blocage d'une certaine partie du reste dans le volume mort de l'installation.

La caractérisation de la majorité de ces molécules organiques présentes dans les différents extraits est présentée sur la (Figure 51).

La concentration en hémicelluloses pour les deux extraits hémicellulosiques (son et paille) diminue légèrement suite à la percolation de ces extraits sur la résine. Les rendements de récupération de ces hémicelluloses sont dans tous les cas supérieurs à 80%. Les pertes sont en partie liées à la fixation de ces molécules sur la résine par interaction hydrophobe ou par adsorption ou bien à la fixation des substituants phénoliques de certaines chaînes sur cette même résine.

Après ultrafiltration, la concentration en hémicelluloses dans les rétentats diminue légèrement au lieu d'augmenter, cela est en partie dû à leurs dégradations en sucres libres en milieu alcalin et en d'autre partie à leurs blocages dans le volume mort de l'appareil.

Quant aux sucres libres, une partie importante de ceux-ci est éliminée dans les perméats après l'ultrafiltration.

La concentration en lignine diminue après décoloration, cela est probablement du à la fixation, en moyenne de 34,3%, des composés polyphénoliques sur la résine.

La concentration en lignine diminue aussi, mais légèrement cette fois, comme celle des protéines et des hémicelluloses après l'étape de l'ultrafiltration. Cette diminution est due à la dégradation de certaines de leurs structures qui se retrouvent dans le perméat. Le reste étant perdu, encore une fois dans le volume mort de l'installation.

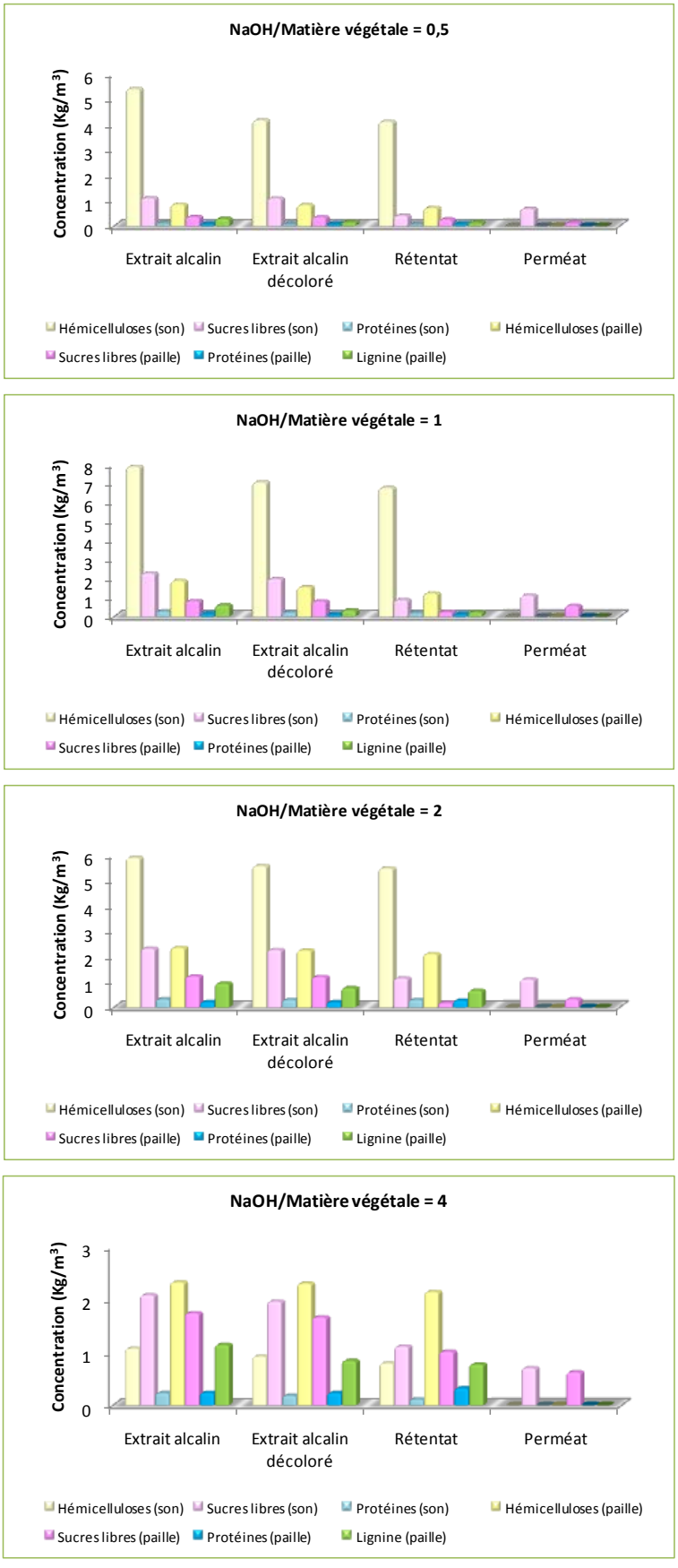


Figure 51 : Composition de la matière organique des extraits hémicellulosiques après les étapes de concentration et purification (Ordre : CHR–UF)

IV.3. Intérêts de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique avantageuse d'une part car elle fonctionne à température ambiante, ce qui limite l'altération de la composition des extraits. D'autre part, elle permet, utilisée en mode concentration, de concentrer ainsi que de purifier les extraits à l'issu de l'extraction. Le fonctionnement en mode concentration consiste a recyclé le rétentat dans la cuve d'alimentation afin de ne pas épuiser la solution tout en éliminant le perméat dans un récipient différent. La purification est obtenue par élimination, dans le perméat, des molécules indésirables telles que les produits de dégradation des molécules co-extraites avec les hémicelluloses comme les sucres libres, les acides aminés, les composés phénoliques libres ainsi qu'une grande partie de la charge minérale apportée lors de l'étape de l'extraction du fait que ces composés possèdent des tailles qui leurs permettent de traverser les pores de la membrane de 30 kDa.

IV.3.1. Réduction des volumes

L'objectif principal de cette étape est de concentrer les extraits et de réduire leurs volumes au moins avec un facteur de 2, ce facteur sera appelé par la suite « Facteur de Concentration Massique » ou FCM. Il désigne le rapport entre la masse de la solution à traiter et celle du rétentat.

Les valeurs du facteur de concentration massique obtenues lors des essais dépendent de la viscosité des extraits et de leurs compositions, notamment leurs compositions en sels. En effet, ces valeurs diminuent (Tableau 16) pour les extraits les plus visqueux, c'est-à-dire les extraits les plus concentrés en hémicelluloses (NaOH/Matière végétale de 1 et 2 pour le son, et de 2 et 4 pour la paille). De même, il diminue pour les extraits les plus concentrés en NaOH (NaOH/Matière végétale de 2 et 4).

	Facteur de concentration massique			
NaOH/Matière végétale	Ordre : UF - CHR		Ordre : CHR - UF	
	Extraits du son	Extraits de la paille	Extraits du son	Extraits de la paille
0,5	2,6	2,0	2,1	2,0
1	1,8	2,0	2,8	2,0
2	1,5	1,6	2,1	1,5
4	1,8	1,6	1, 7	1,6

Tableau 16 : Concentration des extraits hémicellulosiques par ultrafiltration et variation du facteur de concentration massique « FCM » avec les rapports NaOH/Matière végétale

Tout le long de la concentration des différents extraits, les flux des perméats ont été étudiés (Figure 52 et Figure 53). Les valeurs de ces flux relativement faibles n'ont pas permis d'atteindre un facteur de concentration massique de 2 dans tous les cas.

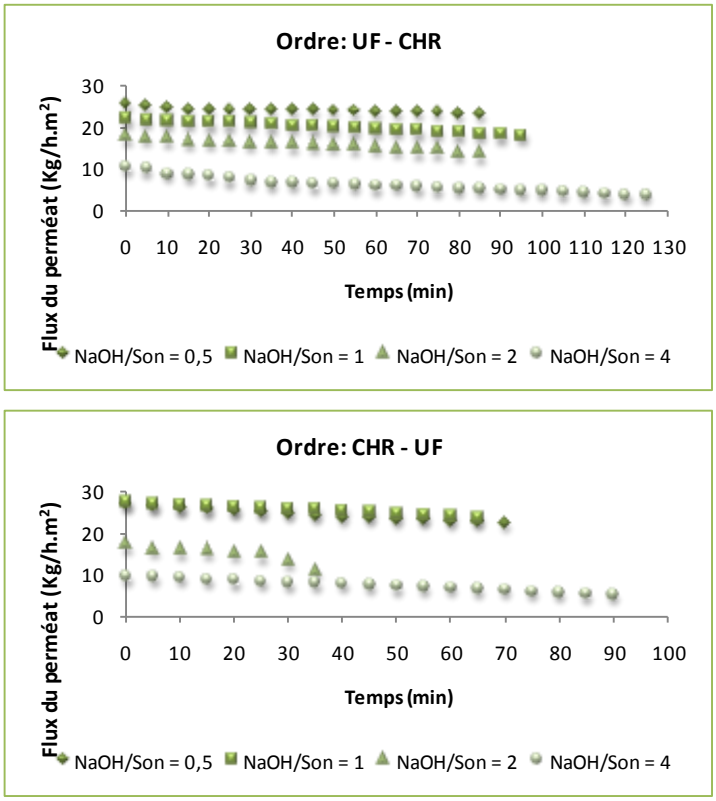


Figure 52 : Variation des flux des perméats au cours de la concentration par ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son désamidoné ; T = 20°C

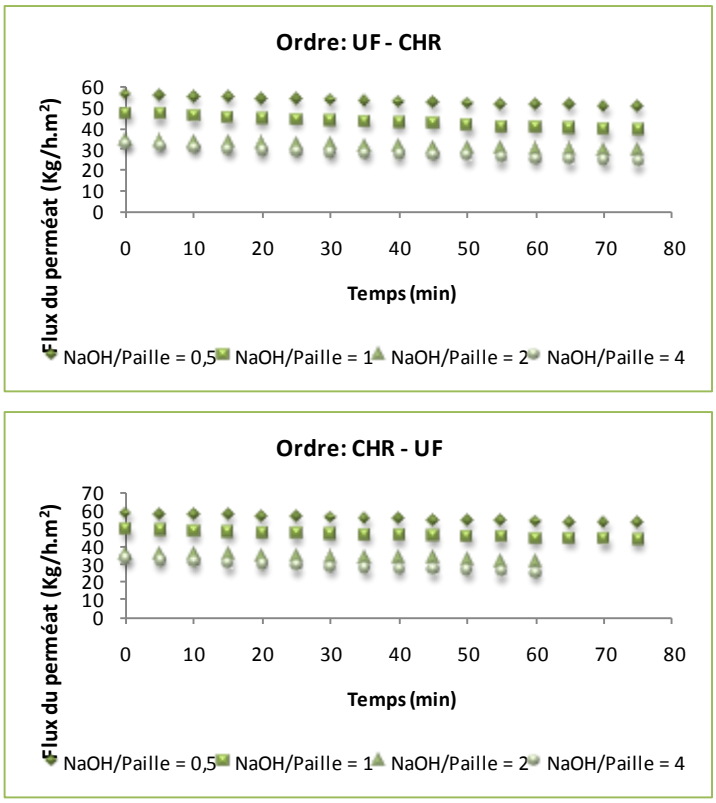


Figure 53 : Variation des flux des perméats au cours de la concentration par ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille ; T = 20°C

Les flux des perméats diminuent progressivement au cours du temps et sont très dépendant de la concentration en NaOH des extraits puisqu'ils diminuent aussi lorsque les rapports NaOH/Matière végétale augmentent. Cette décroissance, de 30% de la valeur initiale, est principalement due à l'augmentation de la viscosité des extraits et à un colmatage progressif de la membrane.

Cependant, les flux de perméation sont légèrement plus élevés lorsque la chromatographie sur résine échangeuse d'anions est effectuée avant l'ultrafiltration, et pour toutes les conditions, ils sont beaucoup plus élevés dans les cas des extraits de la paille que dans celui des extraits du son désamidoné. Il est probable que les molécules retenues par la résine puissent limiter les flux de perméation.

IV.3.2. Déminéralisation des extraits

L'analyse des résultats obtenus lors de l'ultrafiltration montre que dans tous les cas, la membrane de 30 kDa permet une forte diminution de la quantité de sels ou de matière minérale dans les différents rétentats, ces sels étant identifiés dans les perméats (Tableau 17).

NaOH/Matière végétale	% d'élimination des sels dans les perméats			
	Ordre : UF - CHR		Ordre : CHR - UF	
	Extraits du son	Extraits de la paille	Extraits du son	Extraits de la paille
0,5	72,9	75,4	66,4	80,3
1	76,3	80,1	80,4	71,0
2	86,3	74,6	68,7	62,4
4	74,0	73,6	58,8	63,1

Tableau 17 : Pourcentage d'élimination des sels dans les perméats lors de l'ultrafiltration, ces pourcentages sont exprimés par rapport à la quantité de sels initialement présente dans les extraits avant d'être ultrafiltrer et à la quantité de sels obtenue dans les rétentats après l'ultrafiltration

Le pourcentage d'élimination de sels dépend largement du facteur de concentration massique. En effet, la diminution de ce facteur rend l'élimination des impuretés et la concentration des molécules souhaitées moins efficace. Plus ce facteur est élevé, plus la déminéralisation des extraits est favorisée. Pourtant, l'élimination des sels au-delà d'un certain facteur de concentration massique peut être limitée par les interactions électrostatiques de ces sels avec la membrane ou avec d'autres molécules chargées restant côté rétentat (Effet Donnan). Dans tous les cas, la déminéralisation est supérieure à 60%, ce qui est plutôt avantageux pour éliminer les sels tout en concentrant les extraits.

En revanche, la composition hétérogène qualitative et quantitative des extraits n'a aucune influence sur la quantité de sels éliminée, en effet, la déminéralisation est indépendante de la concentration en hydroxyde de sodium et du rapport NaOH/Matière végétale.

IV.3.3. Elimination des sucres libres

L'élimination des sucres libres par ultrafiltration est aussi efficace que l'élimination de sels (Tableau 18). Dans tous les cas, cette élimination est supérieure à 50%.

L'élimination des sucres libres est indépendante de la composition des extraits et du rapport NaOH/Matière végétale, elle dépend essentiellement du facteur de concentration massique. Plus ce facteur est élevé, plus l'élimination des sucres libres est favorisée. Pour le facteur de concentration massique le plus élevé (2,8), l'élimination de sucres libres atteint 84,2%.

NaOH/Matière végétale	% d'élimination des sucres libres dans les perméats			
	Ordre : UF - CHR		Ordre : CHR - UF	
	Extraits du son	Extraits de la paille	Extraits du son	Extraits de la paille
0,5	77,4	68,5	81,6	62,6
1	59,7	68,0	84,2	85,2
2	48,7	53,6	76,0	60,8
4	56,0	51,5	66,0	60,9

Tableau 18 : Pourcentage d'élimination des sucres libres dans les perméats lors de l'ultrafiltration, ces pourcentages sont exprimés par rapport à la quantité de sucres libres initialement présente dans les extraits avant d'être ultrafiltrer et à la quantité de sucres libres obtenue dans les rétentats après l'ultrafiltration

IV.4. L'inconvénient de l'ultrafiltration : l'installation utilisée

La concentration en matière organique dans les perméats (Tableau 14 et Tableau 15) ne peut pas expliquer les pertes obtenues lors de l'étape de l'ultrafiltration. De plus, les rendements de récupération des hémicelluloses dans les rétentats, sous-estiment largement leurs rendements d'extraction pendant l'étape de la solubilisation alcaline. Des pertes, parfois supérieures à 50% sont calculées (Tableau 19). En réalité, lors du bilan, il est nécessaire d'inclure le volume mort de l'installation.

Rappelons que 2 litres d'extraits hémicellulosiques sont ultrafiltrés pour l'étude de l'ultrafiltration de chacun de ces extraits et que l'installation utilisée possède un volume mort assez élevé (0,5 litre). Les calculs ont montré que, d'une part, une simple surconcentration de ce volume, liée à la polarisation de concentration, permet de trouver un bilan équilibré.

D'autre part, les pertes augmentent avec le prolongement du temps de concentration et donc avec l'augmentation du facteur de concentration massique. En effet, elles dépendent du rapport V_{mort}/V_{final}, et elles ne doivent pas être prises en compte pour une éventuelle industrialisation du procédé.

NaOH/Matière végétale	% de récupération des hémicelluloses dans les rétentats			
	Ordre : UF - CHR		Ordre : CHR - UF	
	Extraits du son	Extraits de la paille	Extraits du son	Extraits de la paille
0,5	32,4	38,8	48,1	42,9
1	43,8	44,6	34,3	39,1
2	55,8	53,4	46,6	60,8
4	53,6	47,4	51,4	59,6

Tableau 19 : Pourcentage de récupération des hémicelluloses dans les rétentats, ces pourcentages sont exprimés par rapport à la quantité d'hémicelluloses initialement présente dans les extraits avant d'être ultrafiltrer et à la quantité d'hémicelluloses obtenue dans les rétentats après l'ultrafiltration

Néanmoins, il faut noter que les rendements de récupération des hémicelluloses lors de l'ultrafiltration sont plus élevés pour les rapports NaOH/Matière végétale de 2 et 4 que pour ceux de 0,5 et 1. Cela peut s'expliquer par une variation de la nature des molécules extraites. En effet, à faible concentrtaion en NaOH, ce sont surtout des β-glucans de petite taille moléculaire qui sont extraites, et qui passent plus facilement dans les perméats que les hémicelluloses, possèdant un poids moléculaire plus élevé, et extraites pour des concentrations en NaOH plus importante.

Enfin, l'ultrafiltration n'a pas permis de séparer les hémicelluloses de la lignine et des protéines possèdant, elles aussi, des poids moléculaires élevés, ce qui limite fortement la pureté des extraits hémicellulosiques et par conséquence celle des poudres finales.

IV.5. Intérêt de la chromatographie sur résine échangeuse d'anion : La décoloration

L'objectif principal de la percolation sur résine des extraits hémicellulosiques est la décoloration de ces extraits. En effet, les extraits contiennent des composés polyphénoliques libres ou associés aux structures polysaccharidiques qui sont essentiellement à l'origine de cette coloration. La résine échangeuse d'anion utilisée possède un caractère basique fort, et par combinaison de l'échange d'ion et de l'adsorption, elle a la capacité de retenir ces composés. C'est ainsi que les extraits à l'issu de l'extraction alcaline agitée et les rétentats à l'issu de l'ultrafiltration sont décolorées.

L'étude des spectres d'absorption en UV des extraits alcalins hémicellulosiques et des rétentats de l'ultrafiltration (Figure 54) présente une large bande comprise entre 230 et 400 nm. De nombreuses molécules peuvent absorber dans cette zone, les principales étant les groupements phénoliques à 280 nm, la famille des quinones à 300 nm et les groupements esters méthyliques et esters d'acide phénolique à 332 nm. La présence de cette large bande caractéristique des composés mentionnés est la preuve de la présence de ces composés, origine de la coloration, dans les solutions hémicellulosiques.

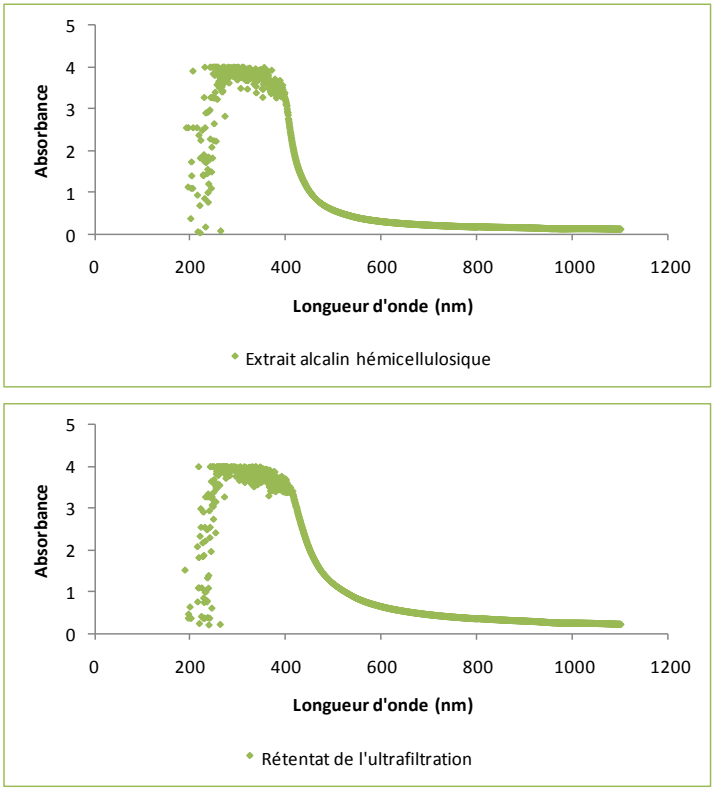


Figure 54 : Spectre d'absorption en UV-Visible des extraits alcalins hémicellulosiques et des rétentats de l'ultrafiltration

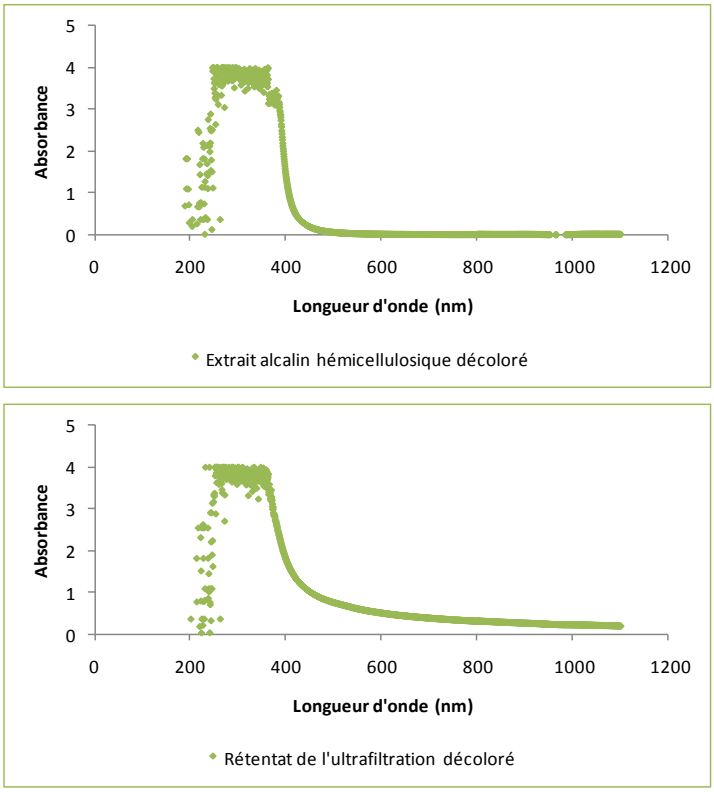


Figure 55 : Spectre d'absorption en UV-Visible des extraits alcalins hémicellulosiques et des rétentats de l'ultrafiltration après l'étape de décoloration

L'analyse des extraits alcalins hémicellulosiques et des rétentats de l'ultrafiltration après leur décoloration montre que la percolation sur la résine a provoqué le rétrécissement de la large bande (Figure 55). Cela est probablement du à l'élimination d'une partie des molécules liées à cette bande et qui semblent bien être à l'origine de la coloration des extraits d'hémicelluloses.

L'analyse spectrophotométrique des molécules retenues par la résine et éluées par NaCl 10% dans l'eau, montre la même bande avec deux pics à 280 nm (composés phénoliques) et à 330 nm (esters d'acide phénolique) (Figure 56). La résine IRA 958-Cl permet donc la décoloration des poudres en retenant une partie des molécules impliquées dans la coloration.

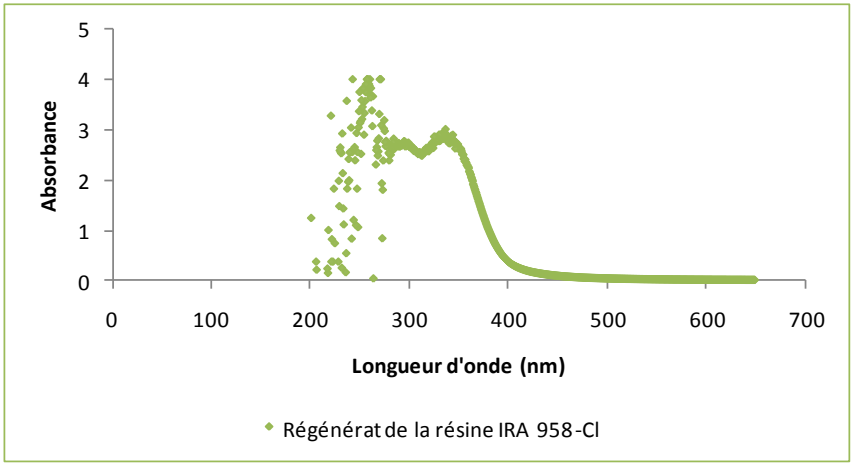


Figure 56 : Analyse spectrophotométrique du régénérat de la résine IRA 958-Cl

V. Les poudres hémicellulosiques

V.1. Obtention

Les poudres hémicellulosiques ont été obtenues à partir des extraits alcalins (E), des extraits alcalins décolorés (E-CHR), des extraits alcalins ultrafiltrés (E-UF), des extraits alcalins ultrafiltrés et décolorés (E-UF-CHR) et des extraits alcalins décolorés et ultrafiltrés (E-CHR-UF) par neutralisation à l'acide acétique 99% jusqu'à pH 5,5, puis précipitation à l'éthanol 95% (Figure 46).

En effet, un pH acide favorise la protonation des fonctions acides et alcools présentes et améliore de ce fait la précipitation éthanolique ultérieure. Ce pH a été déterminé de façon à maximiser la protonation pour une quantité d'acide acceptable (Raynal, 1996). Les hémicelluloses de type A, présentant une structure relativement linéaire, ainsi que les protéines ayant atteint leur point isoélectrique, sont complètement insolubles en milieu acide, et c'est ainsi qu'elles précipitent.

L'ajout d'alcool par la suite est indispensable à la floculation des hémicelluloses de type B, leur mécanisme de précipitation en milieu alcoolique n'est pas bien connu, mais cette dernière

pourrait trouver son origine dans l'alignement et l'agrégation des chaînes xylaniques sous l'action de l'alcool.

Les hémicelluloses B présentent un seuil de solubilité dans les mélanges eau/éthanol. Un mélange 1/1 est nécessaire à l'amorce d'une précipitation, une floculation totale nécessitant de l'éthanol quasiment pur. Afin de limiter les volumes mis en jeu, le rapport eau/éthanol retenu est de 1/3, pour lequel une précipitation de 50% des polysaccharides est attendue. Cette floculation est relativement rapide, toutefois elle est largement améliorée par un abaissement de la température (stockage à 4°C pendant 24 heures) qui rend le coagulât formé beaucoup plus ferme (Raynal, 1996).

L'étape de précipitation éthanolique constitue une étape de purification supplémentaire parce qu'elle ne permet que la précipitation de molécules de poids moléculaire assez important, et donc l'élimination des molécules de dégradation et des sels résiduels. Elle permet d'obtenir un floculat de consistance relativement ferme à la surface d'un filtrat éthanolique visqueux. La filtration directe du filtrat de précipitation conduit à un coagulat extrêmement spongieux dû à la viscosité de la solution. Celui-ci séché et broyé, se transforme en une poudre sous une forme aisément valorisable.

V.2. Composition chimique et Pureté

Les poudres hémicellulosiques obtenues à l'issu des différents extraits sont majoritairement composées d'hémicelluloses, ce qui est assez logique, mais elles sont composées aussi de protéines, de lignines et sels minéraux co-précipités.

V.2.1. Poudres hémicellulosiques de son de blé

L'acidification ménagée par de l'acide acétique et l'étape de précipitation éthanolique des hémicelluloses constituent des étapes déterminantes sur le rendement de l'extraction et sur la pureté et la composition des poudres hémicellulosiques (Figure 57).

En effet, la pureté en hémicelluloses augmente légèrement après les étapes de purification utilisées lors du procédé (ultrafiltration et chromatographie sur résine échangeuse d'anion). En revanche, elle diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium utilisé lors des extractions.

Les poudres hémicellulosiques les plus pures sont obtenues avec les rapports NaOH/son les plus petits (0,5 et 1), leurs compositions en hémicelluloses est comprise entre 52% et 68%. Alors que pour les rapports NaOH/son les plus élevés (2 et 4), la pureté des hémicelluloses est comprise entre 48% et 65%. Il apparaît donc que la purification des extraits ne compense pas complètement l'accroissement des molécules co-extraites lorsque la concentration en NaOH est augmentée.

La présence de lignine n'a pas été déterminée dans les poudres hémicellulosiques des extraits du son du fait de sa faible proportion dans le son désamidoné brut.

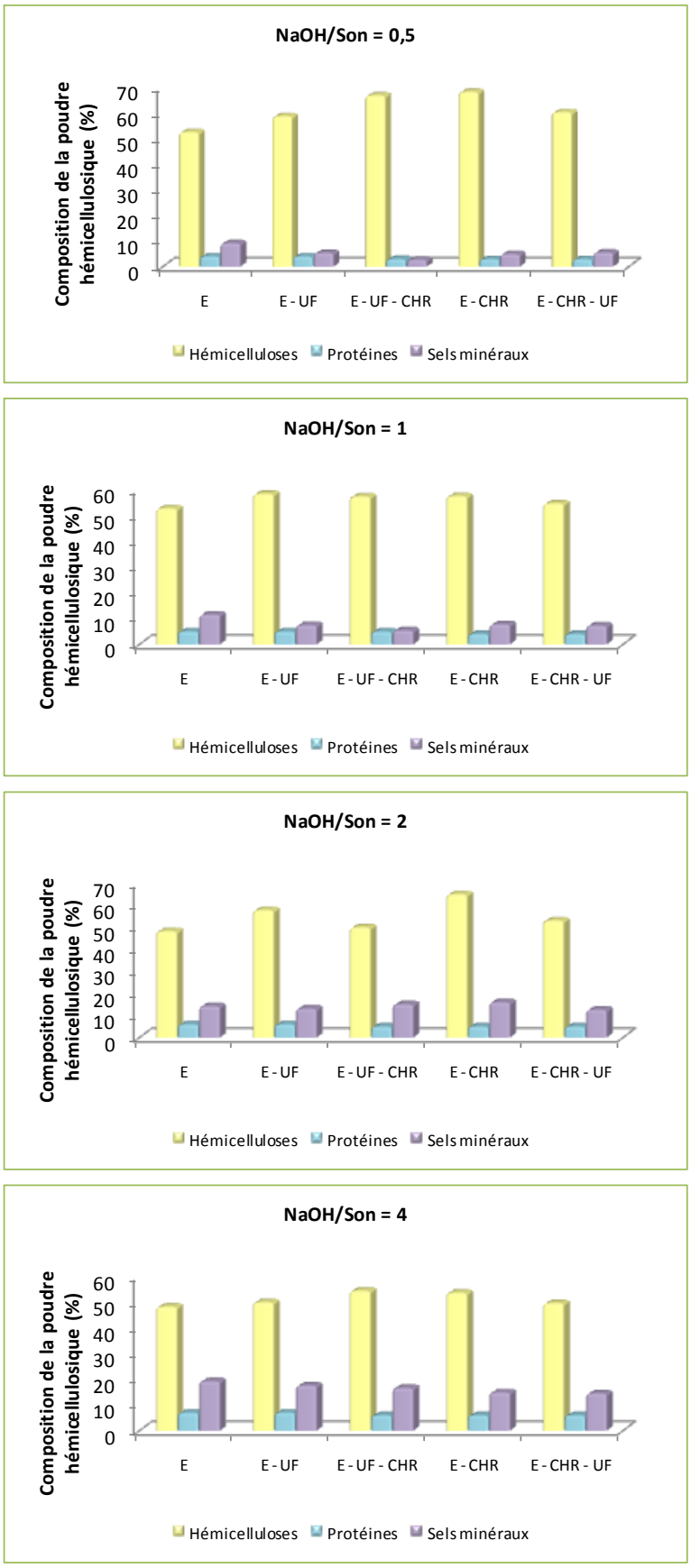


Figure 57 : Composition des poudres hémicellulosiques obtenues à partir des extraits du son désamidoné, les pourcentages en hémicelluloses et protéines sont exprimés en fonction de la matière organique, les sels minéraux sont exprimés en fonction de la matière sèche des poudres, (cf. Figure 46 pour la codification)

La composition en protéines est pratiquement inchangée avant ou après purification (UF et CHR) et elle est comparable pour tous les rapports NaOH/son (Figure 57). Même si la teneur en hydroxyde de sodium et la température utilisée lors de l'extraction favorise la solubilisation des protéines par rapport à celles des hémicelluloses (Raynal, 1996), la quantité de protéines précipitées et isolées avec la poudre hémicellulosique reste inchangée pour toutes les conditions des extractions et de purification. Il est en effet fortement probable qu'une partie des structures protéiques soient largement altérées lors de l'extraction. Le clivage d'une partie de liaisons peptidiques, entraîne un raccourcissement des chaînes, et ne permettra plus aux protéines de précipiter dans la phase éthanolique. Celles-ci ne pourront donc être isolées avec les polysaccharides hémicellulosiques. La fraction protéique, qui co-précipite dans les conditions d'isolement de la poudre est diluée dans une quantité croissante de polysaccharides.

Le taux des sels minéraux isolés dans les poudres hémicellulosiques est indépendant des étapes de purification, mais augmente nettement avec les rapports NaOH/son. Ceci indique que ce taux est en relation directe avec la concentration en hydroxyde de sodium utilisée de la solution extractante. De plus, il apparaît que l'étape de déminéralisation des extraits par ultrafiltration n'influe pas vraiment sur la quantité de sels isolés dans les poudres pour les rapports NaOH/son les plus élevés (2 et 4). Celle-ci diminue de seulement de 10 à 15%, en revanche, elle diminue de 50% pour les rapports NaOH/son de 0,5 et 1. Il est probable qu'à faible concentration en NaOH, les molécules extraites (β-glucanes) présentent peu d'interaction avec les sels minéraux. Par contre, à forte concentration en NaOH, certaines molécules extraites (hémicelluloses) peuvent être stabilisées par ces sels.

V.2.2. Poudres hémicellulosiques de la paille de blé

Comme pour le son, la pureté en hémicelluloses augmente légèrement après les étapes de purification d'ultrafiltration et de chromatographie sur résine échangeuse d'anion (Figure 58). En revanche, les puretés en hémicelluloses les plus élevées (46 à 49%) sont obtenues avec les rapports NaOH/paille les plus élevés (2 et 4). Pour les rapports NaOH/paille 0,5 et 1, les puretés sont comprises entre 34 et 48%.

La quantité de lignine fait partie des fractions majoritaires constituant les poudres hémicellulosiques de la paille. En effet, l'extraction de la lignine de la paille dans les conditions alcalines est aussi rapide que celles des hémicelluloses (Magro, 1995). La quantité de lignine précipitée augmente légèrement avec les rapports NaOH/Paille mais reste indépendante des étapes de purification. Ce qui explique que l'étape de précipitation éthanolique est une étape déterminante sur la pureté des poudres hémicellulosiques obtenues.

La composition en protéines est inchangée avant ou après purification et elle reste très faible pour tous les rapports NaOH/paille du fait de son taux initial faible (3,7%) dans la paille brute.

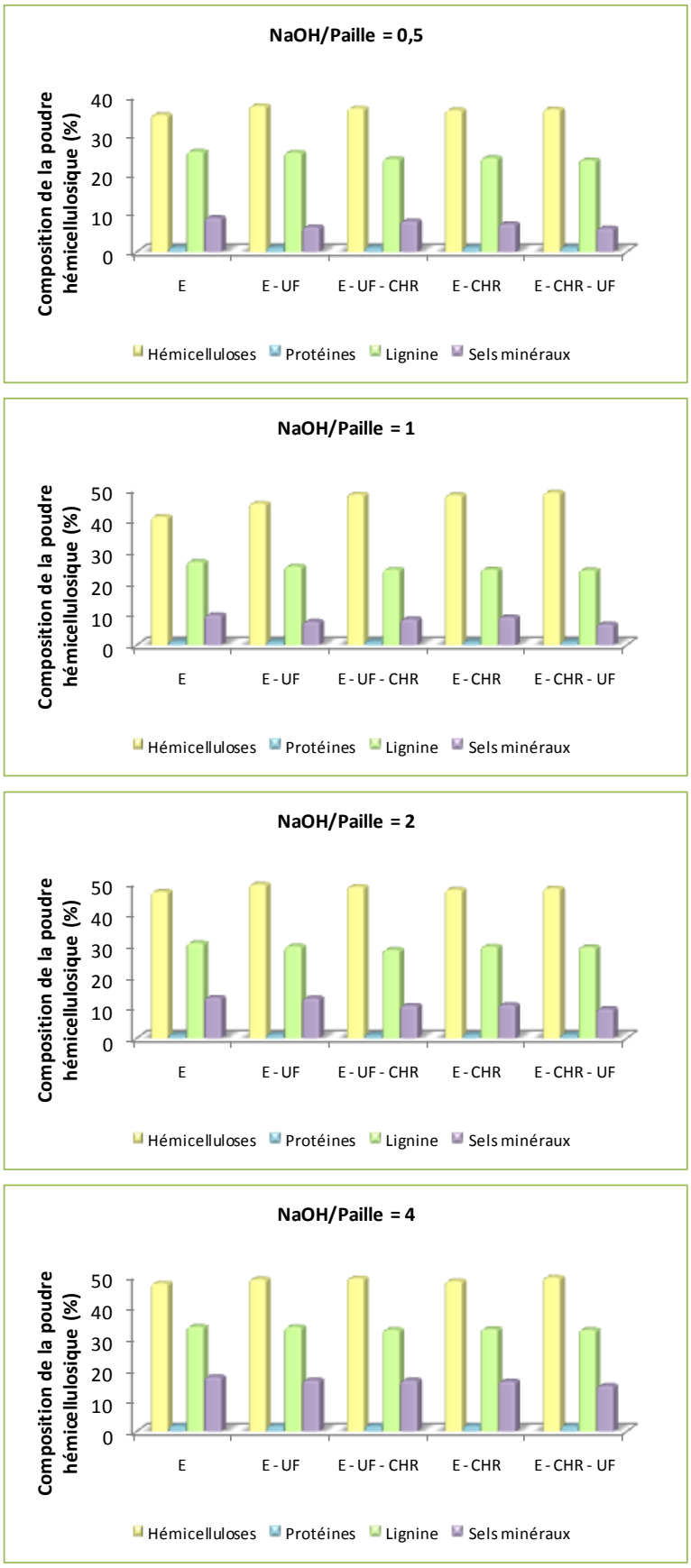


Figure 58 : Composition des poudres hémicellulosiques obtenues à partir des extraits de la paille, les pourcentages en hémicelluloses, protéines et lignine sont exprimés en fonction de la matière organique, les sels minéraux sont exprimés en fonction de la matière sèche des poudres

Comme pour le son, le taux des sels minéraux isolés dans les poudres hémicellulosiques est indépendant des étapes de purification, mais augmente nettement avec les rapports NaOH/paille. Cette augmentation est du même ordre que celle observée dans le cas du son, ce qui confirme que le taux des sels minéraux est en relation directe avec la concentration en hydroxyde de sodium utilisée de la solution extractante et non avec la quantité ou la qualité d'hémicelluloses solubilisées et précipitées.

V.3. Composition en sucres

La détermination de la composition en oses constitutifs des poudres hémicellulosiques a été effectuée par analyse HPLC après hydrolyse ménagée en présence de H_2SO_4 à 72%. La libération des différents sucres simples est fonction de la durée de l'hydrolyse (Figure 59) et de leur emplacement sur les chaînes hémicellulosiques.

La libération des résidus de xylose est très progressive, une phase plateau apparaît après 6 heures environ. La libération des résidus arabinose est en revanche immédiate, la majorité d'entre eux est libérée au bout de 10 minutes d'hydrolyse, ce qui est cohérent avec le fait que les résidus « arabinosyl » sont situés, pour la plus grande partie, en position terminale sur la chaîne xylanique.

L'hydrolyse fait apparaître une teneur en glucose assez élevée, notamment pour les hémicelluloses extraites à partir du son désamidoné. Le son étant désamidoné, l'origine de ce glucose ne peut être attribuée qu'aux β-glucanes qui peuvent rester associées aux hémicelluloses au cours de l'extraction.

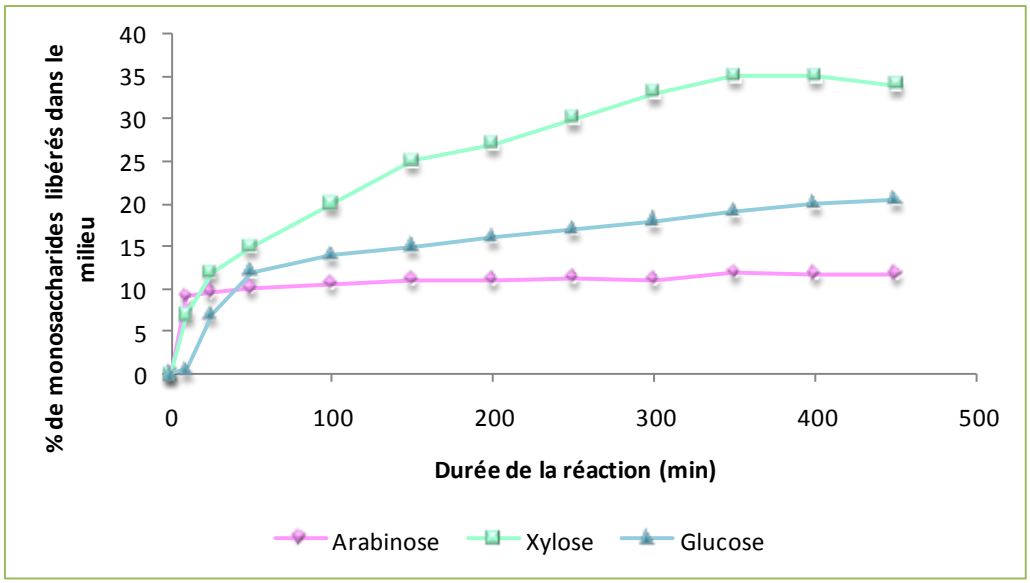


Figure 59 : Cinétique d'apparition des monosaccharides lors de l'hydrolyse ménagée d'une poudre hémicellulosique extraite à partir du son de blé désamidoné, les % sont exprimés en g/100g de matière organique

V.3.1. Poudres hémicellulosiques du son de blé

Les hémicelluloses obtenues à partir des extraits du son désamidonné sont majoritairement constituées de glucose, de xylose et d'arabinose (Figure 60).

La quantité de ces monosaccharides, exprimée en fonction de la matière organique des poudres hémicellulosiques, est visiblement indépendante des étapes de traitement et de purification menée lors du procédé.

En revanche, la concentration en hydroxyde de sodium apportée lors de l'extraction alcaline joue un rôle important sur les proportions de ces sucres.

En effet, à faible rapport NaOH/son (0,5), la quantité de glucose est majoritaire, il est probable que l'extraction de β-glucanes est favorisée dans ces cas par rapport à celle des arabinoxylanes.

Pour le rapport NaOH/son de 1, la quantité de glucose diminue mais reste élevée, la quantité de xylose augmente considérablement. Il est probable qu'à ce rapport, en concentration assez modérée en NaOH, l'extraction combinée des hémicelluloses ainsi que des β-glucanes est favorisée.

Pour les rapports NaOH/son de 2 et 4, la quantité de glucose diminue considérablement, alors que celle du xylose reste autour de 25%. Il est probable qu'à ces rapports, en concentration de NaOH élevé, l'extraction des hémicelluloses est majoritaire.

La quantité d'arabinose est inchangée pour toutes les conditions d'extraction ; toutes les hémicelluloses extraites possèdent donc le même degré de branchement.

Les quantités de galactose, de mannose et d'acide glucuronique restent minimes par rapport à celles de xylose, d'arabinose et de glucose. Le taux de branchement de ces sucres est très petit, même négligeable.

Ces résultats confirment l'hypothèse émise en début de ce chapitre par rapport à l'explication de la variation des rendements d'extraction en matière organique avec l'augmentation de la concentration en NaOH de la solution extractante (Figure 47).

En effet, ce n'est qu'à partir d'un rapport NaOH/son de 1 que les hémicelluloses commencent à être réellement extraites. Quand ce rapport est augmenté (NaOH/son de 2 et 4), les hémicelluloses, et tenant compte de leurs propriétés gélifiantes, forment un gel au niveau de la matrice végétale qui les retient et rend leur isolement difficile.

Il paraît que le rapport liquide/solide utilisé (L/S = 50) n'est pas suffisament élevé pour permettre leur solubilisation. Afin d'améliorer les rendements lors des extractions en réacteur agité, ce rapport peut être augmenté à une valeur égale à 75 (Raynal, 1996).

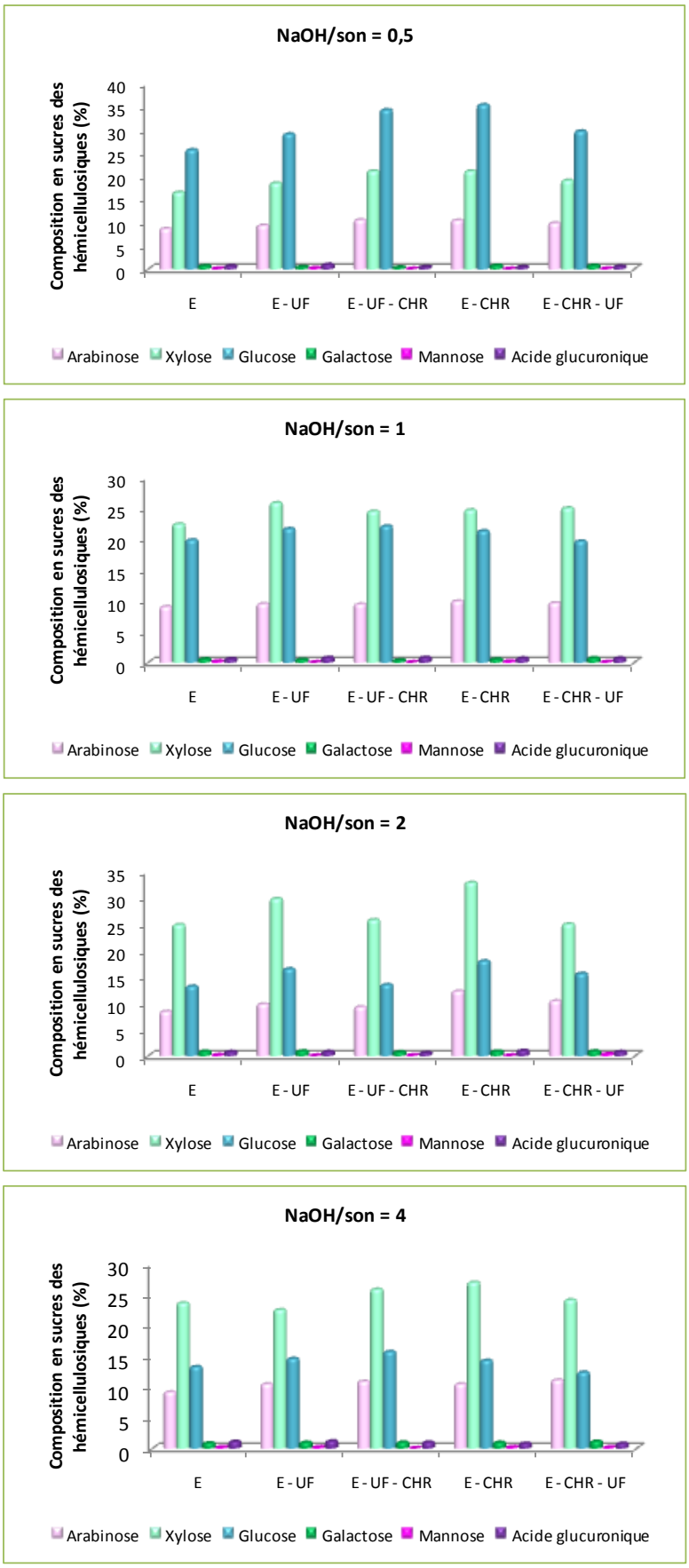


Figure 60 : Composition en monosaccharides des poudres hémicellulosiques obtenues à partir des extraits du son désamidoné, les % sont exprimés en g/100g de matière organique

V.3.2. Poudres hémicellulosiques de la paille

Les hémicelluloses obtenues à partir des extraits de la paille sont majoritairement constituées de xylose (Figure 61).

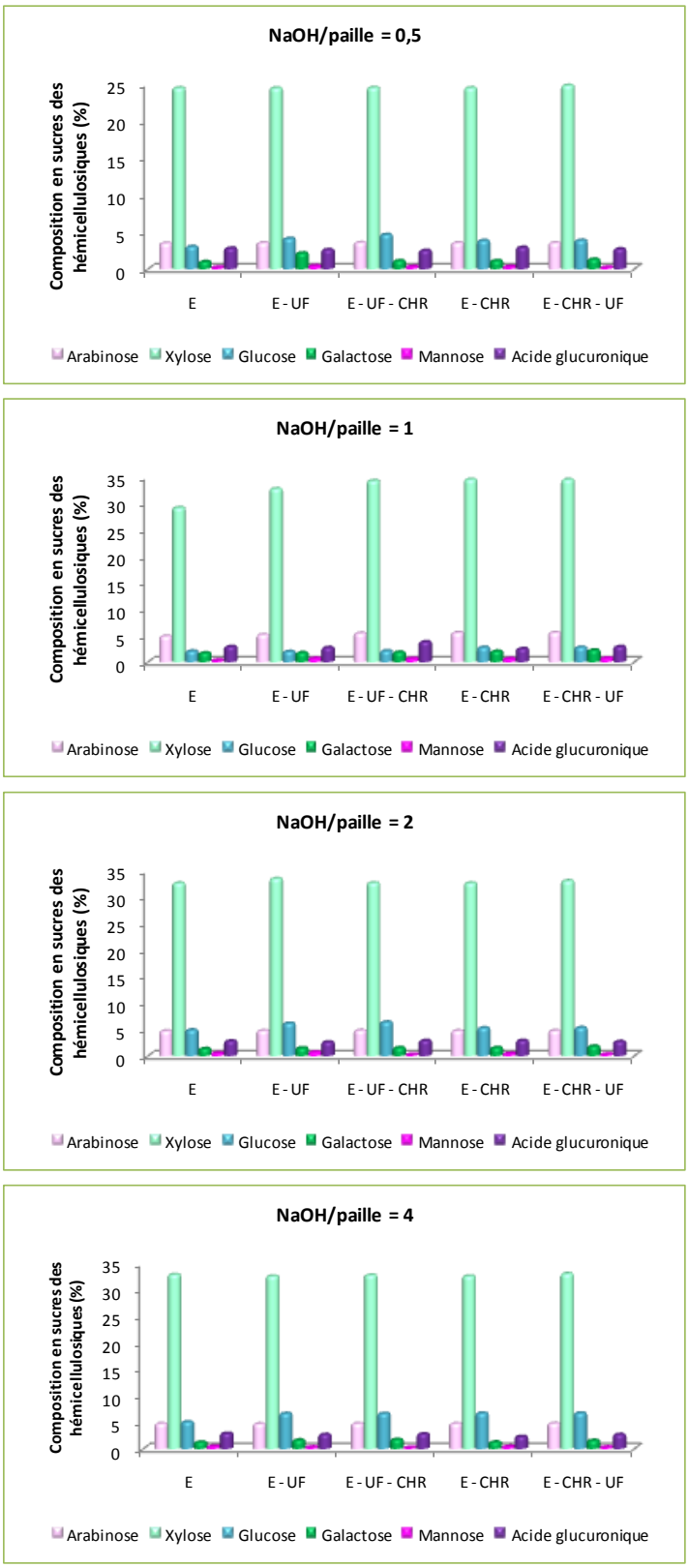


Figure 61 : Composition en monosaccharides des poudres hémicellulosiques obtenues à partir des extraits de la paille, les % sont exprimés en g/100g de matière organique

En effet, les hémicelluloses de la paille présentent une structure peu ramifiée avec une longueur moyenne de la chaîne xylanique de 200 unités de xylose (Sun et al., 2000).

