THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :

M. ASSAD MOGNI

le mercredi 9 décembre 2015

Titre :

FRACTIONNEMENT DES COMPLEXES LIGNINES-POLYSACCHARIDES ISSUS DE DIFFERENTES BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES PAR EXTRUSION BI-VIS ET SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

M. PIERRE YVES PONTALIER

M. JOEL ALBET

Rapporteurs :

M. JEAN-LOUIS LANOISELLE, UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD

M. NICOLAS BROSSE, UNIVERSITE DE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. MOHAMED GHOUL, INP DE NANCY, Président

M. JOEL ALBET, INP TOULOUSE, Membre

Mme GUILLERMINA HERNANDEZ-RAQUET, INRA TOULOUSE, Membre

M. PIERRE YVES PONTALIER, INP TOULOUSE, Membre

Résumé

L'objectif de ces travaux est de développer une nouvelle voie de valorisation de différents coproduits agricoles et forestiers. L'étude s'est focalisée sur l'étape de séparation entre les hémicelluloses et les lignines contenues dans des extraits aqueux obtenus par extrusion bi-vis.

La technologie bi-vis du fait de sa modularité a été choisie pour évaluer différentes conditions d'extraction. Les essais ont été menés afin de mettre en évidence l'influence des effets mécanique, thermique et chimique sur l'extraction des hémicelluloses à partir des différentes matrices végétales étudiées. Les travaux ont été conduits soit en conditions hydrothermales, eau sous pression et haute température, soit en conditions faiblement alcalines pour extraire des molécules les plus natives possibles. Ceci a permis d'identifier les conditions d'extraction les plus favorables en fonction des caractéristiques de chacune des biomasses.

Dans un second temps, les extraits obtenus, contenants des hémicelluloses et des composés phénoliques, ont été purifiés au moyen de méthode de fixation sur résines d'échange d'ions et d'adsorption. Les travaux se sont focalisés sur la compréhension des mécanismes de fixation des molécules avec des solutions modèles contenant un ou plusieurs solutés. La cinétique et les isothermes d'échanges ont été évaluées pour l'acide férulique, l'acide coumarique et la lignine. Les résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus avec les extraits alcalins. Cette étude a permis d'identifier les mécanismes d'échanges qui interviennent lors de la séparation des complexes lignine-polysaccharides.

Mots-clés : extrusion bi-vis – hémicelluloses – lignine – chromatographie - modèles d'équilibre

Abstract

The objective of this work is to validate a new way of valuing various agricultural and forestry coproducts. Study was devoted on the separation of lignin and hemicelluloses contained in extracts obtained by twin-screw extrusion.

Twin-screw technology has been chosen to evaluate different extraction conditions. Trial conditions have been adopted in order to highlight the influence of mechanical, thermal and chemical effects on the extraction performances for various plant matrices. Efforts have been made to give priority to mild extraction conditions in the interest of preserving the integrity of the extracted polymers and limiting the environmental impact. Thus hydro-thermal extraction tests without chemical solvents were compared to more conventional alkaline extraction to evaluate their efficiency. This identified the most favorable extraction conditions according to the characteristics of each biomass.

The extracts, with hemicelluloses and phenolic compounds, were purified with ion exchange and adsorption resins. Work focused on mechanisms fixations characterization with model solutions conditions containing one or several molecules. Kinetic and isotherm were determined for lignin, coumaric acid and ferulic acid. Then, results were compared to results obtained with the extracts. This study allowed to identify the mechanisms involved in the separation of the lignin-carbohydrates complex.

Keywords : twin screw extrusion - hemicelluloses - lignin – resin chromatography – equilibrium models

Table des matières

Remerciements 11

Introduction générale 13

Chapitre I : Synthèse bibliographique 16

I.1 Biomasses lignocellulosiques et coproduits de l'agro-industrie 17

I.1.1 Présentation des biomasses lignocellulosiques 17

I.1.2 Cellulose 19

I.1.2.1 Structure et composition 19

I.1.2.2 Caractéristiques 20

I.1.2.3 Méthodes d'extraction 20

I.1.2.4 Intérêts et applications 20

I.1.3 Hémicelluloses 21

I.1.3.1 Structure et composition 21

I.1.3.2 Caractéristiques 24

I.1.3.3 Intérêts et applications 26

I.1.4 Lignines 27

I.1.4.1 Structure et composition 27

I.1.4.2 Caractéristiques 29

I.1.4.3 Méthodes d'extraction 30

I.1.5 Acides phénoliques 31

I.1.5.1 Structure et composition 31

I.1.5.2 Intérêts et applications 34

I.2 Voies d'extraction des hémicelluloses 34

I.2.1 Procédés usuels 34

I.2.1.1 Procédés chimiques 35

I.2.1.2 Procédés physicochimiques 36

I.2.1.3 Autres méthodes 37

I.2.2 Présentation des procédés thermo-mécano-chimiques : cas particulier du pulpeur-raffineur et de l'extrusion bi-vis 37

I.2.2.1 Principe du pulpeur-raffineur 37

I.2.2.2 Principe de l'extrusion bi-vis 39

I.2.2.3 Caractéristiques de la technologie bi-vis 40

I.2.2.4 Fractionnement de la matière végétale par extrusion 41

I.2.3 Présentation des procédés hydrothermiques 46

I.2.3.1 Principe 46
I.2.3.2 L'eau subcritique 46
I.2.3.3 Conclusion 48
I.3 Voies de purification des hémicelluloses 49
I.3.1 Revue des procédés usuels 49
I.3.1.1 Procédés usuels à l'échelle laboratoire 49
I.3.1.2 Procédés usuels à l'échelle pilote et industrielle 51
I.3.2 Fixation sur résines 53
I.3.2.1 Présentation 53
I.3.2.2 L'échange d'ions 54
I.3.2.3 Adsorption 59
I.3.2.4 Régénération et désorption 61
I.3.2.5 Applications 62
I.3.3 Séparation membranaire 64
I.3.3.1 Présentation générale 64
I.3.3.2 Paramètres influants 65
I.3.3.3 Applications 66
I.4 Conclusion 69
Chapitre II : Matériels et Méthodes 70
II.1 Présentation des biomasses utilisées 71
II.1.1 La bagasse de canne à sucre : coproduit de la filière sucrière 71
II.1.1.1 Origine 71
II.1.1.2 Structure et composition 71
II.1.1.3 Composition chimique de la bagasse de canne à sucre du projet 73
II.1.2 Le son de blé : coproduit de la filière céréalière 74
II.1.2.1 Origine 74
II.1.2.2 Structure et composition 74
II.1.2.3 Composition chimique du son de blé du projet 76
II.1.3 La pulpe de betterave : coproduit de la filière sucrière 77
II.1.3.1 Origine 77
II.1.3.2 Structure et composition 77
II.1.3.3 Composition chimique de la pulpe de betterave du projet 79
II.1.4 Le bois de hêtre : produit de la filière forestière 80
II.1.4.1 Origine 80
II.1.4.2 Structure et composition 80

II.1.4.3 Composition chimique du hêtre du projet 82
II.2 Méthodes d'extraction 83
II.2.1 Prétraitements 83
II.2.1.1 Broyage 83
II.2.1.2 Désamidonnation 83
II.2.2 Extraction en réacteur fermé pressurisé (autoclave) 85
II.2.3 Extraction en réacteur thermo-mécano-chimique 86
II.2.3.1 Caractéristiques de l'extrusion bi-vis 86
II.2.3.2 Caractéristiques des vis utilisées en extrusion bi-vis 87
II.2.3.3 Choix de la configuration 89
II.2.3.4 Choix du profil de vis 92
II.2.3.5 Gestion des périphériques de l'extrudeuse BC 45 97
II.2.4 Méthodes de séparation liquide-solide 98
II.2.4.1 Séparation à l'échelle pilote : filtration centrifuge 99
II.2.4.2 Séparation à l'échelle laboratoire 99
II.3 Méthodes de purification 101
II.3.1 La séparation membranaire 101
II.3.1.1 Ultrafiltration pour concentrer les extraits hémicellulosiques 101
II.3.2 La chromatographie sur résine 103
II.3.2.1 Caractéristiques des résines utilisées 103
II.3.2.2 Essais de fixation en mode discontinu 104
II.4 Modélisation 110
II.4.1 Détermination des paramètres des modèles cinétiques 110
II.4.2 Détermination des paramètres des modèles d'équilibre 111
II.4.3 Validation statistiques 111
Partie expérimentale 112
II.5 Méthodes d'analyse et de caractérisation 112
II.5.1 Matière sèche, matière minérale et matière organique 112
II.5.1.1 Matière sèche 112
II.5.1.2 Matière minérale 113
II.5.1.3 Matière organique 113
II.5.2 Dosage des extractibles 113
II.5.2.1 Hydrosolubles 113
II.5.3 Dosage des fibres (ADF-NDF) 114
II.5.4 Dosage de la lignine (insoluble et soluble) 115

II.5.4.1 Dosage de la lignine insoluble (Klason) 115
II.5.4.2 Dosage de la lignine insoluble (NREL) 116
II.5.4.3 Dosage de la lignine soluble 116
II.5.5 Dosage des sucres monomères par chromatographie ionique 117
II.5.6 Dosage des sucres réducteurs par la méthode DNS 118
II.5.7 Dosage des composés phénoliques totaux (Folin Ciocalteu) 119
II.5.8 Dosage des acides phénoliques 119
II.5.9 Dosage des protéines 120
II.5.10 Dosage des lipides 121
II.5.11 Dosage des pectines 122
II.5.12 Dosage de l'amidon 122
II.5.13 Réactifs chimiques 124
Chapitre III : Extraction 126
III.1 Fractionnement de la bagasse de canne à sucre en réacteur bi-vis 127
III.1.1 Caractéristiques de la bagasse de canne à sucre 128
III.1.2 Utilisation de l'extrusion bi-vis en configuration extracteur 128
III.1.2.1 Profil de vis 128
III.1.3 Utilisation de l'extrusion bi-vis en configuration contacteur-imprégnateur 133
III.1.3.1 Profil de vis 133
III.1.4 Discussions 138
III.1.5 Conclusion 140
III.2 Influence de la matrice végétale sur les pentoses extractibles par extrusion bi-vis 142
III.2.1 Présentation de la problématique 142
III.2.2 Conditions hydrothermiques 142
III.2.2.1 Configuration extracteur 142
III.2.2.2 Configuration contacteur-imprégnateur 145
III.2.2.3 Conclusion 150
III.2.3 Conditions alcalines 150
III.2.3.1 Configuration extracteur 150
III.2.3.2 Configuration contacteur-imprégnateur 153
III.2.3.3 Conclusion 155
III.3 Etude des potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques avec un réacteur fermé sous pression 156
III.3.1 Description du plan d'expériences 156
III.3.2 Résultats et discussions 157

III.3.2.1 Validation des modèles et significativités des facteurs 157
III.3.2.2 Suivi de la matière sèche des extraits hémicellulosique 159
III.3.2.3 Suivi des sucres présents dans les extraits hémicellulosiques 160
III.3.2.4 Suivi des composés phénoliques totaux présents dans les extraits hémicellulosiques 164
III.3.2.5 Influence de la granulométrie pour la bagasse de canne à sucre 165
III.3.2.6 Influence de la matrice végétale sur l'extraction des sucres 166
III.3.3 Conclusion 167
III.4 Conclusion sur l'extraction 169
Chapitre IV : Purification 172
IV.1 Étude sur des solutions modèles 173
IV.1.1 Choix de la méthode analytique 173
IV.1.2 Influence du pH 174
IV.1.3 Fixation de l'acide coumarique 176
IV.1.3.1 Cinétique de fixation 176
IV.1.3.2 Sélection du pH 179
IV.1.3.3 Influence du ratio soluté/résine 181
IV.1.3.4 Influence du type de résine 182
IV.1.3.5 Isotherme d'équilibre 183
IV.1.4 Fixation de l'acide férulique 186
IV.1.4.1 Cinétique de fixation 186
IV.1.4.2 Influence du type de résine 189
IV.1.4.3 Isotherme d'équilibre 191
IV.1.5 Fixation de la lignine 193
IV.1.5.1 Cinétique de fixation 193
IV.1.5.2 Influence du type de résine 198
IV.1.5.3 Influence de la présence de sels 199
IV.1.5.4 Influence de la température 200
IV.1.5.5 Isotherme d'équilibre 201
IV.1.6 Désorption et récupération 206
IV.1.6.1 Cinétique de désorption 206
IV.1.6.2 Influence du type de soluté 208
IV.1.7 Influence de la répétition de cycles 210
IV.1.8 Influence de l'association de résine 211
IV.1.9 Conclusion 212

IV.2 Polyphénols naturels 214
IV.2.1 Fixation des polyphénols présents dans des extraits de bagasse de canne à sucre ... 214
IV.2.1.1 Cinétique de fixation 214
IV.2.1.2 Influence du pH 217
IV.2.1.3 Sélection des résines 218
IV.2.1.4 Influence de la température 219
IV.2.1.5 Isotherme d'équilibre 220
IV.2.1.6 Désorption et récupération 222
IV.2.1.7 Fixation en cascade 224
IV.2.1.8 Association de résines 226
IV.2.2 Fixation des polyphénols présents dans différents extraits végétaux 227
IV.2.2.1 Cinétique de fixation 227
IV.2.2.2 Isotherme d'équilibre 228
IV.2.2.3 Conclusion 230
Chapitre V : Modélisation 232
V.1 Etude cinétique 233
V.1.1 Modèles 233
V.1.1.1 Description 233
V.1.1.2 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren) 234
V.1.1.3 Modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho et Mac Kay) 235
V.1.1.4 Modèle cinétique d'Elovich 235
V.1.1.5 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire 236
V.1.2 Cinétique sur des solutions modèles 238
V.1.2.1 Cinétique de fixation de l'acide coumarique 238
V.1.2.2 Cinétique de fixation de l'acide férulique 241
V.1.2.3 Cinétique de fixation de la lignine 243
V.1.2.4 Cinétique de fixation d'un mélange de polyphénols 246
V.1.2.5 Conclusion sur les solutions modèles 247
V.1.3 Cinétiques sur des polyphénols naturels 247
V.1.3.1 Cinétique de fixation de polyphénols issus de la bagasse de canne à sucre 248
V.1.3.2 Cinétique de fixation de polyphénols issus de différentes biomasses lignocellulosiques 250
V.1.3.3 Conclusion sur les polyphénols naturels 251
V.2 Etude de l'équilibre 252
V.2.1 Modèles 252

V.2.1.1 Modèle de Henry 252
V.2.1.2 Modèle de Langmuir 253
V.2.1.3 Modèle de Freundlich 254
V.2.1.4 Modèle de Dubinin Radushkevich 256
V.2.1.5 Modèle de Temkin 257
V.2.2 Etude de l'équilibre sur des solutions modèles 259
V.2.2.1 Equilibre de l'acide coumarique 259
V.2.2.2 Equilibre de l'acide férulique 261
V.2.2.3 Equilibre de la lignine 263
V.2.2.4 Conclusion 268
V.2.3 Etude de l'équilibre sur des extraits végétaux 268
V.2.3.1 Equilibre des polyphénols de la bagasse de canne à sucre 268
V.2.3.2 Equilibre des polyphénols de différentes biomasses lignocellulosiques 272
V.2.3.3 Conclusion 274
Conclusion générale 275
Références Bibliographiques 280
Annexes 297
Annexe 1 : proposition de schémas de fractionnement pour les différentes biomasses 297
Annexe 2 : coefficient de distribution en fonction de la capacité de fixation 298
Annexe 3 : évaluation de l'affinité du xylose avec les résines 300
Annexe 4 : diffusion externe et modèle de Boyd 302
Annexe 5 : régressions linéaires pour les modèles cinétiques 307
Annexe 6 : régressions linéaires pour les modèles d'équilibre 308

Remerciements

J'aimerais pour commencer remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ces travaux de thèse. Je remercie tout particulièrement l'équipe dirigeante du laboratoire de chimie agro-industrielle, Carlos Vaca Garcia et Gerard Vilarem ainsi que le responsable de l'équipe fractionnement de la matière, Luc Rigal, pour leur chaleureux accueil, et pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Je témoigne toute ma gratitude et mon amitié, à mon directeur de thèse Pierre-Yves Pontalier ainsi qu'à mon co-directeur Joël Albet, pour la confiance qu'ils m'ont témoigné et pour le soutien et les encouragements tout au long de la thèse.