Les analyses structurales de cette chaîne ont mis en évidence l'existence d'un arabinose terminal, en position latérale sur la chaîne xylanique, pour 13 xyloses (Sun et al., 1996), ce qui explique la faible quantité d'arabinose obtenu par rapport à celle de xylose. De même, la présence d'un acide uronique pour 26 xyloses est rapportée alors que celle de molécules de xylose disubstituées n'a jamais été rapportée.

Le taux de tous les monosaccharides constitutifs est visiblement indépendant des étapes de traitement et de purification des extraits alcalins. Le taux de xylose augmente légèrement avec l'augmentation des rapports NaOH/paille. La présence de l'acide glucuronique est bien remarquée par rapport aux hémicelluloses du son.

Le galactose et le mannose sont présents en quantités minimes.

V.4. Ratios Xylose/Arabinose et Xylose/Glucose

Les hémicelluloses de son et de la paille de blé sont du type arabinoxylane, c'est-à-dire constituées d'un squelette xylanique sur lequel sont greffés des résidus arabinose. Celles-ci regroupent un ensemble de polysaccharides de même nature, mais de longueurs de chaînes et de degré de substitution variables.

Le ratio Xylose/Arabinose constitue un bon indice du taux de branchement, même s'il n'apporte pas d'indications sur la nature et la fréquence de ces branchements. Théoriquement, la diminution de ce ratio se traduit par une augmentation du taux de branchement des chaînes xylaniques.

Par ailleurs, rappelons que les polysaccharides les plus substitués précipitent plus difficilement en milieu alcoolisé. De ce fait, les déterminations des ratios Xylose/Arabinose dans les poudres hémicellulosiques pourront sous-estimer les ratios des fractions hémicellulosique réellement extraites.

De plus, l'hydrolyse en milieu acide (H_2SO_4 à 72%) des chaînes xylaniques afin de déterminer leurs constitutions en oses peut provoquer la dégradation partielle des monomères libérés, conduisant probablement à une légère sous-estimation de ces ratios.

Les hémicelluloses du son de blé présente un ratio Xylose/Arabinose proche de 2 (Shiiba et al., 1993 ; Bataillon et al., 1998) avec des structures très ramifiées (Tableau 20).

Les ramifications donnent une structure rigide aux hémicelluloses et augmentent leurs viscosités. Au contraire, les hémicelluloses de la paille présentent un taux élevé en xylose avec un ratio Xylose/Arabinose proche de 7 (Magro, 1998) et sont moins visqueuses.

NaOH/Son	Ratios Xylose/Arabinose				
	E	E - UF	E – UF - CHR	E - CHR	E – CHR - UF
0,5	1,8	1,9	2,0	2,0	1,9
1	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6
2	2,9	2,8	2,7	2,7	2,4
4	2,6	2,4	2,6	2,6	2,2
NaOH/Paille	Ratios Xylose/Arabinose				
	E	E - UF	E – UF - CHR	E - CHR	E – CHR - UF
0,5	7,0	6,9	6,9	6,9	7,0
1	6,0	6,4	6,4	6,3	6,3
2	6,7	7,0	6,8	6,9	6,9
4	6,9	6,9	6,9	6,8	6,9

Tableau 20 : Ratios Xylose/Arabinose des poudres hémicellulosiques obtenues après les différentes étapes de traitement des extraits du son désamidoné et de la paille, (cf. Figure 46 pour la codification)

L'étude des ratios Xylose/Glucose (Tableau 21) dans le cas des hémicelluloses du son de blé est indispensable et complémentaire à l'étude des ratios Xylose/Arabinose, du fait de la présence importante des β-glucanes.

NaOH/Son	Ratios Xylose/Glucose				
	E	E - UF	E – UF - CHR	E - CHR	E – CHR - UF
0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3
2	1,9	1,8	1,9	1,8	1,6
4	1,8	1,6	1,7	1,9	1,9

Tableau 21 : Ratios Xylose/Glucose des poudres hémicellulosiques obtenues après les différentes étapes de traitement des extraits du son désamidoné

Les ratios Xylose/Glucose caractéristiques des extractions avec les rapports NaOH/son de 0,5 et 1 montrent un taux assez important du glucose dans les poudres hémicellulosiques, ce qui indique que ces poudres contiennent des quantités assez importantes de β-glucanes.

Pour les rapports NaOH/son de 1 et 2, les ratios Xylose/Glucose sont légèrement plus élevés et la quantité de glucose est moins importante, même si elle reste assez élevée par rapport à celle des hémicelluloses de la paille. Cela est probablement dû à la co-extraction, en

proportion moins importante, des β-glucanes en même temps que les arabinoxylanes. Une autre explication peut provenir du fait que les chaînes hémicellulosiques peuvent être branchées par des quantités plus ou moins importantes de résidus de glucose.

V.5. Indices de couleur des poudres

Les poudres hémicellulosiques obtenues à partir des extraits du son de blé désamidoné et de la paille présentent des aspects et des couleurs différents. Les hémicelluloses du son sont sous forme de poudre fine, claire et régulière, alors que les hémicelluloses de la paille sont sous forme des grains foncés et irrégulières (Figure 62).



Figure 62 : Couleur des poudres hémicellulosiques de la paille et du son de blé

L'interprétation des couleurs des poudres est réalisée en utilisant la méthode de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) qui consiste à mesurer les indices de couleur (L*a*b*). L'indice L* indique la clarté des poudres et leurs degrés de blancheur, les indices a* et b* sont les coordonnées de chromaticité qui indiquent les sens des couleurs (+a* : rouge, -a* : vert, +b* : jaune et –b* : bleu).

En général, plus l'indice L* est faible, plus les poudres hémicellulosiques sont foncées. De plus, si une poudre possède des indices a* et b* de même valeur, sa couleur sera orange avec une intensité qui dépendra de la valeur de a* et b*, mais aussi de la valeur de L*. Pour un même indice de clarté, une poudre aura une teinte plus marquée lorsque l'indice de saturation sera plus élevé. On passe ainsi pour un indice de clarté constant du beige clair au brun foncé lorsque les indices a* et b* augmentent, ou pour des indices a* et b* constants lorsque l'indice de clarté diminue.

Les poudres hémicellulosiques analysées présentent une couleur brune qui peut être décomposée en deux teintes différentes: rouge et jaune ou verte et jaune. La combinaison de ces deux teintes donne une couleur beige clair (Figure 62) pour les poudres du son (indice de clarté L* a une valeur élevée) et une couleur brun foncé pour les poudres de la paille (indice de clarté a une valeur faible) (Tableau 22).

NaOH/Son	0,5			1			2			4		
Indices de couleurs	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
E	55,00	7,56	18,82	48,99	10,39	22,83	43,63	8,80	22,77	35,96	15,66	28,07
E - UF	67,14	7,00	17,46	59,43	7,46	18,46	58,10	4,00	17,32	40,40	12,29	25,55
E- UF - CHR	94,55	4,96	4,88	90,76	5,46	10,71	89,74	1,13	6,17	69,19	10,00	22,61
E - CHR	92,28	5,17	6,76	87,04	6,49	9,99	85,11	2,84	8,04	62,82	11,98	24,67
E - CHR - UF	95,46	3,59	5,48	89,68	5,77	9,11	88,01	1,77	5,98	67,22	9,44	20,37

NaOH/Paille	0,5			1			2			4		
Indices de couleurs	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
E	30,73	-29,05	40,18	22,99	-33,55	40,21	16,51	-38,52	41,4	13,96	-39,09	44,73
E - UF	29,46	-26,37	38,38	20,28	-31,00	38,14	17,82	-38,01	37,72	12,12	-37,16	44,44
E- UF - CHR	57,71	-21,49	34,66	51,76	-24,67	34,19	32,45	-30,00	32,91	30,3	-33,86	40,76
E - CHR	55,99	-22,22	34,44	49,94	-26,37	35,85	29,15	-31,22	32,44	29,64	-31,85	40,00
E - CHR - UF	58,73	-21,15	31,98	52,87	-25,08	33,22	31,65	-29,00	30,53	31,66	-30,75	39,77

Tableau 22 : Comparaison de indices de couleur (L*a*b*) des poudres hémicellulosiques du son désamidoné et de la paille de blé

La valeur de l'indice L* des poudres augmente après les traitements de purification des extraits et notamment après la percolation sur résine ; les poudres sont plus claire, ce qui confirme la décoloration de ces dernières par la résine.

L'indice a* et l'indice b* sont moins élevés dans le cas des poudres isolées à partir des extraits décolorés ; les poudres perdent de leur teinte rouge dans le cas des poudres du son et de leur teinte verte dans le cas des poudres de la paille, ainsi que de leur teinte jaune dans les deux cas. Il est probable que la résine fixe les composés responsables de la coloration rouge (composés phénoliques), verte et jaune.

La coloration des poudres hémicellulosiques du son est liée à leurs degrés de pureté en arabinoxylanes. En effet, les poudres les plus claires (indice L* le plus élevé) sont obtenues à partir de celles qui sont plus pures en arabinoxylanes (pureté de 52 à 68%), c'est le cas des

poudres isolées après extraction avec les rapports NaOH/son les plus petits (0,5 et 1). Pour les rapports NaOH/son les plus élevés (2 et 4), la pureté des poudres en arabinoxylanes est comprise entre 48 et 65%, les valeurs de L* correspondantes sont moins élevées.

En revanche, il apparaît que la coloration des poudres de la paille n'est pas liée à leurs degrés de pureté en arabinoxylanes. En effet, les puretés en arabinoxylanes les plus élevés (46 à 49%) sont obtenues avec les rapports NaOH/paille les plus élevés (2 et 4), à qui correspondent les valeurs de L* les moins élevées. Les valeurs de L* les plus élevées correspondent, par contre aux poudres isolées après extraction avec les rapports NaOH/paille 0,5 et 1, où les puretés en arabinoxylanes sont comprises entre 34 et 48%.

VI. Extraction alcaline agitée du mélange Paille/Son

VI.1. Rendement de l'extraction et composition de l'extrait alcalin

L'extraction des hémicelluloses du mélange paille/son a été menée avec un rapport NaOH/son de 2 et un rapport NaOH/matière sèche de 1. Les paramètres opératoires liés au rapport liquide/solide, à la température et à la durée de réaction ont été conservés.

Le rendement de solubilisation de la fraction hémicellulosique contenue dans le mélange paille/son est calculé après séparation de l'extrait alcalin du reste de la matière végétale par filtration sous vide. Ce rendement est exprimé en fonction de la matière organique initialement présente dans la matière végétale brute (son désamidoné et paille) et il est de 37,1%. Ce rendement est inférieur aux rendements d'extraction des hémicelluloses du son (48,1%) et de la paille (45,3%) avec le même rapport NaOH/Matière végétale.

L'extrait alcalin est composé à 15,2% de matière organique, répartie entre 27% d'hémicelluloses, 25,5% de sucres libres, 7,9% de lignine et 4% de protéines. Le reste est constitué de 84,7% de matière minérale, comme dans le cas des extractions séparées des hémicelluloses du son et de la paille (Tableau 23).

Compositions de l'extrait alcalin (kg/m^3)						
Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique	Hémicelluloses	Sucres libres	Protéines	Lignine
136,70±4,06	115,93±3,88	20,77±0,21	5,61±0,05	5,29±0,07	0,82±0,01	1,65±0,11

Tableau 23 : Composition de l'extrait alcalin issu de l'extraction agitée du mélange paille/son désamidoné

La quantité d'hémicellulose solubilisée est très proche de celle obtenue avec les extraits du son désamidoné seul, les quantités de protéines et des sucres libres sont légèrement plus élevées. La quantité de lignine est très proche de celle obtenue avec les extraits de la paille seule.

VI.2. Composition des extraits après concentration et décoloration

Après concentration de l'extrait alcalin par ultrafiltration, la concentration en matière sèche diminue dans le rétentat, cela est, en grande partie, dû à la diminution de la matière minérale puisque une partie importante de cette dernière se retrouve dans le perméat (Tableau 24).

De même, la matière organique diminue, même si elle est supposée augmenter, une partie de celle-ci se retrouve dans le perméat alors que la plus grande partie est perdue dans le volume mort de l'installation.

La décoloration du rétentat permet d'augmenter légèrement la concentration en matière sèche par augmentation de celle en matière minérale causée par la libération des ions Cl^- dans le milieu lors de l'échange des ions. La concentration en matière organique diminue et cela est du à la fixation des molécules colorées sur la résine.

L'inversion des étapes de purification aboutit presque aux mêmes résultats. En effet, la décoloration de l'extrait alcalin fait augmenter légèrement la concentration en matière minérale tout en laissant celle en matière organique presque constante. L'ultrafiltration ensuite, élimine une partie importante des sels minéraux, ainsi qu'une petite quantité de la matière organique dans le perméat, tout en considérant les pertes dans le volume mort.

UF-CHR : Composition en (kg/m^3)				CHR-UF : Composition en (kg/m^3)			
	Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique		Matière Sèche	Matière Minérale	Matière Organique
Rétentat	107,3	87,1	14,1	Extrait alcalin décoloré	137,9	117,5	20,3
Perméat	28,1	22,6	5,4	Rétentat	98,8	89,4	14,3
Rétentat décoloré	109,7	89,0	13,6	Perméat	30,0	25,2	4,7

Tableau 24 : Composition des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son après les étapes de concentration et purification

Comme pour les extraits hémicellulosiques du son et de la paille, la matière organique est essentiellement composée d'hémicelluloses, de molécules co-extraites mais aussi de certains composés de dégradation comme les sucres libres (Figure 63).

Presque toute la quantité d'hémicelluloses initialement extraites est retrouvée dans les différents extraits après décoloration par percolation sur résine. Les pertes sont comprises entre 10 et 15% dans tous les cas et peuvent être liées à l'adsorption de ces molécules sur la résine.

De même, des pertes en lignine et en protéines de 8,2% et de 6,6% respectivement sont observées après décoloration lorsque celle-ci est effectuée après l'ultrafiltration. Lorsqu'elle

est effectuée avant ultrafiltration, les pertes diminuent et sont de 4,2% pour la lignine et de 3,6% pour les protéines.

Ces résultats indiquent que les hémicelluloses ont plus d'affinité pour la résine utilisée que la lignine. D'ailleurs, à noter que le pourcentage de fixation de la lignine de cet extrait hémicellulosique du mélange paille/son est très inférieur à celui des extraits hémicellulosiques de la paille qui est de 30%.

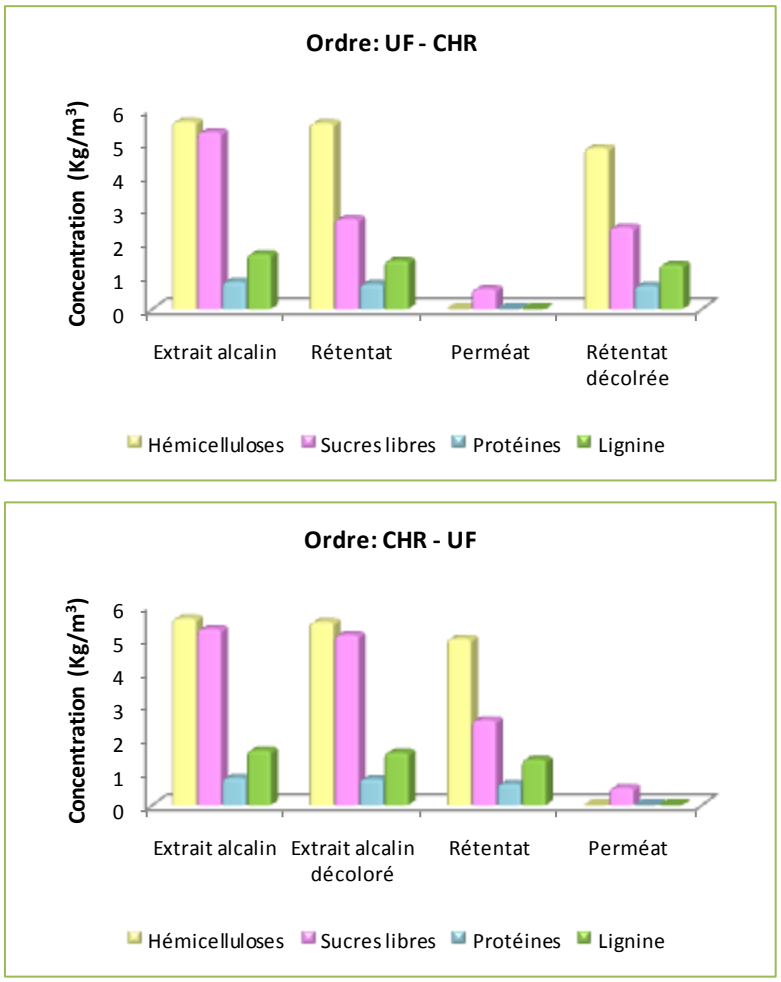


Figure 63 : Composition de la matière organique des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son après les étapes de concentration et purification

En ce qui concerne l'ultrafiltration, les concentrations en molécules de grands poids moléculaires est supposées augmenter dans les rétentats par rapport à l'extrait alcalin ou par rapport à l'extrait alcalin décoloré, hors ce n'est pas le cas. Les concentrations en hémicelluloses, lignine et protéines diminuent légèrement (Figure 63). Les pertes sont donc attribuées soit aux dégradations en milieu alcalin d'une partie de ces molécules et au passage des composés de dégradation (sucres libres, structures phénoliques et acides aminés) dans les perméats, soit au blocage d'une autre partie dans le volume mort de l'appareil.

Quant aux sucres libres, comme pour les sels minéraux, après ultrafiltration dans les deux cas, une grande quantité est éliminée dans les perméats. Cette quantité permet d'évaluer l'efficacité de l'ultrafiltration pour l'élimination des sucres libres et pour la déminéralisation.

VI.3. Evaluation de l'efficacité de l'ultrafiltration

Comme pour l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son et de la paille, l'ultrafiltration des extraits du mélange paille/son à pour but de concentrer les extraits tout en éliminant les molécules indésirables qui ont des tailles et des poids moléculaires qui leurs permettent de traverser les pores de la membrane.

L'ultrafiltration a été effectuée sur l'extrait alcalin directement (ordre : UF – CHR) et sur l'extrait alcalin décoloré (ordre : CHR – UF). Dans les deux cas, la variation du flux du perméat en fonction du temps de la concentration a été étudiée (Figure 64). En effet, pour les deux types de solution, le flux de perméat varie de la même façon, il diminue très rapidement pendant les 30 premières minutes de filtration, ensuite la diminution devient moins rapide avant de s'accélérer pour les 30 dernières minutes. Les flux de perméat sont légèrement plus élevés lorsque l'ultrafiltration est effectuée après chromatographie sur résine. Cela est probablement dû à l'élimination des molécules colorantes et donc à la diminution de la concentration en matière organique des extraits.

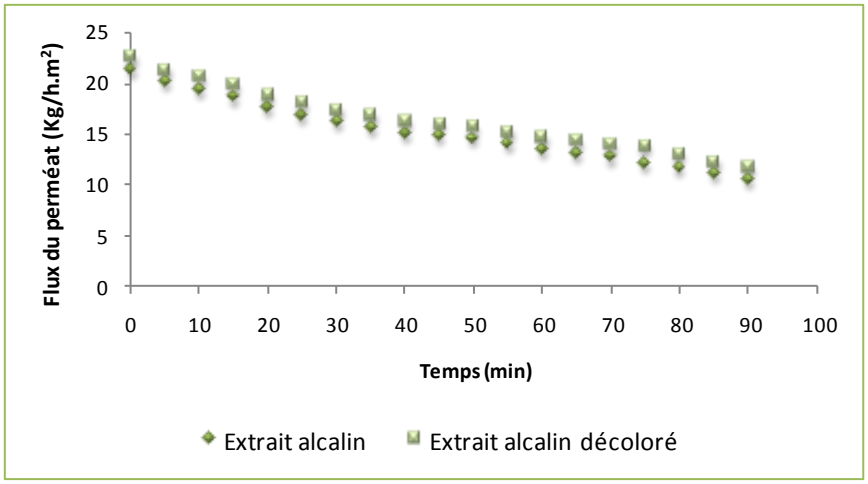


Figure 64 : Variation des flux des perméats au cours du temps pendant la concentration par ultrafiltration des extraits issus de l'extraction du mélange paille/son ; T = 20°C

L'ultrafiltration a permis de concentrer les extraits jusqu'à un facteur de concentration massique proche de 2, avec des pourcentages d'élimination de matières indésirables assez importants (Tableau 25). Les pourcentages d'élimination des sucres libres sont plus élevés que ceux d'élimination des sels minéraux, ceci est probablement lié à la concentration élevé des sels provenant de la solution extractante (NaOH) et aux interactions (Effet Donnan) de ces

sels avec d'autres molécules présentes dans la solution du côté rétentat, ce qui empêche leur élimination.

	UF-CHR Concentration de l'extrait alcalin	CHR-UF Concentration de l'extrait alcalin décoloré
Facteur de concentration massique	2,0	2,1
% d'élimination de sels minéraux	62,8	63,4
% d'élimination de sucres libres	74,8	76,3

Tableau 25 : Pourcentage d'élimination de matières après ultrafiltration, les % sont exprimés en fonction de la matière initialement présente dans les extraits avant d'ultrafiltrer et de la matière présente dans les rétentats après ultrafiltration

Les pertes en hémicelluloses, liées au volume mort de l'installation, sont assez conséquentes, les rendements de récupération de ces dernières après ultrafiltration sont de 49% pour l'ordre UF – CHR et de 43% pour l'ordre CHR – UF. Ces rendements sous-estiment les quantités qui seront récupérées à la fin du procédé global par rapport à la quantité des hémicelluloses réellement extraites.

VI.4. Evaluation de l'efficacité de la décoloration

La percolation sur la résine échangeuse d'anion a permis de décolorer partiellement les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son. Les valeurs des indices de couleur obtenus sont très comparables avec ceux obtenus pour les poudres hémicellulosiques de la paille.

La valeur de l'indice de clarté L* augmente après les traitements de purification, notamment après chromatographie sur résine (Tableau 26). De même pour les deux indices a* et b*, les poudres hémicellulosiques deviennent plus clair et perdent de leur teinte verte et jaune. Néanmoins, cet effet est beaucoup plus faible que lors du traitement de l'extrait du son.

Indices de couleur	L*	a*	b*
E	25,73	-38,92	42,83
E - UF	26,42	-37,28	42,17
E - UF - CHR	30,51	-35,16	39,41
E - CHR	31,27	-34,98	38,11
E - CHR - UF	31,67	-33,19	37,51

Tableau 26 : Indices de couleur (L*a*b*) des poudres hémicellulosiques isolées à partir du mélange paille/son, (cf. Figure 46 pour la codification)

Ces résultats montrent que finalement, la quantité de molécules colorantes est très élevée par rapport à la capacité de fixation de la résine. De plus, la résine utilisée n'est peut être pas adaptée à l'élimination de la lignine.

VI.5. Composition chimique et pureté des poudres hémicellulosiques

Les poudres hémicellulosiques obtenues à partir de l'extraction alcaline du mélange paille/son sont composées d'hémicelluloses, mais aussi de lignine, de protéines en très petites quantités et de sels minéraux (Figure 65).

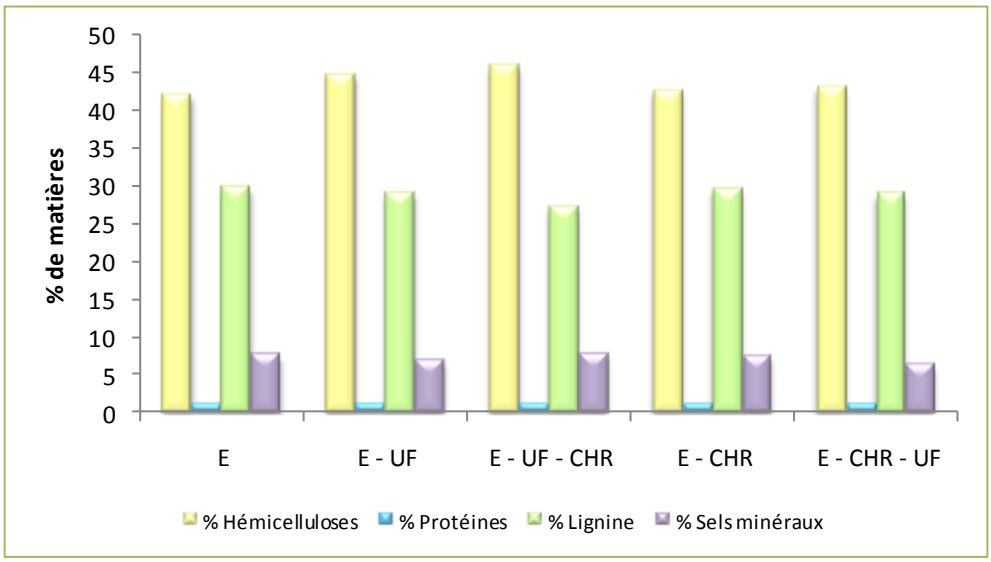


Figure 65 : Composition des poudres hémicellulosiques isolées à partir de l'extraction alcaline agitée du mélange paille/son, les % d'hémicelluloses, de protéines et de lignine sont exprimés en fonction de la matière organique, les % en sels minéraux sont exprimés en fonction de la matière sèche des poudres, (cf. Figure 46 pour la codification)

Les pourcentages d'hémicelluloses précipitées, exprimant la pureté des poudres hémicellulosiques, sont très comparables avec ceux obtenus lors de l'isolation des hémicelluloses de la paille dans les mêmes conditions de concentration en NaOH. Ces pourcentages augmentent légèrement après les étapes de concentration et décoloration. Dans tous les cas, la pureté est supérieure à 40%.

Les pourcentages en lignine sont très proches de ceux obtenus pour l'isolation des hémicelluloses de la paille. La fraction ligneuse provient presque totalement de la paille, le son étant très pauvre en lignine. Les étapes de traitement des extraits n'influent pas sur la quantité de lignine précipitée, celles-ci est dépendante de l'étape de précipitation éthanolique.

La légère quantité de protéines précipitées et isolées avec les hémicelluloses proviennent essentiellement du son qui est beaucoup plus riche en protéines que la paille.

Les pourcentages en sels minéraux sont identiques à ceux obtenus pour les poudres hémicellulosiques isolées à partir des extraits du son désamidoné et de la paille dans les mêmes conditions. Les sels minéraux proviennent essentiellement de l'hydroxyde de sodium utilisé lors de l'étape de l'extraction. Même si l'ultrafiltration élimine une quantité importante de ces sels, il en reste une autre partie qui est précipitée avec les hémicelluloses lors de l'étape de précipitation éthanolique. Ceci est confirmé par le fait que le pourcentage de sels précipités ne varie pas pour les poudres hémicellulosiques isolées avant ou après ultrafiltration et décoloration.

Toutes ces observations permettent de confirmer que l'ultrafiltration est adaptée à l'élimination de molécules de petits poids moléculaires. En revanche, elle concentre toutes les molécules possèdant de poids moléculaires élevés, en particulier la lignine qui limite fortement la pureté des poudres hémicellulosiques finales et notamment dans le cas de la paille et du mélange paille/son.

VI.6. Composition en sucres des poudres hémicellulosiques

La détermination de la composition en oses constitutifs des poudres hémicellulosiques du mélange paille/son effectuée par analyse HPLC montre une teneur élevée en xylose, en glucose et en arabinose (Figure 66).

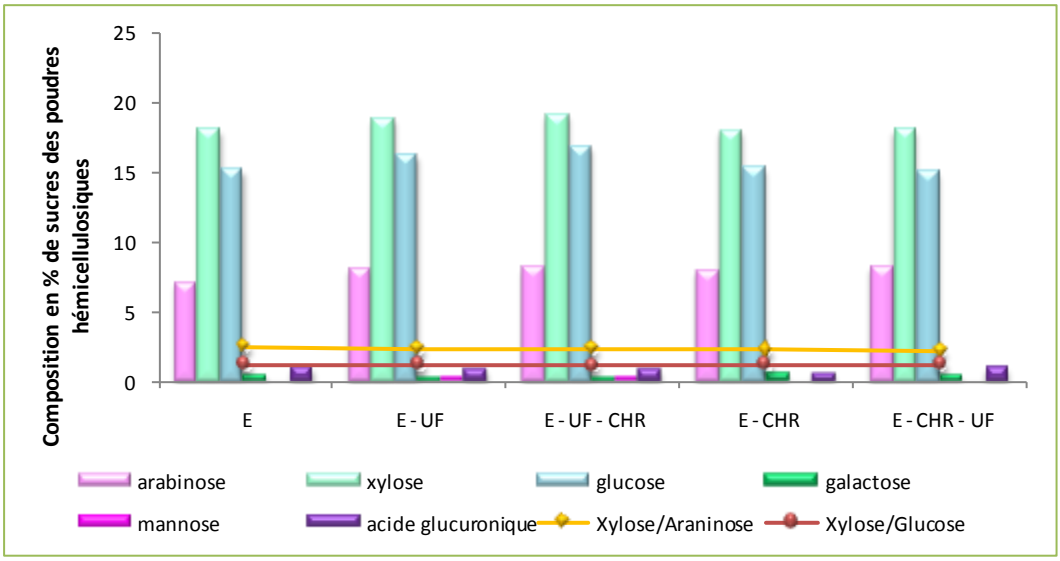


Figure 66 : Composition en monosaccharides des poudres hémicellulosiques isolées à partir des extraits du mélange paille/son, ces % sont exprimés en fonction de la matière organique des poudres

La composition en monosaccharides est, en effet, une combinaison des sucres constitutifs des hémicelluloses du son et des hémicelluloses de la paille. Mais, il paraît que l'extraction des hémicelluloses du son est beaucoup plus favorisée que celle de la paille. L'étude du ratio Xylose/Arabinose donne des valeurs comprises entre 2,1 et 2,5. Ces valeurs sont

caractéristiques des hémicelluloses très branchées du son de blé. De même, l'étude du ratio Xylose/Glucose montre une teneur très élevée en glucose. L'origine de ce glucose est probablement les β-glucanes qui sont co-extraits avec les hémicelluloses du son dans ces conditions alcalines assez douce (NaOH/matière sèche de 1). La quantité de glucose présente est très proche de celle présente dans les poudres hémicellulosiques du son extraits avec un rapport NaOH/son de 1.

La présence de galactose et de mannose est négligeable par rapport aux autres sucres. La quantité d'acide glucuronique présente est très comparable avec sa quantité présente lors de l'isolement des hémicelluloses de la paille seule. Donc, l'origine de cet acide est probablement les structures xylaniques de la paille.

VII. Conclusion

A l'échelle laboratoire, l'isolement et la purification des hémicelluloses du son désamidoné, de la paille et du mélange paille/son est rendue possible grâce à l'utilisation combinée, à l'issu de l'étape de l'extraction, des deux techniques de concentration et de purification : l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine échangeuse d'anion.

L'efficacité de ces deux techniques à produire des poudres hémicellulosiques relativement pures à été étudiée, les poudres obtenues présentent des puretés comprises entre 40 et 60%, elles présentent aussi des couleurs plus claires.

En effet, l'ultrafiltration permet de concentrer les extraits et de les purifier en éliminant dans le perméat presque la moitié du volume de la solution extractante d'hydroxyde de sodium (Facteur de concentration massique de 2) avec toutes les molécules de faibles poids moléculaires, essentiellement les sels minéraux et les monosaccharides. En général, les sels minéraux sont apportés par l'hydroxyde de sodium lors de l'extraction, les monosaccharides proviennent de la dégradation des hémicelluloses en milieu alcalin.

Les hémicelluloses et les molécules possédant un poids moléculaire supérieur à 30 kDa sont retenues dans le rétentat par la membrane d'ultrafiltration. L'inconvénient majeur de cette étape est le volume mort de l'installation utilisée qui génère de grandes pertes en hémicelluloses, ce qui sous-estime les rendements des hémicelluloses récupérées à la fin du procédé global.

La chromatographie échangeuse d'anion, quant à elle, permet de fixer des quantités importantes des molécules co-extraites colorées et/ou des molécules issues de la dégradation de certains composés colorés telles que les molécules possédant des groupements phénoliques, des groupements quinones et des groupements esters méthyliques et esters d'acide phénolique. L'échange d'ion libère des ions chlorure dans le milieu, ceci augmente légèrement la quantité de sels minéraux des extraits après cette étape.

De légères pertes en hémicelluloses sont calculées après la percolation sur la résine, ces pertes sont dues à la fixation, par la résine, de ces molécules par interaction hydrophobe ou par

adsorption ou bien à la fixation des substituants phénoliques de certaines de ces chaînes sur cette même résine. En effet, certaines des chaînes hémicellulosiques portent des groupements acides de type 4-O-méthyl-glucuronique qui peuvent adsorber sur la résine qui possède des propriétés basiques. Une autre explication de ces pertes proviennent du fait que certains composés phénoliques (acide férulique, acide coumarique) sont généralement associés aux polysaccharides hémicellulosiques en fin des chaînes substituantes peuvent aussi s'adsorber sur la résine.

Tous les résultats collectés durant les étapes de purification permettent de conclure que les structures ligneuses sont les molécules qui limitent le plus l'obtention des poudres hémicellulosiques de pureté élevée. En effet, la lignine est récupérée avec les hémicelluloses dans les rétentats lors de l'ultrafiltration et elle semble présenter moins d'affinité pour l'IRA 958-Cl que les hémicelluloses branchées avec des groupements phénoliques.

Globalement, l'inversion des étapes de concentration et de purification (Ultrafiltration et Chromatographie sur résine échangeuse d'anion) influe légèrement sur la composition des extraits, mais n'a aucune influence sur la composition, la pureté et la couleur des poudres hémicellulosiques finales, car à ce stade c'est l'étape de précipitation éthanolique qui est déterminante.

Etant donné que les extraits étaient percolés sur la résine avec un débit de percolation assez faible (5 BV/h) pour pouvoir éliminer le maximum des composés colorants et permettre les phénomènes d'échange d'ions. L'extrapolation à l'échelle industrielle du procédé nécessitera de traiter des grandes quantités de matières, il sera donc préférable, pour conserver les conditions opératoires, de concentrer les extraits avant de les décolorer par la résine.

Pour cette raison et pour limiter les risques d'encrassement du lit de la résine lors de la percolation, il a été décidé, pour les essais à l'échelle pilote, de placer l'étape de concentration par ultrafiltration avant l'étape de décoloration par chromatographie sur résine échangeuse d'anions.

Chapitre 4. Production des hémicelluloses du son et de la paille de blé – Echelle pilote

Ce chapitre traite l'extrapolation du procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé à l'échelle pilote, afin d'évaluer les performances d'un tel procédé pour qu'il puisse être développé indusriellement.

I. Introduction

A l'échelle pilote, l'extraction combinée de la paille et du son de blé désamidoné a fait l'objet de l'étude (Figure 67).

Rappelons que la première étape du procédé de production des hémicelluloses est la solubilisation des ces polysaccharides pariétaux en milieu alcalin aqueux. Pour cette étape, l'extraction alcaline agitée utilisée à l'échelle laboratoire était remplacée par une autre technique qu'est l'extrusion bi-vis et donc pour cet effet un extrudeur bi-vis a été utilisé. L'extraction et la solubilisation des hémicelluloses ont été réalisées en trois temps :

- Tout d'abord, la mise en contact du son désamidoné et de la solution alcaline extractante (NaOH) dans un réacteur agité pour permettre une bonne et une rapide homogénéisation du mélange,
- Ensuite, la dilution du milieu pour faciliter la solubilisation et le passage des hémicelluloses dans la phase aqueuse, la dilution augmente aussi la fluidité du mélange et facilite son convoyage par une pompe dans l'extrudeur bi-vis,
- Enfin, l'introduction du mélange son/NaOH, aussi appelé « pâte de son » et de la paille broyée par deux entrées différentes dans l'extrudeur bi-vis. Leur contact se faisait par l'intermédiaire des vis dans le fourreau de l'extrudeur.

Une grille de filtration est intégrée à la sortie de l'extrudeur bi-vis, cette grille permet une première séparation Liquide/Solide. Et donc, à l'issu de cette étape d'extrusion, deux phases sont obtenues. Une phase solide appelée « Raffinat », et constituée de la matière végétale résiduelle (mélange de particules de son et de résidus de paille) et une phase liquide appelée « Extrait alcalin », et constituée des molécules solubles en milieu alcalin, soient essentiellement des hémicelluloses, des protéines, de la lignine et autres composants phénoliques.

L'extrait alcalin est ensuite divisé en deux parties pour tester deux méthodes de séparation Liquide/Solide différentes: la centrifugation et la filtration centrifuge.

Les deux types d'extraits obtenus sont ensuite concentrés soit par simple évaporation, soit par ultrafiltration. Les extraits ultrafiltrés sont percolés sur la résine échangeuse d'anions afin de les décolorer et de les purifier.

La production de poudres hémicellulosiques est effectuée à l'issu de chaque étape par neutralisation acide et précipitation éthanolique, même si après décoloration par chromatographie sur résine échangeuse d'anion, deux techniques supplémentaires de production directe de poudre ont été testé : la lyophilisation et l'atomisation.

Toutes les poudres hémicellulosiques obtenues à la fin du procédé ont été comparées et leurs compositions en hémicelluloses, protéines, lignines et sels minéraux ainsi que leur pureté et couleur ont été étudiées.

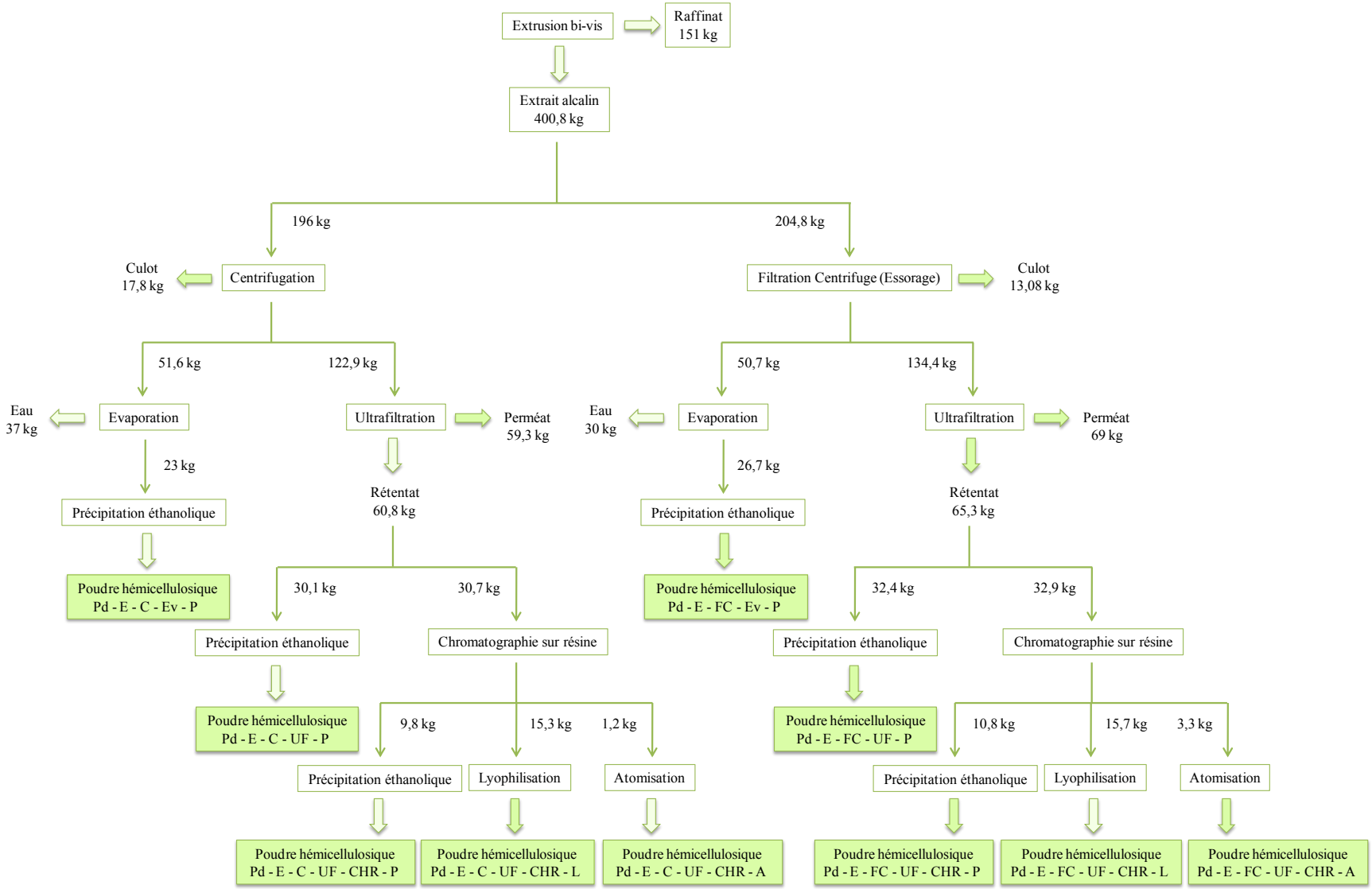


Figure 67 : Schéma d'extraction et de purification des hémicelluloses du mélange paille/son à l'échelle pilote

II. Analyse de la composition chimique de la matière végétale brute

Comme pour le son et la paille utilisés pour la production des hémicelluloses à l'échelle laboratoire, la détermination quantitative des constituants majoritaires du son et de la paille utilisés pour la production des hémicelluloses à l'échelle pilote a été étudiée. En effet, il ne s'agit pas de la même matière première, ce sont deux matières récoltées dans deux saisons différentes (récolte 2007 pour la matière végétale des essais échelle laboratoire et récolte 2010 pour la matière végétale des essais échelle pilote).

Les résultats obtenus mettent en évidence la composition variée du son (Tableau 27) et de la paille de blé (Tableau 28), ainsi que leur fort potentiel en hémicelluloses.

La teneur en molécules varie légèrement entre les récoltes de deux saisons ; le pourcentage en hémicelluloses est plus faible pour le lot du son 2010 que celui du lot 2007, en revanche celui-ci est plus élevé pour le lot de la paille 2010 que celui de 2007.

Son de blé				
% MS = 93,4				
% MM = 3,0	% MO = 96,9			
	% Protéines = 14,0	% Cellulose = 14,8	% Lignine = 5,3	% Hémicelluloses = 49,7

Tableau 27 : Composition chimique du son de blé désamidoné

Paille de blé				
% MS = 91,1				
% MM = 8,0	% MO = 91,9			
	% Protéines = 2,1	% Cellulose = 29,2	% Lignine = 17,8	% Hémicelluloses = 34,9

Tableau 28 : Composition chimique de la paille de blé

- Matière Sèche (MS) : déterminée après mise de la matière végétale à 105°C pendant 24h
- Matière Minérale (MM) : déterminée par calcination à 550°C
- Protéines : dosées par la méthode de Kjeldhal (N*5,7)
- Cellulose, Lignine et Hémicelluloses : déterminées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF)

La composition chimique du son a été déterminée après l'étape de la désamidonation. En effet, le son brut contenait 20% d'amidon par rapport au pourcentage totale de sa matière sèche. La désamidonation a permis d'éliminer une grande quantité de cet amidon présent, son rendement d'extraction exprimé par rapport à la matière sèche initiale du son est de 58,8%.

Le son désamidoné est constitué de 69,8% de fibres et de 14% de protéines, essentiellement des protéines non solubles en milieu aqueux, les protéines solubles dans l'eau étant éliminées lors de l'extraction de l'amidon par lavage à l'eau chaude. Les cendres, quant à elles, forment 3% de la matière sèche.

La composition chimique de la paille a été déterminée sur la matière brute et broyée. Sa matière organique est composée de 81,9% de fibres et de 2,1% de protéines totales. Les cendres forment 8% de la matière sèche. Ces cendres sont essentiellement constituées de silice SiO_2, environ 53%, qui peuvent être branchées sur les substituants des chaînes hémicellulosiques (Sun et al., 2007).

III. Solubilisation de la fraction hémicellulosique

Comme pour les extractions en réacteur agité à l'échelle laboratoire, la solubilisation de la fraction hémicellulosique est effectuée en milieu alcalin. La solution extractante est l'hydroxyde de sodium NaOH.

III.1. Extrusion bi-vis et choix des conditions

D'après les résultats obtenus en extraction agitée à l'échelle laboratoire, il ressort que les principaux facteurs limitant la solubilisation des hémicelluloses sont la fraction hémicellulosique concernée (taux de branchement, longueur de chaînes, présence de protéines), le pH de la solution aqueuse, le rapport liquide/solide, la durée et la température de la réaction.

En effet, la concentration en NaOH de la solution extractante est un facteur très important. Son augmentation permet d'améliorer le rendement d'extraction, mais dans le cas du son et à des concentrations très élevées en hydroxyde de sodium (NaOH/Matière végétale de 4), l'isolement des hémicelluloses solubilisées et leurs séparations de la matrice végétale deviennent très difficile du fait de leurs viscosités élevées. La dilution de la solution extractante en utilisant un rapport liquide/solide assez élevé (L/S = 50) pour permettre le passage en solution des hémicelluloses, ne paraît pas très efficace. De plus, l'augmentation du rendement est obtenue au détriment de la qualité des poudres hémicellulosiques produites. Ces poudres restent très riches en sels minéraux (10 à 15% de la matière sèche de ces poudres) même après les étapes de déminéralisation en ultrafiltration et de précipitation éthanolique du fait de l'apport assez élevé en minéraux pendant l'extraction. Les hémicelluloses, restant en contact de la solution extractante tout le long des longues étapes du procédé, peuvent aussi se dégrader en milieu alcalin et à pH élevé. Cette dégradation détériore leurs qualités et leurs propriétés rhéologiques.

Afin de faire face à tous ces limitations, l'extrusion en réacteur thermo-mécano-chimique de type bi-vis paraît l'alternative à l'extraction en réacteur agitée. En effet, la matière végétale subit, en plus du traitement chimique, des traitements thermique et mécanique qui facilite la solubilisation et l'extraction des hémicelluloses tout en utilisant une concentration en NaOH

plus modérée, un rapport liquide/solide et une température plus faibles et un temps de contact pratiquement court.

L'extrusion bi-vis a déjà été exploitée pour le fractionnement combiné paille/son de blé (Maréchal, 2001), et deux ensembles de conditions, dans lesquelles la productivité en hémicelluloses est importante, ont été mis en évidence. L'un à faible taux de NaOH et fort ratio paille/son dans laquelle le travail mécanique est faible, l'autre à fort taux de NaOH et faible ratio paille/son avec un traitement mécanique de la matière végétale plus intense.

Ainsi, une faible teneur en NaOH (son/NaOH = 7) associée à un ratio en paille/son = 2 a permis d'obtenir un rendement en précipité hémicellulosique de 24% par rapport au son et près de 8% par rapport au mélange paille/son, en travaillant avec une faible vitesse de rotation des vis (150 t/min) et un fort débit d'eau de lavage (90 kg/h), le rapport liquide/solide totale est proche de 10. Le rendement de récupération du précipité hémicellulosique par rapport à la matière organique extraite est de 50%. Le rendement en raffinat fibreux est de 78% par rapport à la totalité des matières sèches introduites (Maréchal, 2001).

Une forte teneur en NaOH (son/NaOH = 2) associée à un fort ratio en paille (paille/son = 6) a permis d'atteindre un rendement en précipité hémicellulosique plus élevé, soit 40% par rapport au son et 6% par rapport au mélange paille/son tout en conservant la même vitesse de rotation des vis et le même débit d'eau de lavage. Le rapport liquide/solide total est proche de 6 à cause de la plus petite quantité d'eau introduite avec le mélange son/NaOH. Le rendement de récupération du précipité hémicellulosique par rapport à la matière organique extraite est de 45%. Ce rendement est plus faible que dans le cas précédant à cause de la plus forte proportion de sels minéraux dans l'extrait précipité du fait de la concentration plus élevée en NaOH. Le rendement en raffinat fibreux est de 81% par rapport à la totalité des matières sèches introduites (Maréchal, 2001).

Compte tenu de tous ces résultats obtenus dans ces travaux antérieurs, il a été décidé d'effectuer une extrusion bi-vis combinée paille/son dans l'une des conditions les plus favorable en terme de rendement et de propriétés des hémicelluloses définies par (Maréchal, 2001). Les conditions opératoires de l'extrusion des hémicelluloses à partir du mélange paille/son sont donc les suivantes : son/NaOH = 2 ; paille/son = 6,2 et liquide/solide = 5,9 avec un débit d'eau de lavage de 92 l/h et une vitesse de rotation des vis de 150 t/min.

Cette étape d'extrusion a largement été étudiée, et donc elle ne sera pour la suite de nos travaux qu'une étape d'extraction des hémicelluloses du son et de la paille afin d'approfondir les études au niveau des étapes de purification.

III.2. Rendement de l'extrusion - Composition de l'extrait alcalin et du raffinat

Le fractionnement de la paille et du son désamidoné, en continu, en extrudeur bi-vis, permet d'obtenir un extrait alcalin liquide contenant la fraction hémicellulosique et un raffinat solide contenant la fraction fibreuse.

Le rendement de solubilisation et d'extraction de la fraction hémicellulosique exprimé en quantité de matière sèche extraite par rapport à la quantité de matière sèche initialement présente dans la totalité de la matière végétale introduite (mélange paille/son) est de 20,6%. Si ce même rendement est exprimé en fonction de la matière organique, il est de 14,2% : valeur qui est très comparable avec les 12,6% obtenue dans les travaux de (Maréchal, 2001).

L'expression de ce même rendement par rapport à la quantité de matière organique du son seul donne un pourcentage d'extraction de matière de 89,7%. Cette valeur est surestimée du fait de la présence des résidus de la matière végétale encore en suspension dans l'extrait alcalin.

Le rendement en raffinat fibreux est de 76,4% par rapport à la totalité de matière sèche introduite. L'expression de ce rendement en fonction de la totalité de matière organique donne une valeur de 79,6%. Ces rendements confirment la présence de particules végétales dans l'extrait alcalin et qui n'ont pas été retenues par la grille intégrée à l'extrudeur et permettant la première séparation Liquide/Solide.

Le raffinat est composé de toutes les structures fibreuses non extraites comme la cellulose et la lignine (Tableau 29). En termes de matière organique, il contient 2,2% de protéines, 34,9% de cellulose, 31,7 de lignine et 28,4% d'hémicelluloses.

Raffinat de l'extrusion				
% MS = 35,0				
% MM = 3,4	% MO = 96,5			
	% Protéines = 8,4	% Cellulose = 29,8	% Lignine = 19,8	% Hémicelluloses = 27,5

Tableau 29 : Composition chimique du raffinat à l'issu de l'extrusion (composition exprimée par rapport à la matière sèche)

La composition du raffinat est très semblable à la composition de la paille brute. Cette dernière forme la fraction majoritaire du raffinat, étant donné qu'elle est introduite en quantité 6 fois supérieure à celle du son. Si les hémicelluloses restant dans le raffinat sont attribuées aux hémicelluloses de la paille, il est probable que l'extraction des hémicelluloses du son est favorisée du fait de la mise en contact à l'avance du son et de la solution extractante.

L'extrait alcalin est composé de 3,5% de matière sèche, cette matière contient 36,1% de matière minérale et 63,8% de matière organique. La matière organique est composée de toutes les molécules extraites et solubles en milieu alcalin, essentiellement les hémicelluloses (68,1%), les protéines (13,3%), la lignine (28,1%) et certains composants phénoliques (Figure 68).

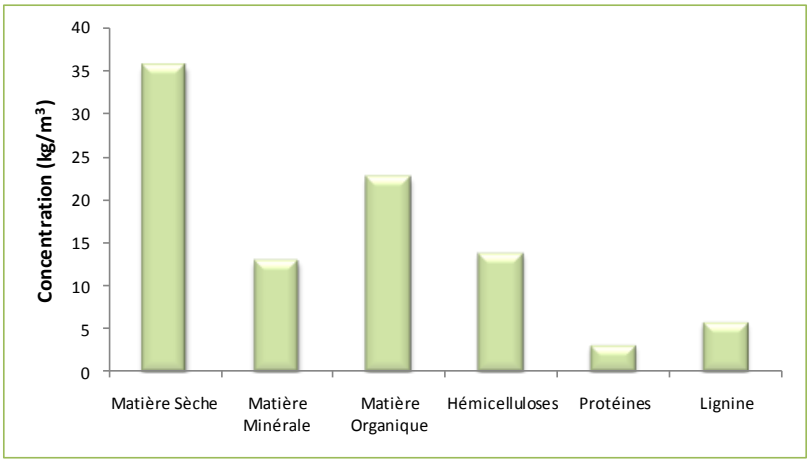


Figure 68 : Concentration des matières composant l'extrait alcalin à l'issu de l'extrusion combinée paille/son

La concentration en matière sèche de cet extrait alcalin est nettement plus faible que celle de l'extrait hémicellulosique du mélange paille/son à l'échelle laboratoire, ceci est dû à la faible teneur en matière minérale et à la concentration modérée en NaOH utilisée lors de l'extrusion. La concentration en matière organique est, quant à elle, similaire pour les deux échelles d'extraction.

IV. Séparation Liquide/Solide

La première séparation Liquide/Solide est réalisée par filtration à travers de la grille intégrée à la sortie de l'extrudeur bi-vis. Cette grille ne permet pas d'empêcher le passage de fines particules, une deuxième étape de séparation Liquide/Solide est nécessaire afin de débourber l'extrait alcalin hémisellulosique avant tout autre traitement. Pour cette étape deux méthodes, la centrifugation et la filtration centrifuge, ont été comparées afin de conclure sur l'efficacité de chacune en termes de rendement et de purification par élimination de certaines molécules indésirables.

IV.1. Centrifugation

La centrifugation est effectuée, en continu, avec une centrifugeuse à assiette qui permet d'assurer une séparation mécanique des particules solides et de la solution extractante contenant les molécules solubilisées.

L'extrait alcalin est alimenté sous pression dans la cuve de sédimentation dont la base est enroulée autour d'un axe central ou rotor (Figure 69). Sous l'effet de la mise en rotation de l'ensemble, l'effet de la gravité est rapidement remplacé par une force centrifuge amenée perpendiculairement à l'axe central en direction externe. L'intensité de cette force augmente avec l'éloignement à l'axe et contrôle la séparation par l'accélération du processus de sédimentation des particules solides. La solution alcaline contenant les molécules solubilisées et les hémicelluloses, moins dense, passe entre les assiettes en formant des couches internes

concentriques et est évacuée par refoulement sous pression près de l'axe du rotor dans la zone de sortie en haut du bol. En revanche, les particules solides les plus denses, soumises à cette force, se trouvent plaquées contre la paroi du bol en rotation et sédimentent et s'accumulent dans une chambre à boues pour être évacuées par la suite, par introduction d'eau sous pression.

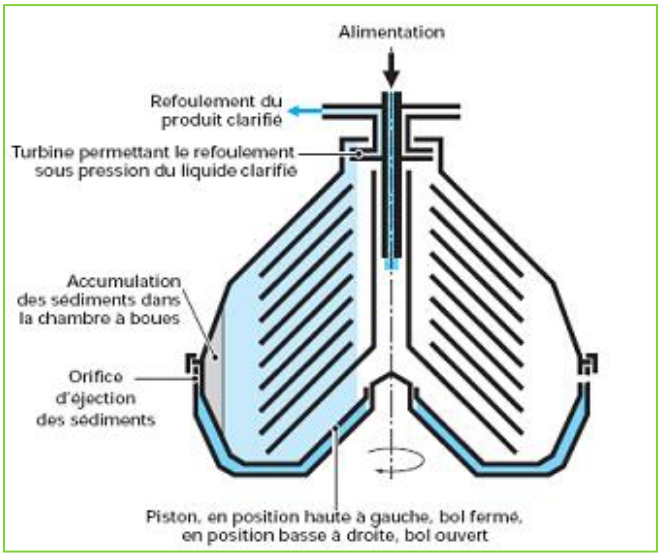


Figure 69 : Schéma du principe de fonctionnement d'une centrifugation par une centrifugeuse à assiette

IV.2. Filtration centrifuge

La filtration centrifuge est effectuée par essorage de l'extrait alcalin avec une essoreuse à bol muni d'une poche de filtration en tissu polypropylène qui retient les particules dont la taille est supérieure à 5 microns (Figure 70). Le principe de cette technique est donc, la filtration par alimentation discontinue sous l'action d'une force centrifuge, la vitesse de rotation.

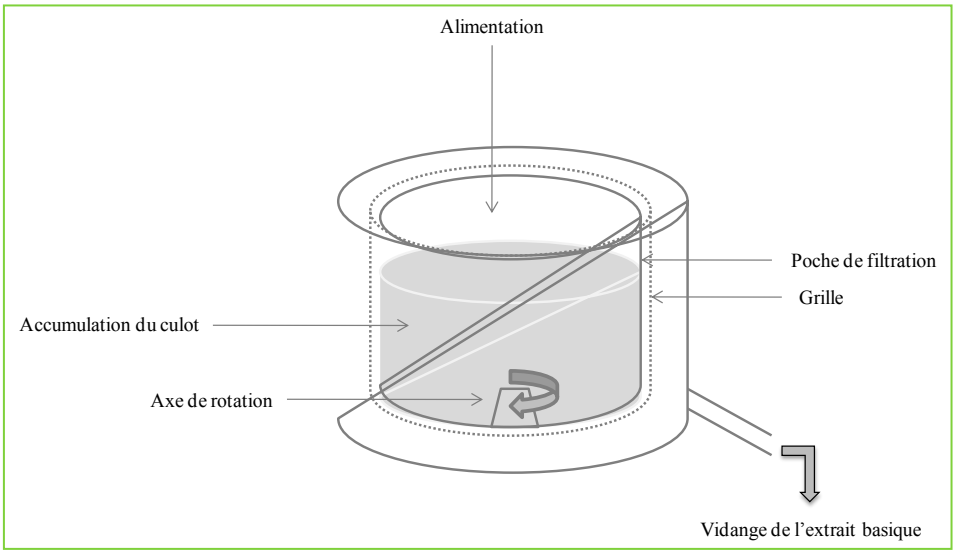


Figure 70 : Représentation schématique de l'essoreuse à bol (Filtration Centrifuge)

IV.3. Rendements de l'étape - Composition des extraits et des culots

Les deux techniques de séparation Liquide/Solide utilisées permettent de récupérer à leurs sorties deux types de matières : un extrait hémicellulosique et un culot de particules solides.

Les rendements de récupération en pourcentage de matières dans l'extrait alcalin après ces deux étapes sont légèrement différents (Tableau 30). Ils sont plus élevés dans le cas de la filtration centrifuge, probablement parce que des petites particules arrivent à traverser la poche de filtration pour se retrouver dans l'extrait alcalin. L'utilisation d'une toile de filtration avec un tamis plus faible aurait peut être permis de récupérer ces petites particules, mais avec un débit de traitement plus faible. En revanche, ces particules paraissent être sédimentées plus facilement en centrifugation pour être récupérées dans le culot.

Même si les rendements de deux techniques sont très comparables, la centrifugation montre une capacité de traitement nettement supérieure (200 l/h) à celle de la filtration centrifuge (20 l/h) pour des tailles d'installation comparables. De plus, la centrifugation est avantageuse comme technique puisqu'elle fonctionne en continue, alors que la filtration centrifuge fonctionne en discontinue.

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
Centrifugation	62,1	73,8	55,5
Filtration Centrifuge	65,8	75,6	60,2

Tableau 30 : Rendements de récupération de matières dans le l'extrait alcalin après l'étape de séparation Liquide/Solide,

(1) Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction de matières présentes dans les extraits après cette étape et les matières extraites et initialement présentes dans l'extrait alcalin à l'issu de l'extrusion

La composition des extraits et des culots des deux techniques est très comparable (Tableau 31).

Les pourcentages en matières sèches, minérales et organiques varient légèrement dans les culots après les deux types de centrifugations. Les pourcentages en hémicelluloses et en lignine sont, par contre, plus élevés dans le culot de la filtration centrifuge que dans le culot de la centrifugation. Il est probable que ces hémicelluloses perdues, avec la lignine, sont toujours attachées aux cellules pariétales des résidus de la matière végétale éliminés et récupérés dans la poche de filtration.

De même, les variations sont légères dans les extraits alcalins après les deux étapes. Les pourcentages en matières sèches, minérales et organiques sont très comparables. La différence notée est au niveau des pourcentages en hémicelluloses et en lignine qui sont plus élevés dans l'extrait après la centrifugation que dans l'extrait après la filtration centrifuge.

	Composition des culots après la séparation Liquide/Solide						
	% MS[(1)]	% MM[(2)]	% MO[(3)]	% Protéines[(4)]	% Hémicelluloses[(4)]	% Lignine[(4)]	% Cellulose[(4)]
Centrifugation	9,7	16,3	83,6	4,6	12,5	17,7	14,5
Filtration Centrifuge	12,7	15,0	84,9	3,0	16,9	20,4	15,4
	Composition des extraits alcalins après la séparation Liquide/Solide						
	% MS[(1)]	% MM[(2)]	% MO[(3)]	% Protéines[(4)]	% Hémicelluloses[(4)]	% Lignine[(4)]	
Centrifugation	2,4	42,9	57,0	18,1	55,6	10,4	
Filtration Centrifuge	2,6	41,6	58,3	18,6	51,2	7,7	

Tableau 31 : Composition des extraits alcalins et des culots à l'issu de la centrifugation et de la filtration centrifuge,

[(1)] MS : Matière Sèche, exprimée en g/100g de matières,

[(2)] MM : Matière Minérale, exprimée en fonction de la MS,

[(3)] MO : Matière organique, exprimée en fonction de la MS,

[(4)] Les matières sont exprimées en fonction de la MO

Néanmoins, ces variations ne se traduisent pas par des différences de concentration significatives (Figure 71).

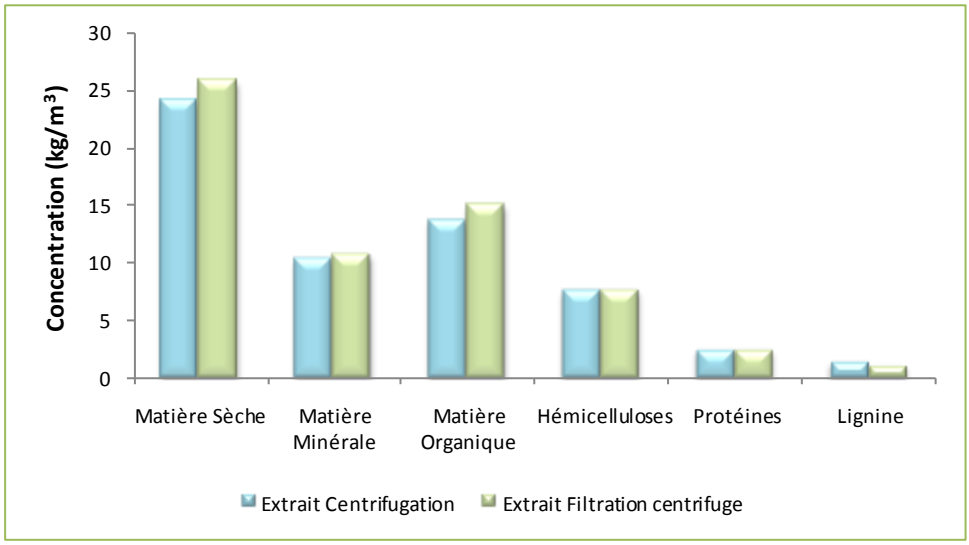


Figure 71 : Concentration des matières composant les extraits alcalins après l'étape de la séparation Liquide/Solide par centrifugation et par filtration centrifuge

V. Concentration des extraits

Comme pour l'extraction agitée au niveau laboratoire, la concentration des extraits à l'issu de la centrifugation ou de la filtration centrifuge permet de réduire le volume de ces derniers afin de minimiser la consommation en éthanol lors de l'étape de la précipitation alcoolique, étape qui peut être remplacée par une atomisation ou une lyophilisation.

Deux méthodes différentes, l'évaporation sous pression réduite et l'ultrafiltration, ont été testées afin de comparer la composition des poudres hémicellulosiques finales produites au niveau de leurs puretés et leurs compositions en oses.

V.1. Evaporation sous pression réduite

L'évaporation sous pression réduite des extraits consiste à concentrer ces extraits en évaporant l'eau qui dilue la solution extractante d'hydroxyde de sodium par chauffage à 40 C sous vide à une pression de 0,09 bar. La mise sous vide du réacteur « Tournaire » utilisé pour cette étape permet d'évaporer l'eau, par distillation, à une température inférieure à sa température d'ébullition normale. Ceci a pour avantage de ne pas nuire aux molécules extraites, notamment les hémicelluloses et ne pas dégrader leurs chaînes xylaniques pour ne pas modifier leurs propriétés rhéologiques et viscosifiantes.

V.2. Ultrafiltration et purification

Le même type de membrane utilisé pour le traitement des extraits obtenus à l'échelle laboratoire a été utilisé afin de concentrer et de purifier les extraits obtenus à l'issu de la centrifugation et de la filtration centrifuge. Il s'agit d'une membrane de 30 kDa en polyéthersulfone dans un module en fibres creuses.

L'ultrafiltration est appliquée en mode concentration, le rétentat est recyclé dans la cuve d'alimentation afin de ne pas épuiser la solution et le perméat est éliminé au fur et à la mesure de la concentration dans un récipient différent. L'objectif est d'atteindre un « Facteur de Concentration Massique » de 2, c'est-à-dire d'avoir une concentration des extraits alcalins 2 fois supérieure à leurs concentrations initiales en matières.

Au cours de la concentration, fonctionnant à pression constante (1,4 bar), à vitesse tangentielle constante (0,8 m/s) et à débit d'alimentation constant (20 kg/h), l'évolution du flux des perméats est étudié (Figure 72). Ces flux diminuent au cours du temps pour les deux types d'extraits (Extrait à l'issu de la Centrifugation et Extrait à l'issu de la Filtration Centrifuge). La diminution est rapide pendant les 20 premières minutes, mais semble se réduire après 60 minutes de filtration.

Néanmoins, le profil d'évolution n'est pas le même. Dans le cas de l'Extrait Centrifugation, la décroissance est plus rapide au début, mais une stabilisation commence à apparaître au-delà de 40 minutes de filtration. Dans le cas de l'Extrait Filtration centrifuge, la décroissance est plus régulière et les valeurs des flux sont plus élevées. La différence entre les deux profils

peut provenir d'une composition de matière en suspension (non dosée), différente selon les conditions de séparation Liquide/Solide.

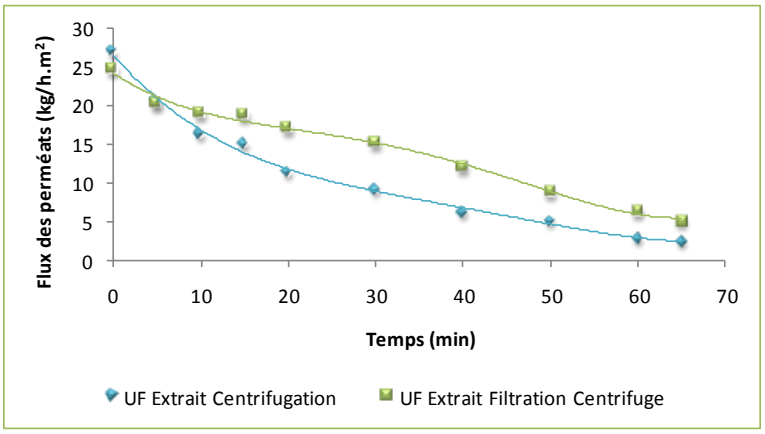


Figure 72 : Evolution des flux des perméats en fonction du temps de concentration par ultrafiltration (UF) des extraits à l'issu de la centrifugation et de la filtration centrifuge, T= 20°C

V.3. Rendements de l'étape – Composition des extraits évaporés, des rétentats et des perméats

Après concentration des extraits, les rendements de récupération en pourcentage de matière de l'évaporation, ainsi que de l'ultrafiltration pour les deux types des extraits (Extrait Centrifugation et Extrait Filtration Centrifuge) sont très comparables (Tableau 32).

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
Evaporation Extrait Centrifugation	96,4	98,8	91,2
Ultrafiltration Extrait Centrifugation (Rétentat)	71,6	57,3	82,3
Ultrafiltration Extrait Centrifugation (Perméat)	24,1	42,8	10,1
Evaporation Extrait Filtration Centrifuge	96,1	99,0	95,7
Ultrafiltration Extrait Filtration Centrifuge (Rétentat)	74,5	61,3	84,0
Ultrafiltration Extrait Filtration Centrifuge (Perméat)	25,1	45,5	10,6

Tableau 32 : Rendements de récupération de matières après l'étape de concentration par évaporation et ultrafiltration,

[(1)] Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction de matières présentes dans les extraits obtenus après concentration (extraits évaporés, rétentats et perméats) et les matières initialement présentes dans les extraits alcalin à l'issu de l'étape de séparation Liquide/Solide par Centrifugation et Filtration Centrifuge

L'évaporation permet de récupérer toutes les matières dans un seul type de solution qu'est l'extrait évaporé étant donné que cette technique élimine uniquement l'eau diluant la solution extractante par distillation. Les légères pertes, dans ce cas, sont principalement liées à la matière organique restée bloquée dans la cuve du réacteur.

L'ultrafiltration, quant à elle, permet de récupérer les matières introduites dans deux types de solution : le rétentat et le perméat, ce qui a pour avantage d'éliminer, dans le perméat, une certaine quantité de molécules contaminates qui peuvent traverser les pores de la membrane d'ultrafiltration du fait de leurs faibles poids moléculaires.

L'impact de deux techniques de concentration est bien visible au niveau de la composition différente des extraits hémicellulosiques obtenus (Figure 73).

Rappelons que la matière organique de l'extrait alcalin hémicellulosique à l'issu de l'extrusion est majoritairement constitué d'hémicelluloses (68,1%), donc pour faciliter les interprétations par la suite, seule la matière organique est étudiée sans être fragmenter en termes d'hémicelluloses, protéines et lignine, l'étude de cette matière est complétée par les études de matières sèches et minérales.

Après centrifugation, la concentration par évaporation de l'extrait alcalin augmente le pourcentage de matière sèche de 2,4% à 5,7%, et donc concentre l'extrait un peu plus que 2 fois. Cette matière sèche contient 44% de matière minérale et 53,9% de matière organique. L'ultrafiltration, quant à elle, l'augmente seulement à 3,5%, même si elle a permis d'atteindre un facteur de concentration massique de 2,1. Cette matière sèche est récupérée dans le rétentat et constituée de 34,3% de matière minérale et 65,6% de matière organique, le reste de matière sèche (1,2%) est récupéré dans le perméat et composée de 76,1% de matière minérale et de 23,8% de matière organique.

De même, après filtration centrifuge, la concentration par évaporation fait augmenter le pourcentage en matière sèche de 2,6% à 4,8% et donc permet de concentrer l'extrait alcalin d'un facteur de 2. Cette matière est composée de 41,5% de matière minérale et de 56,4% de matière organique. L'ultrafiltration permet d'atteindre un facteur de concentration massique de 1,9 et de récupérer 3,9% de matière sèche, composée de 34,2% de matière minérale et de 65,7% de matière organique dans le rétentat, ainsi que 1,2% de matière sèche, composée de 75,2% de matière minérale et de 24,8% de matière organique dans le perméat.

D'après ces études, l'ultrafiltration, en plus de la concentration des extraits, a l'avantage par rapport à l'évaporation, de purifier ces extraits en éliminant une bonne partie des molécules contaminantes dans le perméat, ces molécules peuvent être co-extraites avec les hémicelluloses ou bien issues de la dégradation de certaines molécules de haut poids moléculaires. Comme dans le cas de l'ultrafiltration à l'échelle laboratoire, le perméat contient essentiellement des sucres libres et des sels minéraux. Le pourcentage d'élimination du total des molécules organiques atteint 21,1% dans le cas de l'ultrafiltration de l'extrait à l'issu de la centrifugation et 18% dans le cas de l'ultrafiltration de l'extrait à l'issu de la

filtration centrifuge. Le pourcentage d'élimination des sels minéraux est de 45% dans le premier cas et de 40,1% dans le deuxième cas.

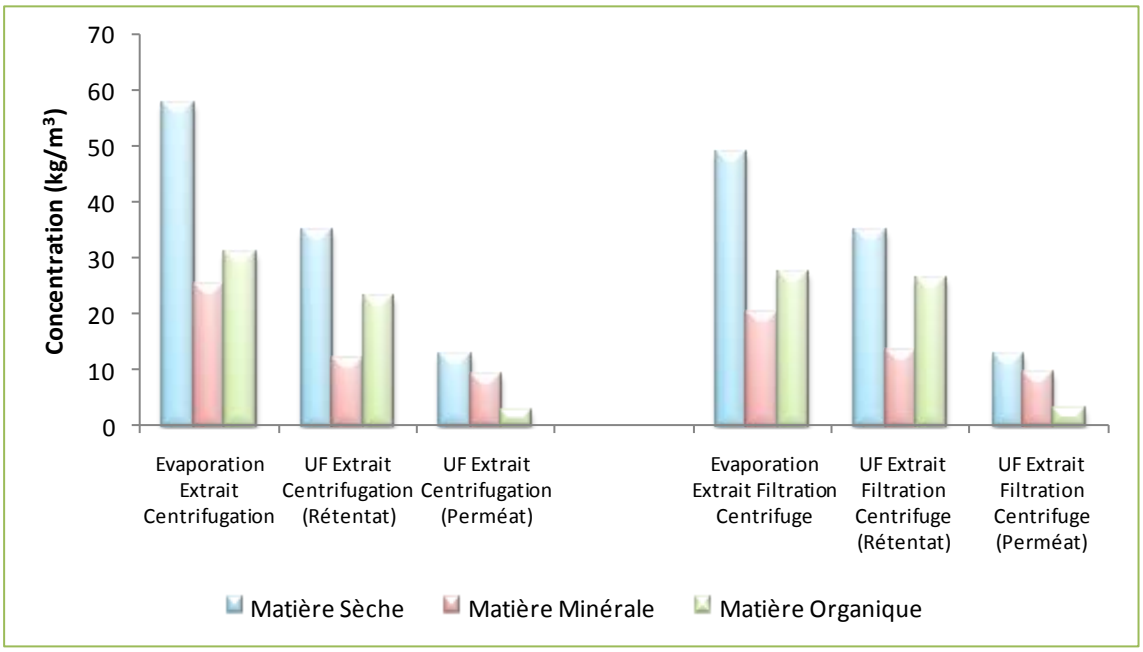


Figure 73 : Composition en matières sèche, minérale et organique des extraits concentrés par évaporation et ultrafiltration

A noter que, contrairement aux essais à l'échelle laboratoire, l'ultrafiltration à l'échelle pilote permet d'obtenir des rendements de récupération en matière organique nettement plus élevés. Ceci peut être expliqué par le fait que le volume des extraits filtrés (batch de 20 litres) sont largement supérieurs au volume mort de l'installation (0,5 litre).

VI. Décoloration des rétentats de l'ultrafiltration par percolation sur résine

Comme pour les extraits à l'échelle laboratoire, les rétentats à l'issu de l'ultrafiltration de l'Extrait Centrifugation et de l'Extrait Filtration Centrifuge ont été décolorés par percolation sur le même type de résine échangeuse d'anion.

Cette résine peut retenir par adsorption ou par échange d'anion la plupart des composants à l'origine de la coloration des extraits hémicellulosiques tels que les composants phénoliques libres ou associés à des structures polysaccharidiques. Les rendements de récupération en pourcentage de matières de cette étape sont calculés et des légères différences sont observées entre les deux types de solutions percolées sur la résine (Tableau 33).

Il est probable que les rendements les plus faibles obtenus pour l'Extrait Filtration Centrifuge sont du au fait que plus de molécules colorantes sont fixées par la résine, ou à la différence de sa teneur initiale en matière sèche.

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
CHR Rétentat UF Extrait Centrifugeuse	82,7	85,1	81,5
CHR Rétentat UF Extrait Filtration Centrifuge	75,0	75,5	74,8

Tableau 33 : Rendements de récupération de matières dans les rétentats de l'ultrafiltration (UF) après l'étape de décoloration par chromatographie sur résine échangeuse d'anions (CHR)

[(1)] Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction de matières présentes dans les rétentats de l'UF après cette étape de décoloration et les matières initialement présentes dans les rétentats à l'issu de l'ultrafiltration

La composition des extraits à l'issue de la décoloration ainsi que celle des régénérats après la régénération de la résine a été étudiée (Figure 74).

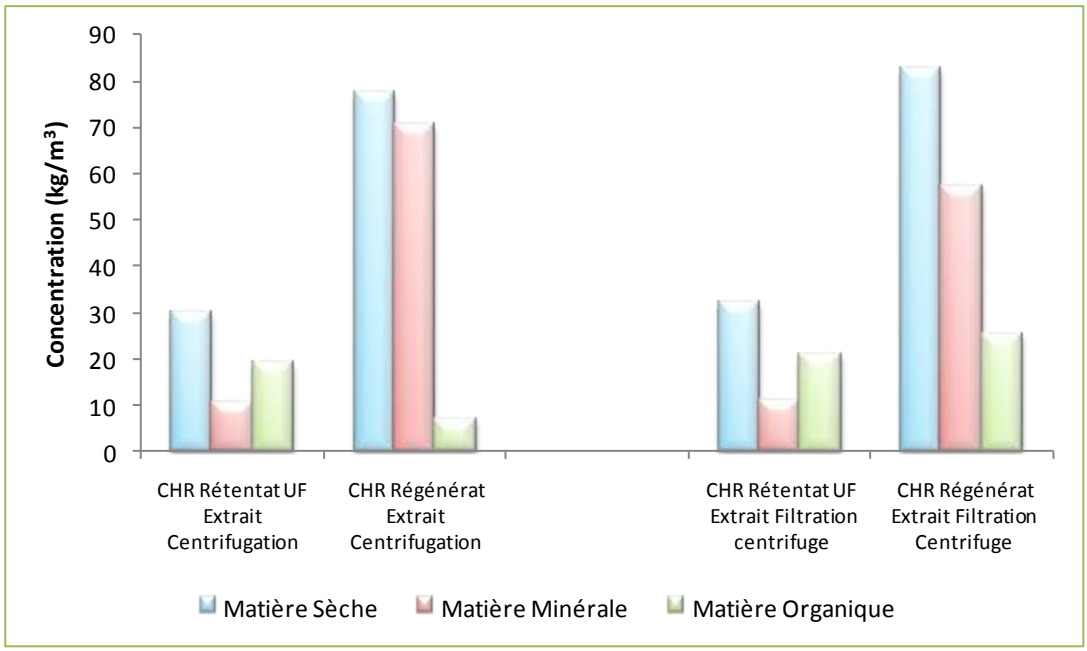


Figure 74 : Composition en matières sèche, minérale et organique des extraits hémicellulosiques décolorés par percolation sur résine échangeuse d'anions et des régénérats obtenus après régénération de cette résine

En effet, la percolation sur la résine du rétentat de l'ultrafiltration de l'Extrait Centrifugation permet de récupérer un extrait hémicellulosique composé de 2,9% de matière sèche, 35,3% de matière minérale et 64,6% de matière organique. Quant au régénérat de la résine à l'issu de la décoloration de cet extrait, il est composé de 7,7% de matière sèche, 91,1% de matière minérale et 8,8% de matière organique.

La percolation sur la résine du rétentat de l'ultrafiltration de l'Extrait Filtration Centrifuge permet de récupérer un extrait hémicellulosique composé de 3,2% de matière sèche, 34,4% de matière minérale et 65,5% de matière organique. Le régénérat dans ce cas est composé de 8,2% de matière sèche, 69,2% de matière minérale et 30,7% de matière organique.

La composition des deux extraits décolorés est très similaire. En revanche, celle des régénérats de la résine pour les deux cas est différente au niveau des quantités de matières minérales et organiques présentes. La matière minérale provient majoritairement de l'étape de régénération par le lavage avec du NaCl 10%, en effet, lors de la régénération, les ions Cl^- sont fixés par la résine alors que les ions Na^+ sont libérés dans les régénérats. La différence entre les quantités de matière organique est probablement due au fait que la résine a fixée plus de molécules organiques dans le cas du rétentat provenant de l'ultrafiltration de l'Extrait Filtration Centrifuge, rappelons que ce rétentat contient au départ légèrement plus de matière organique que le rétentat de l'ultrafiltration de l'Extrait Centrifugation.

L'efficacité de cette étape de décoloration a été évaluée par l'étude des spectres d'absorption en UV des extraits alcalins hémicellulosiques obtenus à l'issu de chaque étape de traitement du procédé, afin de les comparer au niveau de leurs compositions en molécules colorantes (Figure 75 et 76). Les spectres d'absorption sont obtenus par mesure de l'absorbance des solutions à des longueurs d'ondes comprises entre 190 et 1100 nm.

En effet, pour les deux techniques de séparation Liquide/Solide appliquées (Centrifugation et Filtration Centrifuge), l'allure des courbes pour les différentes solutions avant et après décoloration est très similaire.

Pour l'extrait à l'issu de l'extrusion, deux bandes principales, comprises entre 230 et 400 nm, sont observées. Ces bandes, comme pour les extraits à l'échelle laboratoire, sont caractéristiques des groupements phénoliques, de la famille des quinones ou des groupements esters méthyliques et esters d'acide phénolique.

La présence de ces bandes est toujours remarquée après l'étape de centrifugation et de filtration centrifuge, ces composés sont récupérés avec les extraits hémicellulosiques et non pas avec les culots de cette étape.

Dans les rétentats après ultrafiltration, l'intensité de ces bandes diminue remarquablement, alors que celles-ci sont bien visibles dans les perméats. Il est fortement probable, que l'ultrafiltration permet d'éliminer ces structures dans les perméats avec toutes les molécules de faible poids moléculaires : l'ultrafiltration est une étape de concentration et de purification.

La percolation sur la résine échangeuse d'anion des rétentats hémicellulosiques obtenus après l'ultrafiltration élimine pratiquement la plupart des molécules colorantes, les bandes caractéristiques de ces molécules disparaissent sur les courbes représentant ces solutions, pour réapparaître dans les régénérats issus de la régénération de la résine par la solution de NaCl à 10%. Ainsi, la chromatographie sur résine échangeuse d'anion est une technique de décoloration et de purification efficace.

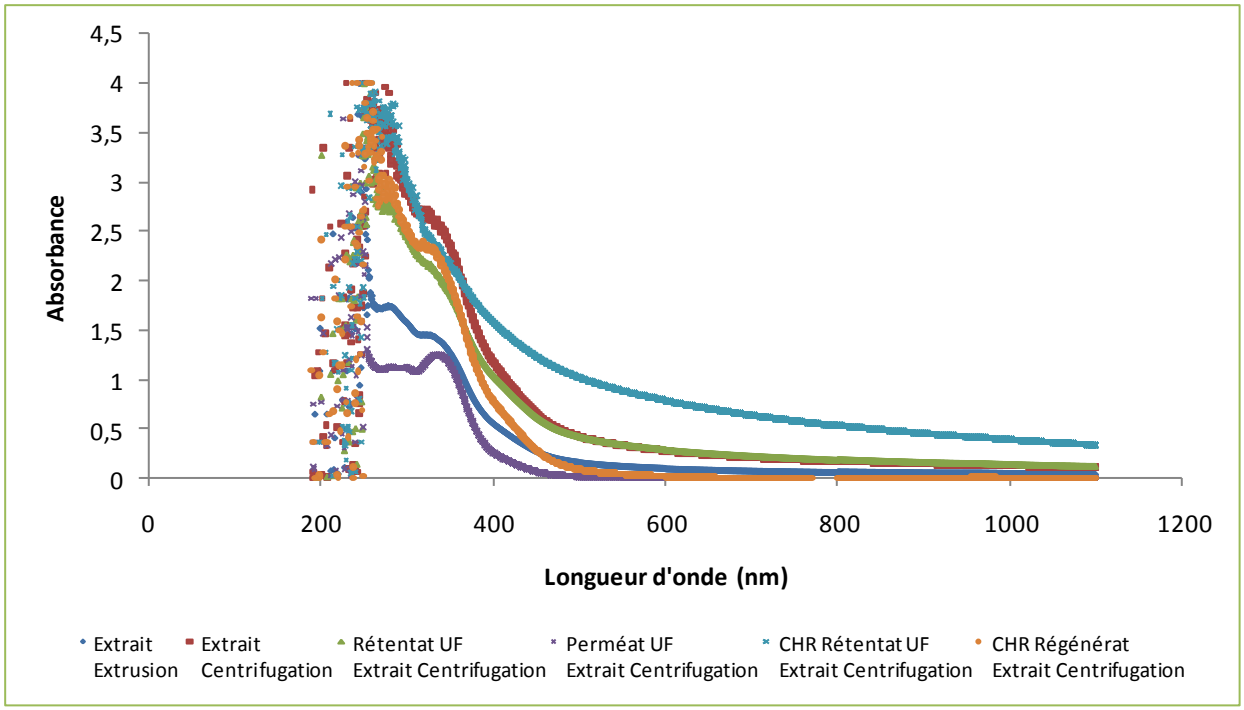


Figure 75 : Spectre d'absorption en UV des extraits alcalins hémicellulosiques à l'issu de chaque étape de traitement du procédé (Etape de séparation Liquide/Solide appliquée : Centrifugation)

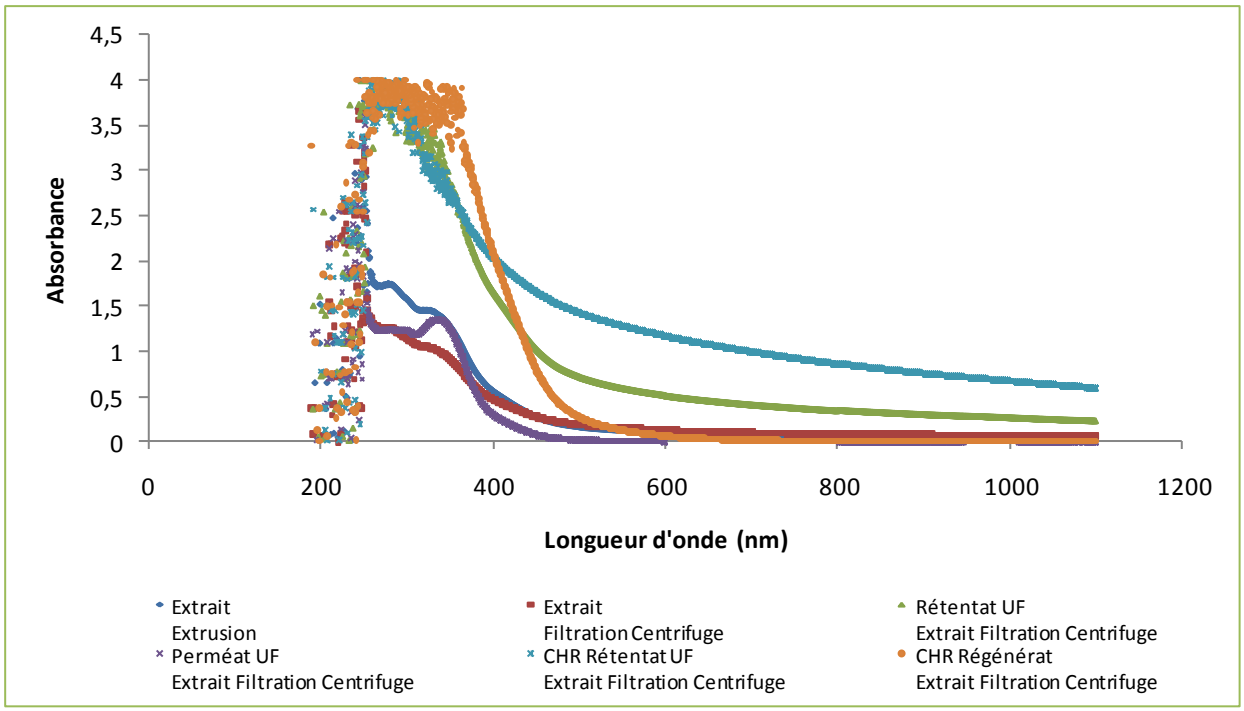


Figure 76 : Spectre d'absorption en UV des extraits alcalins hémicellulosiques à l'issu de chaque étape de traitement du procédé (Etape de séparation Liquide/Solide appliquée : Filtration Centrifuge)

VII. Production des poudres hémicellulosiques

Trois techniques différentes ont été testées afin d'isoler les hémicelluloses des extraits purifiés et décolorés, ces techniques sont la précipitation éthanolique, la lyophilisation et l'atomisation. Les poudres hémicellulosiques produites ont été comparées au niveau de leurs compositions et puretés en hémicelluloses.

VII.1. Neutralisation acide et précipitation éthanolique

L'étape de neutralisation acide et précipitation éthanolique a été appliquée sur les extraits évaporés, les rétentats de l'ultrafiltration et les rétentats de l'ultrafiltration décolorés par percolation sur résine, afin d'obtenir les poudres hémicellulosiques. Cette étape constitue une étape déterminante sur les rendements d'extraction et de production des hémicelluloses à partir du son et de la paille de blé.

Les rendements de récupération en pourcentage de matières de cette étape sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 34).

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
Etape de séparation Liquide/Solide : Centrifugation			
Précipitation de l'extrait après évaporation	37,8	8,0	63,4
Précipitation du rétentat de l'ultrafiltration	53,6	8,5	77,2
Précipitation du rétentat de l'ultrafiltration décoloré par percolation sur la résine	55,3	8,0	81,2
Etape de séparation Liquide/Solide : Filtration Centrifuge			
Précipitation de l'extrait après évaporation	37,3	8,6	59,7
Précipitation du rétentat de l'ultrafiltration	53,1	8,3	73,3
Précipitation du rétentat de l'ultrafiltration décoloré par percolation sur la résine	57,9	9,0	83,6

Tableau 34 : Rendements de précipitation des hémicelluloses après neutralisation acide et précipitation éthanolique

[(1)] Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction des matières précipitées après cette étape et les matières initialement présentes dans l'étape précédente à la précipitation

Les rendements de précipitation de matières organiques sont assez élevés, cette matière organique est majoritairement constituée d'hémicelluloses qui ont la propriété de précipiter en milieu alcoolique. Les molécules de dégradation et les structures possédant des petits poids moléculaires ne précipitent pas dans ce milieu, ainsi qu'une bonne partie des sels minéraux

présents : l'étape de précipitation à l'éthanol constitue une étape supplémentaire de purification, la précipitation étant sélective.

La technique de séparation Liquide/Solide utilisée (Centrifugation ou Filtration Centrifuge) n'a pratiquement aucune influence sur ces rendements de précipitation. En revanche, les étapes de purification et de décoloration augmentent le pourcentage en matière organique précipitée, ce qui est très favorable. Les pourcentages en matière minérale précipitée sont très petits étant donné qu'une partie de cette matière a été éliminée par ultrafiltration, la matière minérale précipitée peut être emprisonnée dans les structures macromoléculaires des hémicelluloses ou bien liées par interaction sur ces structures.

La précipitation éthanolique nécessite l'utilisation de 3 volumes d'éthanol pour 1 volume de solution à précipiter, ce qui est relativement coûteux pour une application industrielle et volumineux et encombrant pour les manipulations. Cette étape peut être remplacée par des techniques de production directe de la poudre hémicellulosique à partir des extraits hémicellulosiqes sans utilisation de solvant. Ces techniques procèdent au séchage physique et direct de la solution elle-même après les différentes étapes de traitement et purification.

Les techniques éliminant l'eau diluant la solution extractante par apport de chaleur comme l'atomisation et les techniques basant sur la sublimation de l'eau comme la lyophilisation, en constituent deux exemples. Ces deux techniques, intégrées dans le procédé de production des hémicelluloses à partir du son et de la paille de blé, constituent la suite de l'étude.

VII.2. Lyophilisation

La lyophilisation est une opération de séchage par phase continue. Elle consiste à ôter l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide de la surgélation puis une évaporation sous vide de la glace formée sans la faire fondre. En effet, sous la pression réduite, la glace contenue dans le produit congelé, objet du séchage, est sublimée. Le principe de base de la lyophilisation est donc basé sur le phénomène de transition de phase de l'eau appelé « sublimation », qui consiste, par réchauffage de l'eau à l'état solide à très basse pression, de la faire passer de l'état solide à l'état gazeux.

L'observation de la courbe de transition de l'eau (Figure 77) permet de préciser les conditions thermodynamiques autorisant cette transition.

Si la pression est suffisamment basse, inférieure à 602 mbars, l'état liquide de l'eau n'existe plus. Les molécules d'eau passent directement de l'état solide à l'état gazeux lors de la sublimation et inversement lors de la condensation. Cependant, pour que la sublimation soit effective, un certain nombre de conditions doivent être réunies. D'une part, il faut fournir de l'énergie au produit et d'autre part, il faut que la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'enceinte soit inférieure à la tension de la vapeur au dessus du produit. Dans ce cas, la sublimation se poursuit jusqu'à ce que la tension de vapeur soit égale à la pression partielle de vapeur d'eau.

Pour prolonger le phénomène, il suffit d'installer un condenseur à basse température capable de piéger les molécules d'eau et ainsi de maintenir la pression partielle à une valeur inférieure à celle de la tension de vapeur d'eau au dessus du produit.

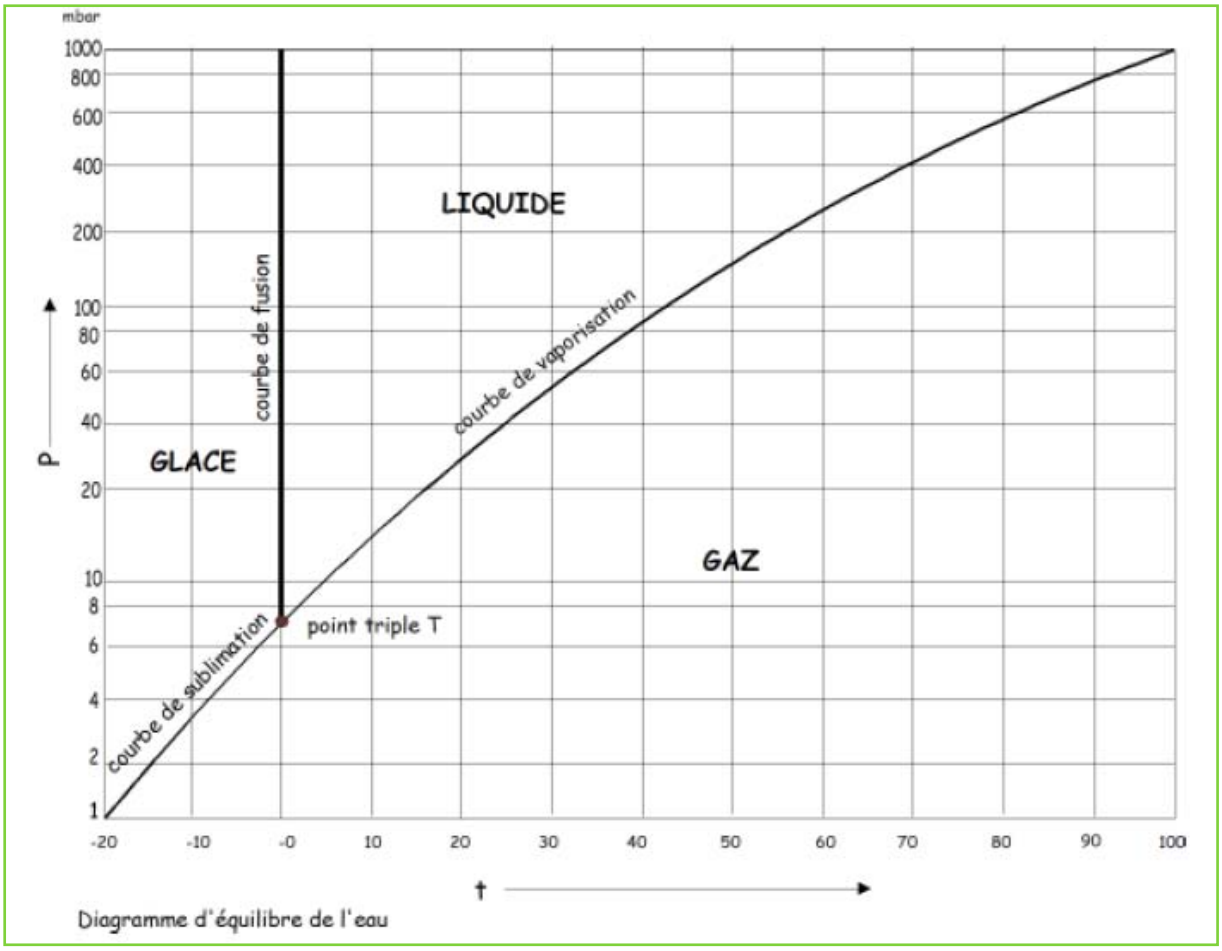


Figure 77 : Schéma de transition de phases de l'eau. Les courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation font apparaître trois zones correspondant chacune à l'état solide, liquide ou gazeux. Le point triple est atteint pour une pression de 602 mbars et une température de 0°C

Sur la base de ces phénomènes et du principe de la lyophilisation, un lyophilisateur comprend en général, une enceinte équipée de plateaux chauffants destinés à recevoir le produit à lyophiliser, un piège ou condensateur de la vapeur d'eau et une pompe à vide permettant de contrôler la pression dans l'enceinte (Figure 78).

L'opération de déshydratation par lyophilisation se décompose en trois phases majeures : la congélation, la dessiccation primaire et la dessiccation secondaire.

La congélation est la phase la plus critique du cycle car elle est conditionnée par la nature de la matière à lyophiliser et sa température de congélation. La température de cette matière est diminuée à une valeur comprise entre -20°C et -80°C, de façon à obtenir une solidification uniforme. L'eau est ainsi bloquée sous forme de glace dans la situation où elle se trouvait à

l'état liquide, ce qui évite toute altération du produit. Plus la température de congélation est basse et d'autant la durée totale du procédé est augmentée.

La phase de sublimation ou de dessiccation primaire consiste à extraire l'eau sous forme de glace dite « glace libre », sans décongeler le produit, avec une pression inférieure à la tension de vapeur de la glace. Sous un vide situé aux environs de 100 µbar mais pouvant varier fortement d'un produit à l'autre (de 5 µbar à 500 µbar), une chaleur est apportée au produit afin que la glace se sublime. La chaleur est généralement apportée par conduction avec des étagères contenant un fluide caloporteur. La vapeur d'eau formée quitte le produit et est capturée par congélation à l'aide d'un condenseur ou piège froid et la déshydratation du produit se poursuivra en continu. Pendant cette étape, le niveau de vide, la température du produit et le temps de dessiccation sont des paramètres importants car ils déterminent le flux de sublimation à l'intérieur du lyophilisateur. Un flux de vapeur très élevé peut emporter avec lui le produit à lyophiliser. Un cycle très court laissera trop d'eau dans le produit, qui pourra être dégradé lors de la dessiccation secondaire. A l'inverse, un cycle très long peut dégrader certaines molécules. Lorsque la plus grande partie de l'eau s'est sublimée, le produit initial perd 80 à 90% de son eau.

La dessiccation secondaire, quant à elle, consiste à enlever les dernières traces d'eau retenues par le produit, appelées « eau captive », par désorption, sous un vide poussé jusqu'aux environs de 5 µbar et une température positive, afin d'éliminer certaines molécules d'eau qui peuvent rester piéger en surface. A la fin du cycle, le produit est sec à 95% ou plus.

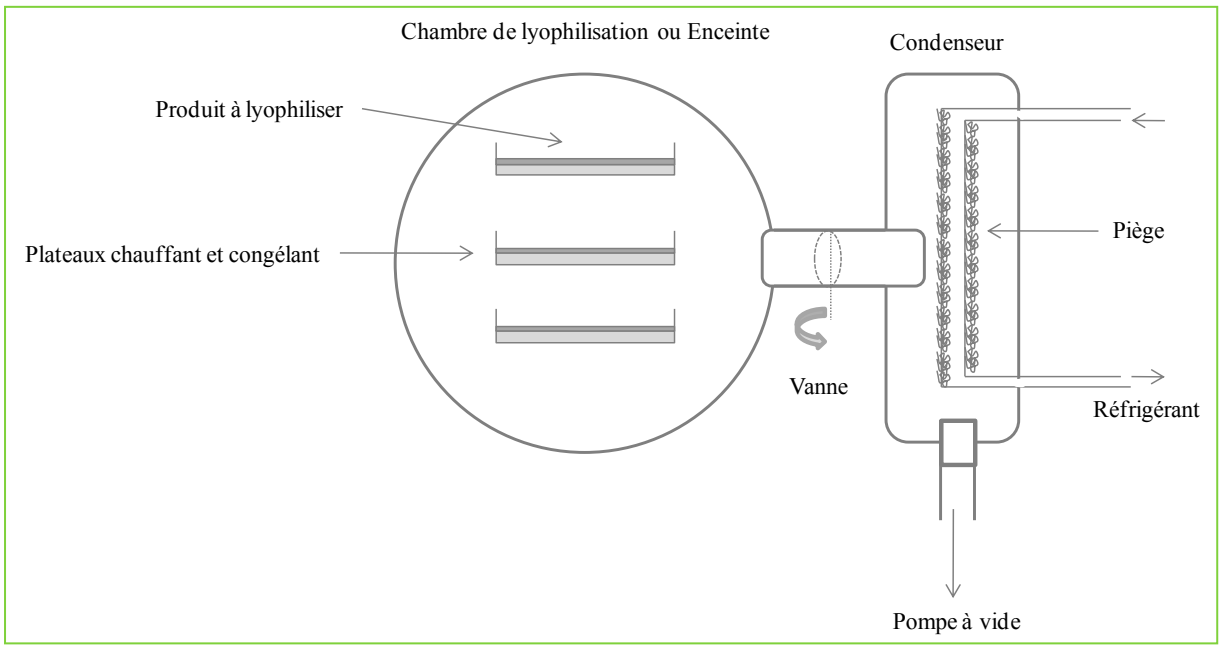


Figure 78 : Schéma de principe des systèmes de lyophilisation dotés d'enceintes à plateaux

Les avantages de la lyophilisation sont nombreux, en effet cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés du produit à traiter. Les hémicelluloses lyophilisées conservent ainsi leurs structures et leurs caractéristiques et le retour à l'état initial se fait rapidement par simple absorption d'eau, ce qui conserve l'aspect original et les propriétés initiales. Mais contrairement à la précipitation éthanolique, la lyophilisation ne participe pas à la purification des extraits hémicellulosiques.