Je souhaite également remercier infiniment, le professeur Jean Louis Lanoisellé et le professeur Nicolas Brosse d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit, et de l'avoir agrémenté de leurs regards expérimentés. J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous les membres de mon jury de thèse, le président Mohamed Ghoul, madame Guillermina Hernandez-Raquet et monsieur Andreas Redl.

J'en profite pour remercier chaleureusement les différents membres du projet Pentoval, pour les échanges toujours agréables.

Je tiens à remercier évidemment tous les membres du LCA :

- Didier D, Emmanuelle D, Ingrid P et Romain pour le soutien logistique au quotidien
- Les permanents du laboratoire pour le soutien scientifique
- Les nombreuses personnes qui m'ont soutenu lors de mes campagnes d'extrusion : mes « wonderwomen » Virginie, Laure et Anne et mes hommes forts Julien Pujol, William Tappia, Matthieu S et Matthieu Rigal
- Je remercie Céline M, Géraldine G, julie, jérome P et benjamin M pour le soutien en analytique
- Un immense merci aux anciens qui m'ont aidé à faire mes premiers pas : Leslie J, Julien B, Clément C et Houssein A
- Merci à mes adorables voisins de bureau (Alla N, Nicoletta, Louise F, Tian Ming, Bastien J dit Jaja, Benjamin M dit MoMo, Cécile B dit la cerise, Hien N, Vincent, Nikiema et Allan) d'avoir supporté de travailler avec Dark Vador
- Merci à tous les doctorants que j'ai pu côtoyer tout au long de ces années : Nati C, JB J alias WW, Sabina B, SaraTT, Alice, Evelien, Marian, Nydia, Jéremy, Khaled, Rémi, Mathilde, Pablo, Jesus, Winda, Mike, Cedric, Bouchra, Pranudda, Guillaume, Nabila, Thibault, Zaher, Carl, Bassam, Hermine, Lonn, Appia et Nicolas B
- Enfin un grand merci à mes nombreux stagiaires pour leurs soutiens et leurs implications : saraTT, Reda, Reza, Julietta, Antony et Chaïma

Une pensée également pour tous mes amis d'hier, d'aujourd'hui et de demain : Mes amis marseillais, Mes nouveaux amis toulousains, Mes amis du vieux continent, Mon brother de Tanzanie MP Malozo, Mon frangin du Maroc Mika G, Mon Bulding du Gabon GNMB, Mon frangin de Djibouti Houss dit Lafouine, Mon sage de Dakar Jibril, Mon frangin de centrafique, Boris le texan, Mon boys de Guyane Momo Diallo, Mon ga-sur IB d'Abidjan, Ma sista du Ghana Tina, Ma sista du Togo Delpha, Ma soeurette de Pointe-noire Douniamalonn, Mes jumelles du Yemen, Ma CMR préféré Zo, Mon ange d'Ancely, Ma

marraine du Québec Doïna, Ma Soç' de Kabylie, Ma précieuse edmc, LiLi du Paraguay, Ma S'hab de Byblos Sabi, Mes éléments koms de Massilia, Mes koms des Massiwas et de Dembeni, Mes amis de Maeva initiative, Mes salseros, les Loustous, Mes coéquipiers du ballon rond, Mes chers voisins les abdelli, les Sylla, Moustapha et tous les agents du 325.

Je remercie tous les membres de mon immense famille de m'avoir toujours soutenu : la fécondité et la polygamie a fait que nous sommes nombreux et que c'est impossible de tous vous citer. Merci à mes Mamies et à mes Papis, merci à mes Taties et à mes Tontons, merci à papa Faoula, merci à mes cousins/cousines de Paris, Lyon, Marseille, des Comores et d'ailleurs.

Merci à mes petites sœurs « **les 2 H** » et à mon beau-frère Nourdine, merci à mes petits frères « **les 2 F** » et à ma belle-sœur Khetty (merci pour Inaya et Mayssane),

Merci Maman, Merci Papa…

Introduction générale

Les filières agro-industrielles produisent dans le cadre de leurs activités des quantités très importantes de coproduits, notamment des biomasses lignocellulosiques dont la composition est riche en composés pariétaux qui sont potentiellement des sources renouvelables à faible coût pour la production de produits à haute valeur ajoutée. Le plus souvent ces ressources sont sous exploitées et leur utilisation se limitent essentiellement à une simple valorisation énergétique par combustion ou dans le meilleur des cas à une valorisation ciblée de la fraction cellulosique pour la production d'éthanol de deuxième génération.

Tous ces coproduits possèdent d'autres composés pariétaux comme la lignine ou les hémicelluloses présents généralement en grande quantité et qui méritent autant que la cellulose une attention importante en terme de perspective de valorisation. Ainsi, le concept d'ethanolerie de deuxième génération mono-produit qui se concentre essentiellement sur la cellulose pourrait être étendu à un modèle de bioraffinerie qui valoriserait toutes les fractions et proposerait des produits finis à haute valeur ajoutée et plus diversifiés.

Le projet Pentoval, dans lequel ces travaux de thèse s'inscrivent, a pour objectif d'apporter de nouvelles solutions pour l'utilisation des coproduits de l'agro-industrie (sucreries, amidonneries, ethanoleries) ou encore des produits forestiers avec pour finalité de permettre une valorisation plus réfléchie des molécules d'intérêt présentent dans ces ressources. Ce projet, qui est un projet collaboratif de type FUI, impliquant des industriels, des centres et des laboratoires de recherche, propose de se concentrer sur des composés polysaccharidiques à fort potentiel, les hémicelluloses. Les hémicelluloses se composent essentiellement de sucre en C_5, des pentoses dont les principaux sont les xyloses et les arabinoses. On retrouve également dans leur structure des sucres en C_6, des hexoses comme le galactose ou le glucose et enfin des acides organiques (acide acétique, acide coumarique, acide férulique,...). L'intérêt majeur s'est porté ici sur les pentoses qui représentent une source renouvelable de molécules pour des applications chimiques, agroalimentaires ou encore pharmaceutiques.

Le consortium constitué pour participer à ce projet de valorisation des pentoses a vu ses acteurs divisés en deux comités techniques, un premier qui se concentre sur l'extraction et le raffinage des pentoses et un second qui se concentre sur la transformation des pentoses en produits à haute valeur ajoutée.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été réalisés pour répondre aux besoins du premier comité technique. Ainsi les principales tâches imputées au laboratoire de chimie agroindustrielle ont été de participer à la recherche d'un procédé industriel efficace de fractionnement et de raffinage des pentoses, adapté aux spécificités de chacune des biomasses et avec un impact limité sur l'environnement. Les efforts se sont ainsi concentrés sur l'étude des potentialités d'extraction des pentoses en conditions douces, afin de permettre la récupération d'hémicelluloses sous leur forme la plus native possible avec le moins de dégradation. Cette étude pourra ensuite être comparée à une autre étude des potentialités d'extraction des pentoses en conditions plus sévères réalisée par un autre partenaire du projet.

Les problématiques qui se sont présentées ont consité dans un premier temps en la recherche d'une stratégie de fractionnement et de raffinage permettant la production d'hémicelluloses purifiées à l'échelle pilote et adaptée aux spécificités de chacune des biomasses puis en l'étude des mécanismes

de séparation entre les composés pariétaux, permettant l'identification et la description des relations étroites entres les composés polysaccharidiques (celluloses et hémicelluloses) et les composés phénoliques (lignine, acides phénoliques) dans des conditions données.

Les objectifs sont multiples et de différentes natures, tout d'abord d'un point de vue industriel, l'extraction des hémicelluloses, la purification des hydrolysats puis la définition de schémas d'extraction et de purification optimisés et réfléchis en termes de faisabilité, de rentabilité et d'impact sur l'environnement. Ensuite d'un point de vue plus académique, l'identification et la compréhension des phénomènes de transfert et d'échange lors de l'extraction et de la purification des pentoses.

Pour répondre à ces objectifs des solutions ont été proposées, notamment l'utilisation de la technologie bi-vis comme réacteur thermo-mécano-chimique pour le fractionnement des biomasses, mettant en avant, sa capacité de fractionnement en continu, sa flexibilité et sa transposition d'échelle aisée. Cet appareil peut permettre l'extraction des pentoses à partir des différentes biomasses ainsi que la comparaison des potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques avec les potentialités d'extraction en conditions alcalines. Il est alors possible de comparer différentes conditions et différentes configurations de l'appareil et ainsi identifier l'influence des conditions opératoires sur l'extraction.

Après cette étape de fractionnement par extrusion bi-vis, les pentoses sont récupérés dans un extrait (ou hydrolysat) hémicelllulosique. Cet extrait peut contenir des particules en suspension qui doivent être éliminées par une étape de clarification (filtration et /ou centrifugation). L'extrait clarifié est riche en pentose mais reste très dilué et compte également un certain nombre d'impuretés essentiellement de nature phénolique. La séparation membranaire permet la concentration des extraits et l'isolement des molécules d'intérêt (pentose, lignine, acide phénolique). La chromatographie sur résine permet d'éliminer les principales impuretés et éventuellement la récupération des composés fixés. L'étude des échanges, des cinétiques et des équilibres qui ont lieu lors des étapes de fixation sur résine est riche en éléments de compréhension sur les mécanismes de séparation entre les hémicelluloses et les composés phénoliques.

Les travaux recensés dans le présent manuscrit ont été divisés en 5 sections. Dans une première section un état de l'art sur les biomasses lignocellulosiques et leurs composés pariétaux sera présenté, suivi d'une revue des voies d'extraction et de purification des hémicelluloses. Une seconde section permettra de présenter les différentes biomasses, ainsi que les différentes méthodes d'extraction et de purification utilisées. La troisième section, sera dédiée aux travaux mettant en œuvre l'extrusion bi-vis pour l'extraction de pentoses en conditions douces.

L'étude du raffinage des extraits hemicellulosiques, en parallèles de travaux réalisés sur des solutions synthétiques modèles, destinés à mettre en évidence l'influence des principaux paramètres sera présentée dans un quatrième volet. Enfin, la dernière section, proposera une discussion sur les mécanismes en tentant de valider des modèles d'équilibre et de cinétique mis en jeu lors de la séparation entre les hémicelluloses et les composés phénoliques.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Biomasses lignocellulosiques et coproduits de l'agro-industrie 17
I.2 Voies d'extraction des hémicelluloses 34
I.3 Voies de purification des hémicelluloses 49

I.1 Biomasses lignocellulosiques et coproduits de l'agro-industrie

I.1.1 Présentation des biomasses lignocellulosiques

Il existe plusieurs définitions de la biomasse qui diffèrent selon les multiples domaines d'activité concernés. Le terme « biomasse » désigne un ensemble de matières organiques d'origine vivante constituant une source de matières premières et d'énergie renouvelable. Il en existe de nombreux types (animal ou végétal) provenant de diverses origines (forêt, agriculture, alimentaire, déchets ménagers). Ainsi la biomasse est un nom commun à un ensemble très diversifié de composés organiques de propriétés, structures et compositions différentes.

La classification de la biomasse lignocellulosique la plus communément utilisée fait appel à trois groupes principaux qui sont basés sur des critères compositionnels et structuraux (Figure I.1-1). Les trois groupes principaux sont le bois de conifères (ou résineux), le bois de feuillus et les tiges des plantes herbacées (chaumes de céréale, bambou, roseau, canne à sucre).

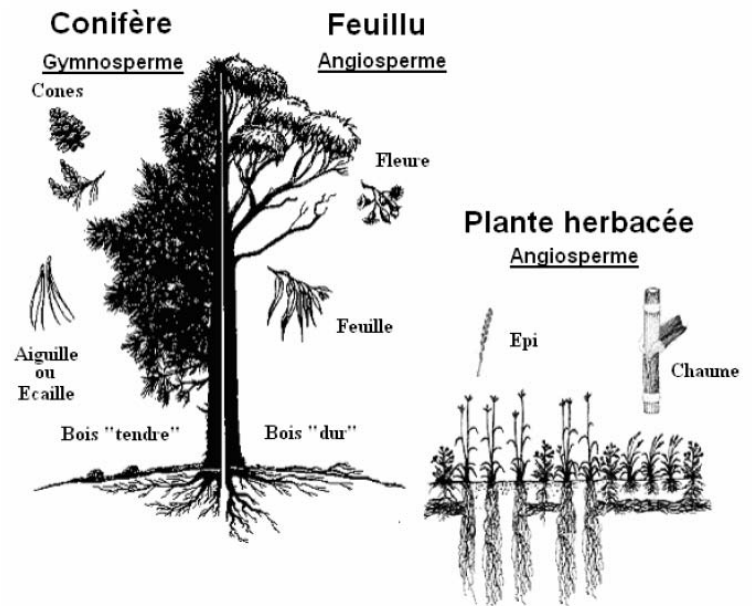


Figure I.1-1 : les trois principaux groupes de biomasse lignocellulosique

Les biomasses lignocellulosiques et la plupart des coproduits de l'agro-industrie sont disponibles à grande échelle, à faible coût, n'entrent pas en compétition avec l'alimentation et présentent un faible impact sur les ressources fossiles.