La lyophilisation a été appliquée en fin du procédé de production des hémicelluloses directement sur les rétentats de l'ultrafiltration décolorés par percolation sur résine. Les rendements de récupération en pourcentage de matières après cette étape pour les deux techniques de séparation Liquide/Solide sont très comparables (Tableau 35).

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
Etape de séparation Liquide/Solide : Centrifugation			
Lyophilisation directe du rétentat de l'ultrafiltration après décoloration par percolation sur résine	94,4	92,6	95,7
Etape de séparation Liquide/Solide : Filtration Centrifuge			
Lyophilisation directe du rétentat de l'ultrafiltration après décoloration par percolation sur résine	93,5	96,8	95,0

Tableau 35 : Rendements de récupération en pourcentage de matières après l'étape de la lyophilisation

(1) Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction des matières récupérées après cette étape et les matières initialement présentes dans les rétentats décolorés

Les rendements en matière organique sont élevés et supérieurs à ceux obtenus par précipitation éthanolique, ce qui est très avantageux.

Au contraire, les rendements en matière minérale, aussi très élevés et supérieurs à ceux obtenus par précipitation éthanolique, ne sont pas souhaitables. En effet, dans le cas de séchage direct de la fraction hémicellulosique par lyophilisation, le teneur en matière minérale, restante après les traitements par ultrafiltration et chromatographie sur résine, est conservée dans les poudres hémicellulosiques obtenues.

VII.3. Atomisation

L'atomisation est définie comme une technique de séchage par convection qui consiste à céder, au produit à sécher, une énergie thermique par un flux gazeux. Le séchage s'effectue d'une manière dispersive : le produit est atomisé sous la forme de fines gouttelettes. La principale caractéristique de ce type de déshydratation est le haut niveau de transfert de masse

et de chaleur consécutif au haut degré de mélange des phases et surtout à la très grande surface d'échange.

Cette opération de séchage se divise en trois grandes étapes successives.

La première étape consiste en la dispersion de la suspension à atomiser dans une chambre d'atomisation par pulvérisation sous forme d'un brouillard simultanément à l'addition du gaz dessiccatif chauffé. La pulvérisation est assurée par une buse qui permet d'obtenir des gouttelettes de diamètre variant entre 10 et 500 µm.

La deuxième étape est l'évaporation de l'eau au contact du gaz chaud, étape qui est presque instantanée. Pendant cette étape, la température du gaz dessiccatif diminue tandis que celle du produit croît sans toutefois excéder la température du produit final dans le système de récupération. C'est la raison pour laquelle, l'atomisation peut être retenue pour la déshydratation des produits thermolabiles.

La dernière étape consiste en la séparation du produit sec du gaz par l'intermédiaire d'un système de récupération de type cyclone.

Le principe des systèmes de séchage par atomisation est représenté dans la figure ci-dessous (Figure 79).

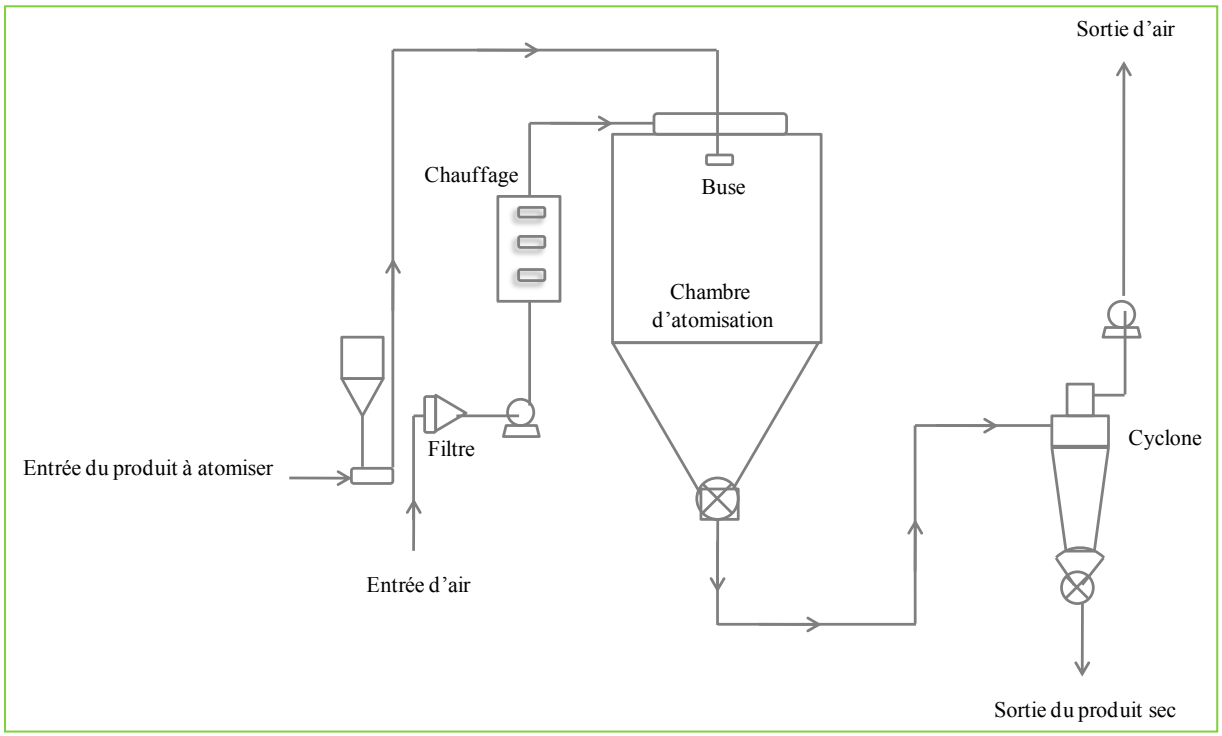


Figure 79 : Schéma de principe des systèmes de séchage par atomisation

L'atomisation est une technologie qui présente de nombreux avantages. Elle permet le séchage de produits très dilués et malgré les valeurs extrêmes que peut atteindre la

température du gaz dessiccatif (>250°C), la température du produit dans la chambre ne peut pas dépasser la température d'ébullition de la phase liquide. De plus les débits de produit à déshydrater peuvent être très importants comparé à ceux des autres techniques de séchage.

Cependant, le mécanisme de séchage reste la principale restriction à l'utilisation de l'atomisation comme mode de séchage de particules. Plus précisément, c'est le comportement des particules lors de l'évaporation de l'eau qui est difficilement contrôlable. Généralement, la séquence des différentes phases de l'évaporation de l'eau est la suivante :

- La pulvérisation de la suspension dans la chambre d'atomisation,
- L'entraînement des gouttelettes par le courant d'air chaud qui fournit l'énergie de vaporisation de l'eau,
- La concentration des particules en solution par évaporation de l'eau,
- Le rapprochement des particules qui finissent par s'agréger lors de l'élimination de l'eau,
- Et finalement, la récupération des agrégats de séchage dans le cyclone.

Le mécanisme d'évaporation de l'eau induit donc un phénomène de concentration puis d'agrégation des particules.

Comme la lyophilisation, l'atomisation a été appliquée en fin du procédé de production des hémicelluloses directement sur les rétentats de l'ultrafiltration décolorés par percolation sur résine. Les rendements de récupération en pourcentage de matières après cette étape pour les deux techniques de séparation Liquide/Solide sont relativement comparables (Tableau 36), même s'ils sont légèrement plus élevés dans le cas de la centrifugation que dans celui de la filtration centrifuge.

	Rendements en %MS[(1)]	Rendements en %MM[(1)]	Rendements en %MO[(1)]
Etape de séparation Liquide/Solide : Centrifugation			
Atomisation directe du rétentat de l'ultrafiltration après décoloration par percolation sur résine	41,0	3,6	61,5
Etape de séparation Liquide/Solide : Filtration Centrifuge			
Atomisation directe du rétentat de l'ultrafiltration après décoloration par percolation sur résine	27,7	2,6	40,9

Tableau 36 : Rendements de récupération en pourcentage de matières après l'étape de l'atomisation

(1) Les rendements en % de matières sont exprimés en fonction des matières récupérées après cette étape et les matières initialement présentes dans les rétentats décolorés

Les rendements en matières organiques obtenus sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour la production des hémicelluloses par précipitation éthanolique et très inférieurs à ceux obtenus par lyophilisation. Ces rendements modestes sont dus à la perte d'une grande partie de la suspension hémicellulosique par formation des films collants et gélifiants sur la paroi de la chambre d'atomisation de l'atomiseur. Les propriétés très gélifiantes et collantes des ces macromolécules et les viscosités élevés des solutions empêchent la pulvérisation et la dispersion homogènes des suspensions pour en éliminer l'eau.

Les rendements en matières minérales de l'atomisation sont très faibles et inférieurs à ceux obtenus par précipitation éthanolique et par lyophilisation. Ce résultat est très avantageux et souhaitable puisqu'il augmente la pureté des hémicelluloses produites.

L'utilisation de l'atomisation peut donc être envisagée pour la production industrielle des poudres hémicellullosiques. Néanmoins, les conditions de fonctionnement (concentration des extraits, température de séchage) doivent être optimisées afin de minimiser les pertes en matière organique.

VIII. Caractéristiques des poudres hémicellulosiques produites

VIII.1. Composition chimique

L'étude de la composition chimique des poudres hémicellulosiques produites par précipitation éthanolique, lyophilisation et atomisation après les différents traitements de purification subit montre des compositions en matières sèches très élevées. Ces matières sèches sont majoritairement composées de matières organiques, elles mêmes composées d'hémicelluloses, de protéines et de lignine (Figure 80).

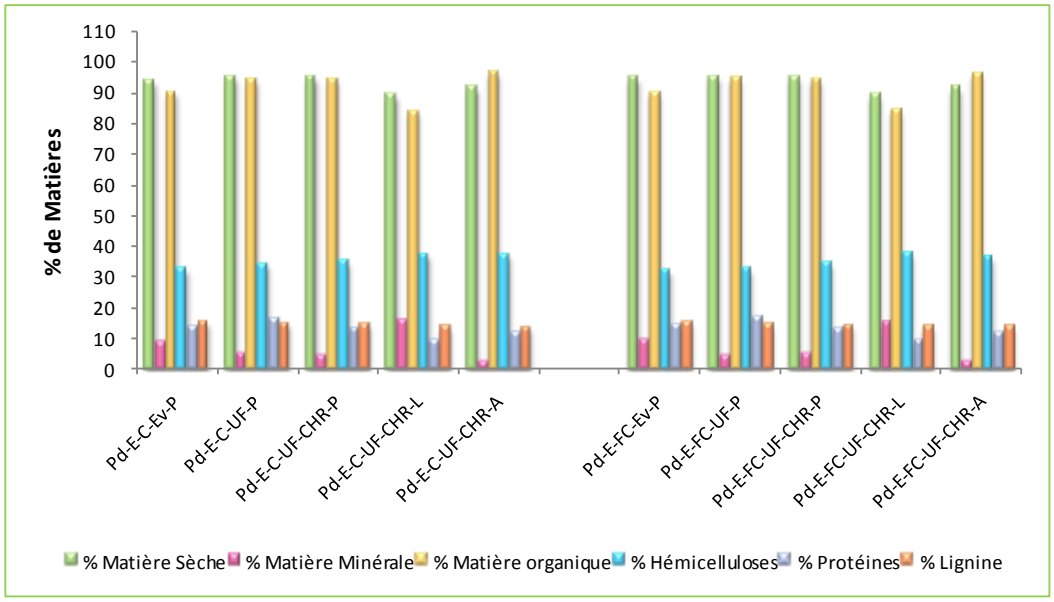


Figure 80 : Composition chimique en matières des poudres hémicellulosiques produites par précipitation éthanolique, lyophilisation et atomisation, (cf. Figure 67 pour la codification)

La composition en ces matières et molécules est assez similaires pour toutes les poudres produites, quelques soient les conditions de traitement, ce qui est assez logique car elles proviennent toutes du même extrait alcalin produit lors de l'étape de l'extrusion. Il apparaît que les différentes étapes de purification subites n'interfèrent pas au niveau de ces compositions, les quantités de matières organiques et d'hémicelluloses en particulier augmentent à peine de 5% après ces étapes.

Au contraire, la composition en matières minérales est très dépendante de ces traitements. Le taux de matières minérales diminue dans les poudres produites par précipitation alcoolique après les étapes d'ultrafiltration et de chromatographie sur résine échangeuse d'anion par rapport à celui présent dans les poudres obtenues par précipitation directe après évaporation, et ce pour les deux techniques de séparation Liquide/Solide utilisées. Ce résultat est souhaitable car il augmente la pureté des hémicelluloses isolées et conserve leurs propriétés rhéologiques et viscosifiantes.

En revanche, ce taux est plus élevé dans les poudres produites par lyophilisation. En effet, les sels minéraux qui n'ont pas été éliminés par l'ultrafiltration et qui restent présents dans les rétentats décolorés et lyophilisés, sont récupérés avec les hémicelluloses lors de cette étape.

Les poudres obtenues par atomisation possèdent le taux en matière minérale le moins élevé par rapport à toutes les poudres produites. Ceci peut être expliqué par le fait que les sels minéraux, possèdant de petites tailles moléculaires par rapport aux macromolécules hémicellulosiques, sont éliminés lors de la séparation dans le cyclone de l'atomiseur.

Toutes ces observations montrent que finalement, même si l'étape de précipitation éthanolique constitue une étape supplémentaire de purification des hémicelluloses, elle n'est pas la seule méthode permettant de produire de poudres hémicellulosiques. Elle peut être bien remplacée par la lyophilisation mais plus avantageusement par l'atomisation.

A noter que moins de 60% de la composition en matière organique des poudres hémicellulosiques a été identifiée dans le cas de l'extrusion combiné paille/son, alors que l'identification dépassait les 80% dans le cas de l'extraction agité du mélange paille/son à l'échelle laboratoire. Ceci est probablement du au fait que l'extrusion peut entraîner la co-extraction de nombreuses autres molécules qui se retrouvent dans les poudres finales (pectines, cires végétales,…).

VIII.2. Composition en sucres

Comme pour les poudres hémicellulosiques produites à l'échelle laboratoire, la composition en sucres des poudres hémicellulosiques obtenues par extrapolation du procédé à l'échelle pilote a été étudiée par HLPC.

A l'issu des différentes étapes et traitements, les sucres composant les hémicelluloses isolées sont pratiquement les mêmes ce qui est assez logique, il s'agit de la même suspension hémicellulosique au départ (Figure 81).

La composition en xylose est majoritaire par rapport à celle d'arabinose, de glucose et de galactose, avec des ratios Xylose/Arabinose compris entre 2,6 et 3,3. Ces ratios sont caractéristiques des structures hémicellulosiques du son de blé, les ratios caractérisant la paille de blé étant aux alentours de 7. En effet, le trempage du son dans la solution alcaline pendant une heure avant son introduction avec la paille dans l'extrudeur bi-vis favorise l'extraction et la solubilisation des hémicelluloses du son par rapport à celles de la paille, le temps de séjour du mélange paille/son, une fois introduit dans l'extrudeur, étant très bref, de l'ordre de quelques minutes.

Ce résultat est souhaité puisque le but principal de l'extrusion est l'extraction des hémicelluloses du son possédant plus de propriétés viscosifiantes du fait de leurs chaînes très ramifiées. Ces chaînes ont tendances à former des films hémicellulosiques aux propriétés et caractéristiques très intéressantes pour des applications ultérieures. La paille sert juste de simple support pour le son dans l'extrudeur.

Néanmoins, les ratios Xylose/Arabinose obtenus sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour les poudres hémicellulosiques du son seul et du mélange paille/son à l'échelle laboratoire. Ceci indique qu'une partie des hémicelluloses de la paille est quand même extraite lors de l'extrusion, ou bien que le degré de branchement des chaînes hémicellulosiques dans ce cas est différent, du fait que la matière première (son et paille) utilisée pour la production des hémicelluloses à l'échelle pilote est différente de celle utilisée pour la production des hémicelluloses à l'échelle laboratoire ; les deux matières premières provenant de deux saisons de récolte différentes.

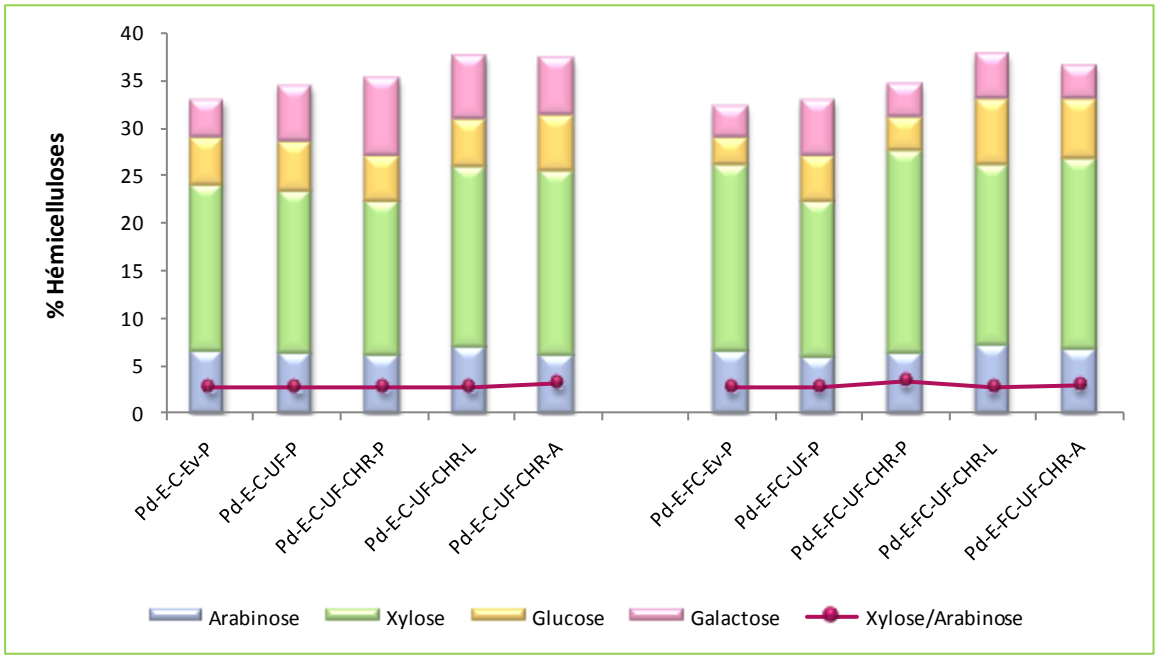


Figure 81 : Composition en sucres et pureté des hémicelluloses produites à l'échelle pilote, les % sont exprimés en fonction des matières organiques des poudres hémicellulosiques

La somme de tous les monosaccharides présents constitue la pureté en hémicelluloses des poudres hémicellulosiques. Ces puretés augmentent légèrement après les étapes de purification mais restent très inférieures à celles obtenues lors de la production des hémicelluloses à l'échelle laboratoire. Cela peut être dû aux volumes assez importants obtenus après l'extrusion, à la multiplicité des étapes de traitement et au stockage des solutions dans la solution alcaline plusieurs jours avant d'être traitées. Ceci a peut être favorisée la dégradation des chaînes xylaniques et, lors de la production des poudres, a conduit à sous estimer les taux en hémicelluloses réellement extraits. De plus, l'action mécanique de l'extrudeur favorise l'extraction des molécules avec beaucoup moins de sélectivité que l'hydrolyse chimique.

Au total, le taux d'hémicelluloses produites à la fin du procédé constitue 37,5% des hémicelluloses extraites lors de l'étape de l'extrusion et seulement 15,1% des hémicelluloses initialement présentes dans la matière végétale brute (son désamidonnée et paille broyée).

VIII.3. Couleur et aspect

L'étude des couleurs des poudres hémicellulosiques produites a été effectuée par mesure des indices de coloration (L*a*b*) par spectrocolorimétrie (Tableau 37).

	L*	a*	b*
Etape de séparation Liquide/Solide : Centrifugation			
Pd – E – C – Ev – P	56,81	4,22	18,07
Pd – E – C – UF – P	58,97	4,55	18,01
Pd – E – C – UF – CHR – P	61,86	3,82	15,52
Pd – E – C – UF – CHR – L	47,24	7,44	27,90
Pd – E – C – UF – CHR – A	66,19	5,90	31,32
Etape de séparation Liquide/Solide : Filtration Centrifuge			
Pd – E – FC – Ev – P	57,15	3,56	16,98
Pd – E – FC – UF – P	55,84	5,32	18,00
Pd – E – FC – UF – CHR – P	61,66	3,51	15,51
Pd – E – FC – UF – CHR – L	46,32	8,69	30,31
Pd – E – FC – UF – CHR – A	67,02	5,39	31,70

Tableau 37 : Etude des couleurs des poudres hémicellulosiques produites à l'échelle pilote selon la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) par mesure des indices de couleur (L*a*b*), (cf. Figure 67 pour la codification)

Les indices de couleur des poudres produites dans le procédé utilisant la centrifugation comme technique de séparation Liquide/Solide sont très similaires à ceux des poudres produites dans le procédé utilisant une séparation Liquide/Solide par filtration centrifuge. Il

paraît que cette étape n'a aucune influence sur les couleurs des hémicelluloses obtenues. Au contraire, les indices L*, a* et b* varient selon les technologies utilisées afin de les produire. L'indice de clarté L* augmente pour les poudres produites par précipitation éthanolique après les étapes de purification par ultrafiltration et chromatographie sur résine échangeuse d'anion, cet indice indique le degré de blancheur des poudres qui deviennent plus claires après l'élimination des composants colorants indésirables. Les indices a* et b* de ces poudres varient légèrement après la purification, les poudres possèdent des teintes qui tendent légèrement vers le rouge et le jaune.

En ce qui concerne les hémicelluloses produites par lyophilisation, l'indice L* chute remarquablement, et il est le plus petit parmi tous les autres. Les poudres ainsi obtenues perdent de leur teinte blanche et la valeur de l'indice b* montre qu'elles gagnent en coloration jaune. La production d'hémicelluloses par atomisation donne les poudres les plus claires, l'indice L* les caractérisant est le plus élevé. Ces poudres possèdent une valeur assez élevée pour l'indice b* indiquant une coloration jaunâtre. Cette coloration est due à l'oxydation de certaines molécules, sous l'effet de la température lors de l'atomisation, mais également à des réactions de types Maillard produisant des molécules colorées.

L'aspect des hémicelluloses obtenues après les différentes étapes du procédé, avant d'être broyées en poudres, est présenté dans la figure ci-dessous (Figure 82).

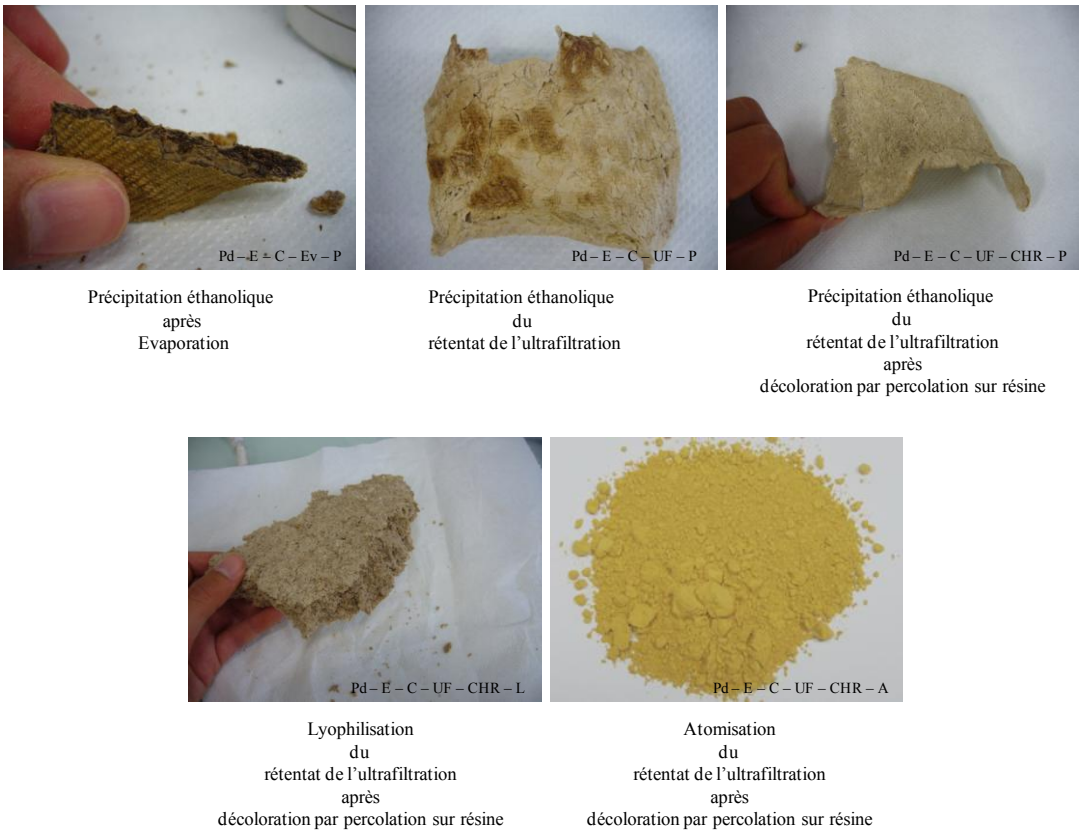


Figure 82 : Aspect des poudres hémicellulosiques produites après les différentes étapes de traitement du procédé

Les hémicelluloses obtenues par précipitation éthanolique présentent un aspect cassant avec des couleurs variables selon les traitements subits. Ces hémicelluloses nécessitent d'être broyée pour avoir un aspect homogène valorisable par la suite. La lyophilisation permet d'obtenir directement une poudre granuleuse et légèrement spongieuse, l'aspect homogène est facilement obtenu par broyage ou frottement à la main. L'atomisation, quant à elle, permet de produire une poudre jaune, très fine et facilement valorisable. A noter que la structure, en particulier la finesse, des poudres hémicellulosiques est un paramètre qui influe fortememt sur la mesure de la coloration.

IX. Conclusion

L'extrapolation du procédé de production des hémicelluloses à partir du son et de la paille de blé à l'échelle pilote a permis de produire des poudres hémicellulosiques de pureté de 32%. Cette pureté augmente à 38% en intégrant au procédé des techniques de purification et de décoloration des suspensions hémicellulosiques telles que l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine échangeuse d'anion, mais reste toujours inférieure à celle obtenue après les mêmes traitements à l'échelle laboratoire.

Les technologies employées au fur et au mesure de la progression du procédé vers la production finale n'a aucune influence sur la composition finale en matière organique des hémicelluloses, ni sur leurs compositions en monosaccharides constitutifs des chaînes xylaniques.

Au contraire, et pour la dernière étape du procédé qu'est la production et l'isolement des poudres hémicellulosiques, les techniques utilisées paraissent avoir un grand impact sur le taux des sels minéraux présents dans ces poudres. En effet, la précipitation éthanolique et l'atomisation permettent d'avoir une poudre avec un taux de sels minéraux très faibles. En revanche, l'emploi de la lyophilisation comme technique de production a le désavantage de conserver dans les poudres finales toute la quantité minérale restant dans l'extrait hémicellulosique après les étapes de purification et notamment l'ultrafiltration.

Les couleurs et aspects des hémicelluloses obtenues varient selon les traitements, mais au final et après broyage dans certains cas, toutes les poudres produites se trouvent sous une forme facilement valorisable, notamment pour la production des films hémicelllosiques.

Finalement, il apparaît que le procédé combinant l'extrusion, l'ultrafiltration, la chromatographie d'échange d'ions et l'atomisation conduit à la production d'une poudre hémicellulosique ayant des propriétés comparables à celle obtenue par la précipitation éthanolique qui est relativement la technique de référence.

Néanmoins, la pureté de la poudre et sa coloration reste trop importante pour envisager une application industrielle. De plus, l'étape d'atomisation doit encore être optimisée afin d'obtenir des rendements de récupération plus élevés.

Chapitre 5. Ultrafiltration des suspensions hémicellulosiques

Ce chapitre comprend les analyses effectuées et les études menées lors de l'étape de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques obtenus à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote afin de comprendre les limitations de cette étape et les phénomènes intervenant tels que les phénomènes de polarisation de concentration au niveau de la surface membranaire et les phénomènes de colmatage de la membrane. De plus, des solutions modèles ont été préparées à partir des hémicelluloses produites afin de mieux comprendre ces phénomènes.

I. Introduction

Rappelons que l'ultrafiltration a été intégrée dans le procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé en tant qu'une étape de concentration et de purification. Cependant, l'application d'une telle technique nécessite de mettre au point les conditions opératoires permettant d'obtenir les résultats souhaitées, ainsi que de déterminer le type de membrane à utiliser et ses caractéristiques.

En effet, les conditions optimales d'une telle technique ne sont pas faciles à déterminer car le volume hydrodynamique des solutions à ultrafiltrer n'est pas directement lié au poids moléculaires des molécules en question, ici les hémicelluloses. La flexibilité et les ramifications de ces macromolécules agissent sur leur perméabilité à travers les pores et donc sur le choix du seuil de coupures des membranes. Les biopolymères agissent aussi sur la viscosité de la solution et risquent ainsi de former des dépôts au niveau des membranes d'ultrafiltration.

Des études antérieures (Maréchal et al., 2004), menées sur des extraits hémicellulosiques obtenus par extraction agitée et par extrusion, ont montré que l'ultrafiltration des suspensions hémicellulosiques est possible dans des modules en fibres creuses et dans des modules en cassettes. Les membranes utilisées étaient des membranes en polyéthersulfone ou des membranes en acétate de cellulose possédant des seuils de coupure compris entre 1 kDa et 50 kDa. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les membranes en polyéthersulfone dans les modules en fibres creuses pour les seuils de coupure compris entre 10 et 50 kDa selon que les extraits proviennent de l'extrusion ou de l'extraction agitée.

Ces études antérieures ont guidées nos choix pour les membranes et les conditions opératoires et de ce fait l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques, obtenus à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote, a été menée avec des membranes fibres creuses en polyéthersulfone possédant un seuil de coupure de 30 kDa.

Afin de comprendre les limitations de cette étape, les phénomènes qui régissent la filtration (polarisation de concentration et colmatage) et les mécanismes de séparation, l'ultrafiltration a été menée en mode boucle (recyclage du rétentat et du perméat dans la solution d'alimentation), dans de différentes conditions hydrodynamiques (pression transmembranaire et vitesse tangentielle).

L'ultrafiltration a également été menée sur des solutions modèles reconstituées à partir des poudres hémicellulosiques produites afin de comprendre l'influence de la composition sur les performances de la filtration.

II. Ultrafiltration des extraits hémicellulosiques – Echelle laboratoire

Rappelons que dans le procédé de production des hémicelluloses à partir du son, de la paille et du mélange paille/son à l'échelle laboratoire, l'intégration de l'ultrafiltration dans le procédé est testée à deux niveaux différents :

- Directement après l'étape de séparation Liquide/Solide et avant l'étape de percolation sur résine,
- Après l'étape de percolation sur résine.

De ce fait, l'ultrafiltration tangentielle en boucle, à température ambiante, de ces deux types de solutions est étudiée. Pour faciliter la discussion par la suite, les termes « ultrafiltration des extraits alcalin » et « ultrafiltration des extraits alcalins décolorés » respectifs au premier et au deuxième type de solution seront utilisés.

Lors de l'ultrafiltration de ces solutions, l'influence de différentes pressions transmembranaires et de différentes vitesses tangentielles, sur les flux des perméats est observée. Ces observations vont permettre de déterminer l'importance relative des phénomènes limitants tels que la polarisation de concentration et le colmatage.

A noter que toutes les mesures ont été précédées d'un suivi au cours du temps de ces flux des perméats pour vérifier que l'état stationnaire est atteint.

II.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps

II.1.1. Les extraits hémicellulosiques du son

Les flux massiques des perméats des différentes solutions sont déterminés par mesure des débits massiques de ces perméats. Les valeurs obtenues sont des valeurs massiques globales (kg/h), qui, ensuite, sont rapportées à l'unité de surface filtrante de la membrane (0,14 m^2) pour obtenir des valeurs en kg/h.m^2. En unité internationale, le flux du perméat peut être exprimé sous la forme d'une vitesse en m/s (m^3/m^2.s).

L'évolution des flux des perméats au cours du temps, à pression transmembranaire et vitesse tangentielle constantes, pour les deux types d'extraits hémicellulosiques (extraits alcalins (Figure 83) et extraits alcalins décolorés (Figure 84)) montre des flux très inférieurs à ceux obtenus lors de l'ultrafiltration d'une eau pure.

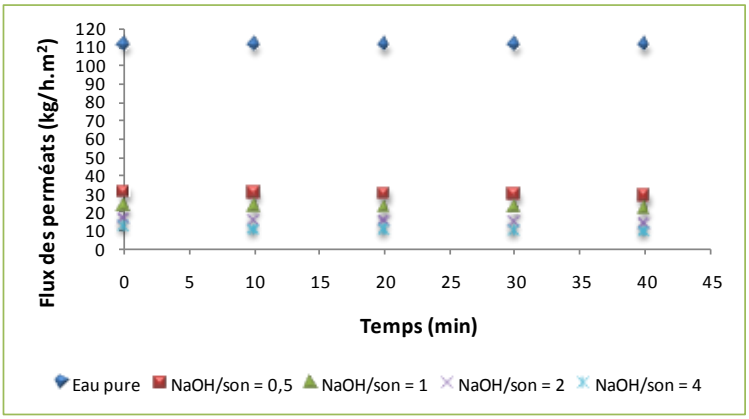


Figure 83 : Extraits hémicellulosiques du son : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de « l'ultrafiltration des extraits alcalins » ; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s ; T = 20°C

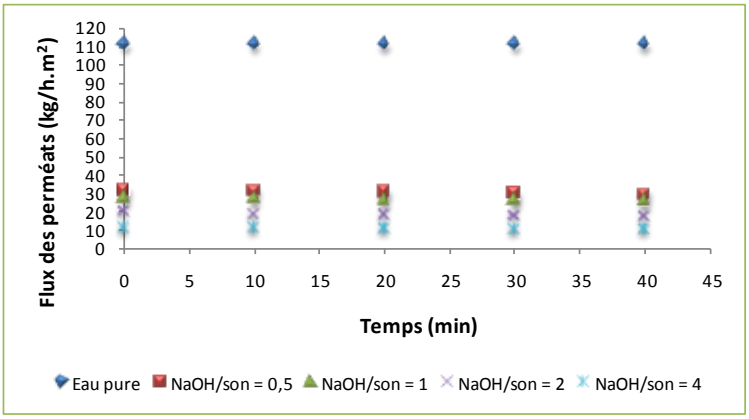


Figure 84 : Extraits hémicellulosiques du son : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de « l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés » ; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s ; T = 20°C

Cette différence peut être expliquée par le fait que les viscosités de ces solutions sont supérieures à celle de l'eau (Tableau 38) ou bien par le fait qu'une couche de polarisation de concentration et/ou des phénomènes de colmatage commencent à apparaître.

	Extraits alcalins		Extraits alcalins décolorés	
	Matière sèche (kg/m^3)	Viscosité (Pa.s)	Matière sèche (kg/m^3)	Viscosité (Pa.s)
NaOH/son = 0,5	16,0	$1,9.10^{-3}$	17,3	$1,4.10^{-3}$
NaOH/son = 1	34,8	$2,6.10^{-3}$	35,1	$2,9.10^{-3}$
NaOH/son = 2	56,7	$5,4.10^{-3}$	58,0	$5,6.10^{-3}$
NaOH/son = 4	98,5	$6,9.10^{-3}$	99,1	$6,1.10^{-3}$
Eau pure		1.10^{-3}		1.10^{-3}

Tableau 38 : Composition en matière sèche des extraits alcalins et des extraits alcalins décolorés et variation de la viscosité de ces solutions avec le rapport NaOH/son

L'évolution des flux des perméats au cours du temps est suivie pour les différentes solutions afin de déterminer la valeur de ces flux à l'état stationnaire.

Les courbes tracées montrent que quelques soient les conditions de fonctionnement choisies (pression et vitesse tangentielle), et quelques soient le type de solution à filtrer (décolorée ou non), une légère et progressive diminution est observée au cours du temps et un état quasi-stationnaire est atteint après 40 minutes de filtration pour une condition fixée. Dans tous les cas, la décroissance n'est que de 15% maximum.

La valeur initiale de ces flux dépend du pourcentage en matière sèche de la solution d'alimentation composée majoritairement de matière minérale et dépendante de la concentration en NaOH de la solution extractante.

Pour les extraits obtenus avec les rapports NaOH/son les plus faibles (0,5 et 1), les flux initiaux sont supérieurs à 20 kg/h.m^2. En revanche, pour les extraits obtenus avec les rapports NaOH/son les plus élevés (2 et 4), les flux initiaux sont inférieurs à 20 kg/h.m^2. Ainsi, il est possible de supposer que la charge minérale apportée par la solution extractante intervient dans les mécanismes de filtration.

De plus, les valeurs de ces flux dépendent du type de solution ultrafiltrée. En effet, ces valeurs sont légèrement plus élevées lorsqu'il s'agit de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés. Il est probable que dans ce cas, certaines molécules participant aux phénomènes et mécanismes de filtration sont éliminées par la résine et leurs absences induisent une légère augmentation des flux.

II.1.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille

Les flux massiques des perméats de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille sont mesurés de la même façon que ceux des extraits hémicellulosiques du son.

Comme pour les extraits du son, l'évolution des flux des perméats au cours du temps des extraits de la paille, à pression transmembranaire et vitesse tangentielle constantes, pour les deux types d'extraits hémicellulosiques (extraits alcalins (Figure 85) et extraits alcalins décolorés (Figure 86)) montre des flux très inférieurs à ceux obtenus lors de l'ultrafiltration d'une eau pure.

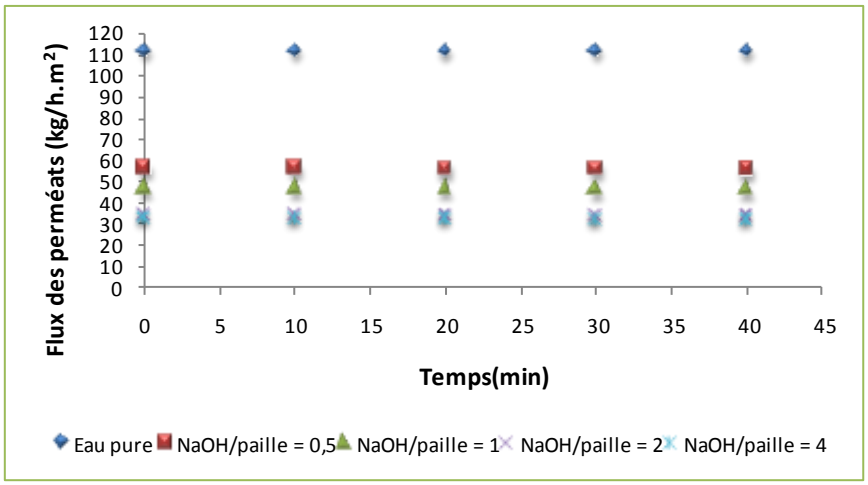


Figure 85 : Extraits hémicellulosiques de la paille : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de « l'ultrafiltration des extraits alcalins » ; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s ; T = 20°C

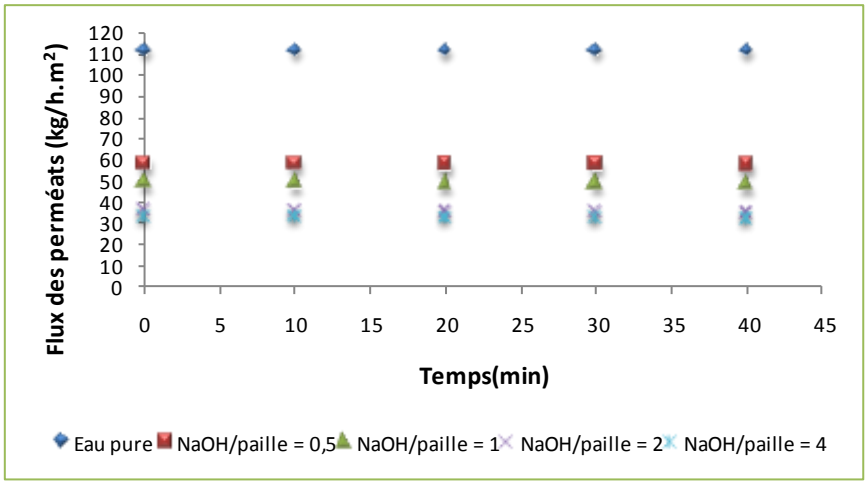


Figure 86 : Extraits hémicellulosiques de la paille : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de « l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés » ; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s ; T = 20°C

De la même façon, cette différence peut être expliquée par le fait que les viscosités de ces solutions sont supérieures à celle de l'eau (Tableau 39) ou bien par le fait qu'une couche de polarisation de concentration et des phénomènes de colmatage commencent à se mettre en place.

	Extraits alcalins		Extraits alcalins décolorés	
	Matière sèche (kg/m^3)	Viscosité (Pa.s)	Matière sèche (kg/m^3)	Viscosité (Pa.s)
NaOH/paille = 0,5	22,0	$1,2.10^{-3}$	23,3	$1,1.10^{-3}$
NaOH/paille = 1	45,1	$2,1.10^{-3}$	47,7	$2,7.10^{-3}$
NaOH/paille = 2	72,5	$3,5.10^{-3}$	78,1	$4,1.10^{-3}$
NaOH/paille = 4	91,3	$4,8.10^{-3}$	94,4	$4,9.10^{-3}$
Eau pure		1.10^{-3}		1.10^{-3}

Tableau 39 : Composition en matière sèche des extraits alcalins et des extraits alcalins décolorés et variation de la viscosité de ces solutions avec le rapport NaOH/paille

Les flux des perméats restent pratiquement constants au cours du temps (Figure 85 et Figure 86), puisque l'écart maximum entre les flux sur les 40 minutes de filtration pour une même solution est de moins de 10%, et le plus souvent de moins de 5%. Cette stabilité indique que le colmatage de la membrane lors de la filtration est faible, parce que sinon, les flux des perméats auraient diminué de manière plus importante.

Le flux à l'état stationnaire des différentes solutions diminue significativement avec l'augmentation du rapport NaOH/paille pour les deux types des extraits (extraits alcalins et

extraits alcalins décolorés). En effet, dans le cas de l'ultrafiltration des extraits décolorés, il passe de 57,5 kg/h.m^2 pour le rapport NaOH/paille le plus faible à 32 kg/h.m^2 pour le rapport NaOH/paille le plus élevé. De même, il passe de 55,7 kg/h.m^2 à 31,8 kg/h.m^2 dans le cas de l'ultrafiltration directe de l'extrait alcalin. Cette diminution peut être expliquée par la viscosité des solutions qui augmente avec la teneur en NaOH, la composition de ces solutions, et notamment celle en NaOH, qui est modifiée en fonction de la concentration de la solution extractante et la nature épaississante des molécules extraites.

Les tracés des courbes ne montrent pas de différence significative entre les flux de filtration obtenus avec les extraits alcalins et les extraits alcalins décolorés. Etant donné que les extraits alcalins n'entraînent pas de colmatage significatif, l'élimination des molécules colorantes par percolation sur résine ne génère pas de changement important lors de l'ultrafiltration des extraits décolorés.

Dans tous les cas et pour les extraits alcalins et les extraits alcalins décolorés, les flux sont toujours supérieurs à ceux obtenus dans le cas de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son. Cela peut être du à la structure des hémicelluloses de la paille qui est moins ramifiée et différente de celle des hémicelluloses du son provoquant des variations dans les valeurs des viscosités qui sont moins élevées pour les extraits de la paille que pour les extraits du son. Il est donc probable, qu'en plus de la charge minérale, les molécules extraites et notamment les hémicelluloses interviennent dans les mécanismes de filtration.

II.1.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son

L'évolution des flux des perméats au cours du temps des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son, à pression et vitesse tangentielle constantes, montre des flux qui diminuent progressivement de 20,1 kg/h.m^2 à 17,6 kg/h.m^2 dans le cas de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin et de 21,1 kg/h.m^2 à 18,5 kg/h.m^2 dans le cas de l'ultrafiltration de l'extrait décoloré (Figure 87).

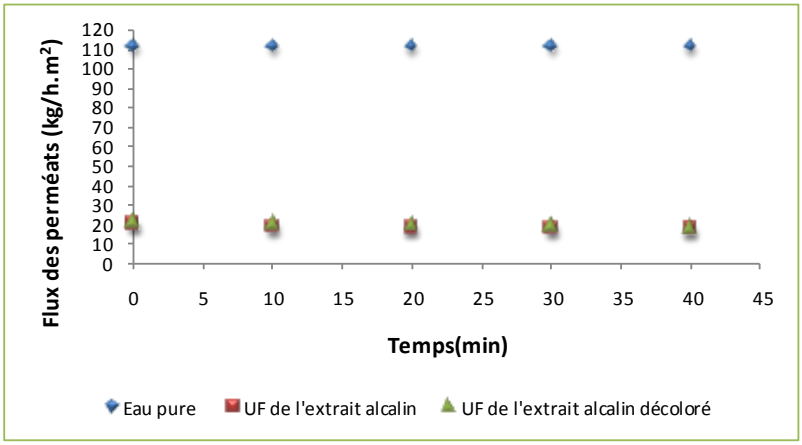


Figure 87 : Extraits hémicellulosiques du mélange paille/son : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin et de l'extrait alcalin décoloré ; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s ; T = 20°C

Les valeurs de ces flux pour les deux types de solution sont pratiquement inchangées et sont très comparables avec celles obtenues lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son seul. De même, il est probable que la diminution des flux est associée à la viscosité de la solution, et à la composition en hémicelluloses et la concentration en NaOH qui peuvent provoquer un colmatage progressif de la membrane.

II.2. Influence de la pression transmembranaire

La pression transmembranaire *PTM* est la force motrice lors de l'ultrafiltration et qui permet de produire un perméat avec un flux de perméation J. Le flux de perméation est donc dépendant de la pression et est exprimé en fonction de l'équation de Darcy (Equation 1 page 76).

En général, si la solution d'alimentation n'est constituée que de l'eau pure, l'augmentation de la pression transmembranaire s'accompagne généralement d'une augmentation proportionnelle du flux de perméation. La constante de proportionnalité est la perméabilité hydraulique de la membrane. En revanche, s'il s'agit d'une solution complexe, l'augmentation de la pression n'entraîne pas forcément une augmentation du flux du perméat. Au-delà d'une pression limite, l'augmentation du flux n'est plus linéaire, elle tend vers une valeur limite.

II.2.1. Les extraits hémicellulosiques du son

L'influence de la pression transmembranaire lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son est étudiée en reportant en fonction de cette pression et pour des valeurs comprises entre 0,8 et 2 bars, les valeurs des flux des perméats obtenues lorsque l'état stationnaire est atteint pour une vitesse tangentielle donnée.

Les tracés de la filtration des extraits alcalins (Figure 88) montrent que pour toutes les vitesses tangentielles étudiées, l'augmentation de la pression transmembranaire permet d'augmenter nettement les flux des perméats. En effet, ces flux sont pratiquement doublés dans tous les cas lorsque la pression est augmentée de 0,8 bar à 2 bars.

L'accroissement n'est linéaire que sur les basses pressions (entre 0,8 et 1,4 bars) et pour la plus petite vitesse tangentielle (0,4 m/s). Lorsque la pression atteint 1,4 bars et la vitesse tangentielle est augmentée, il apparaît une nette rupture de pente. Cette rupture de pente est particulièrement vérifiée lorsque l'ultrafiltration est réalisée sur les extraits alcalins les plus concentrés en NaOH (NaOH/son supérieurs ou égal à 1). Dans le cas de l'extrait alcalin où le rapport NaOH/son est égal à 0,5, il y a un léger fléchissement, mais qui reste faible par rapport à l'inflexion bien marquée dans le cas de l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 4.

De plus, les valeurs de ces flux sont très différentes selon le rapport NaOH/son, les valeurs les plus faibles sont obtenues avec les rapports les plus élevés. Ceci indique que la variation de la composition de l'extrait alcalin, et notamment celle en hémicelluloses et en sels minéraux est suffisamment importante pour modifier de manière non négligeable les flux des perméats.

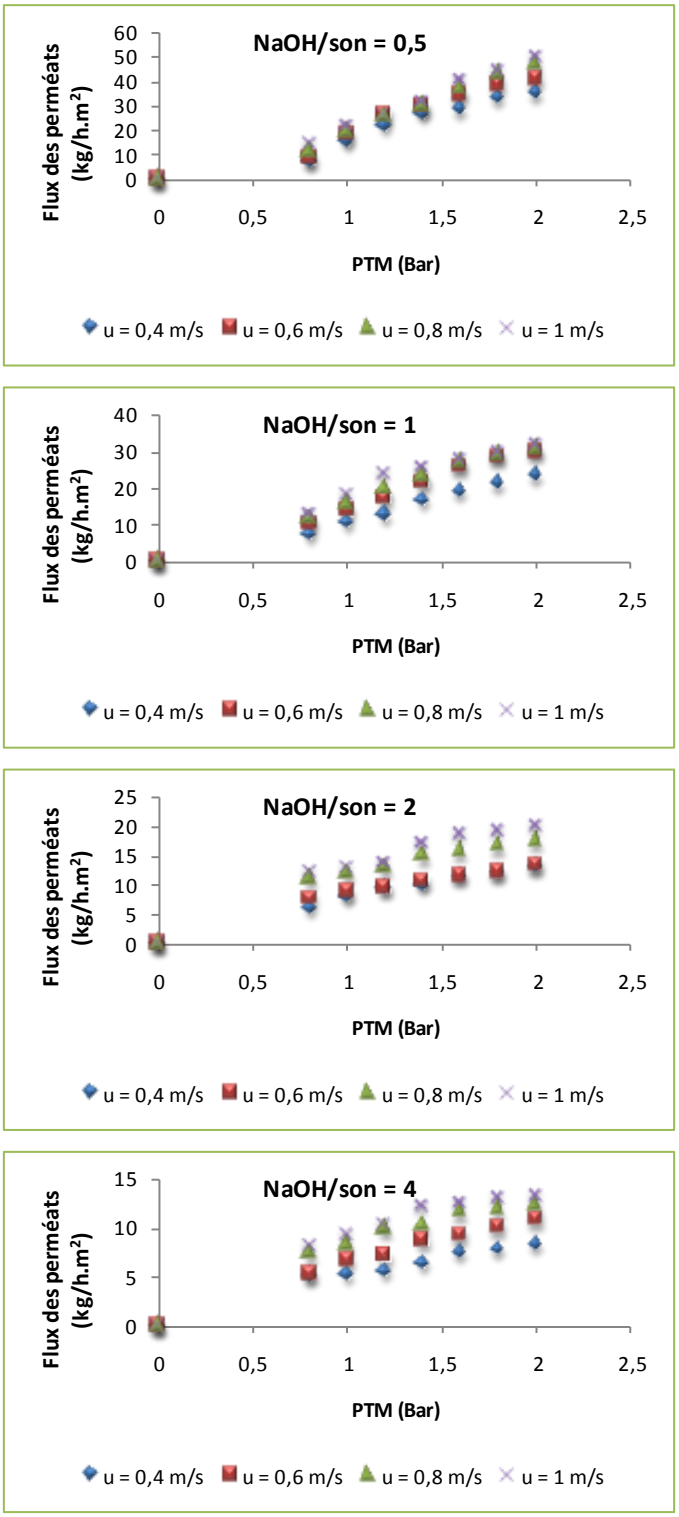


Figure 88 : Extraits hémicellulosiques du son : Influence de la pression transmembranaire (PTM) sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

Lors de la filtration, des molécules amenées tangentiellement sur la membrane peuvent être retenues à la surface membranaire. Ces molécules s'accumulent et font augmenter la concentration près de la membrane, qui devient donc supérieure à la concentration de la

solution. La concentration de cette couche de surconcentration, ou de polarisation de concentration primaire se forme continuellement jusqu'à une pression transmembranaire de proche de 1,4 bars.

Au delà de cette pression, les flux des perméats augmentent moins rapidement. Il est probable que la concentration au niveau de la membrane est très élevée, les molécules déposées interagissent entre elles et forment un gel qui limite le transfert de matière. Les deux couches de polarisation de concentration primaire et secondaire forment deux milieux de perméabilités différentes, ce qui se traduit par une rupture de pente lorsque la pression transmembranaire est augmentée.

Lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 0,5, la pression permet d'augmenter les flux des perméats, quelque soit les conditions et les vitesses tangentielles imposées. Néanmoins, la couche de polarisation de concentration secondaire n'apparaît qu'à 1,4 bars et son influence semble limitée.

Lorsque l'ultrafiltration est menée avec l'extrait alcalin du rapport NaOH/son 1, à faible vitesse tangentielle (0,4 m/s), la couche de polarisation secondaire apparaît très tôt, alors que la couche primaire ne se forme pas, le tracé dans ce cas ne présente pas de rupture de pente nette. Au contraire, à forte vitesse tangentielle, la couche de polarisation primaire persiste jusqu'à 1,4 bars, la couche secondaire ne se forme qu'au-delà de cette pression.

Les tracés de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 2 montre que l'augmentation de la pression permet d'augmenter les flux des perméats quelque soit la vitesse tangentielle. Dans tous les cas, une couche de polarisation secondaire apparaît à partir de 1,4 bars.

Quant aux tracés de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 4, les flux des perméats augmentent également avec la pression, mais l'influence de la pression ne semble pas dépendre de la vitesse tangentielle. Même pour la vitesse tangentielle la plus élevée, il semble que l'on puisse distinguer entre une couche de polarisation primaire et une couche de polarisation secondaire.

Comme pour les tracés des valeurs des flux de perméation obtenus pour l'ultrafiltration des extraits alcalins, les tracés de ces valeurs obtenus pour l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés (Figure 89) montrent que pour toutes les vitesses tangentielles étudiées, l'augmentation de la pression transmembranaire permet d'augmenter nettement les flux des perméats. En général, les deux types de solutions semblent se comporter de manière similaire. Cependant, les flux sont légèrement plus élevés quand l'ultrafiltration est réalisée sur les extraits décolorés, principalement pour les pressions et les vitesses tangentielles les plus faibles. Ceci est du à la formation d'une couche de polarisation différente et qui définit les propriétés de la perméabilité de la membrane.

Si les molécules retenues par la résine lors de l'étape de percolation sur résine intervenaient dans la formation de la couche de polarisation, leur élimination diminuerait la concentration

de la couche primaire, et donc son influence sur les valeurs des flux des perméats. Cet effet aurait principalement lieu à faible vitesse tangentielle, lorsque l'influence de la couche de polarisation est la plus forte.

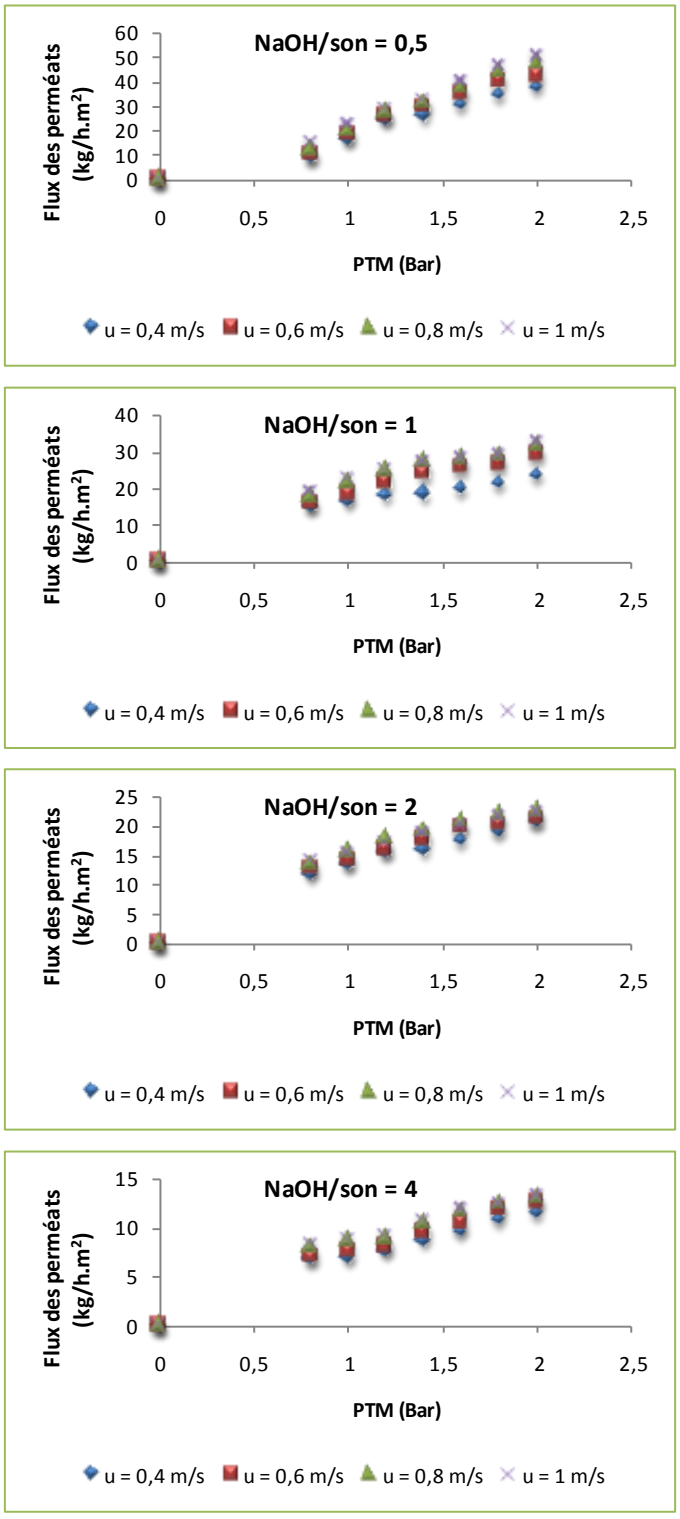


Figure 89 : Extraits hémicellulosiques du son : Influence de la pression transmembranaire (PTM) sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

II.2.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille

Comme pour les extraits hémicellulosiques du son, l'influence de la pression transmembranaire lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille est étudiée en reportant en fonction de cette pression et pour des valeurs comprises entre 0,8 et 2 bars, les valeurs des flux des perméats (Figure 90).

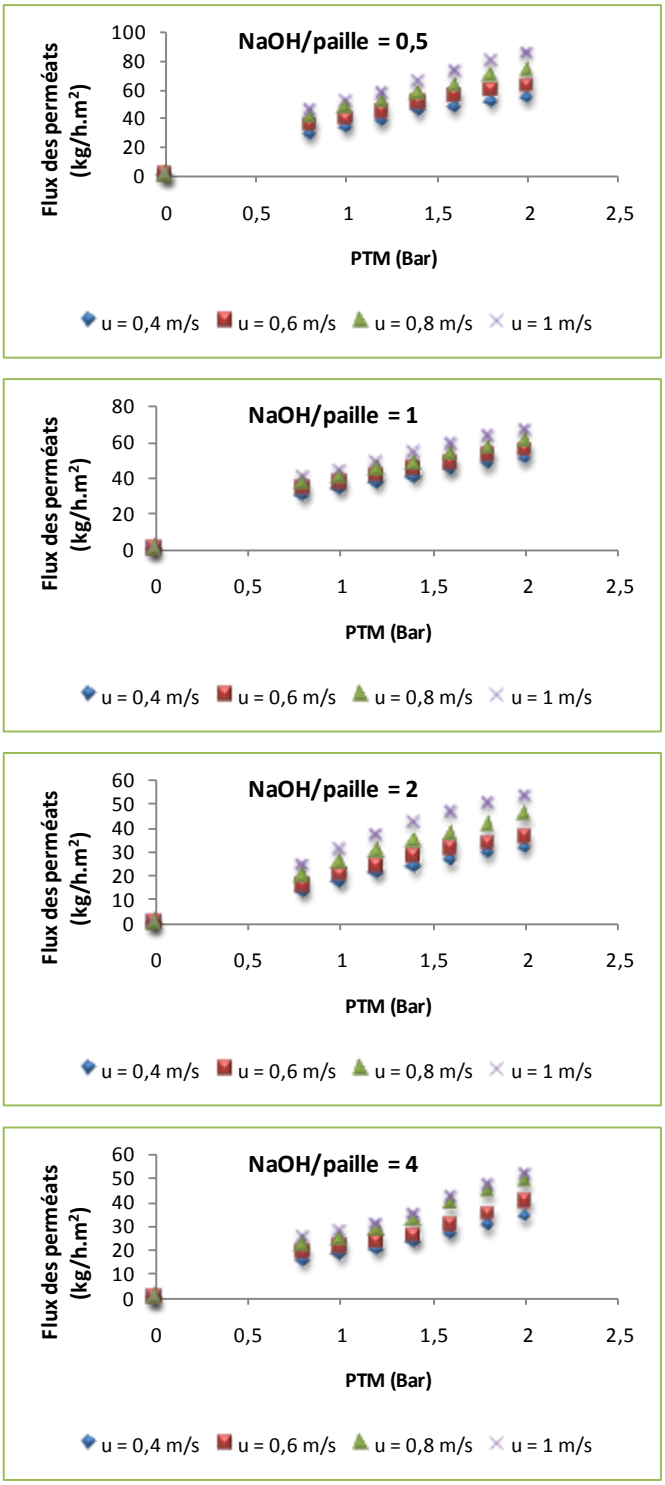


Figure 90 : Extraits hémicellulosiques de la paille: Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

Les tracés des valeurs des flux de perméation obtenus pour l'ultrafiltration des extraits alcalins montrent que pour toutes les vitesses tangentielles étudiées, les flux des perméats augmentent linéairement avec la pression. Ceci permet de supposer qu'il n'apparaît pas de couche de polarisation de concentration. En effet, lorsqu'une couche de polarisation de concentration se met en place à la surface membranaire, le flux de perméat augmente de manière plutôt logarithmique puis atteint une valeur maximale au moment où la couche se réorganise pour former un gel (polarisation secondaire). La filtration des extraits alcalins de la paille serait donc principalement limitée par les viscosités des solutions, comparées à celles de l'eau (Tableau 39). D'autre part, les flux des perméats obtenus sont nettement supérieurs à ceux obtenus lors de la filtration des extraits hémicellulosiques du son. Ceci peut être dû aux viscosités différentes des solutions ainsi qu'à la différence existante au niveau de la composition des extraits, qui en termes de molécules présentes, change les mécanismes de séparation et de filtration. De plus, l'augmentation de la concentration de la solution extractante, donc l'augmentation des rapports NaOH/paille provoque la diminution des valeurs des flux de perméation, cela permet de supposer que la charge minérale intervient dans les mécanismes de filtration.

L'évolution des flux des perméats avec la variation de la pression pour les extraits alcalins décolorés (Figure 91) ne montre pas de différence significative par rapport à celle des extraits alcalins. Ceci est cohérent par rapport à l'absence de la couche de polarisation de concentration et du colmatage. Le traitement par percolation sur résine ne modifie apparemment pas le comportement rhéologique des extraits, et par la suite ne modifie pas les flux des perméats obtenus.

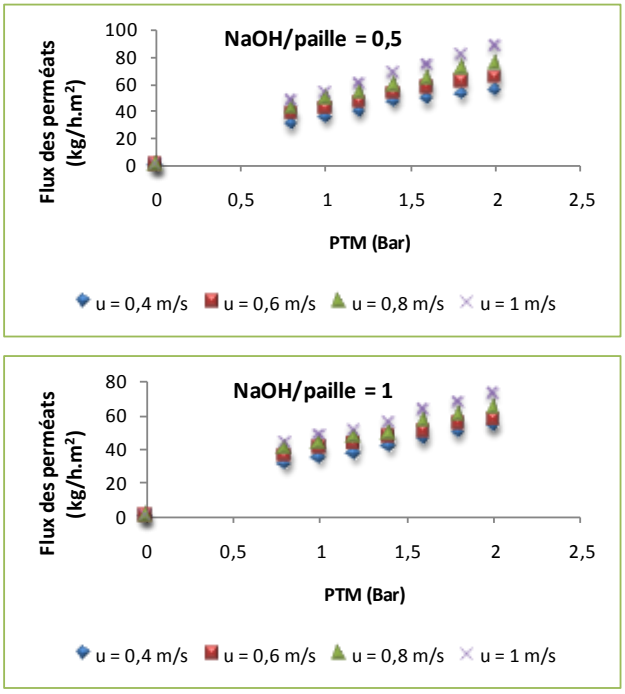
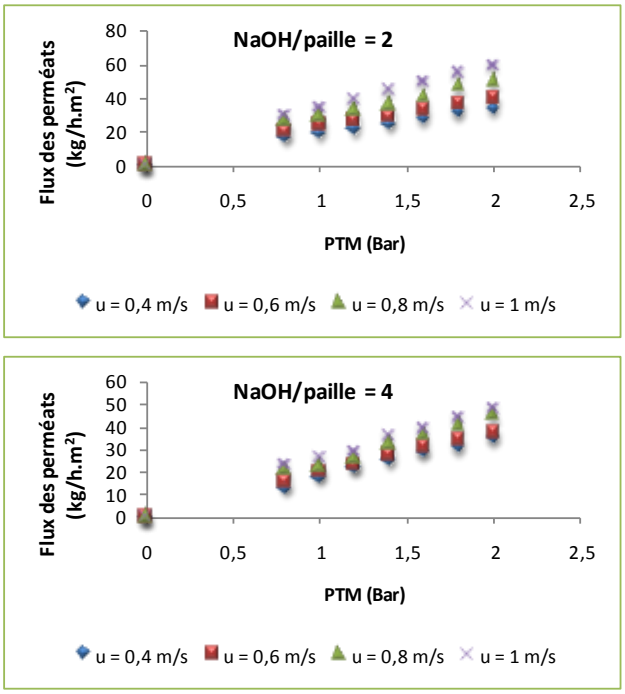


Figure 91 : Extraits hémicellulosiques de la paille : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles



Suite Figure 91: Extraits hémicellulosiques de la paille : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

II.2.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son

Les flux des perméats, lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins (Figure 92) et des extraits alcalins décolorés (Figure 93) du mélange paille/son, augmentent linéairement avec la variation de la pression jusqu'à la pression de 1,4 bars.

Au-delà de cette pression, l'accroissement n'est plus réellement linéaire, et présente un profil caractéristique de l'apparition d'une couche de gel ou de polarisation secondaire. Cette allure du tracé ressemble aux tracés obtenus avec l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son. De même pour les valeurs des flux qui sont très proches.

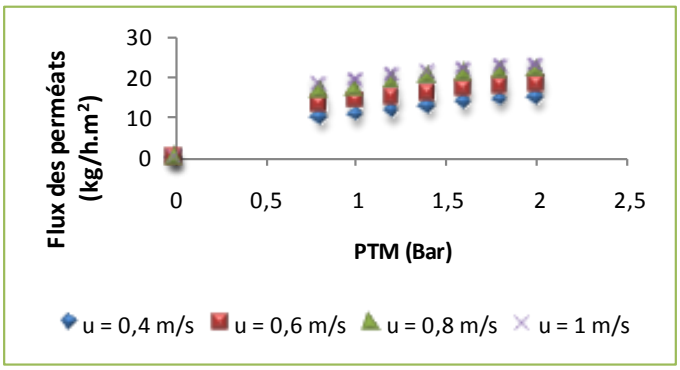


Figure 92 : Extraits hémicellulosiques du mélange paille/son: Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

La percolation sur résine et l'élimination des molécules colorantes ne semble pas intervenir au niveau de l'ultrafiltration (Figure 93), les valeurs des flux initiaux et finaux, dans les deux cas des extraits alcalins et des extraits alcalins décolorés, sont pratiquement identiques. Il est probable que les molécules fixées sur la résine n'interviennent pas dans la mise en place de la couche de polarisation de concentration, ni dans les phénomènes de colmatage de la membrane, ou bien que la quantité de molécules retenues n'entraine pas un changement significatif.

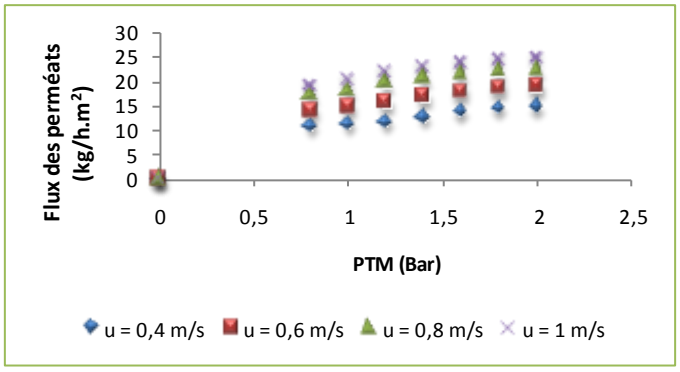


Figure 93 : Extraits hémicellulosiques du mélange paille/son: Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

II.3. Influence de la vitesse tangentielle

L'influence de la vitesse tangentielle est généralement étudiée afin de caractériser l'importance de la couche de polarisation de concentration.

Etant donné que les flux des perméats dans le cas de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son et du mélange paille/son semblent bien être limiter par ce phénomène, l'étude de leurs variations en fonction de la vitesse tangentielle peut être bien intéressante.

II.3.1. Les extraits hémicellulosiques du son

L'étude de l'influence de la vitesse tangentielle sur les flux des perméats (Figure 94) montre que lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins du rapport NaOH/son de 0,5, cette vitesse permet d'augmenter systématiquement les flux, et ce de façon plus important que la pression est élevée. Mais l'influence de l'augmentation de la vitesse tangentielle semble être moins efficace au-delà de 1,6 bars, probablement lorsque la couche de polarisation secondaire apparaît.

Les mêmes variations sont observées pour les extraits alcalins du rapport NaOH/son de 1.

Dans le cas de la filtration de l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 2, l'influence de la vitesse tangentielle ne dépend pas des pressions transmembranaires étudiées. Il est probable que la couche de polarisation de concentration secondaire apparaît rapidement et ne serait pas

éliminée par l'augmentation de la vitesse. Il apparaît également que l'influence de la pression est plus grande lorsqu'elle est supérieure à 1,2 bars, qu'en dessous. Ceci peut s'expliquer par le fait que le gel oppose une résistance à l'écoulement qui n'est bien marquée qu'avec une pression dépassant 1,2 bars.

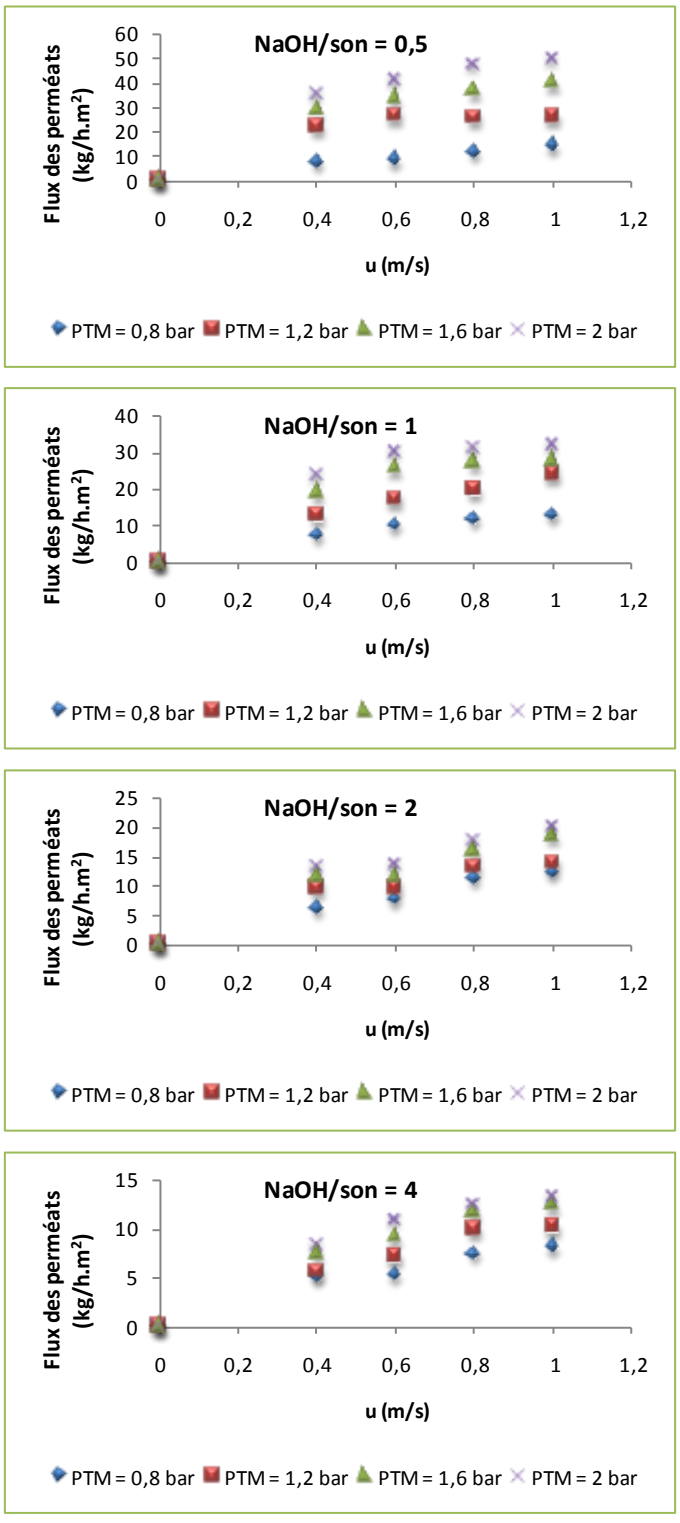


Figure 94 : Extraits hémicellulosiques du son: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

En revanche, avec l'extrait alcalin du rapport NaOH/son de 4, l'augmentation de la vitesse tangentielle permet d'augmenter les flux des perméats, mais au-delà de 0,8 m/s, la vitesse n'a pratiquement aucune influence sur les flux quelque soit la pression, c'est comme si la couche formée était suffisamment cohésive et qu'une partie de cette couche ne pouvait pas être retirée.

En ce qui concerne l'étude de l'influence de la vitesse tangentielle sur les flux des perméats obtenus lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés (Figure 95), l'allure des tracés montre deux types de comportement selon la concentration de la solution extractante et des rapports NaOH/son.

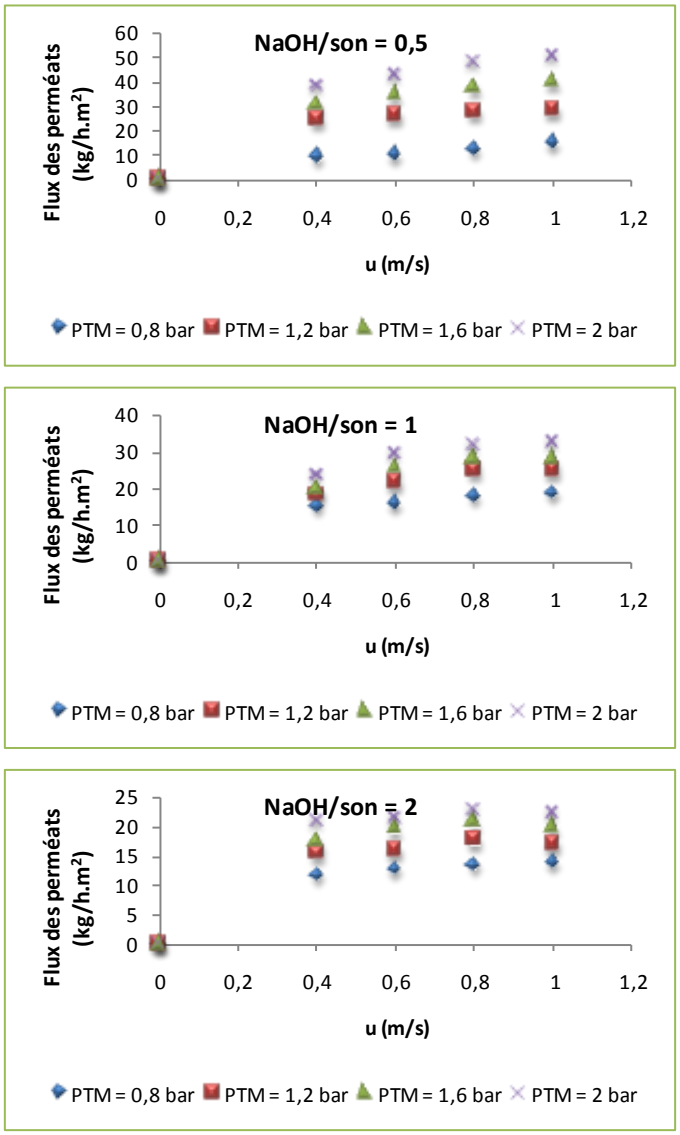
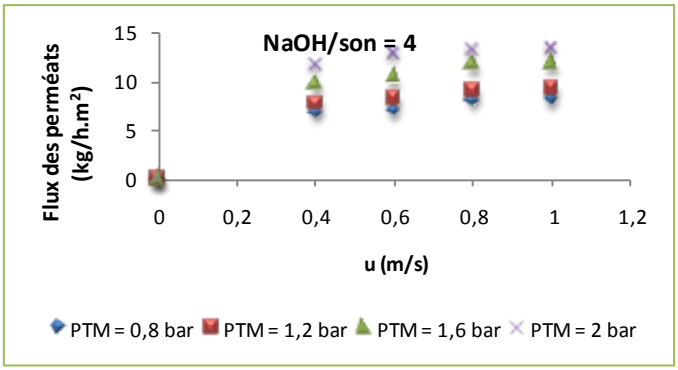


Figure 95 : Extraits hémicellulosiques du son: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles



Suite Figure 95 : Extraits hémicellulosiques du son: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

Pour les extraits alcalins décolorés des rapports NaOH/son de 2 et 4, la vitesse tangentielle n'a pratiquement aucune influence, même si les flux sont légèrement augmentés avec l'augmentation de la pression. Pourtant, les valeurs des flux initiaux sont plus élevées que pour les extraits alcalins, mais celles des flux finales sont très proches. Il est probable que les molécules fixées par la résine lors de la percolation sur cette dernière ne soient pas impliquées dans la formation de la couche de polarisation de concentration.

En revanche, pour les extraits alcalins décolorés des rapports NaOH/son de 0,5 et 1, les valeurs des flux des perméats augmentent nettement avec l'augmentation de la vitesse tangentielle pour toutes les pressions étudiées. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques, que l'ultrafiltration ait lieu sur les extraits alcalins ou sur les extraits alcalins décolorés. Pour ces rapports de NaOH/son, les flux sont plus élevés que pour les rapports de 2 et 4, il est probable que ces flux ne sont pas limités par le même type de couche polarisante ou de colmatage. La couche moins cohésive serait éliminée plus facilement par l'écoulement tangentiel, et formerait une couche plus perméable.

II.3.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille

Rappelons que l'influence de la vitesse tangentielle est généralement étudiée pour caractériser l'importance la mise en place d'une couche de polarisation de concentration. Bien que l'étude de l'influence de la pression transmembranaire ne montre pas la présence d'une telle couche lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille, l'étude de l'influence de la vitesse tangentielle a été menée afin de comparer cette influence avec celle dans le cas des extraits hémicellulosiques du son. L'allure des tracés des flux des perméats en fonction de la vitesse tangentielle pour l'ultrafiltration des extraits alcalins des hémicelluloses de la paille (Figure 96), montre que celle-ci a une très forte influence, puisqu'elle permet, dans tous les cas, d'augmenter les flux. En effet, pour tous les rapports NaOH/paille, et pour la plus petite pression imposée (0,8 bar), l'augmentation de la vitesse tangentielle permet de doubler les valeurs des flux obtenus par rapport à ses valeurs initiales. En ce qui concerne les autres pressions imposées, l'augmentation de la vitesse tangentielle continue à augmenter les flux de perméation, et l'augmentation est néanmoins de 40%.

Par comparaison aux valeurs des flux obtenus lors de l'ultrafiltration des extraits du son, les valeurs initiales des flux dans le cas des extraits de la paille sont plus élevées, il est probable que la couche polarisante est beaucoup moins influente et que sa structure, si elle est présente, est différente.

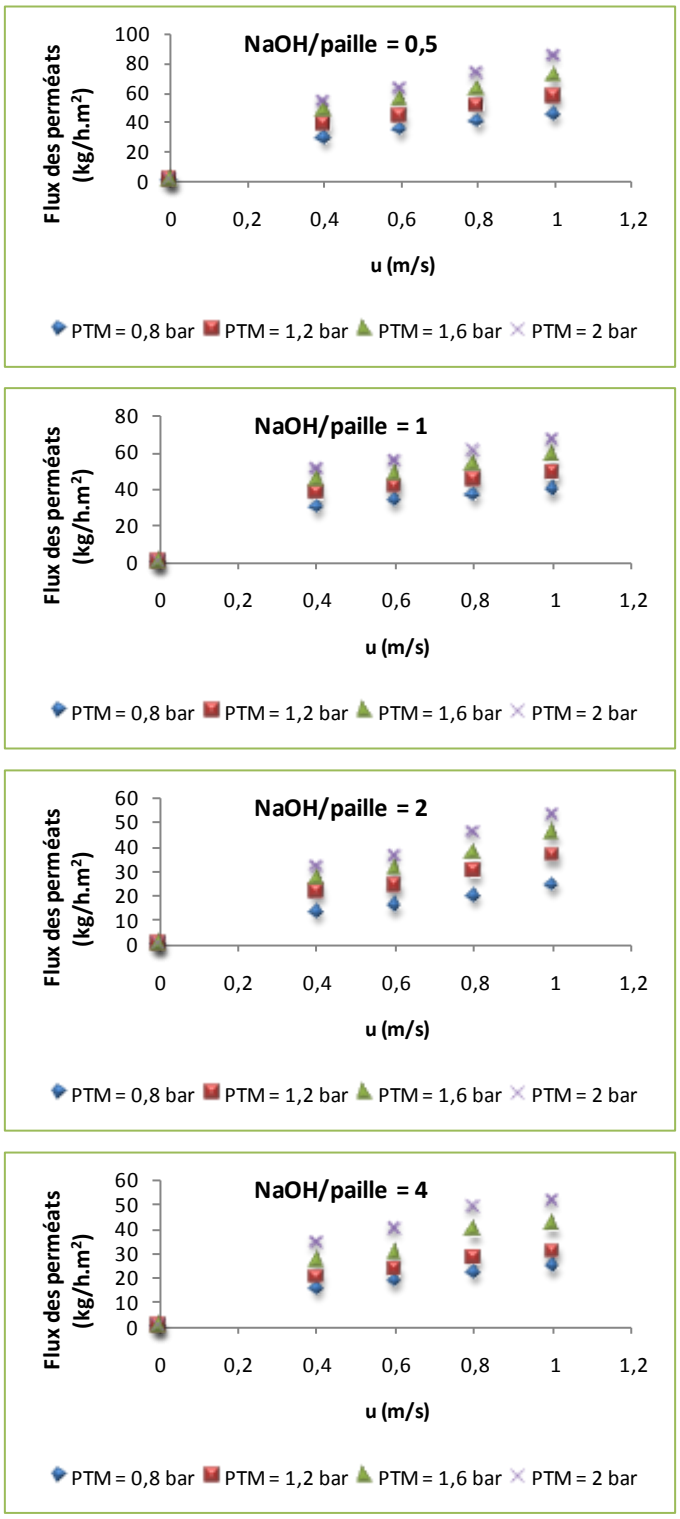


Figure 96 : Extraits hémicellulosiques de la paille: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

L'évolution des flux de perméation avec l'augmentation de la vitesse tangentielle pour les extraits alcalins décolorés (Figure 97) montre pratiquement les mêmes allures qu'avec les extraits alcalins. A faible concentration en NaOH (rapport NaOH/paille de 0,5), la vitesse tangentielle a la plus grande action, les flux de perméation étant les plus élevés ; la couche de polarisation de concentration doit être la moins significative.

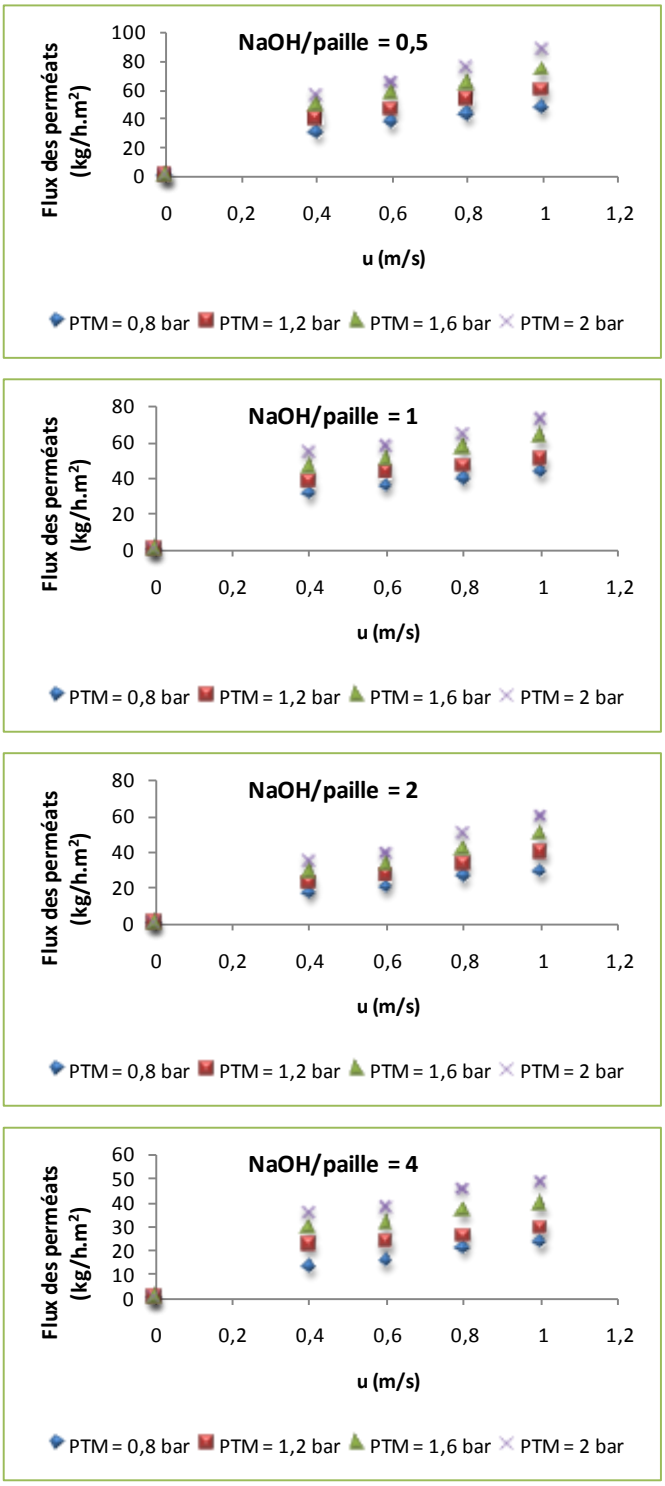


Figure 97 : Extraits hémicellulosiques de la paille: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

II.3.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son

L'étude de l'influence de la vitesse tangentielle sur les flux des perméats dans le cas de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin du mélange paille/son (Figure 98) confirme la présence d'une couche de polarisation de concentration. En effet, les flux des perméats augmentent nettement avec la vitesse tangentielle : pour une pression de 2 bars par exemple, le flux passe de 15,1 kg/h.m^2 à 23 kg/h.m^2. Il apparaît que pour les fortes vitesses, l'accroissement des flux est moins important, comme si l'action du cisaillement sur la couche de polarisation de concentration a atteint son maximum. L'influence de la vitesse est similaire pour toutes les pressions testées, il est probable que la couche de polarisation secondaire n'a pas une structure très organisée.

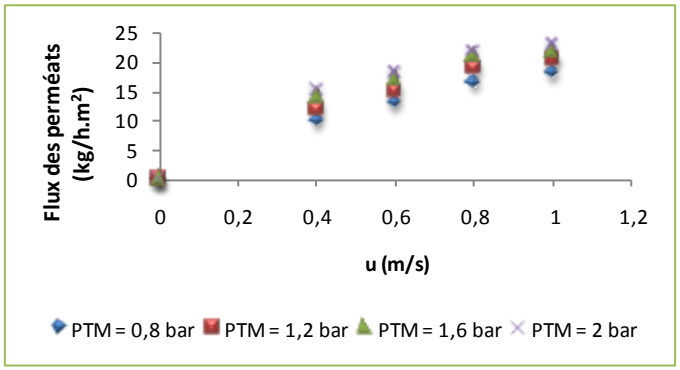


Figure 98 : Extraits hémicellulosiques du mélange paille/son: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à différentes vitesses tangentielles

L'action de la vitesse tangentielle est identique lorsque l'ultrafiltration est réalisée sur les extraits alcalins décolorés après l'étape de décoloration par chromatographie d'échange d'ions (Figure 99). Ceci indique que les molécules fixées par la résine n'interviennent probablement pas dans la formation de la couche de polarisation de concentration, l'impact du traitement chromatographique reste peu significatif sur les valeurs des flux des perméats.

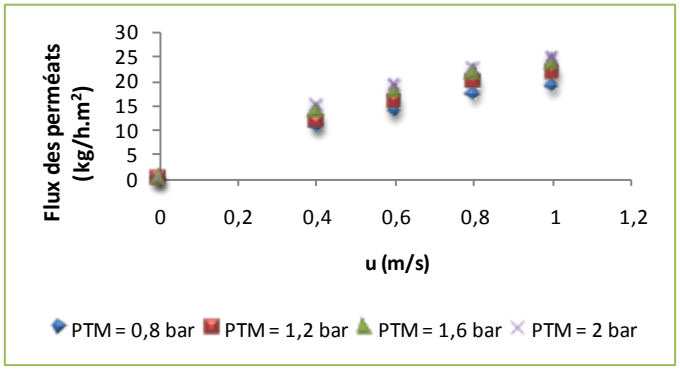


Figure 99 : Extraits hémicellulosiques du mélange paille/son: Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à différentes vitesses tangentielles

II.4. Evaluation de la formation de la couche de polarisation de concentration – Modèle du film

La membrane utilisée lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques est une membrane ayant la propriété d'effectuer des séparations à l'échelle moléculaire. De ce fait, l'accumulation progressive des espèces arrêtées à la surface de la membrane et le développement d'une couche de polarisation de concentration est fortement probable. Afin d'évaluer l'importance de cette couche, notamment dans le cas des extraits du son, et de définir les principales molécules intervenant dans ce phénomène, la théorie du film (Equation 9 page 82) a été appliquée.

A noter que les extraits ont été obtenus dans des conditions d'extraction différentes (rapports NaOH/Matière végétale variant de 0,5 à 4), de plus l'ordre des étapes de purification (ultrafiltration et chromatographie sur résine échangeuse d'anions) a été inversé. De ce fait, la composition, la structure et la taille des molécules à ultrafiltrer peuvent être modifiées. Néanmoins, ces différentes conditions d'obtention des solutions d'alimentation de l'ultrafiltration vont permettre d'évaluer l'influence de la concentration de ces solutions hémicellulosiques, en différentes molécules présentes, sur le flux du perméat, et donc au niveau de la couche de polarisation de concentration.

II.4.1. Les extraits hémicellulosiques du son

La théorie du film suppose que le flux du perméat à l'état stationnaire est inversement proportionnel au logarithme de la teneur massique de soluté dans la solution à ultrafiltrer. Dans le cas des extraits hémicellulosiques, il s'agit d'un mélange complexe de soluté du fait de la présence essentielle des hémicelluloses, mais aussi d'autres molécules co-extraites telles que les protéines ou la lignine, ainsi que des molécules provenant de la dégradation, en milieu alcalin, de certains composés. Ajoutant à ceci, la présence non négligeable de sels minéraux provenant essentiellement de la solution extractante d'hydroxyde de sodium. Toutes ces molécules sont présentes à des concentrations bien différentes et chacune peut intervenir dans la formation de la couche de polarisation de concentration, et limiter ainsi le flux de perméation. De ce fait, et afin d'évaluer l'importance de cette couche, le tracé du flux du perméat à l'état stationnaire en fonction de la matière sèche des différents extraits, exprimant la présence de l'ensemble de ces molécules peut être tracé (Figure 100).

Ce tracé, effectué à différentes pressions et vitesses tangentielles, montre que le modèle du film peut permettre la description du flux du perméat en fonction de la matière sèche ; ce flux est inversement proportionnel au logarithme de la teneur en matière sèche.

De plus, il paraît que la structure de la couche de polarisation évolue en fonction des conditions hydrodynamiques de pression et de vitesse. En effet, à 1 bar, l'augmentation de la vitesse tangentielle de 0,4 m/s à 0,8 m/s fait augmenter le flux mais aussi la concentration près de la membrane, cette dernière augmente de 238,5 kg/m^3 à 400,2 kg/m^3. La même hypothèse

est obtenue à 1,6 bars, en revanche, la concentration près de la membrane paraît plus petite que dans le cas précèdent, elle est de 167,6 kg/m^3 à 0,4 m/s et de 200,9 kg/m^3 à 0,8 m/s.

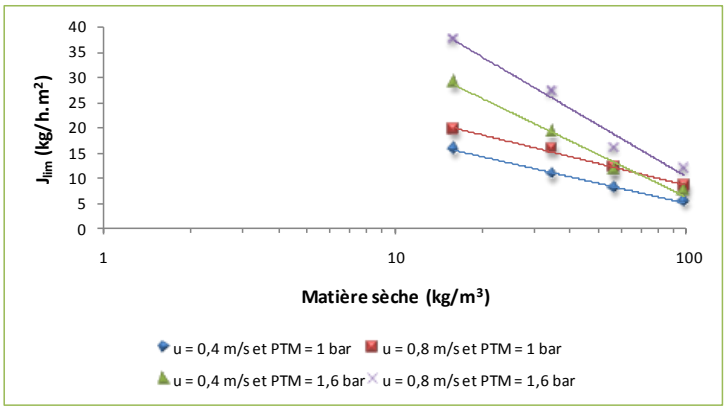


Figure 100 : Variation du flux du perméat en fonction de la teneur en matière sèche lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son

Afin d'approfondir les études, et de comprendre l'origine de la formation de la couche de polarisation de concentration, en termes de molécules impliquées, ce même tracé est réalisé en fonction de la teneur massique en matière minérale, en matière organique et en hémicelluloses (Figure 101).

Les mêmes allures sont observées dans le cas de l'évolution du flux du perméat en fonction de la matière minérale. En revanche, le modèle du film ne permet pas de décrire le flux de perméation ni en fonction de la teneur en matière organique, ni en fonction de la teneur en hémicelluloses. Il paraît que ce flux ne dépend pas de la concentration en ces matières, mais il dépend principalement de la teneur en sels minéraux. Etant donné que la matière sèche des extraits est, dans la plupart du temps, composée de plus de 70% de matière minérale, cette hypothèse semble cohérente.

Les valeurs assez élevées de la concentration en matière minérale à la membrane (supérieures ou égales à 191,7 kg/m^3 selon la pression et la vitesse tangentielle appliquées) sont compatibles avec des problèmes de précipitation liés à la présence importante de sels minéraux.

La réduction du flux lors de l'ultrafiltration est ainsi liée à la viscosité des extraits qui augmente avec l'augmentation du rapport NaOH/son (Tableau 38), mais aussi à la formation de précipités ou d'une couche au niveau de la surface membranaire, et peut être aussi liée à la pression osmotique des solutions.

Donc, il est probable que la viscosité élevée des polysaccharides et leur propriétés viscosifiantes et épaississantes, ainsi que leur participation à la formation de la couche de polarisation de concentration ne sont pas les seuls facteurs limitant l'ultrafiltration des extraits alcalins du son.

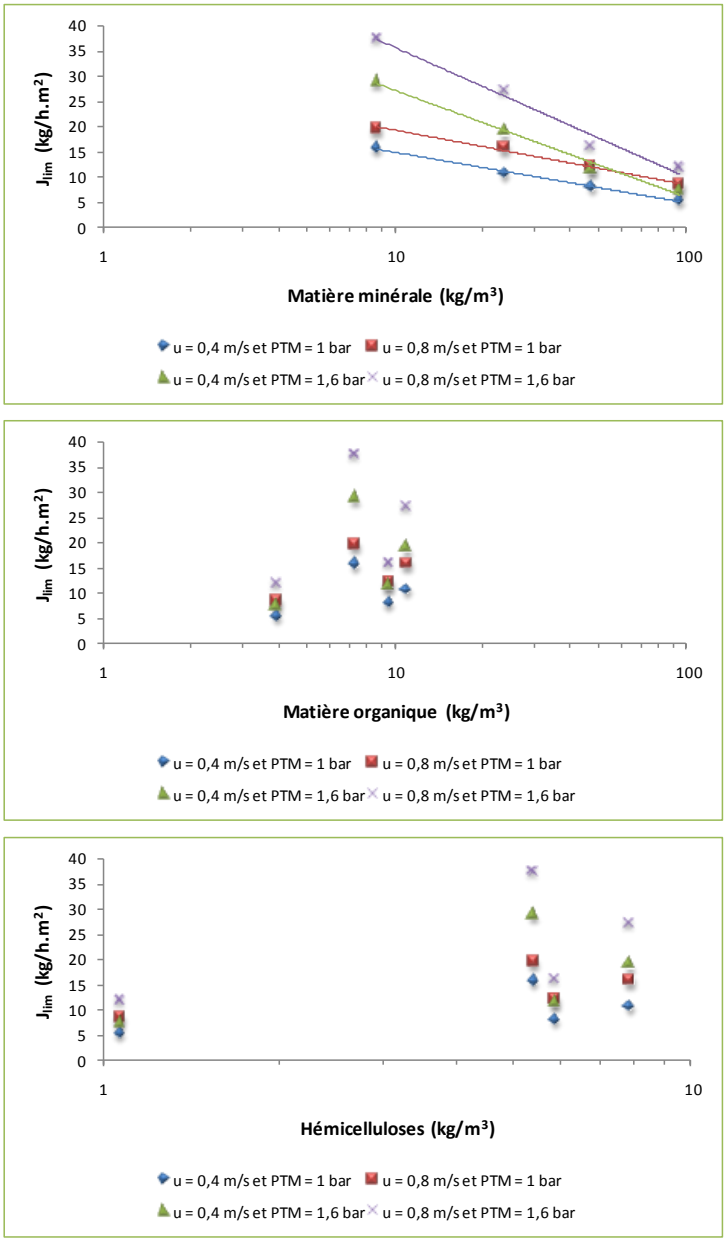


Figure 101 : Variation du flux du perméat en fonction de la teneur en matière minérale, en matière organique et en hémicelluloses lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son

L'application du modèle du film lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques décolorés (Figure 102) permet de répliquer les mêmes observations. En effet, le flux du perméat est inversement proportionnel au logarithme de la teneur massique en matière sèche (concentration à la membrane : 231,3 kg/m^3) et en matière minérale (concentration à la membrane : 301,6 kg/m^3), en revanche, il paraît être indépendant de la teneur en matière organique et en hémicelluloses.

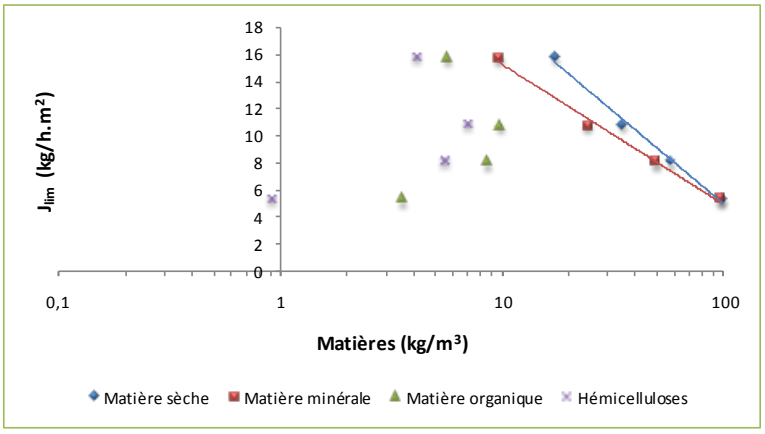


Figure 102 : Variation du flux du perméat en fonction de la teneur en matières sèche, minérale, organique et en hémicelluloses lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques décolorés du son (u = 0,4 m/s ; PTM = 1 bar ; T = 20°C)

Rappelons que le terme matière organique désigne toutes molécules organiques présentes dans les extraits, donc les molécules colorantes y sont incluses. L'élimination des ces molécules lors de l'étape de percolation sur résine, n'a pas l'air d'intervenir dans le phénomène de polarisation de concentration. Il est probable que les rendements d'élimination de ces molécules ne sont pas très importants pour que ces dernières y puissent intervenir, ou bien que leur concentration dans les extraits ne soit pas très importante par rapport aux autres molécules.

II.4.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille

Même si l'étude de l'influence de la pression transmembranaire et de la vitesse tangentielle sur l'évolution des flux des perméats ne montre pas la présence d'une importante couche de polarisation de concentration ; l'application du modèle du film a été effectuée afin de comparer l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son et celle des extraits de la paille.

Les allures obtenues (Figure 103) ne montrent pas réellement une dépendance du flux du perméat de la concentration en matières présentes dans les extraits.

L'évolution du flux en fonction de la matière sèche et de la matière minérale ne donne pas vraiment une relation linéaire. Il est probable qu'une légère couche puisse se former, mais sa limitation sur le flux de perméation n'est pas bien remarquable. Ceci confirme que la présence de sels minéraux n'est pas le seul facteur limitant et intervenant dans la couche de polarisation de concentration, puisque si c'était le cas et étant donné que les rapports NaOH/paille appliqués sont les mêmes que ceux NaOH/son, les mêmes allures de courbe en fonction de la matière minérale devaient être observées, hors, ce n'est pas le cas. De plus, les flux obtenus, quelques soient la pression et la vitesse tangentielle appliquées, sont supérieurs à ceux obtenus lors de l'ultrafiltration des extraits du son.

L'ultrafiltration de suspensions d'hémicelluloses est bien complexe, la diversité et la concentration des molécules présentes, leurs structures et propriétés, et la viscosité des solutions expliquent leur comportement lors de la filtration.