Les ressources lignocellulosiques et autres coproduits de l'agro-industrie peuvent être regroupés en cinq catégories (Zheng and Rehmann, 2014) :

- les résidus de l'agriculture,
- les cultures énergétiques dédiées,
- les déchets solides municipaux,
- les résidus forestiers,
- les déchets de l'agroalimentaire et des autres industries.

La biomasse lignocellulosique est un matériau principalement constitué de macromolécules oxygénées de nature glucidique et phénolique. Cette particularité chimique se retrouve essentiellement dans les parties structurantes des végétaux (racines, tiges, écorces) par opposition à leurs organes de réserve et de reproduction. Ainsi, les ressources disponibles et renouvelables de biomasse lignocellulosique identifiées sont, entre autres, le bois, les écorces, les pailles ou encore les bagasses.

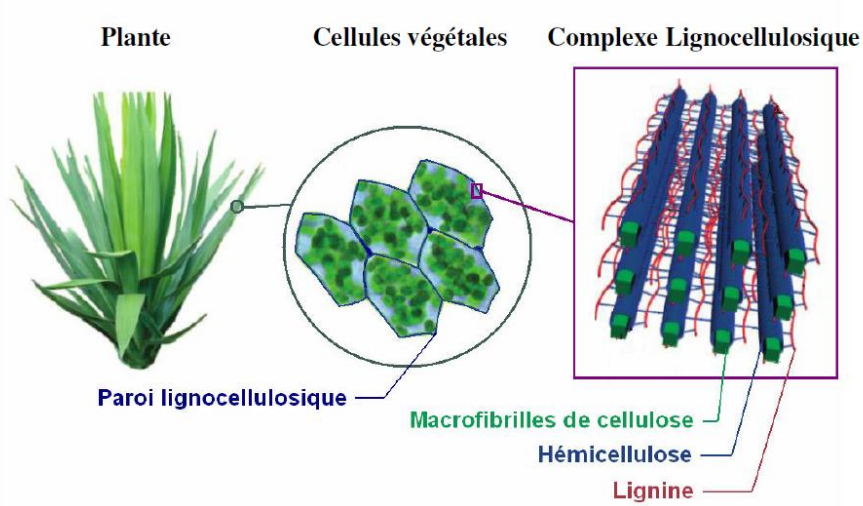


Figure I.1-2 : structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski et al., 2010)

A l'échelle cellulaire (Figure I.1-2), la paroi lignocellulosique, aussi appelée paroi végétale, est un véritable cadre dans lequel est contenue la cellule. Cette paroi est à l'origine des propriétés mécaniques et chimiques des végétaux. A l'échelle moléculaire, la paroi végétale est de nature polymérique et est constituée principalement d'une matrice macromoléculaire composite, une fraction holocellulosique de nature glucidique et une fraction ligneuse de nature phénolique.

La fraction glucidique se compose de différentes macromolécules appelées cellulose et hémicelluloses alors que la fraction phénolique se compose d'une macromolécule appelée lignine (ou protolignine dans son état natif). Les macromolécules sont agencées de façon complexe dans la paroi végétale (Harris and Stone, 2008), les macrofibrilles de cellulose étant englobées dans une matrice de protolignine et liées à cette dernière par les hémicelluloses. Divers composés, appelés extractibles, sont piégés dans cette matrice macromoléculaire. Ainsi, la biomasse lignocellulosique est hétérogène dans sa composition et sa structure chimique.

Les parois végétales sont des structures complexes dont la composition varie en fonction de l'espèce botanique, de l'âge de la plante et du tissu considéré.

La valorisation de la biomasse végétale issue de végétaux d'origine agricole ou forestière, s'inscrit dans une démarche de développement durable selon le concept de bioraffinerie (Figure I.1-3). La recherche se focalise actuellement sur le développement de nouvelles technologies valorisant la biomasse ligno-cellulosique, la source de carbone renouvelable la plus abondante de la planète (Clextral).

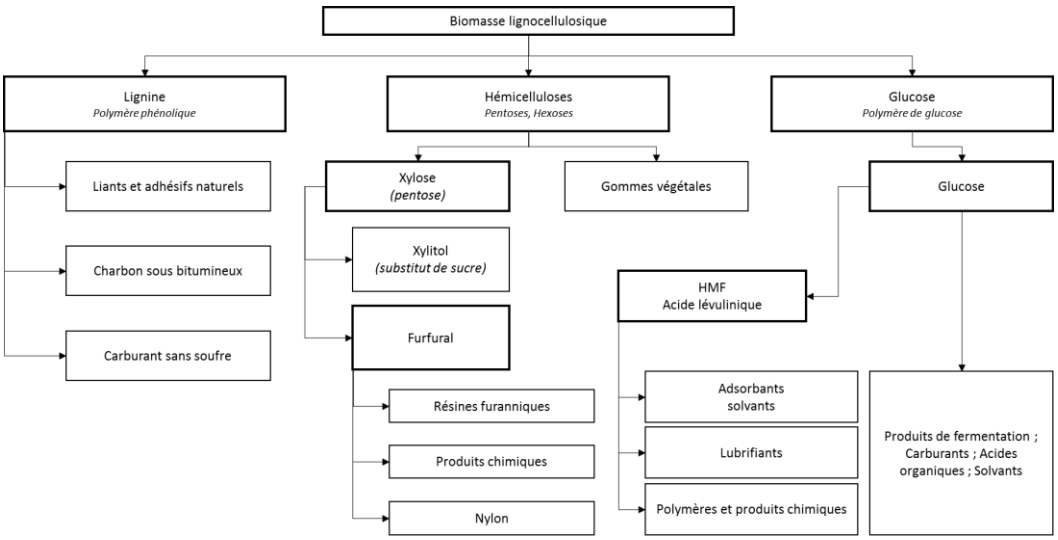


Figure I.1-3 : transformations potentielles des différentes fractions issues de la bioraffinerie des biomasses lignocellulosiques (d'après Kamm and Kamm, 2004)

De plus la valorisation de ces ressources permet de répondre à un ensemble de problématiques actuelles comme l'épuisement de certaines matières premières, l'utilisation raisonnée des excédents agricoles des pays industrialisés et plus particulièrement de l'Union Européenne et enfin de limiter les problèmes de pollution générés par les industries de transformations traditionnelles (Carillon, 1987).

I.1.2 Cellulose

I.1.2.1 Structure et composition

La cellulose est le biopolymère le plus abondant à la surface de la terre. C'est un homopolymère dont le motif monomérique est le glucose dans la configuration D. Les molécules de glucose sont liées de façon linéaire par des liaisons osidiques β-1-4, le motif dimérique constitutif de la cellulose étant le cellobiose (Figure I.1-4). Cette liaison osidique confère aux chaînes de glucose une conformation tridimensionnelle spécifique stabilisée par des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires. Les chaînes de glucose s'associent entre elles pour former des microfibrilles (Barnoud, 1980).

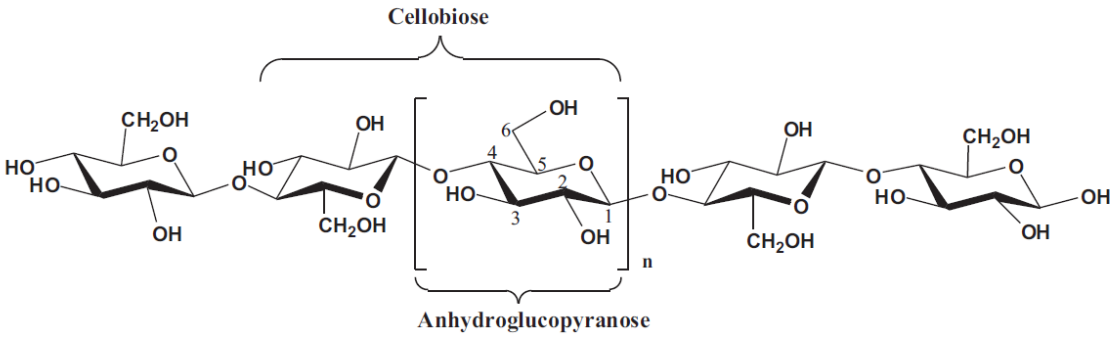


Figure I.1-4 : structure moléculaire de la cellulose

I.1.2.2 Caractéristiques

La cellulose est insoluble dans les solvants traditionnels et est résistante aux dégradations chimiques. Son hydrolyse nécessite le recours à des températures élevées et la présence d'acide alors qu'en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée, elle reste insoluble mais gonfle de trois fois son volume (procédé de mercerisation).

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).

La cellulose est un polymère dont les masses moléculaires sont faiblement dispersées et de faible polymolécularité (Stevanovic and Perrin, 2009).

I.1.2.3 Méthodes d'extraction

La cellulose d'origine végétale est généralement obtenue après extraction des hémicelluloses et de la lignine. C'est sur ce principe que les procédés papetiers reposent pour produire la pâte à papier. Ainsi, il existe de nombreux procédés qui permettent d'isoler la cellulose, l'un des plus connu étant le procédé Kraft.

Remarque : Le terme α-cellulose est donnée au résidu restant après délignification par du chlorite de sodium en solution acide et séparation des hémicelluloses par extraction de l'holocellulose avec 24% de KOH (équivalent à 17,5% de NaOH) à 25 °C pendant 2 h ou 10% de KOH (équivalent à 7,5% de NaOH) à 25 °C pendant 16 h. Ce terme a été inventé à l'origine pour la cellulose du bois, qui reste insoluble dans une solution d'hydroxyde de sodium fortement concentrée. La partie qui est soluble dans le milieu alcalin mais qui précipite une fois la solution neutralisée a été appelé β-cellulose. La γ-cellulose est le nom de la partie qui reste soluble, même dans la solution neutralisée. Cette méthode a été modifiée de diverses manières et est maintenant établie comme la méthode de référence pour la détermination de la α-, β-, et γ-cellulose.

I.1.2.4 Intérêts et applications

La cellulose est actuellement utilisée principalement pour la fabrication de papier et la production de bioéthanol mais elle peut également être utilisée pour la production de fibres artificielles (acétate de cellulose), des matières plastiques (nitrate de cellulose), explosifs (nitrocellulose), épaississants et gélifiants (des éthers de cellulose tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose) (Clasen and Kulicke, 2001).

I.1.3 Hémicelluloses

I.1.3.1 Structure et composition

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 (Manolas, 1993 ; Izydorczyk and Biliaderis, 1995 ; Raynal-Ioualalen, 1996)

Le nom hémicellulose a été donné en 1891 par Schulze pour désigner tous les polysaccharides de la plante que l'on pouvait extraire par des solutions aqueuse alcalines (Joseleau, 1980). Cette définition est imprécise et incomplète car on trouve regroupés avec les hémicelluloses des polysaccharides qui sont extractibles par l'eau.

Ainsi, la définition la plus adoptée à ce jour pour définir les hémicelluloses est celle qui considère « 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 extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines » (Joseleau, 1980).

Il existe une grande variabilité d'hémicelluloses. Leur structure dépend de leur origine variétale, du tissu ou du type cellulaire, de l'âge des cellules et de leur localisation dans la paroi végétale. Elles diffèrent de la cellulose par l'hétérogénéité de leur composition monosaccharidique.

Elles sont formées de chaînes de monosaccharides liés par des liaisons glycosidiques résultant de la condensation d'un hydroxyle hémiacétalique d'un ose avec un hydroxyle alcoolique d'un autre. Cet enchaînement peut être constitué d'un seul type de monomère (homopolysaccharide) ou de plusieurs types différents (hétéropolysaccharide).

La nomenclature des hémicelluloses est déterminée de la manière suivante (Tableau I.1-1) :

- 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 : galactoglucomannane).

Tableau I.1-1 : hémicelluloses dans la paroi cellulaire végétale (Joseleau, 1980 ; Ebringerová, 2005 ; Peng et al., 2012)

Type de polysaccharide	Origine biologique	abréviation	Teneur (%MS)	unités		liaisons
				chaines principales	chaines latérales	
Arabinogalactane	bois tendres (feuillus)	AG	5-35	β-D-Gal*p*	β-D-Gal*p*	β-(1-6)
					α-L-Ara*f*	α-(1-3)
					β-L-Ara*p*	β-(1-3)
Xyloglucane	bois durs (résineux), herbacées	XG	2-25	β-D-Glc*p*	β-D-Xyl*p*	β-(1-4)
				β-D-Xyl*p*	β-D-Gal*p*	α-(1-3)
					α-L-Ara*f*	β-(1-2)
					α-L-Fuc*f*	α-(1-2)
					Acétyle	α-(1-2)
Galactoglucomannane	bois tendres (résineux)	GGM	10-25	β-D-Man*p*	β-D-Gal*p*	α-(1-6)
				β-D-Glc*p*	Acétyle	
Glucomannane	feuillus et résineux	GM	2-5	β-D-Man*p*		
				β-D-Glc*p*		
Glucuronoxylane	résineux	GX	15-30	β-D-Xyl*p*	4-O-Me-α-D-Glc*pA*	α-(1-2)
					Acétyle	
Arabinoglucuronoxylane	herbacées, céréales, feuillus	AGX	5-10	β-D-Xyl*p*	4-O-Me-α-D-Glc*pA*	α-(1-2)
					β-L-Araf	α-(1-3)
Arabinoxylane	céréales	AX	0,15-30	β-D-Xyl*p*	α-L-Ara*f*Feruloy	α-(1-2)
						α-(1-3)
Glucuronoaraninoxylane	herbacées et céréales	GAX	15-30	β-D-Xyl*p*	α-L-Ara*f*	α-(1-2)
					4-O-Me-α-D-Glc*pA*	α-(1-3)
					Acétyle	
Homoxylane	algues	X		β-D-Xylp		
β-glucane	herbacées	G	2-15	β-D-Glcp		β-(1-3)
						β-(1-4)

Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose, Xyl : xylose, Man : mannose, Fuc : fucose, Me : méthyle, *p* : pyranose, *f* : furanose

La structure des hémicelluloses est basée sur l'association via des liaisons osidiques des éléments suivants (Figure I.1-5) : des hexoses (glucose, mannose, galactose), des pentoses (xylose, arabinose), des désoxyhexoses (fucose et rhamnose) et des acides uroniques (acide glucuronique et son dérivé 4-*O*-méthyle, acide galacturonique). Les liaisons qui unissent ces motifs sont elles-mêmes variées.