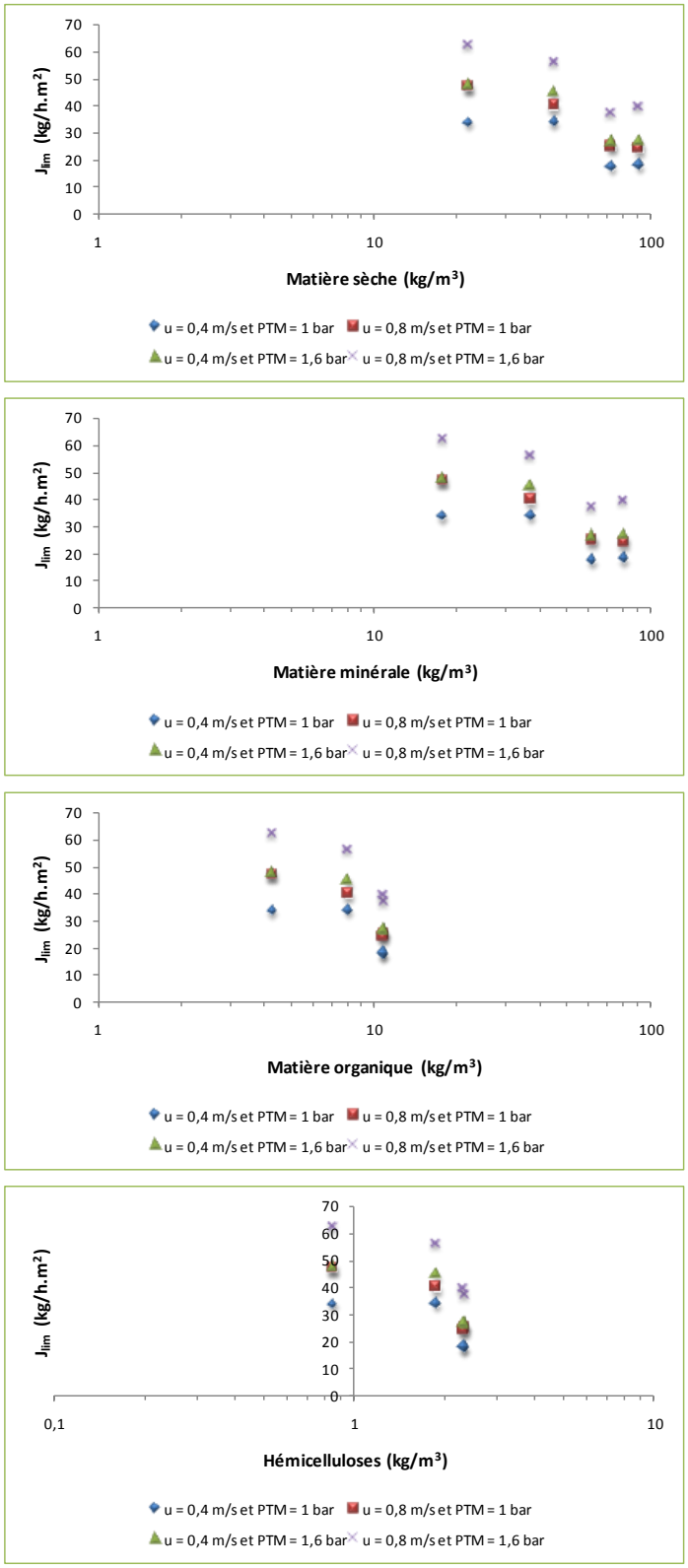


Figure 103 : Variation du flux du perméat en fonction de la teneur en matières sèche, minérale, organique et en hémicelluloses lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille

L'ultrafiltration des extraits décolorés (Figure 104) décrit les mêmes observations que les extraits non décolorés. Les molécules colorantes n'interviennent pas forcément dans le phénomène de polarisation de concentration, ou bien leur intervention est très négligeable.

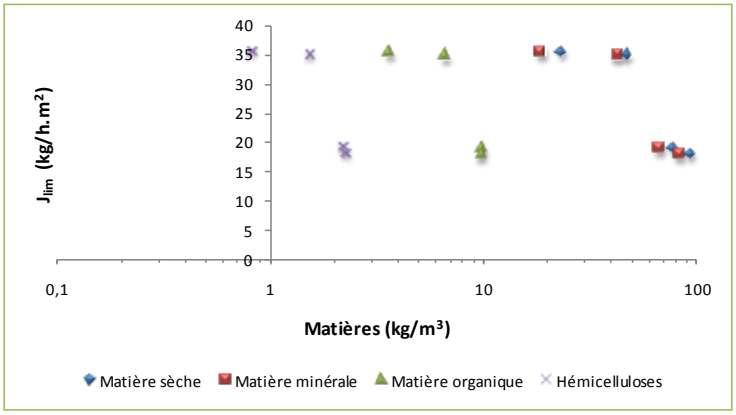


Figure 104 : Variation du flux du perméat en fonction de la teneur en matières sèche, minérale, organique et en hémicelluloses lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques décolorés de la paille (u = 0,4 m/s ; PTM = 1 bar ; T = 20°C)

II.5. Evaluation des phénomènes du colmatage réversible et irréversible – Modèle des résistances en séries

Les phénomènes de colmatage réversible et irréversible ont été évalués à partir du modèle des résistances en séries (Equation 10 page 83). Les valeurs des résistances R_m (résistance hydraulique), $R_{rév}$ (résistance due au dépôt réversible provoqué par la couche de polarisation de concentration) et $R_{irrév}$ (résistance due au dépôt irréversible provoqué par le colmatage) ont été calculées.

La mesure de perméabilité de la membrane propre à une eau pure de référence permet de déterminer la résistance hydraulique de la membrane. La résistance due à la couche de polarisation de concentration ou dépôt réversible est déterminée par mesure de la perméabilité à l'extrait hémicellulosique en tenant compte des valeurs de viscosités de ces extraits. La résistance due au colmatage ou dépôt irréversible est déterminée par mesure de la perméabilité de la membrane à une eau pure après rinçage à l'eau de celle-ci à la fin de chaque essai. Le protocole suivant a été appliqué afin de déterminer les résistances et d'évaluer l'importance du colmatage:

- Mesure de la perméabilité à l'eau de la membrane propre et détermination de la résistance R_m,
- Ultrafiltration en mode boucle de l'essai (extrait hémicellulosique concerné) et détermination de la résistance $R_{rév}$ à partir d'une résistance totale exprimant la résistance de la membrane, de la couche de polarisation et du colmatage,

- Rinçage à l'eau pendant 30 minutes, mesure de la perméabilité à l'eau et détermination de la résistance $R_{irrév}$ à partir d'une résistance globale exprimant la résistance de la membrane et du colmatage,
- Rinçage à une solution de NaOH 1 M pendant 20 minutes,
- Rinçage abondant à l'eau pour retrouver un pH neutre, mesure de la perméabilité à l'eau et détermination de la résistance R_m pour s'assurer du nettoyage de la membrane.

En effet, un dépôt réversible peut être éliminé par simple rinçage à l'eau, en revanche, un dépôt irréversible ne peut être éliminé que par rinçage chimique.

II.5.1. Les extraits hémicellulosiques du son

L'évaluation du colmatage selon le modèle des résistances en séries permet de mieux comprendre l'importance relative de la viscosité, du colmatage et de la couche de polarisation de concentration sur la réduction des flux des perméats lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques.

A première vue, le calcul de la valeur de la résistance hydraulique R_m de la membrane (Tableau 40) montre qu'elle varie légèrement entre les essais, alors qu'elle devrait être constante. En effet, une même membrane est conservée lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins et une autre est conservée lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés. Ces deux membranes sont nettoyées après chaque essai pour pouvoir être réutilisées, mais il paraît que le nettoyage, même s'il reste efficace, ne permet pas de conserver exactement la même perméabilité à l'eau de la membrane. Cette dernière est comprise entre 69,5 et 93,1 kg/h.m^2.bar.

	Extraits alcalins			Extraits alcalins décolorés		
	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
NaOH/son = 0,5	$3{,}8.10^{12}$	$3{,}1.10^{12}$	$2{,}6.10^{12}$	$3{,}8.10^{12}$	$4{,}2.10^{12}$	$2{,}8.10^{12}$
NaOH/son = 1	$4{,}1.10^{12}$	$7{,}8.10^{12}$	$3{,}5.10^{12}$	$4{,}3.10^{12}$	$5{,}3.10^{12}$	$3{,}1.10^{12}$
NaOH/son = 2	$4{,}9.10^{12}$	$14{,}6.10^{12}$	$4{,}4.10^{12}$	$5{,}1.10^{12}$	$9{,}6.10^{12}$	$4{,}6.10^{12}$
NaOH/son = 4	$4{,}7.10^{12}$	$15{,}4.10^{12}$	$6{,}0.10^{12}$	$4{,}7.10^{12}$	$12{,}2.10^{12}$	$6{,}3.10^{12}$

Tableau 40 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son

La résistance $R_{rév}$, due à la couche de polarisation de concentration augmente nettement avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde de sodium des extraits alcalins et des extraits alcalins décolorés, même si dans ce dernier cas, ses valeurs sont légèrement inférieures ; il semble que les molécules colorantes influent légèrement sur les valeurs de cette résistance, ils interviennent probablement dans la formation de la couche de polarisation de

concentration mais leur effet est faible puisque les valeurs de la résistance réversible restent assez élevés et les valeurs des flux des perméats à l'état stationnaire sont très comparables avec celles obtenues pour les extraits alcalins sans décoloration.

L'augmentation de la valeur de $R_{rév}$ peut être expliquée par trois hypothèses différentes. La première hypothèse est que la couche de polarisation soit essentiellement formée à partir de sels minéraux apportés par la solution extractante et l'augmentation de la concentration de ces sels fait augmenter la résistance provoquée par leur présence dans la couche.

La deuxième hypothèse est que l'augmentation du rapport NaOH/son favorise l'extraction des molécules qui peuvent être à l'origine de la formation de la couche de polarisation, notamment des hémicelluloses, rappelons qu'à faible concentration en NaOH, l'extraction des β-glucanes est favorisée par rapport à celle des hémicelluloses.

La troisième hypothèse est que l'augmentation de la viscosité des extraits avec le rapport NaOH/son (Tableau 38) peut favoriser la formation d'une couche de polarisation de concentration et augmenter ainsi la résistance née à partir de cette couche. L'augmentation de la viscosité peut être due à l'extraction favorisée des hémicelluloses à NaOH/son élevé, puisque ces polysaccharides possèdent des propriétés viscosifiantes très importantes.

Quant à la valeur de la résistance $R_{irrév}$, due au dépôt irréversible et au colmatage de la membrane, celle-ci augmente aussi avec le rapport NaOH/son, mais elle reste très inférieure à celle de $R_{rév}$. Le colmatage peut être provoqué par la présence de molécules de faibles poids moléculaires, ces molécules peuvent s'adsorber à la surface membranaire ou bien être bloquées dans les pores de la membrane. De plus, à forte concentration en hydroxyde de sodium, les chaînes moléculaires, et notamment les chaînes hémicellulosiques peuvent se dégrader et libérer ainsi des oligosaccharides ou des monosaccharides dans le milieu, ces derniers ont peut être des tailles qui peuvent boucher les pores et induire un colmatage irréversible.

La diminution des flux des perméats lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son est donc essentiellement liée à la présence de la couche de polarisation de concentration, aux viscosités des extraits et au colmatage de la membrane.

II.5.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille

Très comparable au cas précédent, le calcul de la valeur de la résistance hydraulique R_m de la membrane (Tableau 41) montre qu'elle varie très légèrement entre les essais.

De même, une même membrane est conservée lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins et une autre est conservée lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés. Ces deux membranes sont nettoyées après chaque essai pour pouvoir être réutilisées. Après nettoyage, la perméabilité à l'eau de la membrane varie entre 85,5 et 90,2 kg/h.m^2.bar.

	Extraits alcalins			Extraits alcalins décolorés		
	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})	R_m(m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
NaOH/paille = 0,5	$4{,}1.10^{12}$	$2{,}0.10^{12}$	$3{,}5.10^{12}$	$4{,}1.10^{12}$	$2{,}0.10^{12}$	$3{,}3.10^{12}$
NaOH/paille = 1	$4{,}1.10^{12}$	$1{,}3.10^{12}$	$3{,}3.10^{12}$	$4{,}2.10^{12}$	$1{,}4.10^{12}$	$3{,}6.10^{12}$
NaOH/paille = 2	$4{,}0.10^{12}$	$1{,}2.10^{12}$	$3{,}8.10^{12}$	$4{,}0.10^{12}$	$1{,}7.10^{12}$	$3{,}5.10^{12}$
NaOH paille = 4	$4{,}0.10^{12}$	$1{,}2.10^{12}$	$4{,}5.10^{12}$	$4{,}0.10^{12}$	$1{,}5.10^{12}$	$4{,}3.10^{12}$

Tableau 41 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille

La résistance $R_{rév}$, due à la couche de polarisation de concentration ne varie pratiquement pas entre les essais et elle reste très petite comparée à celle obtenue pour l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son. Ceci confirme que la couche de polarisation de concentration formée avec les extraits de la paille est très négligeable dans les deux cas des extraits alcalins et alcalins décolorés.

Ceci peut être expliqué par le fait que les molécules intervenant dans la formation de la couche de polarisation sont différentes que dans le cas des extraits du son. De plus, ceci permet de conclure que la charge minérale apportée aux extraits par la solution de NaOH n'est pas le seul paramètre limitant les flux des perméats et provoquant la formation d'une couche de polarisation, car si c'était le cas et étant donné que les mêmes concentrations en NaOH sont utilisées pour les extraits du son et pour les extraits de la paille, les valeurs de la résistance réversible devraient être du même ordre que celles obtenues pour les extraits du son. Donc, il est fortement probable que la viscosité des extraits est à l'origine de la diminution des flux de perméation, cette viscosité est différente entre les extraits du son et les extraits de la paille car la nature de hémicelluloses extraites est différente.

La résistance $R_{irrév}$, due au colmatage irréversible est pratiquement inchangée quelque soit le rapport NaOH/paille utilisé pour les deux types d'extraits alcalins et alcalins décolorés. De plus, ces valeurs sont très proches de celles obtenues avec les extraits du son. Le colmatage irréversible est probablement du, d'une part, comme dans le cas des extraits du son, aux molécules de dégradation possédant des tailles qui provoquent leur blocage dans les pores de la membrane. D'autre part, et comme les extraits de la paille contiennent peu de matière organique par comparaison à ceux du son, il est possible de supposer que la résistance due au colmatage irréversible soit liée à un dépôt de sels.

Etant donné que les valeurs de cette résistance $R_{irrév}$ sont très comparables avec celles des extraits du son, l'hypothèse précédente peut aussi être émise dans le cas des extraits du son. De plus, le dépôt de sels, dans le cas du son, peut participer en présence des autres molécules présentes et notamment en hémicelluloses, par emprisonnement dans ces dernières et ou par interactions de type $-O^-Na^+$, à la formation de la couche de polarisation.

II.5.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son

Lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son, les flux des perméats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec les extraits hémicellulosiques du son seul. Ceci est probablement du à la composition assez similaire des deux extraits, étant donné que lors de l'extraction à partir du mélange, l'isolement des hémicelluloses du son est favorisé. De plus, l'analyse des valeurs des différentes résistances (Tableau 42) montre que ces valeurs sont presque identiques au cas des extraits du son.

	Extrait alcalin			Extrait alcalin décoloré		
	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
NaOH/son = 2 Paille/son = 1	$4{,}0.10^{12}$	$14{,}4.10^{12}$	$3{,}3.10^{12}$	$4{,}1.10^{12}$	$13{,}9.10^{12}$	$3{,}1.10^{12}$

Tableau 42 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son

La résistance due à la couche de polarisation de concentration présente une valeur élevée, alors que celle due au colmatage irréversible présente une valeur beaucoup moins élevée. Il est donc probable que la couche de polarisation de concentration ainsi que la viscosité des solutions, ajoutées à la résistance due au colmatage soient les principales limitations des flux de perméation.

II.6. Evaluation de l'influence de la viscosité des extraits hémicellulosiques

L'évaluation de l'influence de la viscosité des extraits hémicellulosiques du son et de la paille sur le flux de perméation peut être décrite à partir du tracé de ce flux en fonction des viscosités des extraits à différents rapports NaOH/Matière végétale.

Les flux sont, dans ce cas, calculés à partir de l'équation de Darcy, à pression constante (1,4 bars), en utilisant les résistances hydrauliques à la membrane précédemment obtenues. Ces flux sont comparés à ceux obtenus expérimentalement à l'état stationnaire à la même pression transmembranaire.

Dans le cas de l'ultrafiltration des hémicelluloses du son (Figure 105), ce tracé montre que les flux calculés sont très dépendants de la viscosité des solutions, en effet, ceux-ci diminuent rapidement avec l'augmentation de cette dernière, pour arriver ensuite à un état de stabilisation.

Ces flux calculés, pour les viscosités les plus faibles, sont plus élevés que ceux obtenus expérimentalement lors de l'ultrafiltration des extraits. Ceci peut être du au fait qu'en plus de la viscosité, lors de l'expérimentation, les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration influent sur la diminution des flux.

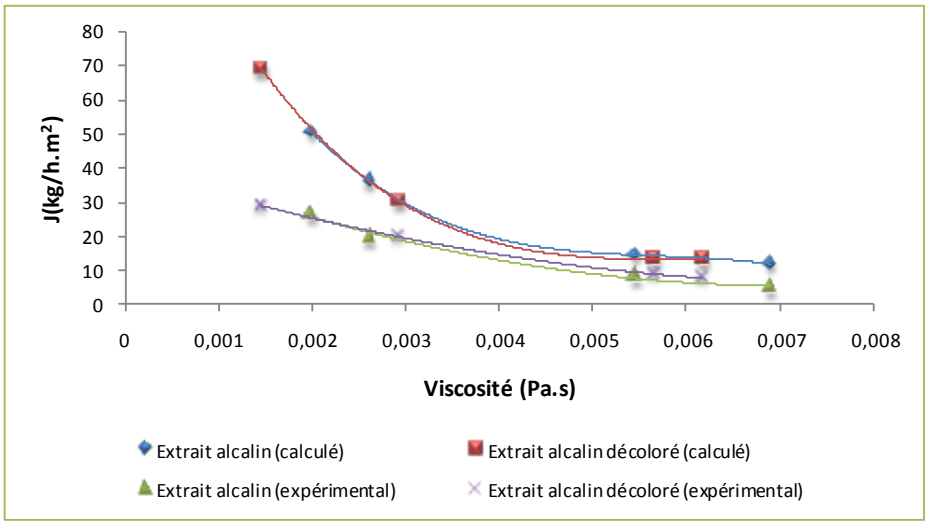


Figure 105 : Evolution du flux du perméat en fonction de la viscosité des extraits hémicellulosiques du son à différents rapport NaOH/son et à pression constante (PTM = 1,4 bars)

Dans le cas de l'ultrafiltration des hémicelluloses de la paille (Figure 106), le même tracé montre la même allure, les flux diminuent avec l'augmentation de la viscosité.

Les flux calculés, dans ce cas, sont très similaires à ceux obtenus expérimentalement lors de l'ultrafiltration des extraits de la paille, sauf pour la plus petite viscosité. Ceci permet de conclure et de confirmer que, dans le cas des hémicelluloses de la paille, le paramètre limitant le flux de perméation est principalement la viscosité des extraits. Les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration étant pratiquement négligeables.

Dans les deux cas du son et de la paille, la décoloration des extraits ne semble pas réellement avoir d'effet sur l'ultrafiltration et la réduction des flux sous l'effet de la viscosité.

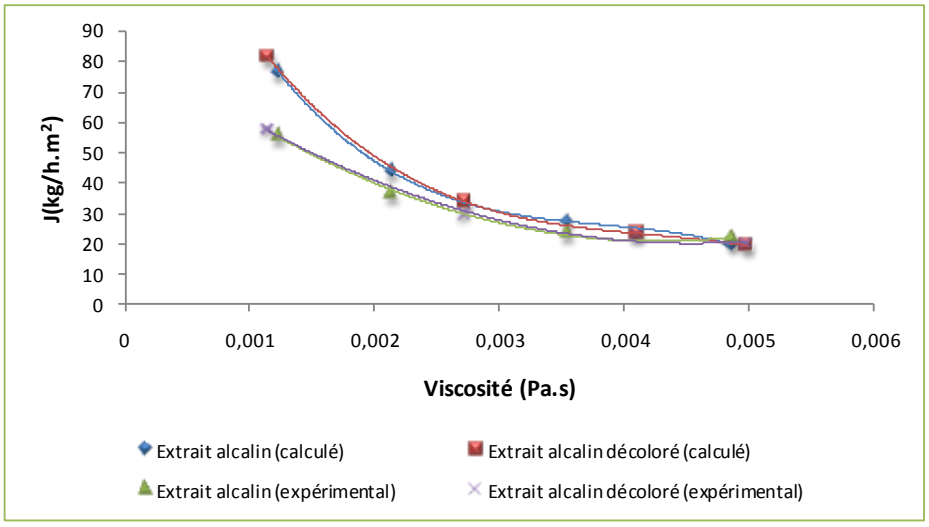


Figure 106 : Evolution du flux du perméat en fonction de la viscosité des extraits hémicellulosiques de la paille à différents rapport NaOH/paille et à pression constante (PTM = 1,4 bars)

III. Ultrafiltration des extraits hémicellulosiques – Echelle pilote

L'intégration de l'étape de l'ultrafiltration dans le procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé à l'échelle pilote vient directement après l'étape séparation Liquide/Solide par centrifugation ou par filtration centrifuge.

Etant donné que les différences sont très peu remarquables entre l'ultrafiltration des extraits alcalins et l'ultrafiltration des extraits alcalins décolorés à l'échelle laboratoire, l'ultrafiltration à l'échelle pilote n'est effectuée que sur les extraits alcalins. Et donc, afin d'étudier les mécanismes de séparation et de filtration membranaire, l'ultrafiltration tangentielle de ces extraits (Extrait alcalin - Centrifugation et Extrait alcalin - Filtration Centrifuge) a été étudiée en mode boucle ou recyclage à température ambiante et l'influence du temps, de la pression et de la vitesse tangentielle sur les flux des perméats ont été observés.

III.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps

L'évolution des flux des perméats lors de l'ultrafiltration tangentielle des extraits obtenus par extrusion combinée paille/son (Figure 107) décrit une diminution continuelle au cours du temps sans une réelle apparition d'une phase de stabilisation. La diminution pendant 60 minutes, entre le flux initial et le flux final, est de 25% pour les deux extraits, issus de la centrifugation ou de la filtration centrifuge.

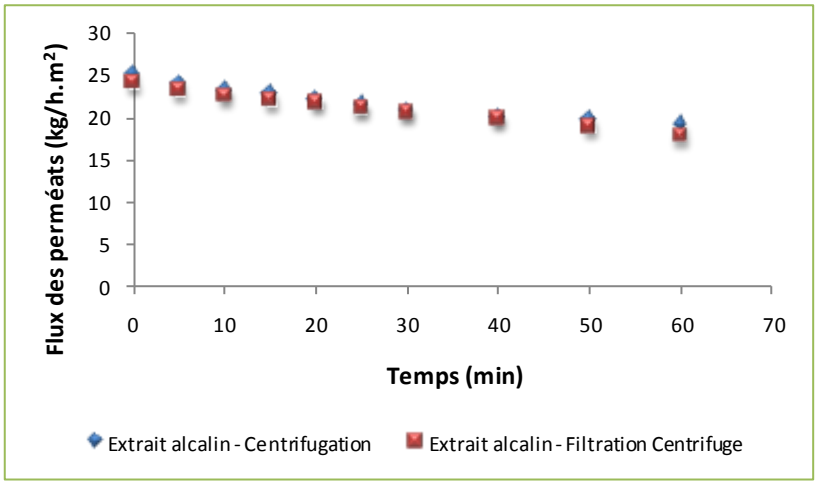


Figure 107 : Extrusion bi-vis combinée paille/son : Evolution des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins à l'issu de la centrifugation et de la filtration centrifuge; Pression = 1,4 Bar ; Vitesse Tangentielle = 0,8 m/s

Bien que les valeurs obtenues soient très comparables avec celles obtenues lors de l'ultrafiltration du mélange paille/son à l'échelle laboratoire, le comportement est différent. Il semble que le colmatage soit plus prononcé dans ce cas et continue à évoluer au cours du temps. Ceci peut être du à la différence de concentration en molécules présentes, ainsi qu'à la nature différente des molécules extraites, qui est fonction de la technologie employée pour

l'extraction. Rappelons que l'Extrait alcalin – Centrifugation contient 24,3 kg/m^3 en matière sèche, l'Extrait alcalin – Filtration centrifuge en contient 25,9 kg/m^3.

Le flux obtenu après une heure de recyclage du perméat et du rétentat dans la solution d'alimentation (19,2 kg/h.m^2 pour l'Extrait alcalin – Centrifugation et 17,7 kg/h.m^2 pour l'Extrait alcalin – Filtration centrifuge) a néanmoins été considéré comme stabilisé, bien que cela ne soit pas tout à fait exact, puisque sur les 10 dernières minutes la variation était encore de 10%. Ce choix est lié à la contrainte de production associée à ces essais, qui nécessitent de nombreux post-traitement, et à la difficulté de conserver les extraits sans les dénaturer.

III.2. Influence de la pression transmembranaire

L'étude de l'influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration tangentielle de l'Extrait – Centrifugation (Figure 108) et de l'Extrait – Filtration centrifuge (Figure 109) montre que ces flux augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression.

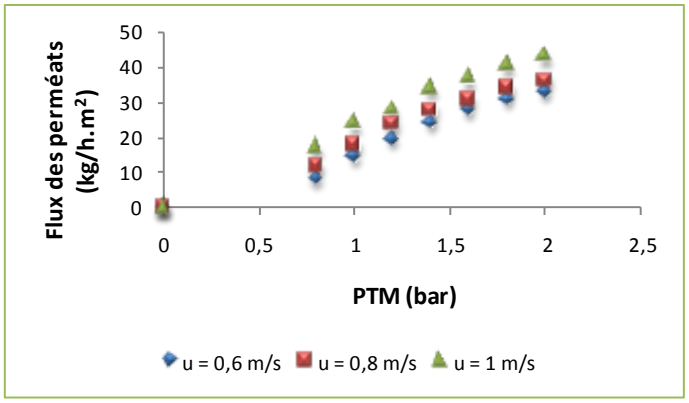


Figure 108 : Extrusion bi-vis combinée paille/son : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin à l'issu de la centrifugation à différentes vitesses tangentielles

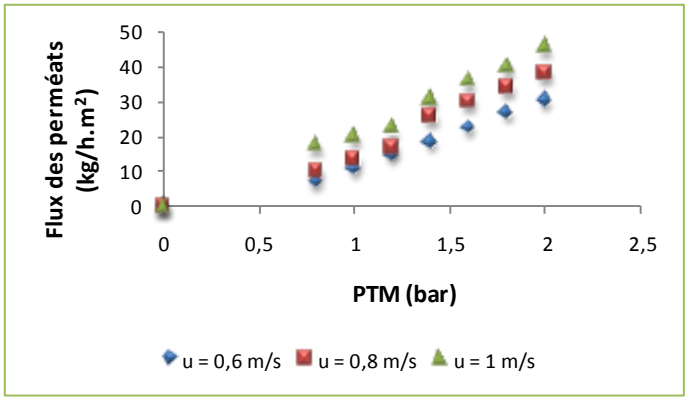


Figure 109 : Extrusion bi-vis combinée paille/son : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin à l'issu de la filtration centrifuge à différentes vitesses tangentielles

Le taux d'augmentation entre 0,6 bar et 2 bars est de 90% dans tous les cas. De plus, la vitesse tangentielle semble avoir une influence sur ces flux, en effet, le flux initial augmente de 7,1 kg/h.m^2 à 17,7 kg/h.m^2 pour l'extrait à l'issu de la centrifugation et de 8,2 kg/h.m^2 à 17,3 kg/h.m^2 pour l'extrait à l'issu de la filtration centrifuge lorsque la vitesse tangentielle est augmentée de 0,6 m/s à 1 m/s.

Ces observations permettent de conclure qu'il n'y a pas eu formation d'une couche de polarisation de concentration (secondaire), ou bien que si elle est formée, elle est très négligeable et pas très conséquente. Il paraît que les conditions favorisant sa formation ne sont pas réunies. Rappelons que, la concentration en sels minéraux reste faible par rapport à celle des extraits de l'échelle laboratoire puisque le rapport NaOH/Matière végétale utilisé est beaucoup plus faible. Ajoutons à cela que la concentration en matière organique des extraits n'est également pas très élevée, puisqu'elle est de 13,8 kg/m^3 pour l'Extrait – Centrifugation et de 15,1 kg/m^3 pour l'Extrait – Filtration centrifuge.

A partir de ce qui précède, il est possible de formuler l'hypothèse suivante : l'essentielle limitation du flux de perméation, en plus du colmatage possible de la membrane, peut être la viscosité des extraits qui est très élevée par rapport aux extraits à l'échelle laboratoire, en effet elle est de 13.10^{-3} Pa.s.

III.3. Influence de la vitesse tangentielle

L'étude de l'influence de la vitesse tangentielle sur l'évolution du flux de perméation pour les deux types d'extraits : Extrait – Centrifugation (Figure 110) et Extrait – Filtration Centrifuge (Figure 111), montre que l'augmentation de celle-ci permet, quelque soit la pression tangentielle appliquée, d'augmenter linéairement les flux des perméats.

Cette observation permet de dire qu'il peut y avoir eu formation d'une couche de polarisation de concentration (primaire), mais peut être que la concentration en molécules présentes dans les extraits reste relativement faible pour induire la formation d'un gel. La couche primaire formée peut fortement limiter le flux, mais elle a l'avantage d'être facilement enlevée par simple augmentation de la vitesse tangentielle.

Par contre, à partir de 1 m/s, l'effet est moins marqué, et le flux augmente moins, surtout dans le cas de l'Extrait – Centrifugation. Il est possible d'envisager que la couche de polarisation primaire est pratiquement éliminée.

A noter que les flux de perméation obtenus lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques produits par extrusion à l'échelle pilote sont beaucoup plus élevés que lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques produits par extraction agitée à l'échelle laboratoire. Cette différence majeure est principalement liée à la concentration en NaOH de la solution extractante, qui est beaucoup plus élevée dans ce dernier cas.

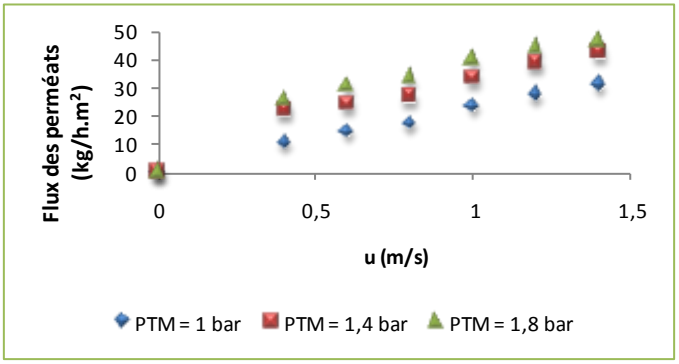


Figure 110 : Extrusion bi-vis combinée paille/son : Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin à l'issu de la centrifugation à différentes pressions transmembranaires

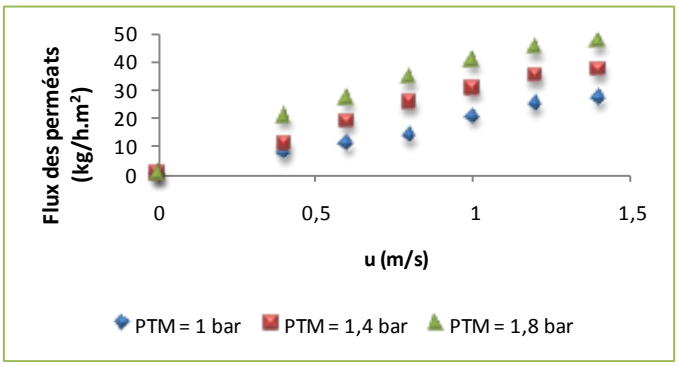


Figure 111 : Extrusion bi-vis combinée paille/son : Influence de la vitesse tangentielle sur les flux de perméation lors de l'ultrafiltration de l'extrait alcalin à l'issu de la filtration centrifuge à différentes pressions transmembranaires

III.4. Evaluation des phénomènes du colmatage et de polarisation de concentration

L'évaluation des phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques à l'échelle pilote a été effectuée à partir du modèle des résistances en séries.

Les valeurs de la résistance exprimant la présence d'une couche de polarisation réversible $R_{rév}$, dans les deux types d'extraits hémicellulosiques (Tableau 43), sont très faibles par comparaison avec celles obtenues précédemment à l'échelle laboratoire. Ceci confirme l'hypothèse émise par rapport à la présence d'une couche de polarisation de concentration primaire peu limitante. En revanche, les valeurs de la résistance exprimant le colmatage irréversible $R_{irrév}$, sont élevées et sont comparables, du point de vue ordre de grandeur, à celles obtenues à l'échelle laboratoire.

A partir de ces calculs, l'hypothèse suivante peut être émise : les principales limitations des flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques à l'échelle pilote sont les viscosités élevées des extraits et le colmatage irréversible de la membrane. Le colmatage

irréversible provient essentiellement des molécules dégradées, puisque la concentration en sels minéraux est faible.

	Extrait alcalin - Centrifugation			Extrait alcalin – Filtration centrifuge		
	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
NaOH/son = 0,5 Paille/son = 6,2	$5{,}0.10^{12}$	$0{,}5.10^{12}$	$6{,}8.10^{12}$	$5{,}0.10^{12}$	$0{,}4.10^{12}$	$7{,}5.10^{12}$

Tableau 43 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques obtenus par extrusion bi-vis à l'échelle pilote

IV. Récapitulatifs des hypothèses formulées lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques

Les observations et les études menées lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son de blé montre que le flux de perméation est dépendant des conditions hydrodynamiques de la filtration (pression transmembranaire et vitesse tangentielle). En effet celles-ci permettent d'améliorer les valeurs du flux des perméats, mais ce dernier reste quand même limité par de nombreux facteurs tels que les viscosités des extraits et les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration (Figure 112), confirmés par le calcul des résistances à l'écoulement à partir du modèle de résistances en séries.

Ce modèle a permis de conclure, que le colmatage irréversible est principalement provoqué par la grande teneur en sels minéraux des extraits, ajoutée à la présence de molécules de dégradation possédant de tailles moléculaires leur permettant de se bloquer dans les pores de la membrane. Le colmatage réversible est principalement du à la formation d'une couche de polarisation de concentration qui évolue et change de structure selon les conditions de l'extraction et du rapport NaOH/son utilisé. Celui-ci contrôle le type de molécules extraites, essentiellement les β-glucanes et les hémicelluloses, ce qui fait varier, à son tour, les viscosités des extraits qui augmentent lorsque l'extraction des hémicelluloses est favorisée, car celles-ci sont connues par leur forte propriété viscosifiante et gélifiante.

La couche de polarisation de concentration formée semble être un mélange de polysaccharides et de sels minéraux qui interagissent entre eux et qui peut évoluer pour former un gel.

L'inversion des étapes d'ultrafiltration et de chromatographie échangeuse d'anions a peu d'influence sur les valeurs des flux de perméation, en effet la décoloration des extraits avant de les ultrafiltrer augmente légèrement ces flux, mais son effet reste faible par rapport à la formation de la couche de polarisation. Néanmoins, cet effet existe et il est probable que les molécules colorantes soient impliquées dans la fomation de cette couche.

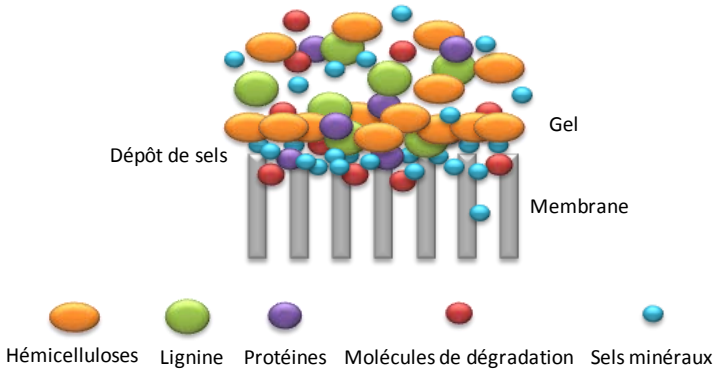


Figure 112 : Hypothèse de représentation des phénomènes limitant le flux de permeation lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son de blé

De même, l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille de blé montre que le flux de perméation est dépendant des conditions hydrodynamiques de la filtration, ces dernières permettent de l'augmenter. Mais celui-ci, dans ce cas, est essentiellement limité par la viscosité des extraits et par les phénomènes de colmatage (Figure 113).

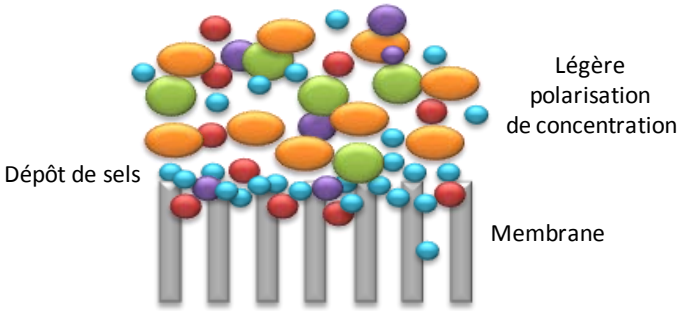


Figure 113 : Hypothèse de représentation des phénomènes limitant le flux de permeation lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de la paille de blé

En effet, les flux de perméation obtenus sont plus élevés que dans le cas précédent et le calcul des valeurs des résistances à l'écoulement par le modèle de résistances en séries permettent de conclure que la couche de polarisation formée n'est pas limitante.

Le colmatage réversible, est comme dans le cas précédent, lié à la présence de molécules de dégradation associé à la forte concentration en sels minéraux étant donné que les mêmes rapports NaOH/matière végétale sont utilisés dans les deux cas.

Le colmatage réversible peut être lié aux polysaccharides et à leur viscosité correspondante, mais celui-ci n'évolue pas pour former un gel. Cela peut être du aux structures différentes des ces polysaccharides qui sont moins ramifiés que dans le cas précédant et à leur concentration qui est plus faible.

L'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du mélange paille/son permet de noter les mêmes observations que dans le cas des extraits du son seul. Ceci est cohérent du fait que lors de l'extraction des hémicelluloses du mélange, l'extraction essentielle des hémicelluloses du son est favorisée par absence de traitement mécanique pour accéder aux hémicelluloses de la paille. Donc la composition similaire des extraits du son et du mélange aboutit à un comportement identique lors de l'ultrafiltration.

Néanmoins, l'extrait alcalin décoloré ne présente aucune différence avec l'extrait alcalin, contrairement aux extraits du son. Il est possible d'envisager que la lignine de la paille co-extraite saturent la résine qui retient moins les molécules colorantes polyphénoliques du son : Ces molécules seraient impliquées dans la formation de la couche de polarisation secondaire lors de l'ultrafiltration des extraits du son.

Les observations sont diférentes lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de l'extrusion combinée paille/son à l'échelle pilote. Les flux des perméats sont très élevés et dépendent largement de la pression transmembranaire. L'évaluation de l'influence de la vitesse tangentielle permet de décrire la formation d'une légère couche de polarisation de concentration primaire. Mais, le flux est principalement limité par la viscosité des extraits qui est très élevée et par les phénomènes de colmatage (Figure 114).

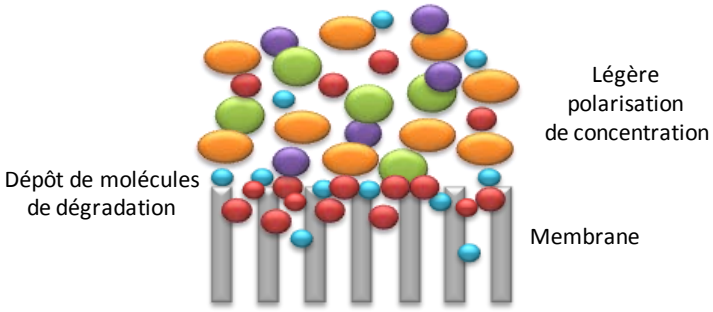


Figure 114 : Hypothèse de représentation des phénomènes limitant le flux de perméation lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques de l'extrusion bi-vis combinée paille/son

Le calcul des résistances à l'écoulement permet de confirmer cette hypothèse. Le colmatage irréversible est principalement du au blocage des molécules de dégradation dans les pores de la membrane, étant donné que la concentration en sels minéraux est petite. Le colmatage réversible, quant à lui, ne paraît pas évoluer en gel. Ceci confirme que la couche de gel n'apparaît que lors de la présence importante de sels simultanément avec les hémicelluloses. Cette observation est à rapprocher des résultats du chapitre précédent qui indiquent qu'une part importante des minéraux reste dans le rétentat, associée aux molécules retenues et que ces minéraux co-précipitent avec ces molécules.

V. Ultrafiltration des solutions modèles

L'ultrafiltration des solutions modèles consiste à filtrer des solutions constituées de principaux acteurs des phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques. Toutes les observations précédentes permettent de dire que ces acteurs gérant les mécanismes de séparation sont les molécules majoritaires dans les extraits, il s'agit bien sûr des hémicelluloses et des sels minéraux, notamment Na^+ provenant de la solution extractante.

Afin de mieux comprendre et décrire les phénomènes limitant l'ultrafiltration, deux types de solutions modèles ont été préparés : solutions modèles d'hémicelluloses et solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux.

V.I. Solutions modèles d'hémicelluloses

Les solutions modèles d'hémicelluloses sont des suspensions hémicellulosiques préparées à des concentrations comprises entre 40 et 90 g/l, à partir des poudres hémicellulosiques obtenues par fractionnement du son de blé.

L'objectif de l'ultrafiltration de ces solutions modèles ou de ces solutions reconstituées est de comprendre les mécanismes et les phénomènes intervenant lors de la filtration des extraits alcalins hémicellulosiques et limitant les flux des perméats, puisque les données collectées lors de l'ultrafiltration de ces extraits hémicellulosiques permettent de supposer qu'en plus de la forte concentration en sels minéraux provenant majoritairement de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'extraction et expliquant la décroissance des flux, la structure de la couche de polarisation de concentration qui se forme en est une autre cause très probable, et surtout dans le cas de l'ultrafiltration des hémicelluloses du son. Les hypothèses élaborées permettent de dire que les hémicelluloses interviennent de deux manières différentes, en effet elles peuvent réduire les flux de perméation soit par leur viscosité élevée, soit par leur participation à la formation de la couche de polarisation de concentration.

Dans un premier temps, l'ultrafiltration est réalisée sur les solutions modèles d'hémicelluloses en mode boucle avec recyclage complet du rétentat et du perméat dans la solution d'alimentation et l'évolution des flux du perméat en fonction du temps est étudié, ainsi que l'influence de la pression transmembranaire et de la vitesse tangentielle afin d'évaluer comment se structure la couche de polarisation de concentration et son influence sur les performances de la filtration.

Ensuite, les solutions sont concentrées en mode concentration par élimination du perméat jusqu'à un facteur de concentration massique FCM de 2, et l'évolution des flux du perméat en fonction du temps et du facteur de concentration massique est étudiée.

V.1.1. Analyse rhéologique des solutions modèles d'hémicelluloses

L'analyse rhéologique des solutions modèles d'hémicelluloses consiste à étudier le comportement de ces solutions en mode écoulement, en mesurant la résistance au glissement

opposée par les solutions lors de l'application d'une contrainte tangentielle. La viscosité apparente ou dynamique est alors définie par la relation suivante :

$$\mu = \tau/\gamma \qquad \text{(Equation 11)}$$

Où, μ est la viscosité, exprimée en Pa.s,

τ est la contrainte tangentielle ou contrainte de cisaillement. Elle correspond à la force tangentielle appliquée par unité de surface et exprimée en N/m^2 ou en Pa,

γ est la gradient de vitesse de déformation ou vitesse de cisaillement. Il correspond à la vitesse de déplacement des couches parallèles de fluide auxquelles les solutions sont assimilables et exprimé en s^{-1}. Le gradient de vitesse traduit l'écoulement des solutions résultant de l'application de la contrainte.

Les courbes d'écoulement obtenues (Figure 115) montrent que les suspensions hémicellulosiques à 40 et 50 g/l présentent des comportements newtoniens. En revanche, les suspensions hémicelullosiques possédant des concentrations en hémicelluloses plus élevées (supérieures ou égales à 60 g/l) présentent des comportements légèrement rhéofluidifiant.

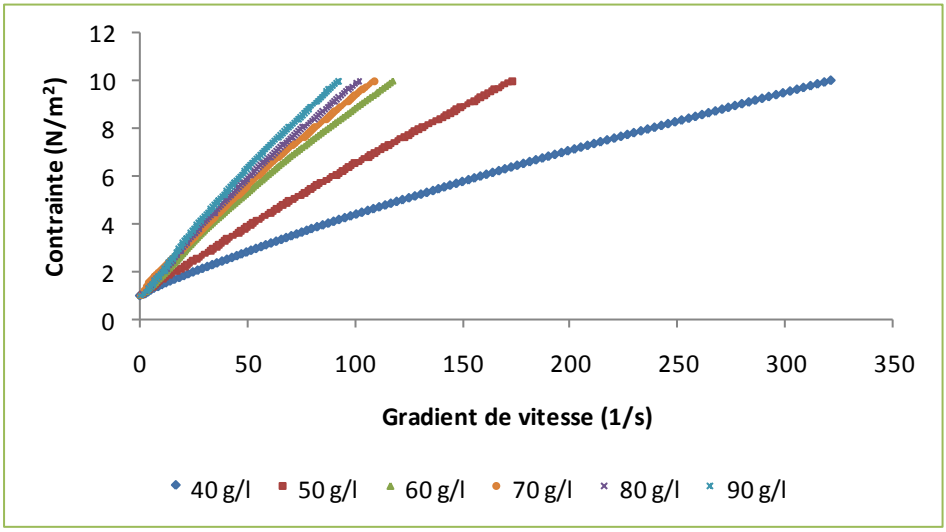


Figure 115 : Courbe d'écoulement des solutions hémicellulosiques modèles préparées à différentes concentrations, T = 20°C

La valeur de la viscosité apparente de ces suspensions est calculée à partir de ces courbes d'écoulement ; elle correspond à la viscosité moyenne à contrainte maximale appliquée pendant 2 minutes.

Pour une contrainte variant linéairement de 1 à 10 N/m^2, la viscosité est très dépendante de la contrainte, elle varie, par exemple pour la solution d'hémicelluloses à 40 g/l, de $438{,}9.10^{-3}$

Pa.s à 1 N/m^2 jusqu'à 31,1.10^{-3} Pa.s à 10 N/m^2. Pour la solution à 90 g/l en hémicelluloses, elle varie de 1085.10^{-3} Pa.s à 1 N/m^2 jusqu'à 92.10^{-3} Pa.s à 10 N/m^2.

En effet, les concentrations des suspensions hémicellulosiques dissoutes dans l'eau sont assez élevées, il est probable que même sous l'effet de la contrainte, le mouvement des chaînes de ces macromolécules soit gouverné par des interactions inter-chaînes issus des liaisons hydrogènes entre leurs groupements hydroxylés, qui gênent l'écoulement sous la contrainte imposée. La viscosité est alors dépendante de la capacité de la contrainte à rompre un certain nombre de ces liaisons.

Le caractère rhéofluidifiant est une résultante de l'augmentation de la contrainte qui, par réduction des associations hémicellulosiques permet de réorienter ces dernières qui s'alignent progressivement dans la direction de l'écoulement, ce qui diminue sensiblement la viscosité aux plus fortes contraintes.

L'ensemble de ces observations est confirmés par le profil traduisant l'effet de la concentration sur les valeurs de la viscosité (Figure 116).

La formation d'un réseau hémicellulosique de plus en plus dense, dans lequel de nombreuses liaisons intermoléculaires s'établissent se traduit par des valeurs de viscosité qui augmentent nettement avec l'augmentation de la concentration des solutions lorsque l'écoulement est newtonien. Pour les solutions possédant un écoulement rhéofluidifiant, après une inflexion de la courbe, la viscosité continue à augmenter avec la concentration.

Cette courbe montre également que la viscosité tend vers une valeur maximale qui correspond à celle du gel qui commence à se former. Les hémicelluloses ne forment réellement un gel que pour une concentration supérieure à 90 g/l.

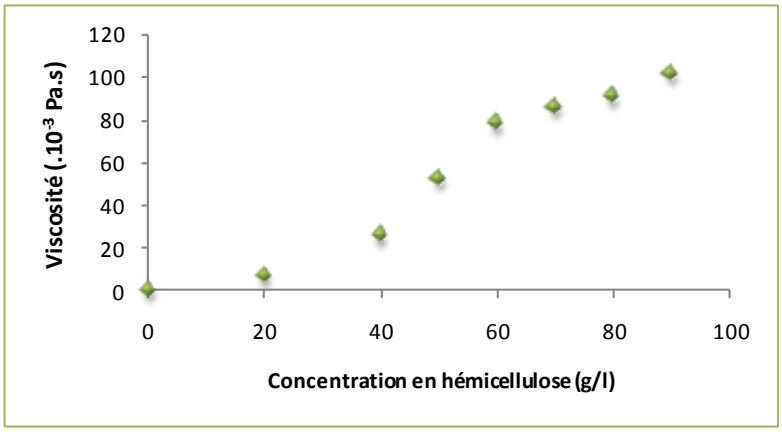


Figure 116 : Variation de la viscosité (.10^{-3} Pa.s) en fonction de la concentration en hémicelluloses des solutions modèles ; T = 20°C

V.1.2. Evolution des flux des perméats au cours du temps

L'évolution des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration tangentielle en mode boude des différentes solutions modèles d'hémicelluloses est étudiée selon le protocole suivant :

- Préparation de la solution la plus concentrée en hémicelluloses (90 g/l),
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires,
- Dilution de la solution précédente pour obtenir une concentration de 80 g/l,
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires,
- Dilution de la solution précédente pour obtenir une concentration de 70 g/l,
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires,
- Dilution de la solution précédente pour obtenir une concentration de 60 g/l,
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires,
- Dilution de la solution précédente pour obtenir une concentration de 50 g/l,
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires,
- Dilution de la solution précédente pour obtenir une concentration de 40 g/l,
- Mesure des flux de perméations au cours du temps à différentes pressions transmembranaires.

Cette évolution montre une allure très comparable entre les solutions à différentes concentrations (Figure 117).

En effet, ces flux diminuent au cours du temps, mais il semble que cette diminution est plus marquée lorsque la concentration en hémicelluloses des solutions est augmentée. Ainsi, pour une solution à 90 g/l en hémicelluloses, la décroissance est de plus de 50% à 2 bars, en revanche, elle n'est que de 25% pour une solution à 40 g/l en hémicelluloses.

Néanmoins, après 40 minutes de filtration pour tous les cas et quelques soit la pression imposée, les flux commencent à se stabiliser, et sont pratiquement stable après 60 minutes.

Ces flux semblent être principalement limités par les fortes viscosités des solutions, ainsi que par la formation d'une couche de polarisation de concentration dont la structure devient probablement équilibrée après 60 minutes de filtration.