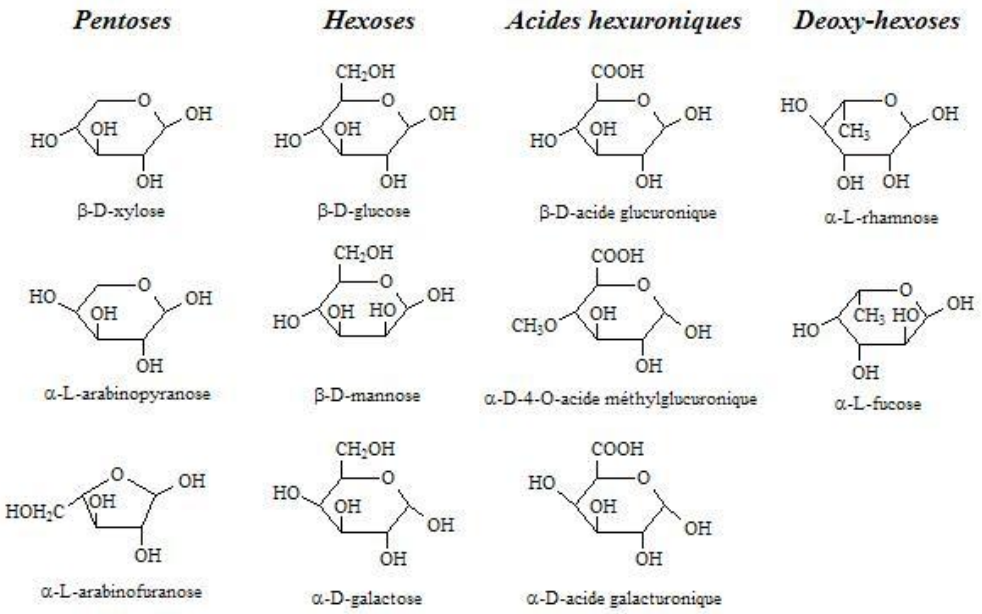


Figure I.1-5 : principaux constituants des hémicelluloses

Les principaux types d'hémicelluloses sont :

- Les xylanes :

Leur chaine principale a une structure constituée d'unités de xylopyranose reliées par des liaisons β-1-4. Elles peuvent être reliées à d'autres éléments tels que des groupements acétyle, arabinosyle ou glucuronosyle en fonction de l'espèce botanique. Les xylanes sont les hémicelluloses principales des bois durs et elles sont également prédominantes dans les plantes annuelles et céréalières.

Dans les plantes annuelles, les hémicelluloses sont des xylanes avec une structure plus hétérogène que celles retrouvées dans les bois. Elles sont le plus souvent constituées d'acide glucuronique et/ou de son dérivé 4-O-methyl-ether et d'arabinoses reliés en C_2 ou C_3 aux unités xyloses de la chaine principales. Elles sont alors appelées arabinoxylanes. Les arabioxylanes sont constitués d'éléments arabinofuranoses reliés aux éléments xylopyranoses liés en β-1-4 de la chaine principale. Les résidus arabinoses peuvent également être liés à d'autres groupements comme des résidus d'acide glucuronique et d'acide férulique.

- Les glucomannanes :

Ce sont les hemicelluloses les plus abondantes dans les bois tendres (résineux). Leur chaine principale est constituée d'unités D-glucopyranose et D-mannopyranose reliées aléatoirement par des liaisons β-1-4. La chaine principale peut être ramifiée à des éléments α-D-galactose par des liaisons α-1-6 et constituer des galactomannanes ou des galactoglucomannanes.

- Les β-glucanes :

Ce sont des composés fréquemment rencontrés chez les graminées, ils sont constitués d'unités D-glucopyranose liées en β-1-3 et β-1-4.

- Cas particulier des substances pectiques :

Les pectines sont des acides polysaccharidiques colloïdaux complexes avec une chaine principale constituée d'acides galacturoniques liés entre eux par des liaisons α-1-4. Les chaines ramifiées peuvent être constituées de L-rhamnose, d'arabinose, de galactose ou de xylose.

L'acide D-galacturonique est l'unité monosaccharidique principale des pectines. Les acides sont reliés entre eux par des liaisons α-1-4. Le groupement carboxyle de l'acide galacturonique peut être partiellement estérifié par des groupements méthyles et être partiellement ou complètement neutralisé par des ions sodium, potassium ou ammonium.

En fonction de l'hétérogénéité des structures, on peut distinguer également des zones appelées « smooth region » dans lesquelles on retrouve surtout des structures homogènes et linéaires comme les homogalacturonanes. A contrario on peut également retrouver des zones appelées « hairy region » dans lesquelles on retrouve surtout des structures hétérogènes et ramifiées comme les rhamnogalacturonanes.

En théorie les substances pectiques ne font pas partie de la classification des hémicelluloses, néanmoins certaines structures telles que les arabinanes, les galactanes, les arabinogalactanes, les rhamnogalactanes qui sont donc des hémicelluloses, sont parfois considérées comme des substances pectiques de la paroi cellulaire. Ce sont souvent des mélanges complexes de polysaccharides colloïdaux, très abondants dans les tissus tendres (peau) de certains fruits, la pulpe de betterave et très rares dans les tissus ligneux.

I.1.3.2 Caractéristiques

La nature des monomères présents dans la structure des hémicelluloses et le type de liaison entre les différentes unités sont directement responsables des propriétés telles que la solubilité ou la conformation tridimensionnelle des hémicelluloses.

Le rôle structural des hémicelluloses est le pontage des microfibrilles de cellulose avec la matrice de lignine, les pectines et d'autres composés des parois et des membranes cellulaires. Ainsi, il existe des liaisons chimiques (notamment esters et éthers) plus ou moins fortes entre les différentes fractions constitutives des parois végétales lignocellulosiques (Harris and Stone, 2008).

Les liaisons hémicelluloses-lignines :

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 osidique principale ou sur ses ramifications et le réseau tridimensionnel de la lignine. Les hémicelluloses peuvent former des liaisons esters (Figure I.1-6) avec des motifs acétyle, des acides férulique, p-coumarique et p-hydroxycinnamique (Lawther et al., 1995). 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.

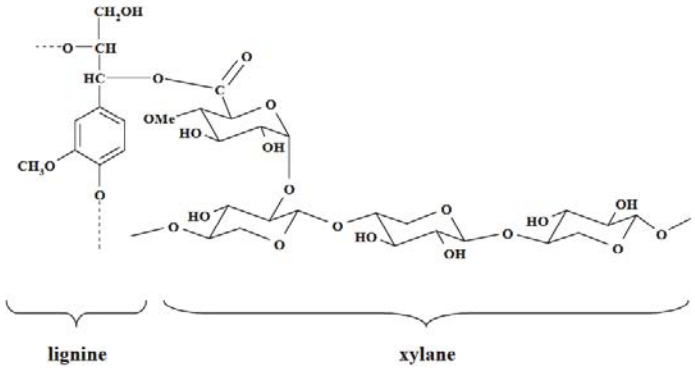


Figure I.1-6 : liaison de type ester entre la lignine et un xylane (Takahashi and Koshijima, 1988)

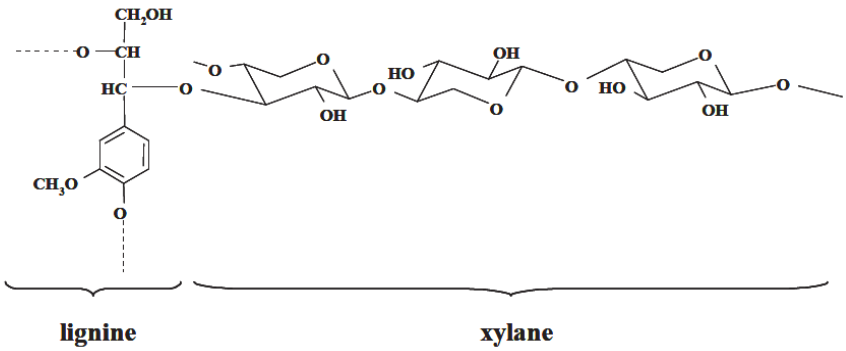


Figure I.1-7 : liaison de type éther entre la lignine et un xylane (Watanabe et al., 1986 ; Koshijima and Watanabe, 2003)

Dans le cas des liaisons éthers (Figure I.1-7), 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., 2001). Ainsi, les fragments arabinose directement liés aux monomères phénoliques servent de zone de jonction entre les lignines et la chaîne osidique des hémicelluloses. Des liaisons éthers peuvent s'établir aussi entre le carbone 1 des unités phénylpropanes de la lignine et les fonctions alcools primaires des monomères osidiques. Ce type de liaison peut être trouvé entre les lignines et les chaînes osidiques, et entre les lignines et les β-(1-4) glucanes (Spiridon and 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 (Figure I.1-8).

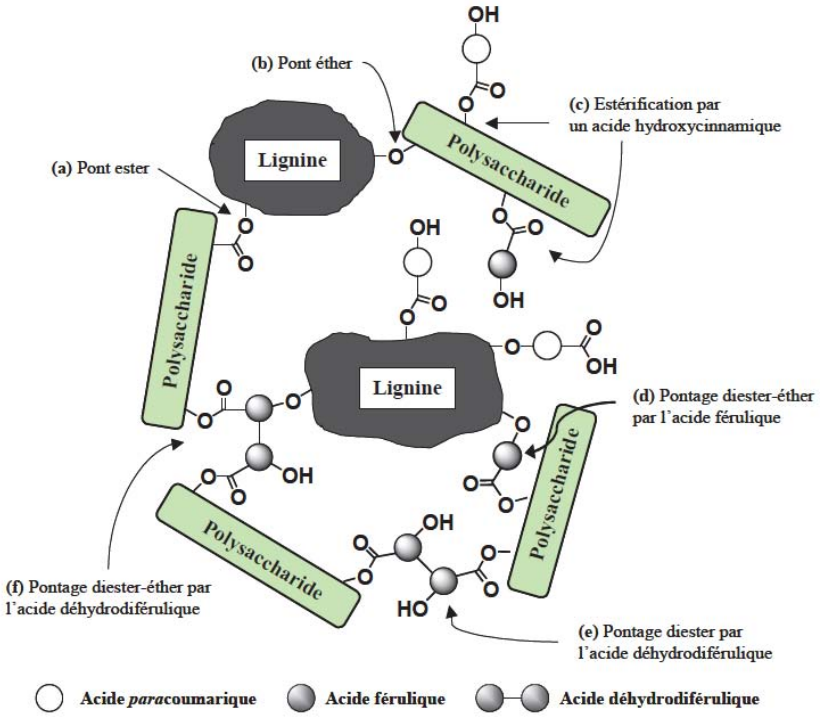


Figure I.1-8 : possibilités de liaisons covalentes entre les xylanes, les lignines et les acides phénoliques dans la paroi végétale (d'après Iiyama et al., 1994).

La lignine peut aussi être liée aux hémicelluloses par l'intermédiaire de liaisons esters avec des acides uroniques greffés sur les chaînes de xylose (Kačuráková et al., 2000).

I.1.3.3 Intérêts et applications

Aujourd'hui l'intérêt pour les hémicelluloses ne cesse d'augmenter, ceci grâce aux nombreuses applications qu'elles permettent, notamment en tant que matière première pour l'industrie chimique mais également pour l'agroalimentaire ou l'industrie pharmaceutique (Spiridon and Popa, 2008). Ainsi, les hémicelluloses peuvent être mises en œuvre dans une grande variété d'applications comme, la réalisation de gels, de films, de revêtements adhésifs, de gélifiants, de stabilisants, ou encore d'additif augmentant la viscosité (Ebringerová, 2005).

Les xylanes, par exemple représentent une source importante de composés chimiques dont la nature dépend largement de l'étendue de l'hydrolyse de ces polymères lors de leur extraction. En effet, par hydrolyse on obtient soit des sucres monomères fermentescibles, tels que le xylose, l'arabinose ou des acides férulique, soit des oligomères ou xylo-oligosaccharides solubles non digestibles. Ainsi, les xylanes et les oligosaccharides peuvent être convertis en xylose après hydrolyse chimique ou biologique. Ensuite le xylose peut être converti biologiquement et ainsi être à la source de la production de carburant, de produit chimique ou encore de la production d'enzymes.

Exemple : *Fusarim oxysporum* et *Aureobasidium pullulans* et *Candida shehatae* sont des microorganismes capables de transformer le xylose en éthanol (Kennedy and Paterson, 1989 ; Popa, 1998).

Les arabinogalactanes peuvent être utilisés comme émulsifiants, stabilisants, liants dans les industries cosmétiques, agro-alimentaires et pharmaceutiques (Spiridon and Popa, 2008).

Enfin, le mannose peut être transformé en mannitol, un agent sucrant, épaississant et stabilisant dans l'industrie agroalimentaire. Il peut également trouver d'autres applications en tant que base d'aliment diététique, plastifiant, émulsifiant ou encore constituant de résines. Des applications ont même été trouvées dans le secteur médical en tant que vecteur non hygroscopique.

I.1.4 Lignines

I.1.4.1 Structure et composition

En 1865, F. Schulze identifia les résidus solides du bois par le nom latin du bois (*lignum*), c'est ainsi que le nom lignine apparait pour la première fois (Montiès, 1980). La lignine est une macromolécule tridimensionnelle hydrophobe de haut poids moléculaire, faisant partie des polyphénols, et qui est produite par toutes les plantes vasculaires ligneuses et herbacées. Elle est le troisième polymère naturel le plus abondant. Dans la paroi cellulaire végétale, la lignine remplit les espaces entre la cellulose et les hémicelluloses, et agit comme une résine qui unit l'ensemble de la lignocellulose (biomasse lignocellulosique).

La lignine est formée de façon aléatoire par la polycondensation et par la déshydrogénation enzymatiquede trois alcools phénylpropènoïques en configuration *trans*, l'alcool coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool conifé rylique (Figure I.1-9). Ces trois alcools peuvent être désignés sous le terme général de monolignols; leurs précurseurs, les acides hydroxycinnamiques (ou alcools phénylpropénoïques), sont produits au niveau du réticulum endoplasmique des cellules en voie de lignification, à partir de la phénylalanine, désaminée en cinnamate, hydroxylée, méthylée et réduite en alcool au niveau de la fonction carboxyle (Gellerstedt and Henriksson, 2008).