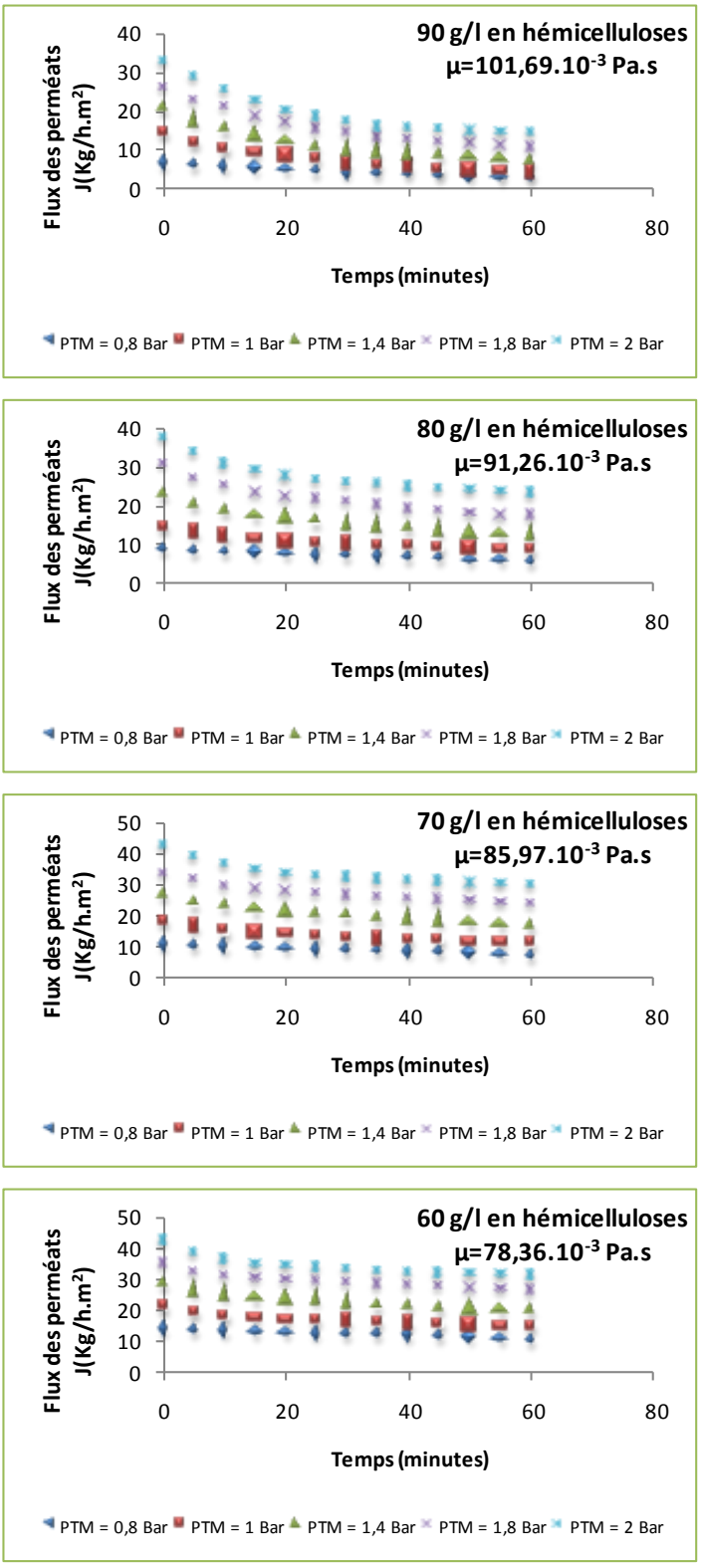
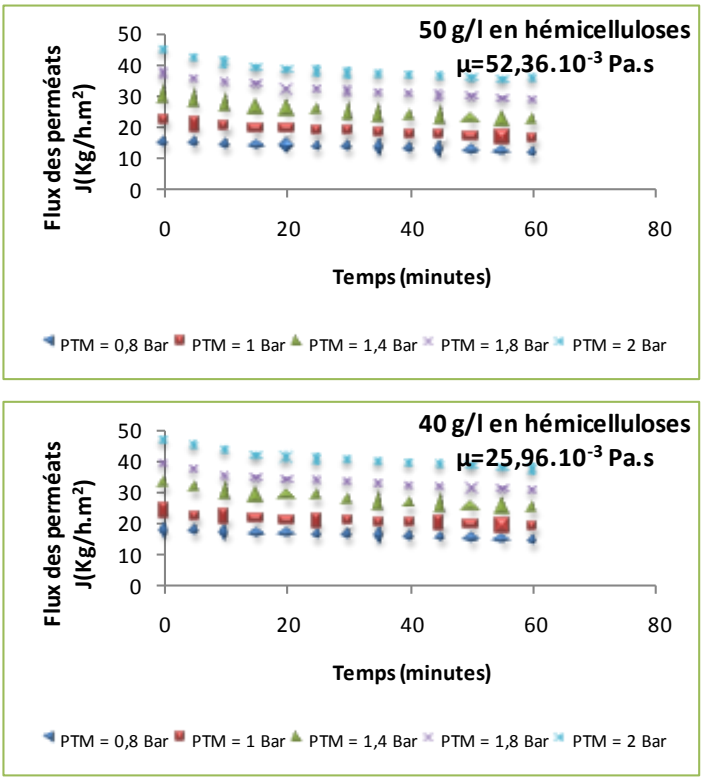


Figure 117 : Evolutions des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration des différentes solutions modèles d'hémicelluloses, à différentes pressions transmembranaires pour une vitesse tangentielle constante de 0,8 m/s ; T = 20°C



Suite Figure 117 : Evolutions des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration des différentes solutions modèles d'hémicelluloses, à différentes pressions transmembranaires pour une vitesse tangentielle constante de 0,8 m/s ; T = 20°C

Cette évolution permet de noter en plus, que les flux initiaux deviennent plus élevés avec la dilution de la solution au fur et à mesure de l'ultrafiltration pour arriver à la plus petite concentration en hémicelluloses. Ceci permet de conclure que le colmatage de la membrane est plutôt réversible, ce qui correspond bien à une couche de polarisation de concentration.

A noter que les valeurs des flux de perméation stabilisés sont proches de celles obtenues lors de la filtration des extraits alcalins hémicellulosiques du son.

V.1.3. Influence de la pression transmembranaire

L'étude de l'influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation à l'état stationnaire des différentes solutions modèles d'hémicelluloses (Figure 118) montre que ces flux augmentent linéairement avec la pression quelque soit la concentration en hémicelluloses.

Cette évolution permet de conclure que contrairement à ce qui avait été obtenu lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins hémicellulosiques du son, les hémicelluloses des solutions modèles ne conduisent pas à la formation d'une couche de polarisation de concentration de type gel. La couche formée peut être probablement facilement éliminée par simple augmentation de la vitesse tangentielle.

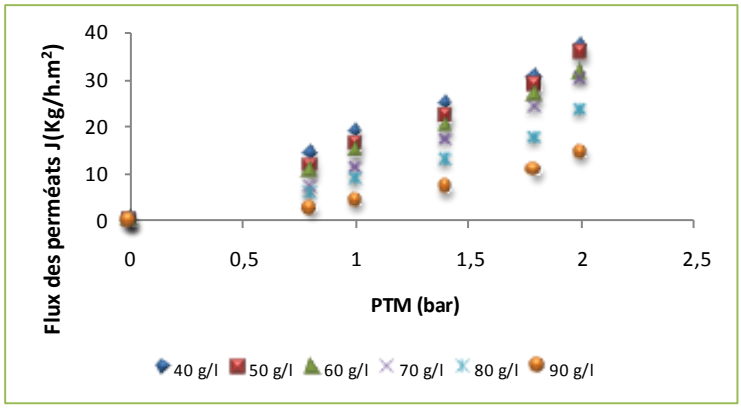


Figure 118 : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation à vitesse tangentielle constante (0,8 m/s) pour les différentes solutions modèles à différentes concentration en hémicelluloses ; T = 20°C

V.1.4. Influence de la concentration en hémicelluloses

L'ultrafiltration, à différentes pressions transmembranaires, des solutions modèles reconstituées en hémicelluloses montre que les flux de perméation à l'état stationnaire diminuent lorsque la concentration des solutions est augmentée (Figure 119), cette décroissance est quasi linéaire.

Etant donné que la filtration des solutions est effectuée en partant de la plus grande concentration (90 g/l) puis en diluant par étape entre chaque ensemble de mesure pour arriver à la concentration souhaitée, et que le flux initial augmente entre chaque ensemble de mesure, il est probable que la couche de polarisation de concentration formée lors de la filtration des ces solutions d'hémicelluloses est réversible et n'évolue pas en gel.

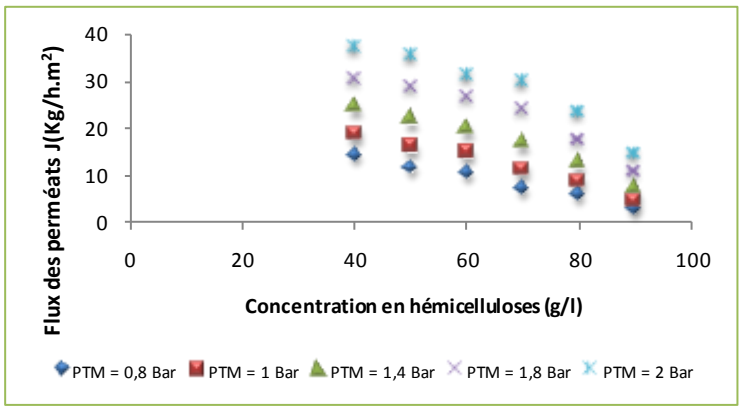


Figure 119 : Influence de la concentration en hémicelluloses des solutions modèles d'hémicelluloses sur les flux de perméation à différentes pressions transmembranaires et vitesse tangentielle constante (0,8 m/s) ; T = 20°C

Après obtention de la solution la plus diluée (40 g/l en hémicelluloses), l'ultrafiltration de cette dernière en mode concentration en recyclant seulement le rétentat dans la solution d'alimentation permet d'obtenir l'évolution du flux du pérméat en fonction du temps (Figure 120).

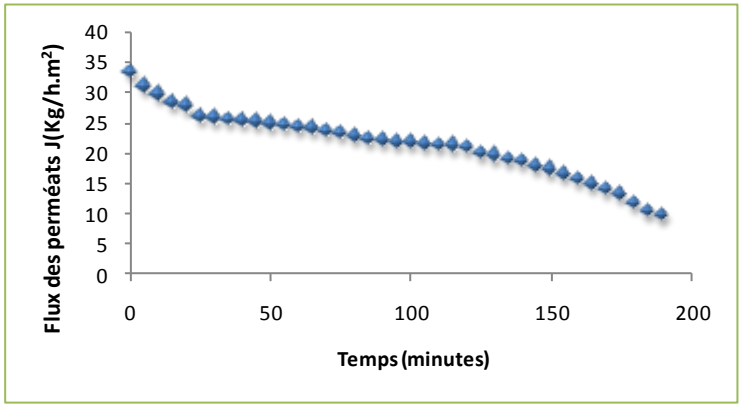


Figure 120 : Evolution du flux du perméat au cours du temps lors de l'ultrafiltration en mode concentration de la solution à 40 g/l en hémicelluloses

Ces tracés montrent que le flux diminue au cours du temps et avec l'augmentation de la concentration de la solution d'alimentation par pallier. Ceci peut être expliqué par le fait que la couche de polarisation de concentration formée évolue pendant les 25 premières minutes de filtration et fait diminuer le flux, ensuite elle se stabilise pendant un certain temps. Au-delà de 130 minutes de filtration, une diminution très marquée est observée, cela peut être la conséquence de la formation d'un gel.

V.2. Solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux

Les solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux sont préparées comme précédemment à différentes concentration en hémicelluloses, en ajoutant une concentration en NaOH équivalente à celle caractérisant les extraits hémicellulosiques du son du rapport NaOH/son de 1. Le même protocole d'ultrafiltration par dilution par ensemble de mesure est appliqué et l'évolution des flux des perméats en fonction du temps est étudiée, ainsi que l'influence de la pression transmembranaire et de la concentration en hémicelluloses et en sels.

V.2.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps

L'étude de l'évolution des flux des perméats au cours du temps de ces solutions (Figure 121) montre une décroissance significative, sans apparition d'une réelle stabilisation.

Les flux obtenus sont inférieurs à ceux obtenus précédemment pour les solutions modèles d'hémicelluloses. En effet, pour une pression transmembranaire de 2 bars, ce flux décroît de 37,6 kg/h.m^2 sans sels à 21,2 kg/h.m^2 avec sels.

Il semble possible qu'en plus de la couche de polarisation de concentration formée précédemment, les sels minéraux présents participent aux phénomènes de colmatage et précipitent au niveau de la membrane et provoquent la diminution continuelle des flux. Ces sels peuvent aussi interagir avec les hémicelluloses dans la couche de polarisation et former un gel de structure cohésive.

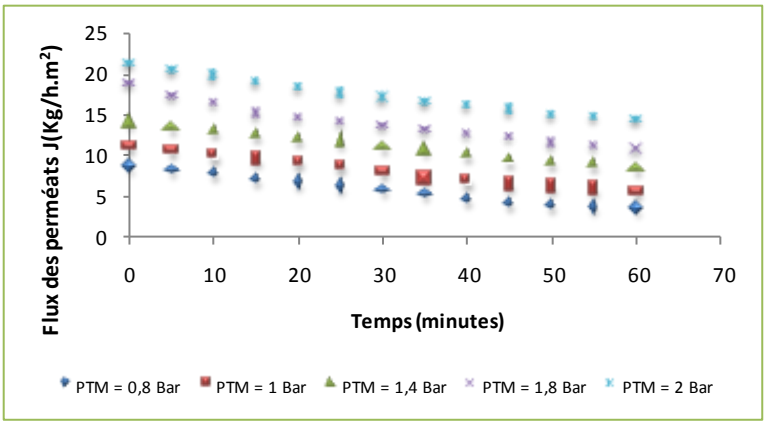


Figure 121 : Evolutions des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration d'une solution modèle d'hémicelluloses (80 g/l) et de NaOH (20 g/l), à différentes pressions transmembranaires pour une vitesse tangentielle constante de 0,8 m/s ; T = 20°C

La diminution la concentration en hémicelluloses et en NaOH par dilution de la solution permet d'améliorer les valeurs des flux de perméation (Figure 122). Celles-ci augmentent nettement par rapport au cas précédent, ce qui permet de supposer que la couche de polarisation de concentration formée soit réversible.

Les flux décroient continuellement, mais ils semblent, cette fois, avoir un état de stabilisation qui commence à se mettre en place à partir de 45 minutes de filtration.

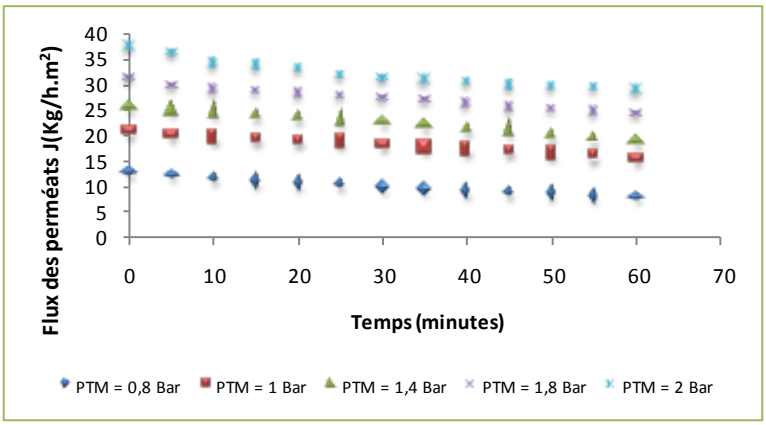


Figure 122 : Evolutions des flux des perméats au cours du temps lors de l'ultrafiltration d'une solution modèle d'hémicelluloses (50 g/l) et de NaOH (10 g/l), à différentes pressions transmembranaires pour une vitesse tangentielle constante de 0,8 m/s ; T = 20°C

V.2.2. Influence de la pression transmembranaire

Comme pour les solutions modèles d'hémicelluloses seules, la pression transmembranaire permet d'augmenter les flux des perméats lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux (Figure 123). En revanche, cette augmentation n'est pas linéaire. En effet, les allures obtenues permettent d'observer une rupture de pente vers 1 bar. Ceci confirme la présence d'une couche de polarisation primaire qui évolue vers une couche de polarisation secondaire ou de gel.

Ces observations rappellent bien le cas de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son de blé et du mélange paille/son à l'échelle laboratoire.

Donc la formation de la couche de polarisation secondaire ne serait favorisée qu'en présence de sels, puisque lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses, ce phénomène n'est pas observé. Probablement, les sels, colmatant la membrane, interagissent avec les chaînes hémicellulosiques, les apportent vers la surface membranaire et les rapproches les unes des autres dans une structure bien définie qui assez compacte pour former le gel.

Apparemment, ces interactions nécessitent des chaînes hémicellulosiques très ramifiées car, dans le cas de l'ultrafiltration des hémicelluloses des extraits de la paille, ceci n'est pas observé. De même pour les extraits paille/son à l'échelle pilote, en effet, les chaînes hémicellulosiques sont dégradées lors des traitements et sont donc moins ramifiées.

Les valeurs des flux obtenus s'élèvent lorsque les concentrations de la solution en hémicelluloses et en sels diminuent. Les concentrations les plus faibles sont équivalentes aux faibles viscosités.

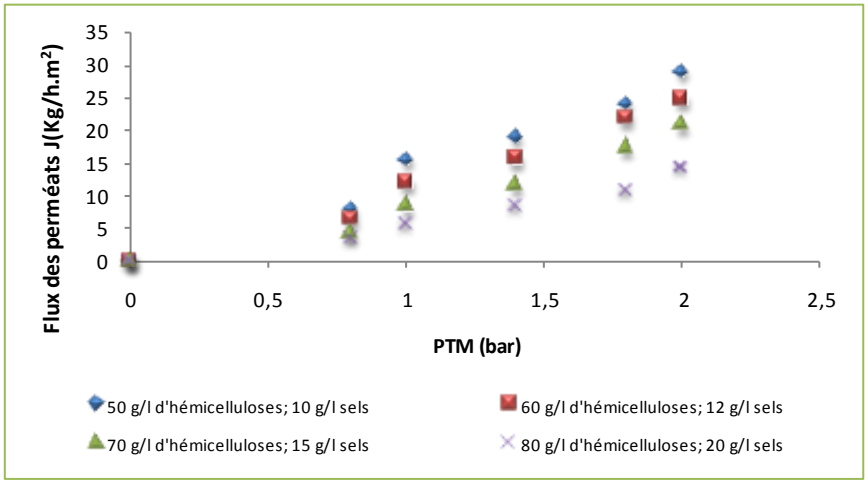


Figure 123 : Influence de la pression transmembranaire sur les flux de perméation à vitesse tangentielle constante (0,8 m/s) pour les différentes solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux ; T = 20°C

V.2.3. Influence de la concentration en hémicelluloses et en sels

Comme pour les solutions modèles d'hémicelluloses, l'augmentation de la concentration en hémicelluloses des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux fait diminuer linéairement les flux de perméation quelque soit la pression transmembranaire appliquée (Figure 124).

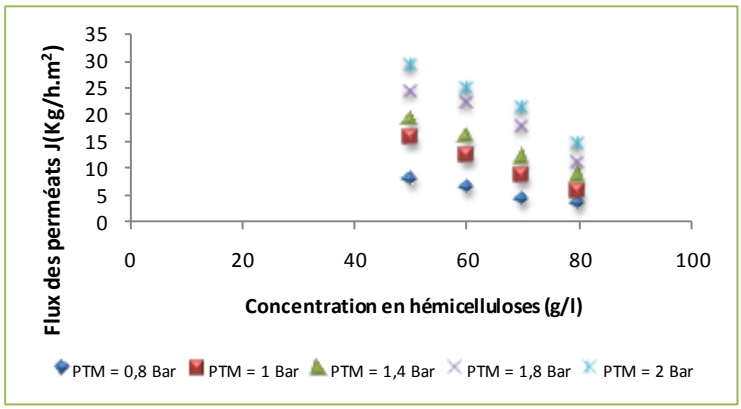


Figure 124 : Influence de la concentration en hémicelluloses des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels sur les flux de perméation à différentes pressions transmembranaires et vitesse tangentielle constante (0,8 m/s) ; T = 20°C

Les mêmes allures sont observées en évaluant l'influence de la concentration en sels sur les flux des perméats (Figure 125).

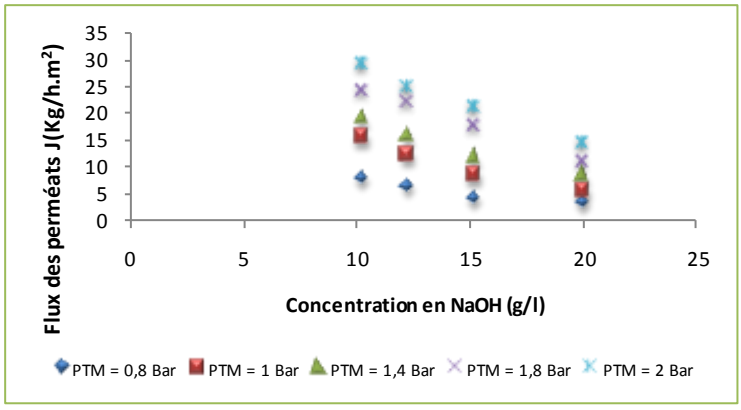


Figure 125 : Influence de la concentration en NaOH des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels sur les flux de perméation à différentes pressions transmembranaires et vitesse tangentielle constante (0,8 m/s)

Après obtention de la solution la plus diluée (50 g/l d'hémicelluloses et 10 g/l de NaOH), l'ultrafiltration en mode concentration (élimination du perméat) de cette solution était appliquée. L'évolution du flux du perméat en fonction du temps a été étudiée (Figure 126).

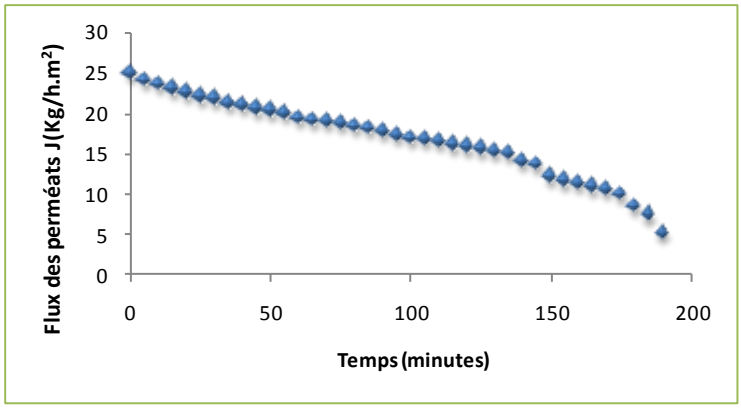


Figure 126 : Evolution du flux du perméat au cours du temps lors de l'ultrafiltration en mode concentration de la solution modèle à 50 g/l en hémicelluloses et 10 g/l en NaOH

En effet, pendant la concentration, le flux diminue progressivement au cours du temps. Ceci peut être du simplement à l'influence de la viscosité de la solution. Au-delà de 150 minutes de filtration, le flux chute brutalement. Il est probable que la couche de polarisation de cocentration formée se réorganise pour induire la formation d'un gel.

V.3. Evaluation de la formation de la couche de polarisation de concentration

V.3.1. Modèle du film

Les observations précédentes, lors de l'ultrafiltration des suspensions hémicellulosiques, permettent de conclure qu'en plus de la viscosité des solutions qui augmente avec la concentration en hémicelluloses, le flux de perméat est principalement limité par la formation d'une couche de polarisation de concentration qui peut évoluer vers un état de gel en présence de concentration importante en sels minéraux, notamment l'hydroxyde de sodium.

Afin de confirmer cette hypothèse, le modèle du film (Equation 9 page 82) décrivant l'état de la couche de polarisation de concentration formée est appliqué. Rappelons que ce modèle suppose que le flux du perméat à l'état stationnaire est inversement proportionnel au logarithme de la teneur massique de soluté dans la solution à ultrafiltrer, dans ce cas les hémicelluloses. L'équation exprimant le modèle du film peut se réécrire sous la forme suivante :

$$J_{\text{lim}} = KlnC_{\text{g}} - KlnC_0 \qquad \text{(Equation 12)}$$

Cette forme est l'équation d'une droite exprimant l'évolution du flux du perméat J versus la concentration de la solution d'alimentation C_0. Ceci permet de calculer expérimentalement les valeurs de la concentration à la surface membranaire C_g et le coefficient de transfert de matière K.

Dans le cas des solutions modèles d'hémicelluloses, le tracé de cette évolution (Figure 127) confirme bien la présence d'une couche de polarisation de concentration. La structure de cette

couche semble évoluer en fonction de la pression transmembranaire appliquée, l'augmentation des flux de perméation avec la pression est aussi notée. Ces résultats sont cohérents avec les études menées par (Jönsson et Persson, 2010).

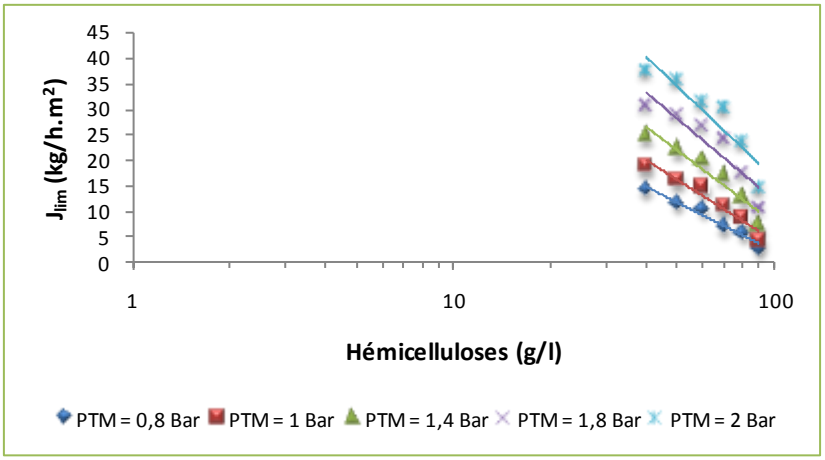


Figure 127 : Variation du flux du perméat en fonction de la concentration en hémicelluloses lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses (u = 0,8 m/s)

Le calcul des concentrations en hémicelluloses à la membrane (Tableau 44), donne des valeurs très comparables avec celles obtenues lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins hémicellulosiques du son, puisque ces valeurs sont du même ordre de grandeur, même s'il s'agit de la concentration en matière sèche dans ce dernier cas. Ceci permet de supposer, que les hémicelluloses présents dans les extraits alcalins participent à la formation de la couche de polarisation de concentration, même si la théorie du film n'a pas pu être concluante dans ce cas, faute peut être de la complexité du milieu et de la variabilité des molécules extraites.

	Solutions modèles d'hémicelluloses	
	Coefficient de transfert de matière	Concentration en hémicelluloses à la membrane
	K (m/s)	C_g (g/l)
PTM = 0,8 bar	$3{,}8.10^{-6}$	117,2
PTM = 1 bar	$4{,}7.10^{-6}$	128,2
PTM = 1,4 bar	$5{,}6.10^{-6}$	146,3
PTM = 1,8 bar	$6{,}3.10^{-6}$	171,1
PTM = 2 bar	$7{,}1.10^{-6}$	191,1

Tableau 44 : Valeurs calculées expérimentalement du coefficient de transfert de matière et de la concentration à la membrane lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses

Ces calculs montrent que la concentration du gel d'hémicelluloses à la surface membranaire augmente avec l'augmentation de la pression. Ceci veut dire que la couche de polarisation de concentration n'est pas stable, et peut être qu'il ne s'agit pas vraiment d'un gel, ou bien que le modèle reste imprécis.

Lorsque la théorie du modèle du film est appliquée sur l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux (Figure 128), les mêmes allures de courbes obtenues précédemment sont observées.

L'évolution du flux du perméat est tracée, dans ce cas, en fonction de la matière sèche de la solution, qui exprime la concentration en hémicelluloses et en NaOH. Ces allures permettent de conclure qu'il est probable que l'hydroxyde de sodium participe avec les hémicelluloses à la formation de la couche de polarisation de concentration, ce qui était le cas lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son. Ces deux structures moléculaires peuvent interagir entre elles et s'associer dans la couche de polarisation.

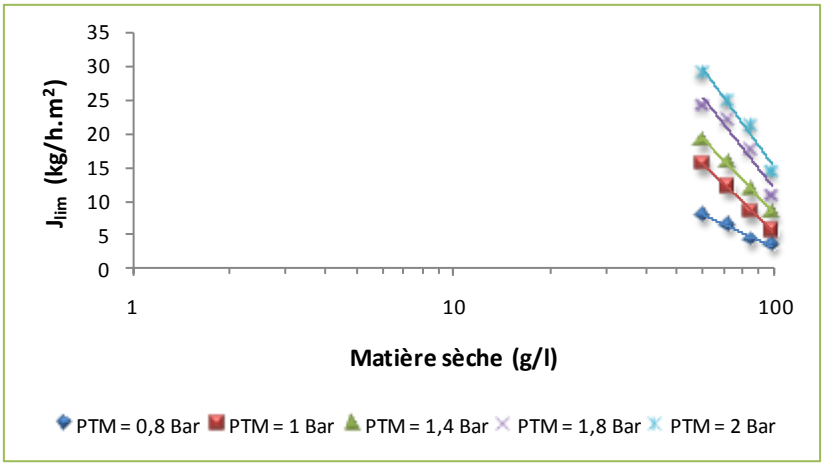


Figure 128 : Variation du flux du perméat en fonction de la concentration en matière sèche (hémicelluloses + NaOH) lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux (u = 0,8 m/s)

Le calcul expérimental du coefficient de transfert de matière et des concentrations en matière sèche à la membrane dans ce cas de solutions modèles (Tableau 45), donne des valeurs du même ordre que pour les solutions modèles d'hémicelluloses.

La concentration à la membrane continue à évoluer avec l'augmentation de la pression transmembranaire, mais avec une variabilité beaucoup plus faible que dans le cas des solutions modèles d'hémicelluloses seules. Il est probable que la formation d'un gel est bien favorisée dans ce cas en présence des sels.

	Solutions modèles d'hémicelluloses et de sels	
	Coefficient de transfert de matière	Concentration en matière sèche à la membrane
	K (m/s)	C_g (g/l)
PTM = 0,8 bar	$2{,}6.10^{-6}$	139,3
PTM = 1 bar	$5{,}5.10^{-6}$	130,3
PTM = 1,4 bar	$6{,}1.10^{-6}$	146,9
PTM = 1,8 bar	$7{,}3.10^{-6}$	157,2
PTM = 2 bar	$7{,}9.10^{-6}$	169,9

Tableau 45 : Valeurs calculées expérimentalement du coefficient de transfert de matière et de la concentration en matière sèche à la membrane lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux

La comparaison avec l'étude de l'influence de la concentration en mode boucle (Figure 124) et en mode concentration (Figure 126) est cohérente. En effet, lors de la concentration, le flux diminue continuellement jusqu'une valeur de 5,1 kg/h.m^2 lorsqu'un facteur de concentration massique de 2 est atteint et la concentration en matière sèche de la solution arrive à une valeur de 121,1 g/l. Au-delà de cette concentration et pour des concentrations proches de la concentration à la membrane, le flux tend vers zéro.

En conclusion, l'ultrafiltration des solutions modèles montre que les suspensions hémicellulosiques induit la formation d'une couche de polarisation de concentration primaire qui évolue avec les paramètres hydrodynamiques de la filtration, sans réellement atteindre un état de gel. Par contre, l'ajout des sels minéraux (solution d'hydroxyde de sodium) à ces solutions modèles favorise la stabilisation de cette couche et sa transformation en gel. Ceci est cohérent avec les observations notées lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques du son.

V.3.2. Initiation à la modélisation

Le coefficient de transfert de matière K et la concentration à la membrane C_g peuvent être calculé autrement, à partir des plusieurs corrélations. Ces corrélations sont généralement liées aux caractéristiques des molécules et des solutions à ultrafiltrer, ainsi qu'au pilote utilisé pour cet effet (géométrie du canal d'écoulement, régime hydrodynamique, propriétés de transport).

Ainsi de nombreuses corrélations existent, parmi lesquelles la relation de Chilton et Colburn :

$$\frac{K d_h}{D} = Sh = 0{,}023(Re)^{0{,}80}(Sc)^{0{,}33} \qquad \text{(Equation 13)}$$

Où, Sh est le nombre de Sherwood, c'est une mesure du transfert de matière convectif par opposition au transfert de masse diffusif ou moléculaire :

$$Sh = \frac{K d_h}{D} \qquad \text{(Equation 14)}$$

Re est le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{d_h U \rho}{\mu} \qquad \text{(Equation 15)}$$

Sc est le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \qquad \text{(Equation 16)}$$

d_h est le diamètre hydraulique, exprimé en m,

U est la vitesse tangentielle, exprimée en m/s,

ρ est la masse volumique de la solution, exprimée en kg/m^3,

μ est la viscosité dynamique, exprimée en Pa.s,

D est le coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane/solution, exprimé en (m^2/s),

L est le chemin parcouru par la solution à l'intérieur du module, exprimé en m.

Dans la suite de ce paragraphe, l'application de cette corrélation sera utilisée pour les calculs de K et C_g en utilisant les solutions modèles d'hémicelluloses comme exemple. L'objectif de ceci, est de valider la correspondance entre cette corrélation et le modèle du film issu des résultats expérimentaux, ce qui implique, tout d'abord, la caractérisation des différents paramètres physiques et hydrodynamiques du système utilisé.

V.3.2.1. Caractérisation des paramètres physiques

V.3.2.1.1. Rayon moléculaire des hémicelluloses

La taille des molécules hémicellulosiques peut être évaluée à partir du rayon de Stokes r_s (nm), exprimé par l'équation ci-dessous, cette équation donne le rayon apparent des hémicelluloses en fonction de leur viscosité et de leur taille moléculaire :

$$r_s = \frac{1}{6\pi \times 2{,}5.10^{-6}} (M_i \eta_i)^{1/3} \qquad \text{(Equation 17)}$$

Où, M_i est la masse moléculaire moyenne des molécules, ici les hémicelluloses, exprimée en kDa, et η_i est la viscosité intrinsèque de la solution, exprimée en dl/g.

La relation Mark-Houwink, reliant la viscosité intrinsèque d'une solution aqueuse de polymère et sa masse molaire moyenne, permet de calculer cette viscosité :

$$\eta_i = 4{,}9.10^{-8} M_i^{0,672} \qquad \text{(Equation 18)}$$

L'évolution de rayon moléculaire des hémicelluloses calculé à partir de ces relations pour des masses moléculaires moyennes supposées (Figure 129), donne une estimation de ce rayon. Il est, en effet, compris entre 50 et 100 nm ; les hémicelluloses ayant des masses moléculaires comrises entre 50 et 400 kDa. L'avantage de ce type de modèle est de tenir compte de l'influence des ramifications sur la taille apparente des molécules. En effet, les ramifications influencent fortement les propriétés rhéologiques des solutions obtenues.

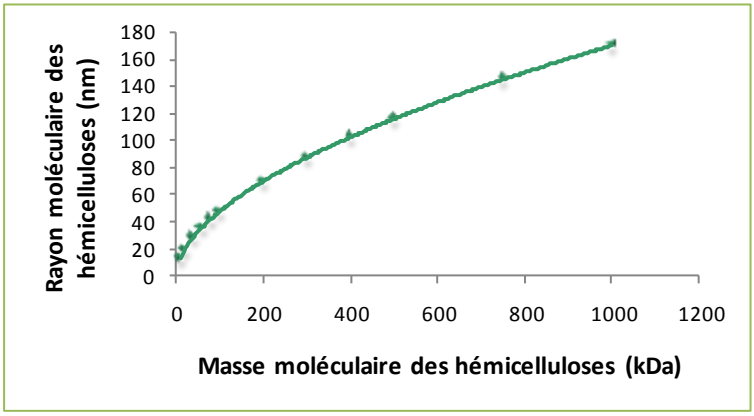


Figure 129 : Evolution du rayon moléculaire des hémicelluloses avec leur masse moléculaire à partir de l'équation de Stokes

V.3.2.1.2. Coefficient de diffusion des hémicelluloses à l'interface membrane/solution

La diffusivité de la suspension d'hémicellulose à travers la membrane d'ultrafiltration peut être calculée à partir de l'équation de Stokes-Einstein suivante :

$$D_{iw} = \frac{k_b T}{6\pi . \eta_w . r_s} \qquad \text{(Equation 19)}$$

Où, D_{iw} est le coefficient de diffusion de l'espèce, ici les hémicelluloses, dans l'eau, exprimé en (m^2/s),

η_w est la viscosité dynamique de l'eau, exprimé en kg/m.s,

r_s est le rayon de Stokes, exprimé en nm,

k_b est la constante de Boltzmann (k_b = 1,382.10^{-23} $J.K^{-1}$.mol).

L'étude de l'influence du rayon moléculaire des hémicelluloses sur leur coefficient de diffusion à travers la membrane d'ultrafiltration (Figure 130) montre une diminution rapide pour les hémicelluloses de petites tailles puis une stabilisation au-delà de 75 nm de rayon moléculaire. Ainsi, dans la gamme de masse moléculaire des hémicelluloses (50 à 400 kDa), le coefficient de diffusion est compris entre 3.10^{-12} et 5.10^{-12} m^2/s.

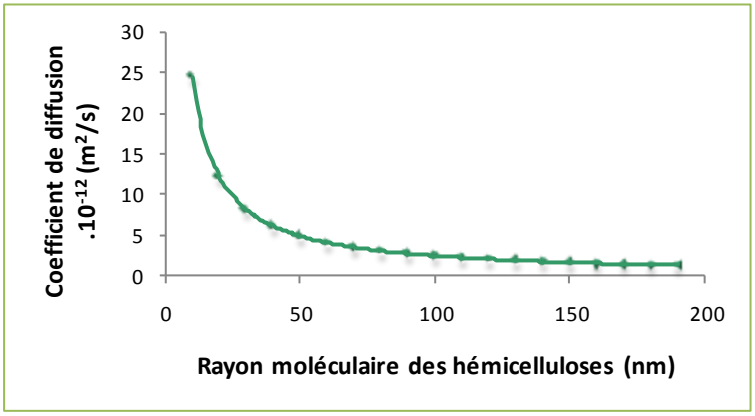


Figure 130 : Influence du rayon moléculaire des hémicelluloses sur leur coefficient de diffusion à l'interface membrane/solution

V.3.2.2. Caractérisation des paramètres hydrodynamiques

V.3.2.2.1. Vitesse tangentielle d'écoulement

La vitesse tangentielle est généralement exprimée par l'équation suivante :

$$u = \frac{Q}{\Omega} \qquad \text{(Equation 20)}$$

Où, u est la vitesse tangentielle, exprimée en m/s,

Q est le débit dans une fibre, exprimé en m^3/s,

Ω est la section de la surface filtrante, exprimée en m^2, ($\Omega = \pi.d^2/4$, où d est le diamètre ou la lumière dans une fibre).

La membrane utilisée est une fibre creuse formée de 140 fibres. Le diamètre intérieur d'une fibre est de 0,5 mm, ce qui représente une section ouverte à l'écoulement de $1,9.10^{-7}$ m^2. Le module possède une surface filtrante de 0,14 m^2, soit une surface filtrante de 0,01 m^2 par tube.

V.3.2.2.2. Régime d'écoulement – Nombre de Reynolds

Le régime d'écoulement est déterminé à partir du calcul du nombre de Reynolds. Ce calcul est effectué à une vitesse tangentielle de 0,8 m/s avec une gamme de viscosité comprise entre 0,001 et 0,1 Pa.s (Tableau 46). Cette gamme de viscosité comprend les viscosités dynamiques des solutions modèles d'hémicelluloses qui ont été précédemment décrites. Rappelons que les viscosités de ces solutions sont celles d'un fluide newtonien dans la gamme de concentration préparée. Néanmoins, aux très fortes concentrations, les solutions d'hémicelluloses semblent acquérir des propriétés légèrement rhéofluidifiante.

Ce calcul montre que lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses ayant des viscosités assez élevés, il est difficile d'avoir un écoulement turbulent, le nombre de Reynolds étant dans tous les cas largement inférieur à 4000.

Afin d'obtenir un régime turbulent, avec de l'eau il faudrait une vitesse tangentielle de 8 m/s, ce qui serait incompatible avec la perte de charge au niveau du module d'ultrafiltration utilisé. La filtration n'est donc jamais réalisée dans les conditions optimales en termes d'élimination de la couche de polarisation de concentration.

Viscosité (Pa.s)	0,001	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
Nombre de Reynolds	400	20	13	10	8	7	6	5	4	4

Tableau 46 : Calcul du nombre de Reynolds

V.3.2.2.3. Nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt a été calculé, à titre d'exemple, avec une viscosité de $78{,}3.10^{-3}$ Pa.s qui correspond à la solution modèle d'hémicelluloses de 60 g/l, l'évolution de ce nombre avec le coefficient de diffusion des hémicelluloses à travers la membrane a été étudié (Figure 131). Il apparaît ainsi, que pour les valeurs de coefficient de diffusion estimée (3.10^{-12} à 5.10^{-12} m^2/s), le nombre de Schmidt est compris entre 2.10^{-7} et 3.10^{-7}.

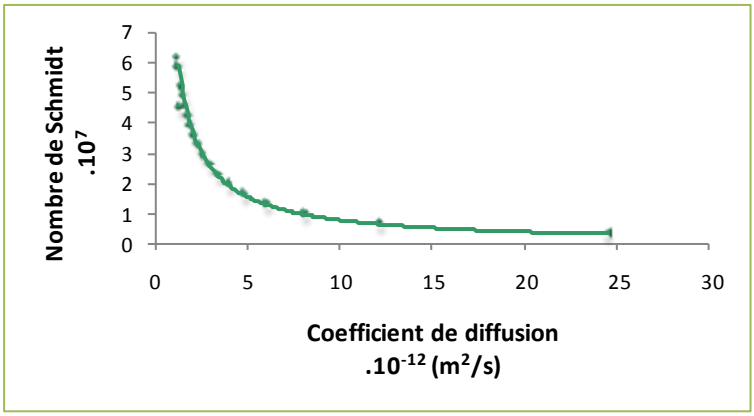


Figure 131 : Evolution du nombre de Schmidt avec le coefficient de diffusion des hémicelluloses à travers la membrane

V.3.2.3. Calcul du coefficient de transfert de matière K

En se basant sur toutes les données précédentes, le coefficient de transfert de matière *K* peut être calculé à partir du nombre de Sherwood. Le nombre de Sherwood peut, quant à lui, être calculé, selon les conditions hydrodynamiques de fonctionnement, à partir des relations suivantes :

Relation de Chilton et Colburn : $Sh = 0{,}023(Re)^{0,80}(Sc)^{0,33}$ (Equation 13)

Relation de Sherwood et Coll : $Sh = 0{,}023(Re)^{0,33}(Sc)^{0,33}$ (Equation 21)

Le calcul du coefficient de transfert de matière (Tableau 47) montre que les valeurs obtenues, et notamment celles avec la relation de Chilton et Colburn, sont très comparables à celles obtenues expérimentalement à partir du modèle du film (Tableau 44).

Le modèle de Chilton et Colburn décrit peut être correctement le système de filtration (membrane et molécules) utilisé lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses. Pour les rayons moléculaires compris entre 50 et 100 nm et correspondant à des masses moléculaires des hémicelluloses comprises entre 50 et 400 kDa, les valeurs calculées du coefficient de transfert de matière K sont légèrement inférieures de celles obtenues expérimentalement (Tableau 44). Il pourra donc être utilisé pour décrire l'influence de la couche de polarisation de concentration sur le flux de perméation.

Rayon moléculaires de hémicelluloses (nm)	Coefficient de transfert de matière K (m/s)	
	Chilton et Colburn	Sherwood et Coll
10	$6{,}2.10^{-6}$	$7{,}2.10^{-7}$
20	$3{,}9.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-7}$
30	$3{,}1.10^{-6}$	$3{,}4.10^{-7}$
40	$2{,}4.10^{-6}$	$2{,}8.10^{-7}$
50	$2{,}1.10^{-6}$	$2{,}4.10^{-7}$
60	$1{,}8.10^{-6}$	$2{,}1.10^{-7}$
70	$1{,}7.10^{-6}$	$1{,}9.10^{-7}$
80	$1{,}5.10^{-6}$	$1{,}7.10^{-7}$
90	$1{,}4.10^{-6}$	$1{,}6.10^{-7}$
100	$1{,}3.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-7}$
110	$1{,}2.10^{-6}$	$1{,}4.10^{-7}$
120	$1{,}1.10^{-6}$	$1{,}3.10^{-7}$
130	$1{,}1.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-7}$
140	$1{,}1.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-7}$
150	$1{,}1.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-7}$
160	$0{,}9.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-7}$
170	$0{,}9.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-7}$
180	$0{,}9.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-7}$
190	$0{,}8.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-7}$

Tableau 47 : Valeurs calculées du coefficient de transfert de matière *K* à partir des relations de Chilton et Colburn et de Sherwood et Coll, pour l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses

V.3.2.4. Calcul de la concentration à la membrane C_g

Le calcul de la concentration à la membrane a été réalisé avec un nombre de Reynolds de 100, ce qui semble le plus proche de l'écoulement dans le canal d'alimentation. Dans ce cas, (Tableau 48) le modèle de Sherwood et Coll ne donne pas de valeurs cohérentes par rapport à la réalité physique. Il faudrait que le nombre de Reynolds soit de 1000 au moins, pour que les valeurs de ce modèle deviennent plus cohérentes.

En revanche, le modèle de Chilton et Colburn donne des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement avec le modèle du film (Tableau 44), même si pour les rayons moléculaires estimés des hémicelluloses (entre 50 et 100 nm), les valeurs calculées de C_g sont inférieures à celles obtenues expérimentalement. En effet, ces calculs indiquent que la précision du modèle dépend fortement de la taille des molécules. Plus les molécules sont grandes, plus la concentration calculée est élevée.

Rayon moléculaires de hémicelluloses (nm)	Concentration à la membrane C_g (g/l)	
	Chilton et Colburn	Sherwood et Coll
10	32,4	$2{,}3.10^{3}$
20	34,1	$2{,}2.10^{3}$
30	36,3	$1{,}1.10^{7}$
40	39,4	$3{,}2.10^{8}$
50	43,6	$7{,}5.10^{9}$
60	49,1	$1{,}4.10^{11}$
70	56,3	$2{,}3.10^{12}$
80	65,8	$3{,}4.10^{13}$
90	78,1	$4{,}4.10^{14}$
100	93,7	$5{,}2.10^{15}$
110	113,8	$5{,}6.10^{16}$
120	139,3	$5{,}7.10^{17}$
130	171,6	$5{,}4.10^{18}$
140	212,2	$4{,}9.10^{19}$
150	263,1	$4{,}1.10^{20}$
160	326,7	$3{,}4.10^{21}$
170	405,6	$2{,}6.10^{22}$
180	503,5	$2{,}0.10^{23}$
190	624,3	$1{,}4.10^{24}$

Tableau 48 : Valeurs calculées de la concentration à la membrane C_g à partir des relations de Chilton et Colburn et de Sherwood et Coll, pour l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses

V.4. Evaluation des phénomènes de colmatage – Modèle de résistances en séries

L'évaluation des phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration a aussi été évaluée à partir du modèle des résistances en séries.

Lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses, les valeurs de la résistance réversible (Tableau 49) liée à la présence d'une couche de polarisation de concentration $R_{rév}$ sont presque identiques. Il semble que la formation de la couche de polarisation de concentration est indépendante de la concentration des solutions en hémicelluloses.

De plus, ces valeurs sont faibles par comparaison à celles obtenues lors de la filtration des extraits hémicellulosiques. Les solutions modèles ne semblent pas créer une importante couche de polarisation, cela est peut être cohérent avec les résultats obtenues précédemment lors l'étude hydrodynamique qui montrait que la couche de polarisation de concentration était de type primaire et n'induisait pas la formation d'un état de gel.

	Solutions modèles d'hémicelluloses		
Hémicelluloses (g/l)	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
	$4{,}4.10^{12}$		$2{,}7.10^{12}$
40		$0{,}5.10^{12}$	
50		$0{,}2.10^{12}$	
60		$0{,}1.10^{12}$	
70		$0{,}1.10^{12}$	
80		$0{,}2.10^{12}$	
90		$0{,}3.10^{12}$	

Tableau 49 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses

La résistance liée au colmatage irréversible $R_{irrév}$ est légèrement plus élevée, mais reste plus faible que dans le cas des extraits hémicellulosiques, ce qui confirme que dans le cas de l'ultrafiltration de ces derniers le colmatage est principalement causé par les sels ou les molécules de dégradation et non pas par les hémicelluloses.

La limitation des flux de perméation des solutions modèles d'hémicelluloses est donc principalement la viscosité de ces suspensions.

En ce qui concerne les solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux (Tableau 50), les valeurs de la résistance réversible $R_{rév}$ sont aussi similaires les unes aux autres et indépendantes de la concentration en matière sèche (hémicelluloses + NaOH) de ces solutions. De même, elles sont assez faibles mais légèrement plus élevées que le cas

précèdent. Les sels ne semblent pas induire la formation d'un gel avec les hémicelluloses, ce qui est en opposition avec les conclusions précédentes.

La résistance irréversible $R_{irrév}$ ne varie pas en ajoutant des sels aux solutions modèles. Le colmatage n'étant pas finalement lié à la solution de NaOH.

	Solutions modèles d'hémicelluloses et de sels (NaOH)		
Matière sèche (g/l)	R_m (m^{-1})	$R_{rév}$ (m^{-1})	$R_{irrév}$ (m^{-1})
	$4{,}6.10^{12}$		$2{,}5.10^{12}$
60,23		$0{,}3.10^{12}$	
72,22		$0{,}2.10^{12}$	
85,17		$0{,}3.10^{12}$	
99,25		$0{,}4.10^{12}$	

Tableau 50 : Valeurs des résistances à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux

Toutes ces observations amènent à formuler autrement les hypothèses émises tout au long de ce chapitre concernant autant l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques que les solutions modèles.

Pour répondre aux interrogations posées en ce qui concerne les limitations des flux de perméation, il possible de dire que plusieurs phénomènes sont combinés et l'ensemble amènent aux résultats observés.

Tout d'abord, il y a le phénomène de polarisation de concentration, ce phénomène est bien important lors de l'ultrafiltration des extraits alcalins hémicellulosiques du son et du mélange paille/son à l'échelle laboratoire. En effet, le fait d'avoir des solutions complexes, en termes de composition en molécules extraites et les ramifications importantes de certaines de ces molécules, notamment les hémicelluloses, favorisent dans ce cas la formation de l'état de gel.

En revanche, dans le cas des extraits alcalins hémicellulosiques de la paille à l'échelle laboratoire, la formation de l'état de gel n'est pas favorisée. Il est fortement probable que seule la structure et les ramifications des chaînes hémicellulosiques induisent la formation de ce gel (Harasek et al., 2006). En effet, dans ce cas les hémicelluloses sont beaucoup moins ramifiées.

De même, dans le cas des extraits alcalins de l'extrusion paille/son à l'échelle pilote, la formation du gel n'est pas favorisée, mais cette fois la cause la plus probable est la dégradation des chaînes hémicellulosiques. Ceci est la conséquence d'une part de la technologie appliquée pour l'extraction alcaline qu'est l'extrusion et d'autre part du stockage

des extraits dans la solution alcaline quelques jours avant de pouvoir les traiter, le procédé à l'échelle pilote étant très encombrant en termes de volumes pour pouvoir tout traiter de suite.

Dans le cas des solutions modèles, de même, la couche de polarisation de concentration n'évolue pas en gel, mêmes si les hémicelluloses proviennent de la production antérieure à partir du son. Il est fortement probable que les chaînes moléculaires de ces hémicelluloses sont dégradées et modifiées. Rappelons que leur solubilisation précédemment décrite (Chapitre 2, paragraphe XI.3.1) nécessite des températures très élevées (80°C) et de temps de préparation assez long (40 heures).

Ensuite, il y a les phénomènes de colmatage irréversible. Dans tous les cas et pour les extraits hémicellulosiques et les solutions modèles, ces phénomènes sont principalement induits par la présence de molécules de dégradations possédant des poids moléculaires notamment faibles. Ces phénomènes peuvent être limités par des lavages réguliers de la membrane, en moyenne entre chaque 20 litres de solutions à filtrer.