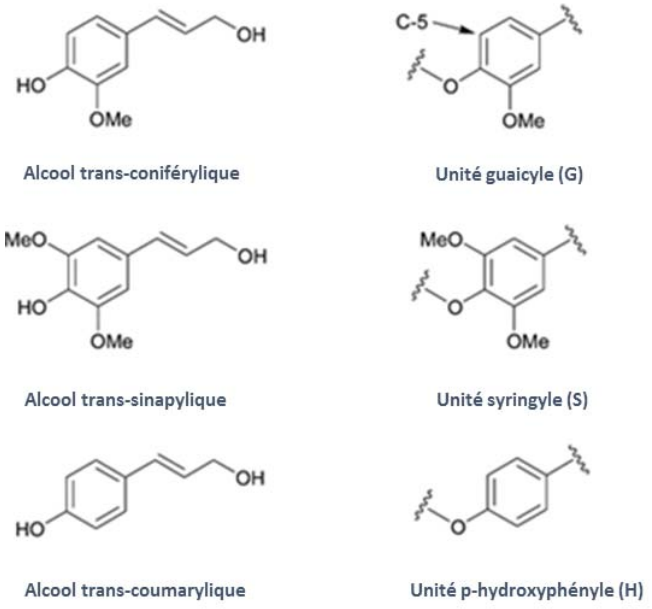


Figure I.1-9 : formules chimiques des unités phénylpropanes et des alcools phénylpropénoïques (Monties, 1980)

Au niveau de la paroi cellulaire, les monolignols sont oxydés en radicaux libres sous l'influence d'enzymes (laccases et peroxydases) ; ces radicaux polymérisent, plus ou moins au hasard et sans intervention enzymatique, ce qui explique la variabilité importante dans la structure des lignines.

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. A la fin du développement cellulaire la lignine incruste ainsi la cellulose et les hémicelluloses, ce qui assure la rigidité de la paroi.

La composition de la lignine (Figure I.1-10) est souvent caractérisée par la répartition en motifs guaiacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxybenzoyle (H) ainsi que par la distribution des types de liaison entre les unités dans le polymère. Le dosage des principales fonctions (hydroxyl, methoxyl) retrouvées dans les unités constitutives de la lignine renseigne également sur ses propriétés et sa réactivité (Dence, 1992).

Tableau I.1-2 : structure et nomenclature courante des unités phénylpropanes et des alcools, aldéhydes, acides benzoïques et phénylpropénoïques (Monties, 1980).

Nom du cycle	Hydroxy-benzoyle (H)	Guaïacyle (G)	Syringyle (S)
Substitution du cycle	4 hydroxy-	3 méthoxy- 4 hydroxy-	3 méthoxy- 4 hydroxy- 5 méthoxy-
Acide en C_7	p-hydroxy-benzoïque	Vanillique	syringique
Aldéhyde en C_7	hydroxybenzaldéhydes (B)	Vanilline (V)	syringaldehyde (S)
Alcool en C_9	coumarylique	coniférylique	sinapylique
Acide en C_9	p-coumarique	férulique	sinapique

Au niveau des plantes herbacées, les lignines contiennent toutes les unités (H/G/S) en quantités significatives et en pourcentages différents selon les espèces (Tableau I.1-2), contrairement aux lignines issues du bois qui ne contiennent jamais toutes les unités (principalement les unités G et S).

Chez les résineux (gymnospermes), la lignine est surtout constituée de groupements guaïacyle (G). Chez les feuillus (angiospermes dicotylédones), la lignine est surtout constitué de groupements guaïacyle (G) et syringyle (S).

Rarement retrouvé dans le bois, le groupement p-hydroxyphenylpropane (H) peut être observé chez les angiospermes monocotylédones (ex : herbacées et graminées) qui contiennent ainsi les trois groupements (G, S et H).

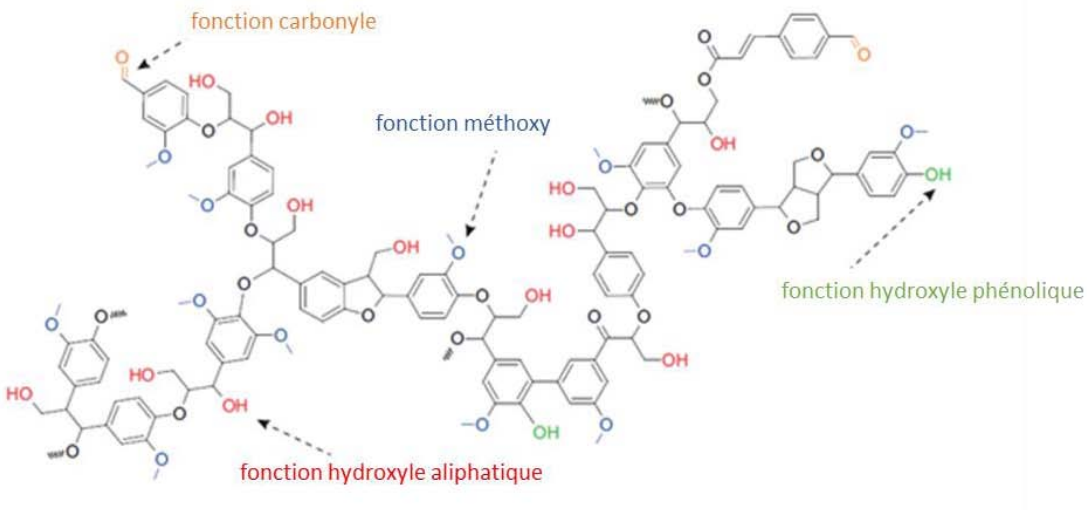


Figure I.1-10 : la lignine et ses principaux groupements fonctionnels (d'après Zakzeski et al., 2010)

I.1.4.2 Caractéristiques

En tant que composant majeur de la paroi cellulaire, la lignine assure une rigidité, le transport interne de l'eau et des éléments nutritifs, et la protection contre les attaques des microorganismes (Buranov and Mazza, 2008).

La lignine est toujours associée aux polysaccharides (en particulier avec les hémicelluloses) via des liaisons covalentes sur deux sites: α-carbone et C_4 dans le noyau benzénique et cette association est appelée complexe lignine carbohydrate (LCC) ou complexe lignine-polysaccharides (Jeffries, 1991).

La solubilité alcaline est expliquée par la disponibilité des liaisons esters (soluble en milieu alcalin) entre les acides hydroxycinnamique et les hémicelluloses (arabinoxylanes) dans les complexes lignine-polyphénols-polysaccharides (Figure I.1-11). Les acides hydroxycinnamiques (acide p-coumarique et férulique) sont aussi associés à la lignine par des liaisons éthers (soluble en milieu acide) et servent de ponts entre la lignine et les hémicelluloses.

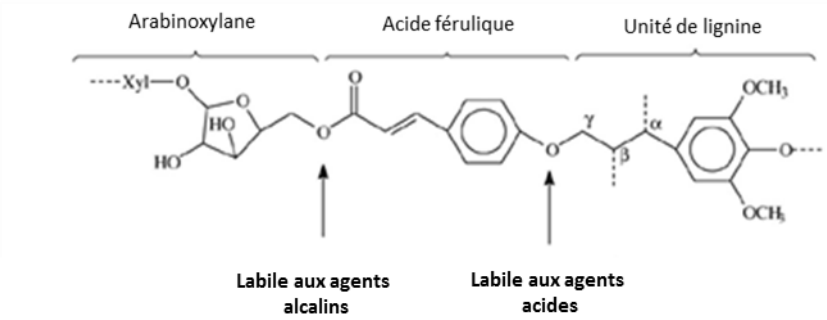


Figure I.1-11 : sites de rupture sensibles aux réactifs alcalins (liaison ester) et aux réactifs acides (liaisons éther) au sein d'un complexe lignine-polyphénols-polysaccharides. (adapté de Atsushi et al., 1984)

La lignine se caractérise par sa solubilité dans les solutions alcalines mais également dans certains solvants organiques : dioxane, DMSO (diméthylsulfoxyde), pyridine, THF (tétrahydrofurane) et DMF (diméthylformamide).

Le dioxane reconnu pour sa bonne capacité à solubiliser la lignine, est utilisé dans de nombreuses méthodes de référence pour isoler et caractériser la lignine.

I.1.4.3 Méthodes d'extraction

Les lignines analytiques

Les lignines analytiques sont extraites par des procédés lents et peu dénaturants. Björkman en 1956 a mis au point un protocole d'extraction par un mélange d'eau et de dioxane suivi d'une série de purifications par recristallisation (Björkman, 1956 ; Bjorkman, 1957). Cette lignine est appelée MWL (Milled Wood Lignin) et représente la lignine analytique de référence pour les auteurs qui étudient la structure chimique de la protolignine.

D'autres procédés permettent d'augmenter le rendement d'extraction par l'action d'autres solvants et d'enzymes, les plus utilisés étant à l'origine des lignines appelées DWL (Dissolved Wood Lignin), CEL (Cellulolytic Enzyme Lignin) et EMAL (Enzymatic Mild Acidolysis Lignin). L'avantage de ces lignines analytiques est l'abondance des données structurales publiées dans la littérature car elles servent de composés d'étude pour représenter la protolignine (lignine native). Cependant, ces composés sont difficilement disponibles dans le commerce et leur obtention nécessite du matériel expérimental spécifique et s'accompagne d'une très faible productivité.

Les lignines techniques (ou lignines industrielles)

Les lignines techniques (Figure I.1-12) sont des préparations industrielles provenant de l'industrie du bois. Elles sont donc disponibles commercialement en grandes quantités. Ces lignines s'obtiennent par différents procédés de pulpage utilisés pour les isoler de l'holocellulose. Le pulpage peut se faire soit par une action chimique ou soit par une action physique.

Parmi les principales lignines techniques, se distinguent les lignines Kraft, les lignosulfonates, les lignines alcalines, les lignines organosolves et les lignines explosées à la vapeur. Les modes d'extraction étant fortement dénaturants, la structure chimique originale de la lignine est fortement modifiée et altérée. Les modifications structurales vont dépendre du mode de pulpage mis en oeuvre. Par exemple, les lignines Kraft et les lignosulfonates vont contenir des quantités importantes de soufre (Saake and Lehnen, 2000).

- les lignines Kraft : (ou lignines sulfite) sont isolées après acidification au dioxyde de carbone ou le plus souvent avec de l'acide sulfurique des liqueurs résiduelles lors de la mise en pâte par le procédé Kraft. Les lignines précipitent lors de l'acidification avec plus ou moins de groupements methoxyle et carboxyle (Brunow et al., 1999),
- les lignosulfates : sont des lignines isolées des liqueurs résiduelles lors de la mise en pâte par le procédé aux sulfites (ex : LignoTech, compagnie Borregaard en Norvège),
- les lignines alcalines : sont généralement solubilisées après digestion d'une ressource lignocellulosique avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à haute température (160°C). La récupération se fait par précipitation acide,
- les lignines Organosolves : obtenues après isolation des solvants organiques utilisées lors de la mise en pâte par de procédés Organosolv (les solvants les plus souvent utilisés sont l'éthanol et le méthanol).

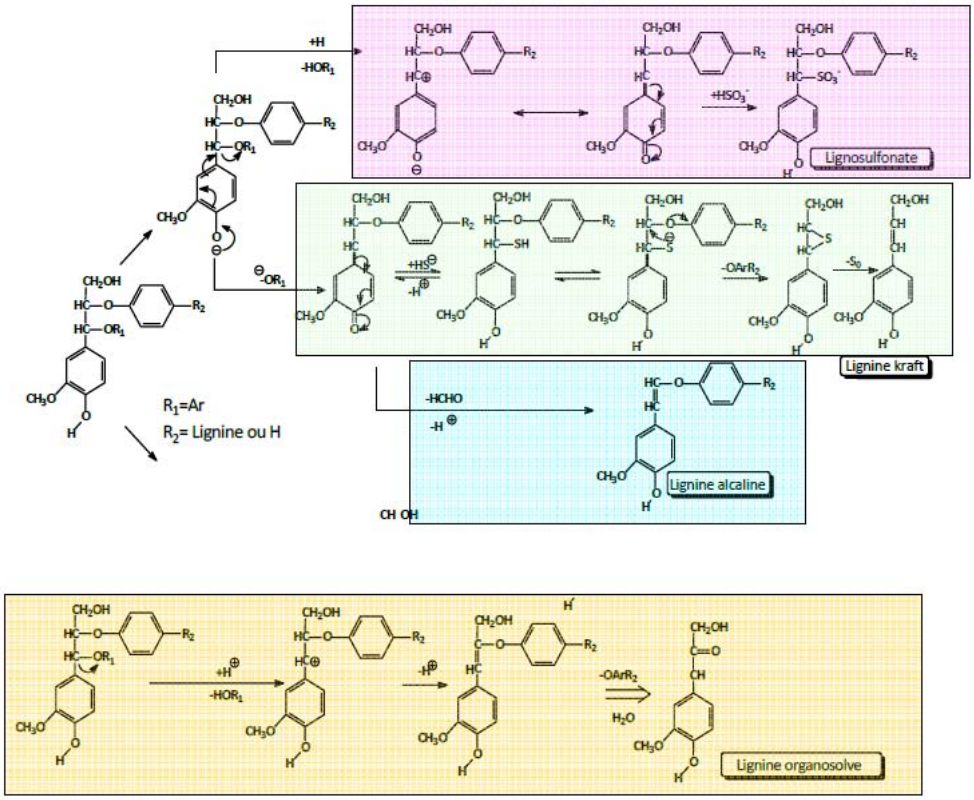


Figure I.1-12 : modifications structurelles au cours de différentes cuissons. (lignosulfonates, kraft, alcaline (Gratzl and Chen, 1999) ; lignine organosolve (Tejado et al., 2007))

I.1.5 Acides phénoliques

I.1.5.1 Structure et composition

Les composés phénoliques végétaux au sens large englobent la famille des polyphénols et celle des lignines. Les polyphénols (Figure I.1-13) regroupent 8000 composés connus à ce jour et sont principalement synthétisés dans le règne végétal (Collin et al., 2011).

Parmi les composés les plus intéressants à valoriser, on retrouve les acides phénoliques et plus précisément les acides hydroxycinnamiques. Les acides hydroxycinnamique sont des acides phénoliques dérivés de l'acide cinnamique, qui ont une structure de base de type C_6-C_3. Ils appartiennent à la grande famille des phénylpropanoïdes.