Et enfin, il y a la viscosité des hémicelluloses et la viscosité des solutions ultrafiltrées (extraits alcalins et solutions modèles). La viscosité des hémicelluloses dépend des ramifications de ces molécules. En revanche les viscosités mesurées des solutions modèles dépendent des ramifications des ces macromolécules mais aussi de leur concentration dans les solutions. Les viscosités des extraits hémicellulosiques, quant à elles, dépendent des ramifications des hémicelluloses, de leur concentration, et de toutes les molécules présentes dans ces extraits. D'où la variabilité remarquée au niveau des valeurs et notamment entre les solutions modèles, les extraits à l'échelle laboratoire et les extraits à l'échelle pilote. Cette variabilité induit les différences remarquées entre les valeurs des flux de perméation obtenues pour les différents types de suspensions hémicellulosiques.

En général, plus la concentration en hémicelluloses ramifiées est élevée, plus forte sera la viscosité et donc plus faible sera le flux de perméation.

VI. Conclusion

Les études menées sur les suspensions hémicellulosiques ont permis d'observer l'évolution des flux de perméation, lors de l'ultrafiltration des ces suspensions au travers d'une membrane de 30 kDa en fibres creuses, en fonction des conditions opératoires (pression transmembranaire, vitesse tangentielle) et du temps.

Les résultats ont montré que la viscosité des suspensions hémicellulosiques joue un rôle important lors de l'ultrafiltration de ces dernières, en effet, elle est la principale limitation des flux de perméation. Cette viscosité est associée à la concentration élevée en hydroxyde de sodium lors de l'extraction en réacteur agitée à l'échelle laboratoire, mais aussi à la nature des molécules extraites, en particulier le degré de ramification des hémicelluloses.

La formation d'une couche de polarisation de concentration limite, elle aussi, les flux de perméation, mais son influence dépend fortement du taux de branchement des hémicelluloses

extraites et de la composition assez hétérogène des extraits alcalins. De plus, il semble que les sels minéraux apportés par la solution extractante s'associent aux structures hémicellulosiques pour former un gel qui n'apparaît pas en l'abscence de ces sels. La présence de protéines, et notamment dans le cas des extraits du son, pourrait également expliquer l'apparition d'une couche structurée.

L'apparition de colmatage irréversible est progressive et conduit à une limitation des flux des perméats plus importante que la couche de polarisation de concentration. Le colmatage est plus conséquent lorsque les molécules extraites sont partiellement dégradées.

Le modèle de Chilton et Colburn peut permettre de décrire les phénomènes de transfert de matière au niveau de la membrane, puisqu'il donne des valeurs de coefficient de transfert de matière K et de concentration à la membrane C_g inférieurs, mais proches et du même ordre de grandeur de ceux calculés expérimentalement à partir du modèle de film.

Ce modèle permet de conclure que la masse moléculaire des hémicelluloses ultrafiltrées est proche de 200 ou 300 kDa ce qui correspond aux estimations expérimentales et aux valeurs mentionnées dans la littérature.

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux était, d'une part, de participer au développement d'un nouveau procédé de fractionnement du son et de la paille de blé dans le but de produire des hémicelluloses, en s'intéressant plus particulièrement à l'étape de la purification de l'extrait alcalin hémicellulosique par ultrafiltration et percolation sur résine échangeuse d'ions. D'autre part, de mener des études spécifiques lors de l'ultrafiltration afin de comprendre la sélectivité de la membrane par rapport à la complexité des molécules extraites et d'évaluer son risque de colmatage.

Tout d'abord, le procédé de fractionnement du son, de la paille et du mélange paille/son a été étudié à l'échelle laboratoire. Les extraits alcalins hémicellulosiques obtenus par extraction en contacteur agité, ont été concentrés, purifiés et décolorés par ultrafiltration et chromatographie sur résine échangeuse d'anions afin de produire, lors d'une étape de précipitation éthanolique, des poudres hémicellulosiques de grande pureté. La composition de ces extraits après chaque étape de traitement a été étudiée afin de comprendre l'efficacité de chacune ainsi que son impact sur les rendements de production finale en poudre.

Les résultats obtenus ont montré que lorsque l'extraction des hémicelluloses du son est menée à faible concentration en hydroxyde de sodium (NaOH/son = 0,5), ce sont principalement des *β*-glucanes qui sont extraits. Quand la concentration en NaOH augmente, le taux de ramification en arabinose des structures extraites augmente, il s'agit bien de l'extraction des hémicelluloses. Cette différence entre les molécules extraites conduit à une diminution du rendement de l'extraction au-delà d'un rapport de NaOH/son de 2. En effet dans ces conditions, une fois les hémicelluloses solubilisées, elles forment un gel dans la matrice végétale et limite ainsi leur isolement. Ceci indique que le rappport liquide/solide utilisé n'était pas suffisamment élevé bien que déjà de 50.

En ce qui concerne l'extraction des hémicelluloses de la paille et étant donné que celles-ci sont moins ramifiées que dans le cas du son, le rendement de l'extraction augmentait avec l'augmentation de la concentration de la solution extractante.

Quant à l'extraction des hémicelluloses du mélange paille/son, ce sont principalement celles du son qui sont les plus accessibles en réacteur agité, le rendement de l'extraction est proche de celui obtenu dans le cas du son seul dans les mêmes conditions.

En général, plus la concentration en NaOH est augmentée, plus la viscosité des extraits hémicellulosiques est élevée, et donc plus les flux de perméation, lors de l'ultrafiltration sont faibles. Les flux des perméats obtenus avec les extraits du son sont plus faibles que ceux obtenus avec les extraits de la paille. Les fluxs obtenus avec les extraits du mélange paille/son étaient comparables à ceux obtenus avec le son seul.

Ensuite, le procédé a été extrapolé à l'échelle pilote, où un extrudeur de type bi-vis a été utilisé pour le fractionnement combiné paille/son. L'extrait hémicellulosique obtenu était

l'objet d'une étape de séparation Liquide/Solide où deux techniques différentes, la centrifugation à assiettes et la filtration centrifuge, ont été comparées. Les extraits obtenus à l'issu de chacune de ces deux étapes ont été par la suite concentrés par ultrafiltration ou par évaporation sous pression réduite. Les concentrats obtenus ont été purifiés et décolorés, comme précédemment par percolation sur résine échangeuse d'anions. En revanche, la production de la poudre finale par précipitation éthanolique a été remplacée par lyophilisation et atomisation.

Globalement, la comparaison entre les techniques et les technologies étudiées tout au long du procédé ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Lors de l'étape de séparation Liquide/Solide, la centrifugation à assiettes est beaucoup plus efficace en termes de flux de production, même si elle reste très comparable à la filtration centrifuge en termes de composition des extraits et de pureté des poudres.

- Lors de l'étape de concentration, l'ultrafiltration avec la membrane de 30 kDa reste beaucoup plus avantageuse que l'évaporation sous pression réduite. En effet, l'ultrafiltration permet de concentrer par un facteur de 2 les extraits hémicellulosiques, mais aussi de les purifier en éliminant dans le perméat la plupart des molécules co-extraites et dégradées, notamment les structures monosaccharidiques et les sels minéraux.

L'ultrafiltration des solutions modèles d'hémicelluloses, préparées à partir de la production des hémicelluloses du son, a permis de comprendre les phénomènes de colmatage contrôlant les mécanismes de séparation membranaire. Les études menées ont montré que la présence de la forte charge minérale apportée par la solution extractante ainsi que la viscosité élevée des extraits sont les principales causes des limitations des flux de perméation. Les hémicelluloses peuvent former une couche de polarisation de concentration au niveau de la surface membranaire mais qui limite peu le flux de perméat. Cette couche peut évoluer vers un état de gel si le degré de branchements des chaînes hémicellulosiques est suffisamment élevé et si la concentration en matière minérale est suffisante. Il semble que ce soit le lien entre les hémicelluloses ramifiées et les sels minéraux qui permettent la formation d'un gel.

- La chromatographie sur résine, quant à elle, permet de décolorer les extraits et de produire des poudres finales plus claires en éliminant les molécules issues de la dégradation de certains composés colorés telles que les molécules possédant des groupements phénoliques, des branchements d'hydroxyméthylfurfural, des groupements quinones et des groupements esters méthyliques et esters d'acide phénolique.

Il apparaît néanmoins, que cette efficacité, à l'échelle laboratoire, est plus importante sur les extraits du son que sur les extraits de la paille et du mélange paille/son. La technique, développée à partir de travaux menés sur le son, ne semble pas adaptée en présence d'une concentration élevée en lignine.

- L'atomisation est la voie de production la plus prometteuse parce qu'elle permet, sans consommation de produits chimiques, d'avoir des poudres hémicellulosiques avec des degrés

de pureté comparables à ceux obtenus avec la précipitation éthanolique et plus élevés que ceux obtenus avec la lyophilisation.

Enfin, le procédé de production des hémicelluloses à l'échelle laboratoire, a permis par la combinaison de l'ultrafiltration et de la chromatographie sur résine échangeuse d'anions d'augmenter la pureté des hémicelluloses produites de 40% sans traitement à 60% environ avec traitement. En revanche, l'extrapolation du procédé à l'échelle pilote a permis de produire des poudres hémicellulosiques avec une pureté de seulement 38%.

A l'issu de ces résultats, l'organisation des séquences d'opérations de fractionnement et de purification, afin d'industrialiser le procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé, peut être décrite sous la forme suivante :



Au regard de ces travaux, plusieurs points devront faire l'objet d'investigations ultérieures afin d'envisager le transfert à l'échelle industrielle de ce procédé. Deux axes de poursuite des recherches pourraient ainsi être privilégiés :

- Amélioration du degré de pureté des poudres hémicellulosiques produites :

Les résultats ont montré que l'ultrafiltration ne permet pas la séparation des hémicelluloses des autres molécules possèdant un poids moléculaire relativement élevé (protéines et lignine). De plus, il semble que la lignine limite l'efficacité de l'étape de décoloration en saturant rapidement la résine.

De ce fait, il pourra être envisagé de commencer le fractionnement de l'extrait hémicellulosique, après centrifugation, par une première étape d'élimination des protéines et de la lignine. Cette étape peut être effectuée par un procédé à membrane, mais avec un seuil de coupure plus élevé, mais elle nécessitera, tout d'abord, la caractérisation de la taille des molécules co-extraites. Cette étape, si elle efficace, devrait permettre la production de deux fractions enrichies respectivement en lignine et en hémicelluloses.

La décoloration pourra être réalisée en suivant, car le taux de matière sèche sera suffisamment faible. La résine devra être adaptée à la présence de la lignine non retenue par la technique membranaire, et les conditions de fixations devraient être optimisées.

D'autres types de résines échangeuses d'ions avec d'autres contre ions peuvent être testés. De même, l'effet des résines absorbantes peut aussi être étudié. Ces études doivent amenées à définir les interactions impliquées dans la rétention de la lignine pour élaborer un procédé de récupération de celle-ci.

L'étape de purification avec la membrane d'ultrafiltration de 30 kDa pourra être menée en deux temps, par diafiltration pour améliorer le taux de déminéralisation, si nécessaire, puis la phase de concentration.

- Optimisation du procédé selon une démarche d'éco-conception par réalisation d'analyse de cycle de vie (ACV) :

Tout d'abord, même qu'on peut le considérer comme un « procédé vert » étant donné que la consommation en produit chimique est limitée à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'extraction ; il serait très intéressant de connaître son impact environnemental et cela par la réalisation d'analyse de cycle de vie de chacune des opérations unitaires ainsi que du procédé global.

Ensuite, des études complémentaires dans le but d'un recyclage potentiel des effluents produits peuvent être menées, et notamment les effluents produits lors de l'étape de la désamidonation, ainsi que les perméats de l'ultrafiltration.

En dehors de ces deux axes, d'autres perspectives peuvent aussi être dégagées, comme par exemple la possibilité de partir d'un concept de bioraffinage complet de la matière végétale, et cela par l'étude de fractionnement de la biomasse lignocellulosique pour la production des trois fractions : lignine, cellulose et hémicelluloses.

Concernant l'ultrafiltration, le modèle décrivant la filtration des suspensions hémicellulosiques peut être approfondis en introduisant l'influence des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques dans les valeurs des résistances créées par la présence de la couche de polarisation de concentration.

Concernant la purification par chromatographie sur résine échangeuse d'ions, des études supplémentaires peuvent être menées afin de comprendre les mécanismes de fixation résine-molécules fixées et d'évaluer la capacité de cette résine. De plus la valorisation du régénérat peut être envisagée, étant donné que celui-ci contient des molécules polyphénoliques qui possèdent plusieurs propriétés intéressantes et notamment des propriétés anti-oxydantes.

Et enfin, la valorisation même de ce travail réside dans les applications potentielles des hémicelluloses produites, allant de leur intégration dans les industries chimiques, alimentaires et pharmaceutiques à leur possible utilisation afin de produire des films hémicellulosiques ou même du « bio-éthanol ».

Références bibliographiques

Amalia Kartika, I., Pontalier, P.Y., Rigal, L., 2006. Extraction of sunflower oil by twin crew extruder: screw configuration and operating conditions effects. Bioresource Technology, 97(18), 2302-2310.

Aman, P., 1993. Composition and structure of cell wall polysaccharides in forage. In: Jung, H.J.G., Buxton, D.R., Hatfield, R.D., Ralph, J., (Eds). Forage cell wall structure and digestibility, 183-199.

Andersson, A., Persson, T., Zacchi, G., Stalbrand, H., Jönsson, A.S., 2007. Comparison of diafiltration and size-exclusion chromatography to recover hemicelluloses from process water from thermo-mechanical pulping of spruce. Applied Biochemistry and Biotechnology, 136-140, 917-983.

Antoine, C., Peyron, S., Mabille, F., Lapierre, C., Bouchet, B., Abecassis, J., Rouau, X., 2003. Individual contribution of grain outer layers and their cell wall structure to the mechanical properties of wheat bran. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 2026-2033.

Arnason, J.T., Gale, J., Conilh De Beyssac, B., Sen, A., Miller, S.S., Philogène, B.J.R., Lambert, J.D.H., Fulcher, R.G., Serratos, A., Mihlm, J., 1992. Role of phenolics in resistance of maize grain to the stored grain insects *Protephanus truncates* (horn) and *Sitophilus zeamais* (motch). Journal of Stored Products Research, 28, 119-126.

Bataillon, M., Mathaly, P., Numes Cardinali, A.P., Duchiron, F., 1998. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale. Industrial Crops Products, 8, 37-43.

Barl, B., Billiaderis, C.G., Murray, E.D., MacGregor,A.W., 1991. Combined chemical and enzymic treatment of corn husk lignocellulosics. Journal of the Science of Food and Agriculture, 56, 195-214.

Barnoud, F., 1980. La cellulose. Dans : Les polymères végétaux. Gauthier-Villars Ed., Paris, 66-86.

Bataillon, M., Mathaly, P., Numes Cardinali, A.P., Duchiron, F., 1998. Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale. Industrial Crops and Products, 8, 37-43.

Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration. Journal of Membrane Science, 96, 1-58.

Bendahou, A., Habibi, Y., Dufrense, A., Kaddami, H., 2007. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L.. Carbohydrate Polymers, 68, 601-608.

Bergmans, M.E.F., Beldman, G., Gruppen, H., Voragen, A.G.J., 1996. Optimisation of the selective extraction of glucurono-arabinoxylans from wheat bran: use of Barium and Calcium hydroxide solutions at elevated temperatures. Journal of Cereal Science, 23, 235-245.

Bochicchio, R., Reicher, F., 2003. Are hemicelluloses from Podocarpus lambertii typical of gymnosperms?. Carbohydrate Polymers, 53, 127-136.

Bouvier, J.M., Guyomard, P., 1997. Method and installation for continuous extraction of a liquid contained in a raw material. PCT/WO97/43113.

Brillouet, J.M., Mercier, C., 1981. Fractionation of wheat bran carbohydrates. Journal of the Science of Food and Agriculture, 32, 243-251.

Brillouet, J.M., Joseleau, J.P., Utille, J.P., Levievre, D., 1982. Isolation, purification and caracterization of a complex heteroxylan from industrial wheat bran. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 30, 488-495.

Brun, J.P., 1988. Procédés de séparation par membranes. Transport techniques membranaires – Applications. Edition Masson, ISBN : 2-225-81573-9.

Bucheli, C., Robinson, S., 1994. Contribution to enzymic browning to color in sugarcane juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 257-261.

Cabassud, C., Laborie, S., Durand-Bourlier, L., Lainé, J.M., 2001. Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: Relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters. Journal of Membrane Science, 181, 57-69.

Carr, M.E., Doane, W.M., 1984. Modification of wheat straw in a high shear mixer. Biotechnology and Bioengineering, 26, 1252-1257.

Chanliaud, E., 1995. Extraction, caractérisation et propriétés fonctionnelles des hétéroxylanes de son de maïs. Thèse, ENSIA (Paris).

Chanzy, H., 1990. Aspects of cellulose structure. In: Kennedy, J.F., Pillips, Go., Williams, P.A., (Eds), Ellis Horwood Limited, New York. Cellulose source and exploitation, 3-12.

Charcosset, C., Choplin, L., 1996. Ultrafiltration of non-newtonian fluids. Jouranl of Membrane science 115, 147-160.

Cheftel, J.C., Cheftel, H., 1992. Brunissement non enzymatique. Dans : Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Technique et documentation, Lavoisier (Paris), VII Ed.

Cui, Z.F., Wright, K.I.T., 1996. Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: Performance and mechanism. Journal of Membrane Science, 90, 183-189.

Cui, W., Wood, P.J., Weisz, J., Beer, M.U., 1999. Nonstarch polysaccharides from preprocessed wheat bran: Carbohydrate analysis and novel rheological properties. Cereal Chemistry, 76(1), 129-133.

Curling, S.F., Fowler, P.A., Hill, C.A.S., 2007. Development of a method for the production of hemicellulosic gels from Sitka spruce. Carbohydrate Polymers, 69, 673-677.

Derriche, R., Berrahmoune, K.S., 2007. Valorization of olive oil cake by extraction of hemicelluloses. Journal of Food Engineering, 78, 1149-1154.

Dervilly, G., Saulnier, L., Roger, P., Thibault, J.F., 2000. Isolation of homogeneous fractions from wheat water-soluble arabinoxylans – Influence of the structure on their molecular characteristics. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 270-278.

Doner, L.W., Hicks, K.B., 1997. Isolation of hemicelluloses from cron fiber by alkaline hydrogen peroxide extraction. Cereal Chemistry, 74(2), 176-181.

Dupont, S., Selvendran, R., 1987. Hemicellulosic polymers from the cell walls of beeswing wheat bran: Part I. Polymers solubilized by alkali at 2°C. Carbohydrate Research, 163, 99-113.

Ebringerovà, A., Hromadkova, Z., 1999. Xylans of industrial and biomedical importance. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, 16, 325-246.

Ebringerovà, A., Hromadkova, Z., 2002. Effect of ultrasound on the extractability of corn bran hemicelluloses. Ultrasonic Sonochemistry, 9, 225-229.

Ebringerovà, A., Hromadkova, Z., 2003. Ultrasonic extrcation of plant materials – Investigation of hemicelluloses release from buckwheat hulls. Ultrasonic Sonochemistry, 10, 127-133.

Evers, A.D., Blakeney, A.B., O'Brien, L., 1999. Cereal structure and composition. Australien Journal of Agricultural Research, 50, 629-650.

Fang, J.M., Sun, R.C., Salisbury, D., Fowler, P., Tomkinson, J., 1999. Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extraction. Polymer Degradation and Stability, 66, 423-432.

FAOSTAT, Food And Agriculture Organization Of The United Nations, http://faostat.fao.org.

Finsher, G.B., Stone, B.A., 1986. Cell walls and their components in cereal grain technology. In: Pomeranz, Y., (Eds), AACC/ St Paul; MN. Advances in Cereal Sciences, 207-295.

Fitchett, C.S., 1998. Production des gels végétaux. PCT/WO 98/22513.

Geneau, C., 2006. Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bi-vis et injection-moulage de tourteau de tournesol. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.

Gould, J.M., 1989. Alkaline peroxide treatment of agricultural byproducts. Brevet US 4806475.

Greenshield, S., 1993. Gel production from plant matter. Brevet WO 93/10158.

Gruppen, H., Hamer, R.J., Voragen, A.G.J., 1991. Barium hydroxyde as a tool to extract pure arabinoxylans from water-insoluble call wall material of wheat flour. Journal of Cereal Science, 13, 275-290.

Haluk, J.P., Badii, F., Matche, M., 1986. Les composés polyphénoliques solubles simples et liés aux pectines de la betterave à sucre en relation avec le phénomène du brunissement enzymatique. Bull. Liaison – Groupe Polyphénols, 13, 309-314.

Han, J.Y., MacDonald, C., 1998. A study of nanostarch carbohydtrate in enzyme-treated hard red spring wheat gluten. Food Research International, 31(6-7), 511-519.

Harasek, M., Schlesinger, R., Götzinger, G., Sixta, H., Friedl, A., 2006. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicelluloses from concentrated alkaline process liquors. Desalination, 192, 303-314.

Harper, H.T., Lynch J.M., 1981. The chemical components and decomposition of wheat straw leaves, internodes and nodes. Journal of the Science of Food and Agriculture, 32, 1057-1062.

Hartley, R., Ford., C., 1989. Phenolic constituents of plant cell walls and wall biodegradability. In: Lewis, N., Paice, M., Plant cell wall polymers. Edition American Chemical Society (Washington), 137-154.

Hermans, P.H., Weidinger, A., 1948. Quantitative X-ray studies on the crystallinity of celluloses fibers – A background analysis. Journal of Applied physics, 19(5), 491-506.

Huimin Ma, Hakim, L.F., Bowman, C.N., Davis, R.H., 2001. Factors affecting membrane fouling reduction by surface modification and backpulsing. Journal of Membrane Science, 189, 255-270.

Iiyama, K., Lam, T.B.T., Stone, B.A., 1990. Phenolics and bridges between polysaccharides and lignin in wheat internodes. Phytochemistry, 29, 733-737.

Izydorczyk, M.S., Biliaderis, C.G., 1995. Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemicals properties. Carbohydrate Polymers, 28, 33-48.

Izydorczyk, M.S., MacGregor, A.W., 2000. Evidence of intermolecular interactions of β-glucans and arabinoxylans. Carbohydrate Polymers, 41, 417-420.

Jönsson, A.S., Krawczyk, H., Persson, T., Andersson, A., 2008. Isolation of hemicelluloses from Barley Husks. Food and Bioproducts Processing, 86, 31-36.

Jönsson, A.S., Persson, T., 2010. Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water – Influence of operating conditions. Chemical engineering research and design, article in press.

Jorda, J., 2003. Etude du procédé d'extrction alkaline et de purification de pectines de pulpe de betterave : étude des propriétés chimiques et physico-chimiques. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.

Kacurakova, M., Belton, P.S., 1998. Hydratation properties of xylan-type structures: an FT-IR study of xylo-oligosaccharides. Journal of the Science of Food and Agriculture, 77, 38-44.

Kacurakova, M., Wellner, N., Ebringerovà, A., Hromadkova, Z., Wilson, R.H., Belton, P.S., 1999. Characterization of xylan-type polysaccharides and associated call wal components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. Food Hydrocolloïds, 13, 35-41.

Kammerer, J., Kammerer, R.D., Carle, R., 2010. Impact of saccharides and amino acids on the interaction of apple polyphenols with ion exchange and adsorbent resins. Journal of Food Engineering, 98(2), 230-239.

Kammerer, J., Boschet, J., Kammerer, R.D., Carle, R., 2011. Enrichment and fractionation of major apple flavonoids, phenolic acids and dihydrochalcones using anion exchange resins. LWT – Food Science and Technology, 44(4), 1079-1087.

Kolattukudy, P.E., 2001. Polyesters in higher plants. Advances in Biochemical Engineering and biotechnology, 71, 1-49.

Kronbergs, E., 2000. Mechanical strength testing of stalk materials and compacting energy evaluation. Industrial Crops and Products, 11, 211-216.

Kruggers, J.E., Reed, G., 1988. Enzymes and color. In: Wheat Chemistry and Technology. Pomeranz, Y., Ed. American Association of Cereal Chemists, Washington, Vol. I., 441-500.

Kuberkar, V.T., Davis, R.H., 2001. Microfiltration of protein-cell mixtures with crossflushing or backflushing. Journal of Membrane Science, 183, 1-14.

Lam, T.B.T., Iiyama, K., Stone, B.A., 1995. Crosslinking between lignins and polysaccharides through ferulic acid in cell wall of grasses. Polyphénols Actualités, 13, 8-9.

Lam, T.H., Shaw, M., 1970. Removel of phenolics from plant extracts by grinding with anion exchange resin. Biochemical and Biophysical Research Communications, 39(5), 965-968.

Lawther, J.M., Sun, R., Bankx, W.B., 1995a. Extraction, fractionation and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 667-675.

Lawther, J.M., Sun, R., Bankx, W.B., 1995b. Influence of alkaline pre-treatments on the cell wall components of wheat straw. Industrial Crops Products, 4, 127-145.

Linden, G., Lorient, D., 1994. Biochimie agro-industrielle. Masson, Paris.

Loosveld, A.M.A., Maes, C., Grobet, P.J., Delcour, J.A., 1998. Quantitative and qualitative study of arabinogalactan-peptide during bread-making. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 5026-5030.

Magro, C., 1995. Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis. Thèse, INP Toulouse.

Magro, C., Rigal, L., Gaset, A., 1998. Method for fractionating cereal straw, in particular wheat and barley. Patent WO/031871.

Manolas, C., 1993. Fractionnement du sorgho à fibres – Extraction et caractérisation des hémicelluloses de la moëlle et Etude des matériaux composites. Thèse, INP Toulouse.

Maranges, C., Fonade, C., 1997. Flux enhancement in crossflow filtration using an unsteady jet. Journal of Membrane Science, 123, 1-8.

Markessini, E., Roffael, E., Rigal, L., 1997a. Panels from annual plant fibers bonded with Urea-Formaldehyde resins. 31st International Particleboard/Composite Materials Symposium, Wood Material and Engineering Laboratory, Pullman, USA.

Markessini, E., Mouratidis, P., Roffael, E., Rigal, L., 1997b. Method for production of lignocellulosic composite materials. Brevet WO 97/38833.

Matzke, K., Riederer, M., 1990. The composition of the cutin of the caryopses and leaves of *Triticum aestivum* L. Planta, 182, 461-466.

Missang, C., Massiot, P., Baron, A., Drilleau, J.P., 1993. Effect of oxidative browning of apple pulp on the chemical and enzymatic of cell wall polysaccharides. Carbohydrate Polymers, 20, 131-138.

Maréchal, P., 2001. Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis – Obtention d'agro-matériaux. Thèse, INP Toulouse.

Maréchal, P., Jorda, J., Pontalier, P.Y., Rigal, L., 2004. Twin screw extrusion and ultrafiltration for xylan production from wheat straw and bran. Hemicelluloses : Science and Technology-ACS symposium series, 864, 38-51.

Meireles, M., Bacchin, P., Clifton, M., 2004. Comment opérer une separation à l'aide d'un procédé à membranes en maîtrisant le colmatage ?. Dans : Bergel, A. ? Bertrand, J. (Ed), Méthodes de génie des procédés : étude de cas, 1-21.

Mores, W.D., Bowman, C.N., Davis, R.H., 2000. Theoretical and experimental flux maximization by optimization of backpulsing. Journal of Membrane Science, 165, 225-236.

Montane, D., Farriol., X., Salvado, J., Jollez, P., Chornet, E., 1998. Fractionation of wheat straw by steam-explosion pretreatment and alkali delignification – Cellulose pulp and byproducts from hemicelluloses and lignin. Journal of Wood Chemistry and Technology, 18(2), 171-191.

Montane, D., Nabarlatz, D., Torras, C., Garcia-Valls, R., 2007. Purification of xylooligosaccharides from almond shells by ultrafiltration. Separation and Purification Technology, 53, 235-243.

N'Diaye, S., Rigal, L., Larocque, P., Vidal, P.F., 1996. Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study. Bioresource Technology, 57(1), 61-67.

O'Dogherty, 1989. A review of the mechanical behavior of straw when compressed to high densities. Journal of Agricultural Engineering Research, 44, 241-256.

Oleszek, W., Lee, C., Price, K., 1989. Apple phenolic and their contribution to enzymatic browning. Acta Societatis Botanicorum Poloniae, 58(2), 273-283.

O'Neil, M., Albersheim, P., Darvill, A., 1990. The pectic polysaccharides of primary cell walls. In: Dey, C.L., Harbone, J.B. (Eds), Carbohydrates Academiv Press Publication. Methods in Biochemistry.

Ou, S.Y., Luo, Y.L., Huang, C.H., Jackson, M., 2009. Production of coumaric acid from sugarcane bagasse. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 10(2), 253-259.

Pan, G.X., Bolton, J.L., Leary, G.J., 1998. Determination of ferulic and *p*-coumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 5283-5288.

Pan, X., Sano, Y., 2005. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. Bioresource Technology, 96, 1256-1263.

Paton, N., Duong, N., 1992. Sugar cane phenolics and first expressed juice color, part III. International Sugar Journal, 94(1124), 170-175.

Persson, T., Matusiak, M., Zacchi, G., Jönsson, A.N., 2006. Extraction of hemicelluloses from process water from the production of manosite. Desalination, 199, 411-412.

Persson, T., Jönsson, A.S., 2010. Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermo-mechanical pulp process water – Influence of operating conditions. Chemical Engineering Research and Design, 88, 1271-1278.

Peyrat, E., 2000. Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de l amise en forme par injection-moulage. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.

Piot, O., Autran, J.C., Manfait, A., 2000. Spatial distribution of protein and phenolic constituents in wheat grain as probed by confocal Raman microspectroscopy. Journal of Cereal Sciences, 32, 57-71.

Pomeranz, Y., 1987. Cereal Crops-General. In: Pomeranz, Y., (Eds) VCH Publishers, Inc, New York. Modern Cereal Science and Technology. 14-23.

Pritchard, M., Howell, J.A., Field, R.W., 1995. The ultrafiltration of viscous fluids, Journal of Membrane Science, 102, 223-235.

Ralet, M.C., Thibault, J.F., Della Valle, G., 1990. Influence of extrusion-cooking on the physic-chemical properties of wheat bran. Journal of Cereal Science, 11, 249-259.

Rawling, S., 2000. Extraction of hemicellulosic materials. Brevet WO 00/040543.

Raynal, R., 1996. Procédé de fractionnement des sons de blé – Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes. Thèse, INP Toulouse.

Rhodes, D.I., Stone, B.A., 2002. Proteins in walls of wheat aleurone cells. Journal of Cereal Science, 36, 83-101.

Richard, D., Núñez, M.L.D., Schweich, D., 2010. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves. Chemical Engineering Journal, 158(2), 213-219.

Rigal, L., Ioualalen, R., Gaset, A., 1998. Method for obtaining a starch free bran extract, a refined product and material resulting from this method. Patent WO/031713.

Robson, D., Hague, J., 1993. The properties of straw fibre. Paper 3, International Conference on straw – A valuable raw material, Cirencester, U.K.

Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M., 1998. Acid precipitation and purification of wheat straw lignin. Separation Science and Technology, 33(9), 1359-1377.

Roland, J.C., 1980. Ultrastructure et texture des polysaccharides dans les parois des cellules végétales. Dans : Les polymères végétaux. Gauthier-Villars Ed., Paris, 46-65.

Rouet-Mayer, M.A., Ralambosoa, J., Philippon, J., 1990. Roles of *o*-quinones and their polymers in the enzymic browning of apples. Phytochemistry, 29(2), 435-440.

Rouilly, A., 2002. Nouveaux agromatériaux composites à matrice protéique et polysaccharidique : étude du fractionnement de la transfrormation et de l amise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol. Thèse de Doctorat, INP, Toulouse.

Roy, S., Watada, A.E., Wergin, W.P. 1997. Characterization of the cell wall microdomain surrounding plasmodesmata in apple fruit. Plant Physiology, 114, 539-547.

Saulnier, L., Marot, C., Chanliaud, E., Thibault, J.F., 1995. Cell wall polysaccharide interactions in maize bran. Carbohydrate Polymers, 26, 279-287.

Scalbert, A., Monties, B., Lallemand, J.Y., Guittet, E., Rolando, C., 1985. Ether linkage between phenolic acids and lignin fractions from wheat straw. Phytochemistry, 24, 1359-1362.

Scalbert, A., Monties, B., Guittet, E., Lallemand, J.Y., 1986. Comparison of wheat straw lignin preparation: Chemical and Spectroscopic characterizations. Holzforschung, 40, 119-126.

Schlesinger, R., Röder, T., Götzinger, G., Sixta, H., Harasek, M., Friedl, A., 2005. Influence of hemicelluloses aggregate and gel layer formation on flux and retention during nanofiltration of alkaline solutions. Desalination, 175, 121-134.

Schooneveld-Bergmans, M.E.F., Beldman, G., Voragen, A.G.J., 1999. Structural features of glucurono-arabinoxylans extracted from wheat bran by barium hydroxyde. Journal of Cereal Science, 29, 63-75.

Selvendran, R.R., Ring, S.G., O'Neill, M.A., Dupont, M.S., 1980. Composition of cell wall material from wheat bran used in clinical feeding material. Chemistry and Industry, 22, 885-888.

Shiiba, K., Yamada, H., Hara, H., Okada, K., Nagao, S., 1993. Purification and characterization of two arabinoxylans fro wheat bran. Cereal Chemistry, 70(2), 209-214.

Shiyi, O., Yanlin, L., Feng, X., Caihuan, H., Ning, Z., Zili, L., 2007. Separation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography. Journal of Food Engineering, 78(4), 1298-1304.

Silvestre, F., Rigal, L., Leyris, J., Gaset., A., 1999. Colle à l'eau d'extrait protéique végétal et procédé de préparation. Brevet Européen EP 0,997,513.

Sondhi, R., Bhave, R., 2001. Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes. Journal of Membrane Science, 186, 41-52.

Sosulski, F.W., Imafidon, G.I., 1990. Amino acid composition and nitrogen-to-protein conversion factors for animal and plant foods. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 1351-1356.

Spingo, G. Pizzorno, T., De Faveri, D.M., 2008. Cellulose and Hemicelluloses recovery from grape stalks. Bioresource Technology, 99, 4329-4337.

Spiridon, L., Popa, V.I., 2008. Hemicelluloses : major sources, properties and applications. In: Belgacem, M.N., Gandini, A., (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, pp. 289-304.

Sun, R.C., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1996. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. Carbohydrate Polymers, 29, 235-331.

Sun, R.C., Xiao, B., Lawther, J.M., 1998a. Fractional and structural characterization of ball-milled and enzyme lignins from wheat straw. Journal of Applied Polymer Science, 68, 1633-1641.

Sun, R.C., Fang, J., Rowlands, P., 1998b. Physico-chemical and thermal characterization of alkali-soluble lignins from wheat straw. Polymer Journal, 30(4), 289-294.

Sun, R.C., Fang, J., Salisbury, D., Fowler, P., Tomkinson, J., 1999. Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. Polymers Degradation and Stability, 66, 423-432.

Sun, R.C., Tomkinson, J., Wang, Y.X., Xiao, B., 2000. A physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. Polymer, 41, 2647-2656.

Sun, R.C., Sun, J.X., Sun, X.F., Su, Y., 2004. Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. Carbohydrate Research, 339, 291-300.

Sun, R.C., Sun, X.F., Xu, F., Geng, Z.C., Fowler, P., Baird, M.S., 2005. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. Carbohydrate Polymers, 60, 15-26.

Sun, R.C., Tomkinson, J., 2007. Essential guides for isolation/purification of polysaccharides. Encyclopedia of Separation Science, 4568-4574.

Swennen, K., Courtin, C.M., Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Delcour, J.A., 2005. Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxylooligosaccharides with different structures. Carbohydrate Polymers, 62, 283-292.

Thomsen, M.H., Thygesen, A., Thomsen, A.B., 2008. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicelluloses recovery, high cellulose disestibility and low lignin hydrolysis. Bioresource Technology, 99, 4221-4228.

Vauchel, P., Baron, R., Kaas, R., Arhaliass, A., Legrand, J., 2010. Dynamic modeling of a reactive extrusion process: Focus on residence time distribution in a fully intermeshing co-rotating twin-screw extruder and application to an alginate extraction process. Chemical Engineering Science, 65(10), 3313-3321.

Whisler, R.L., 1993. Hemicelluloses. In: Whisler, R.L., BeMiller, J.N., Industrial Gums. Third Edition, Academic Press, New York, 295-308.

Zacchi, G., Jönsson, A.S., Persson, T., 2005. Fractionation of hemicelluloses by membrane filtration. 14th European Biomass Conference, Paris.

Sommaire

Introduction générale 9

Chapitre 1. Synthèse bibliographique 13

I. Le blé 16

I.1. Botanique 16

I.2. Culture 17

I.3. Production 18

II. Le grain de blé 20

III. Le son de blé 22

III.1. Structure macroscopique 22

III.2. Structure microscopique 22

III.3. Utilisations principales 25

III.3.1. Alimentation animale 25

III.3.2. Alimentation humaine 25

III.3.3. Industrie papetière 26

III.3.4. Applications diverses 26

IV. La paille de blé 26

IV.1. Structure macroscopique 26

IV.2. Structure microscopique 27

IV.3. Utilisations principales 29

IV.3.1. Alimentation animale 29

IV.3.2. Culture des champignons de couche 29

IV.3.3. Industrie papetière 29

IV.3.4. Utilisation énergétique 29

IV.3.5. Production de xylose 30

IV.3.6. Application diverses 30

V. Composition et structure chimique du son et de la paille de blé 31

V.1. Composition chimique du son 31

V.2. Composition chimique de la paille 32

V.3. Les hémicelluloses 33

V.3.1. Définition générale et nomenclature 33

V.3.2. Les hémicelluloses du son 34

V.3.3. Les hémicelluloses de la paille 37

V.3.4. Propriétés épaississantes des hémicelluloses 38

V.3.5. Propriétés gélifiantes des hémicelluloses 40
V.4. La lignine 40
V.4.1. Définition générale 40
V.4.2. La lignine de la paille 41
V.4.3. La lignine du son 42
V.5. La cellulose 43
V.6. L'amidon 44
V.7. Les protéines 45
V.8. Les pectines 46
V.9. Les composés minoritaires 46
V.9.1. Les acides phénoliques 46
V.9.2. Les lipides 48
V.9.3. Les minéraux 48
V.9.4. Les acides aminés 49
V.9.5. Les sucres libres 49
V.9.6. L'acide phytique 49
V.9.7. Les vitamines 49
V.9.8. Les alkylrésorcinols 49
V.9.9. Les pigments 50
VI. Interactions des différentes composants au sein de la paroi cellulaire 50
VI.1. Liaisons hémicelluloses-cellulose 50
VI.2. Liaisons hémicelluloses-lignine 51
VI.3. Liaisons hémicelluloses-protéines 51
VII. Conclusion 52
VIII. Fractionnement de la matière végétale 54
IX. Fractionnement du son et de la paille de blé 55
IX.1. Extraction de la lignine 56
IX.2. Extraction de l'amidon du son de blé 57
IX.3. Extraction des hémicelluloses du son et de la paille de blé 58
IX.3.1. Extraction alcaline à l'hydroxyde de sodium 58
IX.3.2. Extraction par d'autres types d'agents chimiques 61
IX.3.3. Extraction assistée par des agents mécaniques : les ultrasons 63
IX.3.4. Extraction à la vapeur 64
IX.3.5. Extraction hydrothermale 65
IX.3.6. Extrusion bi-vis 65
X. Purification des hémicelluloses extraites 69

X.1. Techniques de séparation membranaire 69
X.1.1. Description générale 69
X.1.2. Filtration sous pression 70
X.1.3. Différents types de membranes 71
X.1.4. Différents types de modules 72
X.1.5. Caractérisation des membranes et paramètres techniques de la filtration membranaire sous pression 75
X.1.6. Principe de fonctionnement des techniques membranaires 77
X.2. Application des techniques membranaires pour la purification des hémicelluloses 86
X.3. Chromatographie sur résine échangeuse d'ions 88
X.3.1. Origine de la coloration des extraits hémicellulosiques 89
X.3.2. Les produits responsables de la coloration des extraits hémicellulosiques 91
X.3.3. Les méthodes de décoloration : La percolation sur résine 91
XI. Conclusion 93

Chapitre 2. Mise en œuvre du procédé de production des hémicelluloses du son et de la paille de blé 95
I. Origine des matières premières 97
II. Fractionnement du son et de la paille de blé 97
III. Broyage 98
IV. Prétraitement 98
IV.1. Désamidonation à l'échelle laboratoire 99
IV.2. Désamidonation à l'échelle pilote 99
IV.2.1. Présentation du réacteur 99
IV.2.2. Mise en œuvre de la désamylation 100
V. Extraction alcaline de la fraction hémicellulosique 101
V.1. Extraction alcaline agitée – Echelle laboratoire 101
V.2. Co-extrusion paille/son – Echelle pilote 102
V.2.1. Présentation de l'extrudeur bi-vis 102
V.2.2. Description technique de l'extrudeur bi-vis 103
V.2.3. Mise en œuvre de la co-extrusion 104
VI. Séparation Liquide/Solide 108
VI.1. Filtration sous vide – Echelle laboratoire 108
VI.2. Séparation Liquide/Solide – Echelle pilote 109
VI.2.1. Filtration centrifuge ou Essorage 109
VI.2.2. Centrifugation 109
VII. Concentration des volumes des extraits hémicellulosiques 110
VII.1. Evaporation sous pression réduite – Echelle pilote 110

VII.2. Ultrafiltration ... 110
VII.2.1. Description de l'installation ... 110
VII.2.2. Membranes ... 111
VII.2.3. Mise en œuvre de l'ultrafiltration ... 111
VIII. Purification/Décoloration des extraits hémicellulosiques ... 112
VIII.1. Préparation des colonnes chromatographiques ... 113
VIII.2. Conditions opératoires de l'élution ... 113
VIII.3. Régénération ... 113
IX. Obtention de la poudre hémicellulosique ... 114
IX.1. Neutralisation acide et précipitation éthanolique ... 114
IX.2. Atomisation ... 116
IX.3. Lyophilisation ... 116
X. Détermination de la composition chimique des échantillons ... 116
X.1. Détermination de la matière sèche ... 116
X.2. Détermination de la matière minérale ... 117
X.3. Détermination de la matière organique ... 117
X.4. Détermination des fractions de fibres végétales ... 117
X.5. Détermination de la quantité de la lignine ... 119
X.6. Détermination de la quantité de protéines ... 119
X.7. Détermination de la quantité et de la nature de sucres par HPLC ... 121
XI. Caractérisation des échantillons ... 122
XI.1. Mesures UV ... 122
XI.2. Mesures de la couleur des poudres hémicellulosiques ... 122
XI.3. Mesure de la viscosité et des propriétés rhéologiques ... 123
XI.3.1. Protocole de solubilisation des hémicelluloses du son de blé – Préparation des solutions modèles d'hémicelluloses ... 123
XI.3.2. Mesure de la viscosité des extraits d'hémicelluloses et des solutions modèles ... 123
XII. Reproductibilité des essais d'extraction ... 124
XIII. Reproductibilité des analyses effectuées sur les échantillons prélevés ... 124

Chapitre 3. Production des hémicelluloses du son et de la paille de blé – Echelle laboratoire ... 125
I. Introduction ... 127
II. Analyse de la composition chimique de la matière végétale brute ... 127
III. Solubilisation de la fraction hémicellulosique ... 129
III.1. Choix des paramètres physico-chimiques de l'opération ... 129
III.2. Extraction des hémicelluloses du son et des hémicelluloses de la paille ... 130
III.2.1. Rendements des extractions ... 130

III.2.2. Composition des extraits alcalins 132
IV. Concentration et purification des extraits alcalins 134
IV.1. Composition des extraits : Ordre UF - CHR 135
IV.2. Composition des extraits : Ordre CHR - UF 139
IV.3. Intérêts de l'ultrafiltration 142
IV.3.1. Réduction des volumes 142
IV.3.2. Déminéralisation des extraits 144
IV.3.3. Elimination des sucres libres 145
IV.4. L'inconvénient de l'ultrafiltration : l'installation utilisée 145
IV.5. Intérêt de la chromatographie sur résine échangeuse d'anion : La décoloration 146
V. Les poudres hémicellulosiques 148
V.1. Obtention 148
V.2. Composition chimique et Pureté 149
V.2.1. Poudres hémicellulosiques de son de blé 149
V.2.2. Poudres hémicellulosiques de la paille de blé 151
V.3. Composition en sucres 153
V.3.1. Poudres hémicellulosiques du son de blé 154
V.3.2. Poudres hémicellulosiques de la paille 156
V.4. Ratios Xylose/Arabinose et Xylose/Glucose 157
V.5. Indices de couleur des poudres 159
VI. Extraction alcaline agitée du mélange Paille/Son 161
VI.1. Rendement de l'extraction et composition de l'extrait alcalin 161
VI.2. Composition des extraits après concentration et décoloration 162
VI.3. Evaluation de l'efficacité de l'ultrafiltration 164
VI.4. Evaluation de l'efficacité de la décoloration 165
VI.5. Composition chimique et pureté des poudres hémicellulosiques 166
VI.6. Composition en sucres des poudres hémicellulosiques 167
VII. Conclusion 168

Chapitre 4. Production des hémicelluloses du son et de la paille de blé – Echelle pilote 171
I. Introduction 173
II. Analyse de la composition chimique de la matière végétale brute 175
III. Solubilisation de la fraction hémicellulosique 176
III.1. Extrusion bi-vis et choix des conditions 176
III.2. Rendement de l'extrusion - Composition de l'extrait alcalin et du raffinat 177
IV. Séparation Liquide/Solide 179

IV.1. Centrifugation 179
IV.2. Filtration centrifuge 180
IV.3. Rendements de l'étape - Composition des extraits et des culots 181
V. Concentration des extraits 183
V.1. Evaporation sous pression réduite 183
V.2. Ultrafiltration et purification 183
V.3. Rendements de l'étape – Composition des extraits évaporés, des rétentats et des perméats 184
VI. Décoloration des rétentats de l'ultrafiltration par percolation sur résine 186
VII. Production des poudres hémicellulosiques 190
VII.1. Neutralisation acide et précipitation éthanolique 190
VII.2. Lyophilisation 191
VII.3. Atomisation 194
VIII. Caractéristiques des poudres hémicellulosiques produites 197
VIII.1. Composition chimique 197
VIII.2. Composition en sucres 198
VIII.3. Couleur et aspect 200
IX. Conclusion 202

Chapitre 5. Ultrafiltration des suspensions hémicellulosiques 203
I. Introduction 205
II. Ultrafiltration des extraits hémicellulosiques – Echelle laboratoire 205
II.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps 206
II.1.1. Les extraits hémicellulosiques du son 206
II.1.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille 208
II.1.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son 210
II.2. Influence de la pression transmembranaire 211
II.2.1. Les extraits hémicellulosiques du son 211
II.2.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille 215
II.2.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son 217
II.3. Influence de la vitesse tangentielle 218
II.3.1. Les extraits hémicellulosiques du son 218
II.3.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille 221
II.3.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son 224
II.4. Evaluation de la formation de la couche de polarisation de concentration – Modèle du film 225
II.4.1. Les extraits hémicellulosiques du son 225
II.4.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille 228

II.5. Evaluation des phénomènes du colmatage réversible et irréversible – Modèle des résistances en séries 230
II.5.1. Les extraits hémicellulosiques du son 231
II.5.2. Les extraits hémicellulosiques de la paille 232
II.5.3. Les extraits hémicellulosiques du mélange paille/son 234
II.6. Evaluation de l'influence de la viscosité des extraits hémicellulosiques 234
III. Ultrafiltration des extraits hémicellulosiques – Echelle pilote 236
III.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps 236
III.2. Influence de la pression transmembranaire 237
III.3. Influence de la vitesse tangentielle 238
III.4. Evaluation des phénomènes du colmatage et de polarisation de concentration 239
IV. Récapitulatifs des hypothèses formulées lors de l'ultrafiltration des extraits hémicellulosiques 240
V. Ultrafiltration des solutions modèles 243
V.I. Solutions modèles d'hémicelluloses 243
V.1.1. Analyse rhéologique des solutions modèles d'hémicelluloses 243
V.1.2. Evolution des flux des perméats au cours du temps 246
V.1.3. Influence de la pression transmembranaire 248
V.1.4. Influence de la concentration en hémicelluloses 249
V.2. Solutions modèles d'hémicelluloses et de sels minéraux 250
V.2.1. Evolution des flux des perméats au cours du temps 250
V.2.2. Influence de la pression transmembranaire 252
V.2.3. Influence de la concentration en hémicelluloses et en sels 253
V.3. Evaluation de la formation de la couche de polarisation de concentration 254
V.3.1. Modèle du film 254
V.3.2. Initiation à la modélisation 257
V.4. Evaluation des phénomènes de colmatage – Modèle de résistances en séries 264
VI. Conclusion 266

Conclusion générale 269

Références bibliographiques 273

Procédés de fractionnement de la matière végétale :
Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé

Doctorat de l'Université de Toulouse
Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse
Mercredi 9 Mars 2011 – Mlle Rawan ZEITOUN

Résumé :

Le son et la paille de blé, riches en hémicelluloses, sont deux co-produits de la récolte de blé, abondants et renouvelables, mais qui restent à mieux valoriser.
Dans le but d'extraire ces hémicelluloses, possédant plusieurs propriétés intéressantes (filmogènes, épaississantes, émulsifiantes, stabilisantes…), un procédé de fractionnement a été élaboré. Ce procédé consiste, après extraction alcaline, en la purification des extraits hémicellulosiques obtenus. Deux techniques ont été appliquées : l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine échangeuse d'anions.
L'ultrafiltration a permis de concentrer les extraits d'hémicelluloses et de les purifier en éliminant dans le perméat la plupart des molécules contaminantes, essentiellement les sucres libres et les sels minéraux. Les principales limitations de cette étape étaient la viscosité des extraits et les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage des membranes. La percolation sur résine, quant à elle, a permis de décolorer les extraits et de produire des poudres d'hémicelluloses plus claires en fixant certaines molécules colorées telles que les molécules possédant des groupements phénoliques.
La combinaison des deux techniques a permis de produire des hémicelluloses pures à 60%. L'extrapolation du procédé à l'échelle pilote par l'utilisation d'un extrudeur bi-vis a permis d'obtenir des poudres d'hémicelluloses pures à 40%.

Mots clés :

Son de blé, Paille de blé, Hémicelluloses, Extraction alcaline, Extrudeur bi-vis, Ultrafiltration, Chromatographie sur résine échangeuse d'anions, Précipitation éthanolique, Lyophilisation, Atomisation

---

Summary :

Wheat bran and wheat straw are two by-products abundant and renewable, rich in hemicelluloses, but still not well valued.
In order to extract these hemicelluloses characterized by their several interesting properties (film-forming, thickening, emulsifying, stabilizing…), a fractionation process was developed. This process consisted, after alkaline extraction, to purify the hemicellulosic extracts obtained. Two techniques were used: ultrafiltration and chromatography on anion exchange resin.
The ultrafiltration allowed to concentrate the extracts and to purify them by removing in the permeate, the contaminating molecules, mostly free sugars and minerals. The main limiting factors of this stage were the extracts viscosity and the fouling of the membranes. The percolation on the resin discoloured the extracts and allowed to produce hemicellulosic powders with lighter colours and that by capturing the coloured compounds such as molecules with phenolic groups.
The combination of the two techniques allowed the production of purified hemicelluloses; the purity was about 60%. The extrapolation of the process at a pilot scale using a twin-screw extruder allowed to obtain hemicelluloses with a purity of 40%.

Keywords :

Wheat bran, Wheat straw, Hemicelluloses, Alkaline extraction, Twin-screw extruder, Ultrafiltration, Chromatography on anion exchange resin, Ethanol precipitation, Freez drying, Spray drying