Les acides phénoliques sont des composés aromatiques présentant simultanément un groupement carboxyle, une fonction phénol et une chaîne propane insaturée.

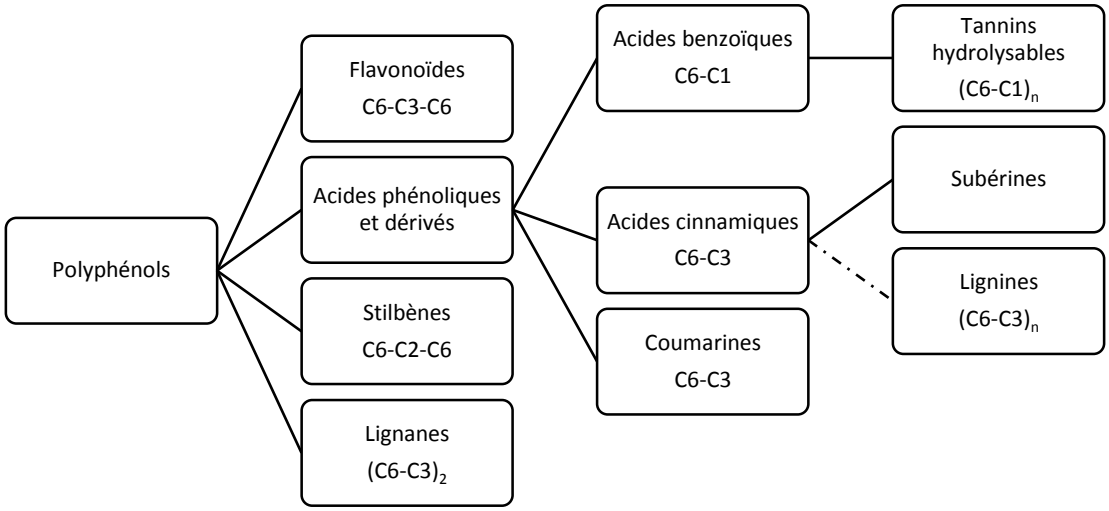


Figure I.1-13 : Les grandes familles des polyphénols (Collin et al., 2011)

Les principaux acides phénoliques rencontrés chez les graminées sont les acides appelés hydroxycinnamiques (Bunzel, 2010 ; Hartley, 1981) et qui sont : les acides p-coumarique (acide para-hydroxycinnamique) et férulique (acide 4-hydroxy 3-méthoxycinnamique) et en moindre quantité par les acides vanillique, synapique et parahydroxybenzoïque.

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 et sont les plus élevées dans les parties les plus lignifiées (Arnason et al., 1992 ; Chesson et al., 1997).

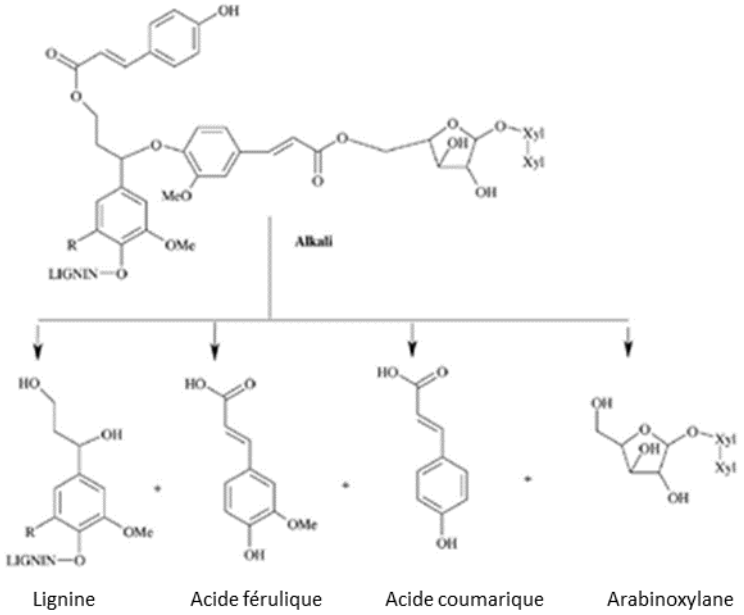
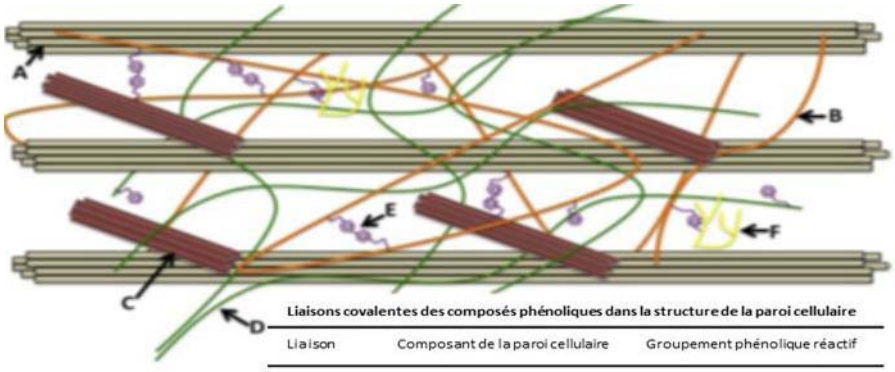


Figure I.1-14 : rupture d'un complexe lignine-polyphénols-polysaccharides issus de résidus du lin dans des conditions alcalines (Adapté de Buranov and Mazza, 2008)

Les acides phénoliques comme les acides hydroxycinamique et hydroxybenzoïque forment des liaisons éther avec la lignine via leur groupement hydroxyle présent sur leur noyau aromatique (Figure I.1-14). Des liaisons esters peuvent être contractées avec des polysaccharides ou des protéines à travers cette fois-ci les groupements carboxyles (Liu, 2007). Ils forment alors des complexes lignine-polysaccharides (Figure I.1-15).



Liaisons covalentes des composés phénoliques dans la structure de la paroi cellulaire

Liaison	Composant de la paroi cellulaire	Groupement phénolique réactif
Ether	Lignine	Fonction hydroxyle sur le cycle aromatique
Ester	Polysaccharides Protéines	Fonction carboxyle

Figure I.1-15 : la paroi cellulaire primaire et les liaisons entres les composés structurels et les composés phénoliques. (A) Cellulose, (B) hémicelluloses, (C) proteines, (D) pectines, (F) lignine (Acosta-Estrada et al., 2014)

L'acide coumarique

L'acide 3-(4-hydroxyphenyl)-prop-2-ènoïque est biosynthétisé à partir de l'acide cinnamique par action de la cinnamate-4-hydroxylase (C4H). Ce composé est connecté à la lignine par des liaisons de type ester (Figure I.1-16). Son rôle survient dans la paroi secondaire et consiste à lier le polymère de lignine syringyle.

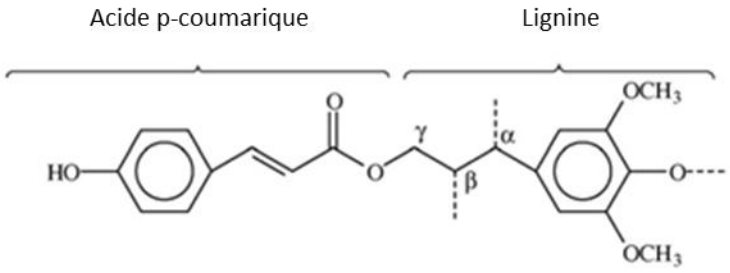


Figure I.1-16 : liaison ester entre l'acide p-coumarique et la lignine (d'après Crestini and Argyropoulos, 1997)

L'acide férulique

C'est un acide organique, retrouvé dans de nombreuses plantes. Il participe à la synthèse des lignines qui forment les parois des cellules végétales. Ce phénylpropanoïde est un précurseur de molécules aromatiques. Son rôle est de faire le lien entre la lignine et les polysaccharides, en apportant une certaine solidité. Il est présent dans les parois primaires des cellules et sert, avec l'acide p-coumarique, à lier le polymère de lignine syringyle. Sa biosynthèse se fait par méthoxylation de la fonction hydroxyle méta de l'acide caféïque, à l'aide de l'enzyme acide caféïque-O-méthyl transférase.

Tableau I.1-3 : teneur en acide férulique dans différentes biomasses

Biomasse	Teneur en acide férulique mg par g de biomasse sèche	Références
Son de blé	1,4-6,6	Hartley, 1984 ; Huang et al., 1986 ; Kim et al., 2006
Bagasse de canne à sucre	0,1-0,3	Ou et al., 2007
Pulpe de betterave	3,0-9,3	Micard et al., 1996 ; Jankovska et al., 2001 ; Benoit et al., 2006

Les acides féruliques sont sous forme monomérique ou dimérique et sont reliés par des liaisons esters aux résidus arabinosyl en position O-5. Les diférulates réticulent les polysaccharides de la paroi cellulaire et influencent l'intégrité de cette dernière (Bunzel et al., 2001). Ils agissent également en tant que site de nucléation pour la lignificaion (Hatfield et al., 1999). Le Tableau I.1-3 : teneur en acide férulique dans différentes biomassesprésente la teneur en acide férulique dans différentes biomasses.

I.1.5.2 Intérêts et applications

Les composés phénoliques ont toujours suscité un grand intérêt du fait des leurs nombreux effets bénéfiques reconnus sur la santé (Acosta-Estrada et al., 2014). Ils peuvent être retrouvés sous forme de conjugués solubles (ex : glycosides) ou insolubles associés de manière covalente à des sucres ou à des composés structurels de la paroi cellulaire.

L'acide p-coumarique a des propriétés anti-oxydantes, et peut avoir un rôle dans la réduction du risque du cancer de l'estomac en réduisant la formation des nitrosamines cancérigènes. En raison de ses propriétés antioxydantes élevées, l'acide férulique montre un grand potentiel d'applications dans l'industrie alimentaire ainsi que dans les marchés de la santé et des cosmétiques. Il y a donc un intérêt élevé dans l'extraction de ce composé de grande valeur à partir de déchets de l'industrie agricole (Barberousse et al., 2008).

Par ailleurs, l'acide férulique a potentiellement diverses applications commerciales (Graf, 1992) comme conservateur, antimicrobien, anti-inflammatoire et précurseur de flaveur alimentaire (vanille). La vanilline obtenu à partir de sources végétales est actuellement vendu au prix d'environ 1000 $ / kg par Rhodia Organics Société (Cranbury, USA). Ainsi, le développement d'une méthode alternative pour la production de vanilline naturelle à moindre coût est très attractif.

I.2 Voies d'extraction des hémicelluloses

I.2.1 Procédés usuels

L'extraction des hémicelluloses est devenue une étape clé dans le fractionnement de la matière végétale selon le concept de bioraffinerie. En effet pendant longtemps, les procédés de transformations agroindustrielles des matières végétales se focalisaient sur la fraction cellulosique des biomasses, au dépend des fractions hémicellulosiques et ligneuses.

Aujourd'hui ces fractions suscitent plus d'intérêt, car leurs extractions présentes de nombreux avantages : les hémicelluloses constituent des substrats pour la fermentation des pentoses en éthanol, leur extraction comme celle des lignines facilite l'accessibilité à la cellulose, et donc la valorisation de toutes les fractions. Ainsi par exemple, dans l'industrie papetière (acteur majeur de la transformation agro-industrielle), la transformation du bois par cuisson alcaline permet, en plus de l'obtention d'une pâte à papier cellulosique, de générer des hydrolysats riches en hémicelluloses et en lignine potentiellement valorisables.

Il existe de nombreux procédés de prétraitement permettant de fractionner la biomasse et ainsi séparer ses différentes composantes pour d'éventuelles valorisations. Ces prétraitements peuvent être classés en fonction des principes d'action qu'ils mettent en œuvre. Ainsi il existe des opérations physiques, chimiques, physicochimiques et biologiques.

Les méthodes d'extraction décritent ci-dessous sont considérées le plus souvent comme des prétraitements préalables à des étapes de purification ou de modification (souvent biologique) des fractions obtenues afin d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée.

I.2.1.1 Procédés chimiques

Les procédés chimiques, l'hydrolyse acide dilué, l'hydrolyse alcaline, l'extraction par solvant organique, l'utilisation d'oxydant ou encore plus récemment l'utilisation de liquide ionique, sont les méthodes les plus reconnues pour leur efficacité d'extraction (surtout les hydrolyses acides et alcalines). Elles peuvent être utilisées comme méthodes de référence pour évaluer le potentiel d'extraction d'une matière donnée. Ainsi ce sont essentiellement celles qui sont préconisées pour des études de caractérisation avancée d'une matière végétale donnée.

Cependant ces techniques présentent toutes l'inconvénient d'utiliser des produits chimiques avec évidemment un impact certain sur l'environnement. A cela s'ajoute de nombreux autres inconvénients comme le coût des réactifs, pour les méthodes acides le risque de corrosion des équipements et la formation de produits inhibiteurs de fermentation, pour les méthodes alcalines des risques de peeling ou de β élimination, enfin pour les méthodes oxydatives, organiques ou avec liquide ionique, la nécessité de recycler les solvants qui sont très couteux et /ou toxiques.

Tableau I.2-1 : exemples de prétraitements chimiques

Prétraitement	Actions	Références
Acide	solubilisation des hémicelluloses; conversion des hémicelluloses solubles en sucres fermentescibles	Wyman, 1996 ; Mosier et al., 2005 ; Saha et al., 2005 ; Taherzadeh and Karimi, 2007 ; Rocha et al., 2009 ; Kootstra et al., 2009
Alcalin	augmentation de l'hydrolysabilité de la cellulose; solubilisation des hémicelluloses et des lignines	Chang et al., 2001 ; Mosier et al., 2005 ; Saha and Cotta, 2007 ; Saha and Cotta, 2008 ; Taherzadeh and Karimi, 2008 ; Carvalheiro et al., 2008 ; Kumar et al., 2009
Organosolv	solubilisation de la lignine	Papatheofanous et al., 1995 ; Sun and Cheng, 2002 ; Sidiras and Koukios, 2004 ; Brosse et al., 2009 ; Zhao et al., 2009 ; Park et al., 2010
Liquides ioniques	dissolution sélective de la lignine et des polysaccharides	Lee et al., 2009 ; Yang and Wyman, 2008 ; Wang et al., 2011 ; Li et al., 2009 ; Li et al., 2010
Oxydation humide	solubilisation des hémicelluloses, utilisation de l'oxygène ou de l'air	Klinke et al., 2002 ; Palonen et al., 2004 ; Martin et al., 2007

Le prétraitement acide permet une solubilisation importante des hémicelluloses mais s'accompagne d'un risque élevé de dégradation de leurs structures et de formation de produits inhibiteurs de fermentation comme le furfural ou l'hydroxyméthylfurfural (HMF). De plus la présence d'acide peut engendrer une légère dépolymérisation et entrainer la désacétylation de la matière végétale et donc la libération d'acide acétique.

Le prétraitement alcalin engendre le gonflement de la cellulose et la solubilisation des hémicelluloses et des lignines par rupture des liaisons esters qui les relient. Les hémicelluloses obtenues sont moins dégradées mais elles sont accompagnées de lignine et de nombreux autres composés phénoliques. Des exemples d'applications de prétraitements acides ou alcalins sur différentes matières végétales sont référencés dans le Tableau I.2-1.

Les prétraitements organosolv comme ceux d'oxydation par voie humide ont des caractéristiques qui se rapprochent des prétraitements alcalins, les hémicelluloses obtenues, sont généralement plus pures, mais le coût de mise en œuvre et l'impact environnemental sont beaucoup plus élevés.

Enfin les prétraitements mettant en œuvre des liquides ioniques qui présentent les mêmes inconvénients que ceux cités précédemment, se distinguent par leurs fortes sélectivités. Des exemples d'applications de ces différents prétraitements sont référencés dans le Tableau I.2-1.

I.2.1.2 Procédés physicochimiques

Les procédés physicochimiques (Tableau I.2-2) qui s'appuient sur des opérations sous pressions élevées comme l'explosion à la vapeur, le CO_2 supercritique, l'explosion à l'ammoniac sont pour la plupart très intéressants d'un point de vue environnemental, car ils ne requièrent pas ou ne produisent pas de produits chimiques ou alors ceux-ci peuvent être recyclés. Néanmoins les besoins énergétiques sont souvent très importants et le coût des installations capables de supporter ces conditions est également très élevé.

Tableau I.2-2 : exemple de prétraitements physicochimiques

Prétraitement	Actions	Références
Explosion à la vapeur (steam explosion)	séparation des fibres; auto-hydrolyse et solubilisation partielle des hémicelluloses, utilisation d'eau chaude liquide (180-270°C) sous 10 à 50 bars puis détente à pression atmosphérique	Avellar and Glasser, 1998 ; Palmqvist and Hahn-Hägerdal, 2000 ; Alfani et al., 2000 ; Oliva et al., 2003 ; Liu and Wyman, 2005 ; Galbe and Zacchi, 2007 ; Ballesteros et al., 2006 ; Mosier et al., 2005 ; Cara et al., 2008
Explosion à l'ammoniac (AFEX)	séparation des fibres, décristallisation partielle de la cellulose	Sun and Cheng, 2002 ; Laureano-Perez et al., 2005 ; Wyman et al., 2005 ; Mosier et al., 2005 ; Galbe and Zacchi, 2007 ; Yang and Wyman, 2008 ; Kumar et al., 2009
Explosion au CO_2	extraction de la lignine	Kim and Hong, 2001 ; Schacht et al., 2008 ; Zheng et al., 2009

I.2.1.3 Autres méthodes

I.2.1.3.1 Procédés physiques

Les procédés physiques (broyage, ultra-sons ou micro-ondes) permettent le plus souvent d'améliorer l'extraction d'hémicelluloses, soit en facilitant leur accessibilité soit en favorisant leur mobilité. Cependant appliqués seuls, leur efficacité est souvent limitée, c'est pourquoi, ils se retrouvent généralement impliqués dans une association avec une autre méthode d'extraction. Le Tableau I.2-3, répertorie quelques exemples d'application de prétraitements physiques sur différentes matières végétales.

Tableau I.2-3 : exemple de prétraitements physiques

Prétraitement	Actions	Références
Mécanique	réduction de la taille des particules	Sun and Cheng, 2002 ; Taherzadeh and Karimi, 2008 ; Hendriks and Zeeman, 2009 ;
Micro-ondes	extraction de lignines, d'hémicelluloses	Zhu et al., 2006 ; Keshwani and Cheng, 2010
Ultra-sons	extraction de lignines, d'hémicelluloses	Sun and Tomkinson, 2002; Yachmenev et al., 2009

I.2.1.3.2 Procédés biologiques

Les procédés biologiques qui préconisent l'utilisation de micro-organismes ou d'enzymes, sont très intéressants d'un point de vue environnemental et économique. Néanmoins sur des biomasses brutes, non fractionnées, leur efficacité est souvent limitée et leur cinétique est souvent trop lente. Tout ceci pénalise fortement leur candidature pour des applications industrielles dans les étapes de prétraitement. Le Tableau I.2-4, répertorie quelques exemples d'application de prétraitements biologiques sur différentes matières végétales.

Tableau I.2-4 : exemple de prétraitements biologiques

Prétraitement	Actions	Références
Biologique	dégradation de la lignine et des hémicelluloses par les microorganismes (peroxydases, laccases)	Sun and Cheg, 2002 ; Itoh et al., 2003 ; Shi et al., 2009 ; Kumar et al., 2009 ; Kumar et al., 2009 ; Sánchez, 2009

I.2.2 Présentation des procédés thermo-mécano-chimiques : cas particulier du pulpeur-raffineur et de l'extrusion bi-vis

I.2.2.1 Principe du pulpeur-raffineur

Le pulpeur est un procédé utilisé essentiellement pour traiter le bois dans l'industrie du papier. Il permet ainsi de transformer le bois en pâte à papier. Toutefois, en fonction des configurations choisies et du type de substrat il peut permettre le fractionnement de différentes matières lignocellulosiques et donc l'extraction des hémicelluloses.

Il existe différentes configurations en fonction du traitement qu'on souhaite imposer à la matière :

- Traitement mécanique :

Le procédé utilise des disques possédant des lames avec des rainures spécifiques en rotation permettant de séparer les fibres de la structure initiale. Les particules lors de leur passage sur les lames des disques subissent des cycles répétés de compression et de détente. Ces cycles réalisés en présence d'eau provoque une absorption d'énergie qui entraîne la rupture mécanique des liaisons qui maintiennent les fibres ensembles (Petit-Conil, 1999).

- Traitement thermomécanique (TMP) :

Les propriétés mécaniques du résidu solide obtenu peuvent être améliorées en soumettant la matière lignocellulosique, avant le traitement mécanique, à un traitement thermique par de la vapeur à une température supérieur à 100 °C et en réalisant un premier stade de défibrage dit défibrage sous pression (2 à 3 bars). En sortie, le résidu solide obtenu sous forme de pâte nécessite un deuxième traitement mécanique appelé raffinage (Petit-Conil, 1999).

- Traitement chimiothermomécanique (CTMP) :

Aux traitements mécanique et thermique peuvent s'ajouter un traitement chimique (CTMP) pour améliorer la qualité du résidu solide et donc l'extraction des composés pariétaux autre que la cellulose. Le traitement chimique favorise le défibrage et rend la lignine plus accessible. Selon l'importance du traitement chimique (concentration, température et durée) le rendement d'extraction est plus ou moins élevé.

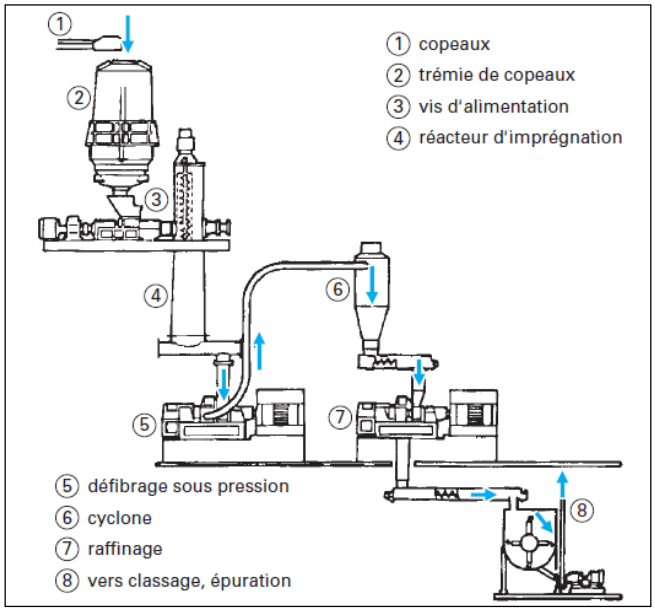


Figure I.2-1 : schéma de principe d'une unité CTMP (Petit-Conil, 1999)

Il est également possible de s'affranchir du traitement thermique et de combiner uniquement le traitement chimique au traitement mécanique (CMP). En condition chimiomécanique (CMP) la température est plus élevé (150-170 °C) et le temps de séjour est plus long (>1 heure).

En condition CTMP, la température est plus faibles et le temps de séjour plus court : 120-130 °C pendant 15 à 20 min. Les rendements d'extraction de fibres obtenus en condition CTMP sont plus élevés et voisins de 90 % contre 80 % pour le traitement CMP. Cependant la consommation énergétique est beaucoup plus importante (Petit-Conil, 1999).

Les principaux avantages et inconvénients du pulpeur sont répertoriés dans le Tableau I.2-5.

Tableau I.2-5 : avantages et inconvénients du pulpeur-raffineur

Avantages	Inconvénients
- grande capacité de traitement de la matière végétale ; - efficacité reconnue, référence dans l'industrie du papier ; - modulable (effet mécanique, thermique, chimique) ; - possibilité d'utiliser différents types d'agents chimiques (acide ou alcalin)	- procédé complexe et lourd ; - fonctionnement en discontinu ; - consommation énergétique élevée ; - consommation d'eau élevée ; - utilisation d'agent chimique à forte concentration

I.2.2.2 Principe de l'extrusion bi-vis

Le mot extrusion est un terme qui vient du latin ***extrudere*** qui signifie pousser dehors violemment. L'extrusion se définit classiquement comme une opération de re-modulation d'un matériau par le passage (plus ou moins forcé) à travers un élément restrictif.

L'extrusion est un procédé continu qui permet de réaliser des fonctions telles que le transport et la compression, le mélange de polymère, le mélange de média visqueux, la cuisson de polymère, la texturation de produit, le défibrage, l'imprégnation chimique de matériaux fibreux, des réactions chimiques ou encore le fractionnement de média solide liquide. Ainsi il existe de nombreux procédés industriels impliquant l'extrusion dans des domaines aussi variés que l'industrie des polymères et des plastiques, l'agroalimentaire ou encore l'industrie papetière (Bouvier and Campanella, 2014).

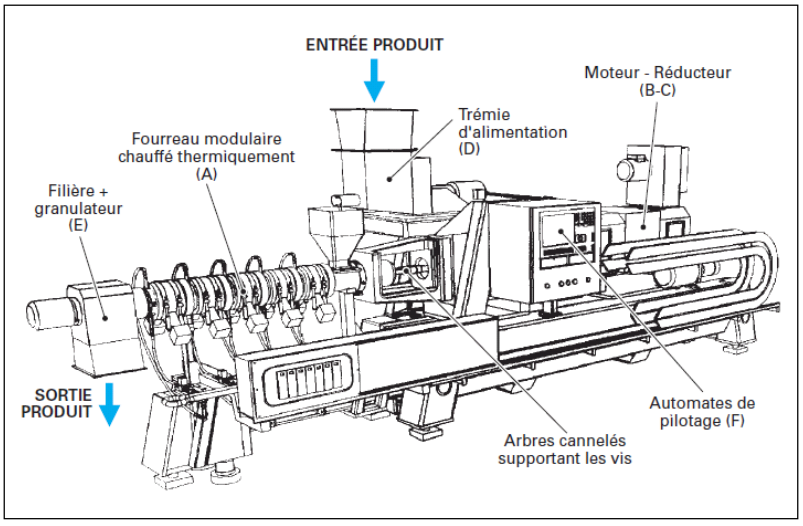


Figure I.2-2 : extrudeuse bi-vis (d'après Clextral)

Une extrudeuse bi-vis se compose de deux arbres rotatifs parallèles sur lesquels sont disposés deux séries de vis sans fin co-pénétrantes contenues dans un fourreau bilobé (Figure I.2-2). La rotation des vis peut se faire dans le même sens (extrusion corotative) ou en sens inverse (extrusion contre rotative).

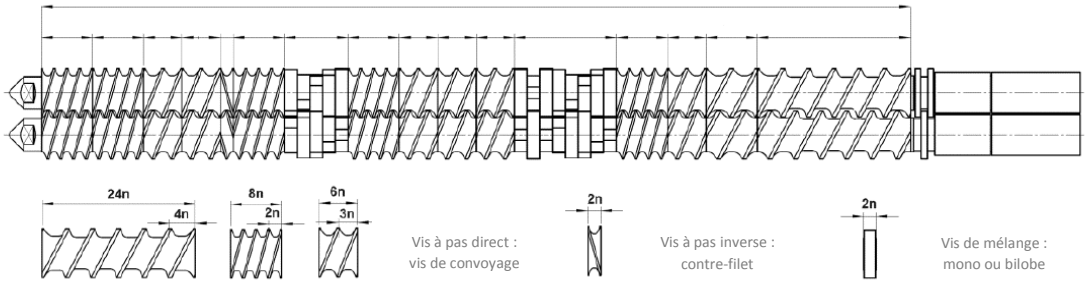


Figure I.2-3 : exemple de configuration de profil de vis dans une extrudeuse bi-vis

De plus les vis disposées sur les arbres peuvent avoir des conformations différentes. L'agencement successif de vis de conformation différentes définit un profil de vis qui est choisi en fonction de l'effet souhaité sur la matière traitée (Figure I.2-3).

I.2.2.3 Caractéristiques de la technologie bi-vis

La technologie bi-vis est une technologie qui offre de nombreuses possibilités dans des domaines très variés (industrie de la pâte à papier, de la plasturgie, agro-alimentaire). Elle peut également être utilisée pour le fractionnement de la matière végétale. Elle permet l'intégration d'une extrusion, d'une cuisson, d'une extraction liquide-solide et d'une séparation liquide-solide (filtration) dans un seul appareil, et ce dans un système fonctionnant en continu.

En effet, l'extracteur bi-vis est souvent qualifié de réacteur thermo-mécano-chimique (TMC) puisqu'il combine des actions chimiques (introduction de liquides avec ou sans réactifs), thermiques (température modulable du fourreau) et mécaniques (configuration des profils de vis et des modules) (Markessini et al., 1997).

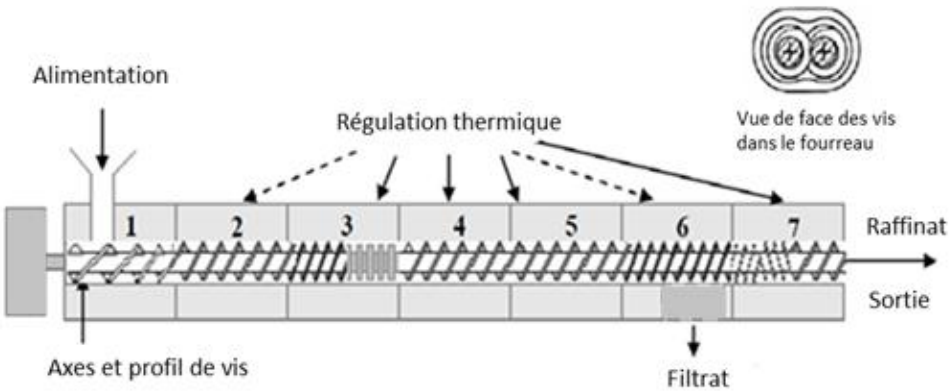


Figure I.2-4 : configuration d'extrudeuse bi-vis avec séparation liquide solide (Vandenbossche et al., 2014)

Dans le cas du fractionnement de la matière végétale, la configuration du profil de vis de l'extracteur bi-vis (Figure I.2-4) est définie par l'opérateur dans le but de mettre en œuvre trois zones fonctionnelles où s'exercent successivement les opérations élémentaires suivantes (Evon, 2008):

- réduction de taille de la matière première par broyage ou défibrage,
- extraction solide/liquide par injection de liquide et mise en contact sous cisaillement,
- séparation solide/liquide par pressage et filtration du liquide (au niveau d'un module filtrant).

Le temps de séjour du liquide et du solide dans chacune de ces zones est la résultante, d'une part, des débits d'alimentations solide et liquide et de la vitesse de rotation et, d'autre part, du profil de vis et notamment des éléments restrictifs installés dans chaque zone. Il existe des vis de convoyage, à «pas» plus ou moins grand, qui transportent la matière et permettent sa compression et sa détente, des disques malaxeurs, qui donnent lieu à un broyage de la matière et des contre-filets, à pas inverse, qui imposent une restriction au passage de la matière. Le temps de séjour de la matière dans l'appareil est assez court: de quelques secondes à plusieurs minutes (N'diaye and Rigal, 2000 ; Evon, 2008).

Le procédé d'extraction bi-vis est un procédé en continu à hauts débits qui favorise la pénétration de la solution extractante dans la matière première, libère les extractibles par rupture de la paroi végétale, facilite l'interaction entre les molécules du soluté et du solvant et améliore leur contact par agitation. L'avantage d'un extracteur à vis co-pénétrantes est que cette configuration de vis apporte à la matière un travail mécanique important, par cisaillement et mélange, car les vis imposent un espace réduit à la matière (Martelli, 1983). De plus, comme les vis tournent dans le même sens, la matière n'adhère pas aux vis, le mouvement de l'une par rapport à l'autre détache la matière et la transporte, d'où le caractère autonettoyant du procédé. Par ailleurs, le fourreau et les vis sont constitués d'un alliage qui permet des opérations abrasives ou corrosives.

Outre la méthode d'extraction et la technologie employées, le choix d'un solvant d'extraction, de par ses propriétés physico-chimiques (polarité, viscosité, etc), est bien évidemment l'un des principaux paramètres conditionnant l'efficacité d'une extraction solide/liquide.

I.2.2.4 Fractionnement de la matière végétale par extrusion

I.2.2.4.1 Travaux réalisés hors laboratoire de chimie agroindustrielle

L'extrusion est largement utilisée dans de nombreux domaines d'applications, notamment en tant que prétraitements préalables à la valorisation des composés pariétaux de la matière végétales. Ces prétraitements peuvent être de différentes natures (physiques, chimiques) seuls ou en association avec d'autres traitements. Ainsi, par exemple une étude de fractionnement de la pulpe de betterave par cuisson extrusion a permis une augmentation significative de la solubilisation des polysaccharides (Ralet et al., 1990).

Tableau I.2-6 : exemples de prétraitements mettant en jeu l'extrusion

Prétraitement extrusion	Matière lignocellulosiques	Conditions d'extrusions	Rendement d'extraction en sucres	Références
Physique	Son de blé, Coque de soja	fréquence de la pompe: 7 ou 3,7 Hz, température: 150 ou 110 °C	Glucose: 41-60%	Lamsal et al., 2010
	Rafle de maïs	vitesse de vis: 80 tr/min, humidité: 27,5%, dosage enzyme: 0,028 g enzyme/g rafle sèche	Glucose: 49%, Xylose: 25%	Zhang et al., 2012a
	Coque de soja	vitesse de vis: 350 tr/min, température: 80 °C, humidité: 40%	Glucose: 95%	Yoo et al., 2011
	Miscanthus	vitesse de vis: 100 tr/min, température: 100 °C,	Glucose: 69%, Xylose: 38%	De Vrije et al., 2002

Le Tableau I.2-6, illustre des exemples d'utilisation de l'extrudeuse en tant qu'extracteur thermo-mécanique. L'objectif visé est la récupération des fibres essentiellement de nature cellulosique (rendement en glucose) mais aussi hémicellulosique (rendement en xylose).

Tableau I.2-7 : exemples de prétraitements mettant en jeu l'extrusion en condition acide

Prétraitement extrusion	Matière lignocellulosique	Conditions d'extrusion	Rendement d'extraction en sucres	Références
Acide	sciure de bois de pin	Température : 130 °C, concentration H_2SO_4 : 5 -30 wt %, durée de reaction : 3-25 min	Glucose : 41-50%	Miller and Hester, 2007
	paille de riz	vitesse de vis : 40 tr/min, température : 120 °C, concentration H_2SO_4 : 3 wt %.	Xylose : 84%	Chen et al., 2011

Dans le Tableau I.2-7, l'extrudeuse est utilisée en tant qu'extracteur thermo-mécano-chimique. Ici, l'acide est l'agent chimique permettant d'améliorer la solubilisation des hémicelluloses.

Tableau I.2-8 : exemples de prétraitements mettant en jeu l'extrusion en condition basique

Prétraitement extrusion	Matière lignocellulosique	Conditions d'extrusion	Rendement d'extraction	Références
Alcalin	rafle de maïs	vitesse de vis : 80 tr/min, température : 140 °C, dosage NaOH : 0,04 g/g biomasse	Glucose : 87 %, xylose : 51%	Zhang et al., 2012b
	rafle de maïs	Température : 55–90 °C, (AFEX) dosage ammoniaque: 0–2,0 g/g biomasse	augmentation de la digestibilité de 32%, diminution de lignine : 12,5%	Dale et al., 1999
	rafle de maïs	vitesse de vis : 325 tr/min, température : 99 °C, dosage NaOH : 0,06 g/g biomasse	Glucose : 83%, xylane : 89%, lignine : 71%	Chao Liu, 2013
	peuplier	vitesse de vis: 124 tr/min, dosage NaOH : 0,02 g/g biomasse	extraction d'hemicellulose : 90%	N'diaye and Rigal, 1996*
Alcalin associé avec un autre traitement	sapin Douglas, Eucalyptus	vitesse de vis: 45–120 tr/min, température ambiante, association avec traitement avec eau à haute température sous pression : 170-180°C	Glucose : 5 fois plus important que sans extrusion	Lee et al., 2010
	épi de maïs	vitesse de vis : 100 80 tr/min, température : 100 °C, association avec l'explosion à la vapeur	Glucose : 88%, Xylose : 80%	Zheng and Rehmann, 2014
	bagasse	vitesse de vis : 15 80 tr/min, température : 140 °C, association avec liquide ionique	Glucose : 90%	Da Silva et al., 2013

** : travaux réalisés au laboratoire de chimie agroindustrielle*

Enfin dans le Tableau I.2-8, l'extrudeuse est utilisée en tant qu'extracteur thermo-mécano-chimique. Ici, des agents alcalins seuls ou associés à d'autres traitements permettent une solubilisation des hémicelluloses mais également des lignines.

I.2.2.4.2 Travaux réalisés au laboratoire de chimie agro-industrielle (LCA)

Le laboratoire de chimie agro-industrielle travaille sur le fractionnement de la matière végétale par extrusion bi-vis depuis plus de 20 ans. Les objectifs de ces études pouvaient être très différents (Tableau I.2-9) : de l'extraction/expression d'huile, de la fonctionnalisation ou encore de la préparation d'agromatériaux

Tableau I.2-9 : exemples d'opérations possibles en extrusion bi-vis réalisées au laboratoire de chimie agro-industrielle

Opération en extrusion bi-vis	Applications	Matières premières	Références
Expression et séparation	extraction d'huile et d'oléagineux	graines de tournesol, lin, neem, corriandre, jatropha	Lacaze-Dufaure, 1998 ; Kartika, 2005 ; Sriti et al., 2012 ; Evon, 2008
Défibrage et imprégnation réactive	pulpe papetière, panneaux de fibres, éthanol	bois, sorgho, peuplier, paille, tige de tournesol	Manolas, 1993 ; Magro 1995 ; N'Diaye 1996 ; Vandenbossche, 1998
Fonctionnalisation	modification chimique, préparation d'agromatériaux	tournesol, kenaf, mucillage, tannin	Lacaze-Dufaure, 1998 ; Nenonene, 2009
Cuisson, mise sous contrainte, granulation	préparation d'agromatériaux	farine d'amidon, pulpe de betterave, maïs, tourteau de tournesol	Gaset et al., 2000 ; Rouilly, 2002 ; Geneau, 2006 ; Evon, 2008 ; Chabrat, 2012;Gamon, 2013; Abdillahi, 2014

Mais il est apparu très rapidement que l'extrudeuse bi-vis avait des propriétés proches du pulpeur et pouvait donc être utilisée pour le fractionnement de la biomasse lignocellulosique. Ainsi dès 1995, des essais ont été menés sur le fractionnement de polysaccharides pariétaux contenus dans la paille de blé (Magro, 1995). L'efficacité du traitement étant excellente (75% de solubilisation des hémicelluloses), d'autres matières ont été évaluées (Tableau I.2-10).

Il est ainsi apparu que l'extrusion bi-vs pouvait être utilisée en tant que contacteur séparateur lorsque la biomasse a une teneur en fibres lignocellulosiques assez élevée. Dans ce cas, il est possible de fractionner et de déshydrater une plante verte comme la luzerne (Colas, 2012). Mais lorsque la teneur en fibres lignocellulosiques est trop faible comme dans le cas du son de blé (Raynal-Ioulalen, 1996), l'extrudeuse ne peut être utilisée que comme simple contacteur car la séparation liquide/solide est impossible. Dans le cas du son de blé, une solution est de mener une co-extrusion paille/son. Ainsi, la paille apporte des fibres lignocellulosiques qui permettent la formation d'un bouchon dynamique en fin de profil de vis, au niveau d'éléments de vis appelés contre-filets. Ce bouchon dynamique va ralentir le convoyage de la matière qui va pouvoir être compressée et permettre ainsi la séparation liquide solide au niveau d'un module filtrant (Maréchal, 2001). Dans ces conditions les rendements d'extraction d'hémicelluloses sont de 50%. Mais des travaux plus récents ont montré que les hémicelluloses extraites n'étaient pas toutes solubilisées et qu'une grande partie restait sous forme de particules insolubles (Zeitoun, 2011). Néanmoins les rendements d'extraction restent élevés avec des temps de réaction plus court et surtout une consommation en eau et en soude plus faible que lors de l'extraction en réacteur agité.

Tableau I.2-10 : exemples des travaux d'extraction liquide-solide réalisés au LCA en extrusion bi-vis

Matière végétale traitée	Composés extraits (cibles)	Références
Paille de blé	polysaccharides pariétaux	Magro, 1995; Vandenbossche et al., 2014
Son de blé	polysaccharides pariétaux (hémicelluloses)	Raynal-Ioualalen, 1996 ; Marechal, 2001 ; Zeitoun, 2011 ; Jacquemin, 2013
Sorgho	polysaccharides pariétaux (hémicelluloses)	N'diaye, 1996 ; Prat, 1998
Peuplier	polysaccharides pariétaux	N'diaye, 1996; Prat, 1998; Celhay, 2013
Tournesol et tourteau de tournesol	lipides	Vandenbossche, 1998 ; Lacaze-Dufaure, 1998; Kartika, 2005 ; Evon, 2008
Graine de Neem	lipides	Faye, 2010
Coriandre	lipides	Sriti et al., 2012
Luzerne	protéines	Colas, 2012
Pin maritime et peuplier	composés polyphénoliques	Celhay, 2013
Pulpe de betterave	polysaccharides pariétaux (pectines)	Jorda, 2003
Bagasse d'agave, bagasse de canne à sucre, rafle de maïs, paille d'orge, sarment de vigne, résidus d'eucalyptus, pinzote	polysaccharides pariétaux (cellulose)	Brault, 2013

I.2.3 Présentation des procédés hydrothermiques

I.2.3.1 Principe

Les procédés hydrothermiques sont des procédés qui mettent en œuvre l'eau à l'état liquide ou gazeux et de la chaleur pour traiter la biomasse (Laser et al., 2002). Lors de l'extraction en conditions hydrothermiques, la matière végétale subit des réactions d'hydrolyse catalysées par des ions hydronium générés par l'autoionisation de l'eau. Les liaisons éthers hétérocycliques des hémicelluloses sont les plus susceptibles d'être touchées par ce type de réaction, conduisant à la fois, à la génération des oligosaccharides solubles et à la libération de l'acide acétique par réaction de saponification des groupements acétyles présents dans la fraction hémicellulosique. A des stades plus avancés de la réaction des ions hydronium sont également générés suite à l'autoionisation de l'acide acétique et catalysent à leur tour la dégradation des oligomères en monomères (Boussarsar et al., 2009).

I.2.3.2 L'eau subcritique

L'eau, lorsqu'elle est proche de son point critique, possède des propriétés physico-chimiques singulières par rapport à d'autres milieux réactionnels. Ces propriétés vont avoir une influence importante sur les réactions qui ont lieu dans ce milieu (Clifford and Clifford, 1999 ; Loppinet-Serani et al., 2010). L'eau proche du point critique peut aussi être appelée milieu hydrothermal.

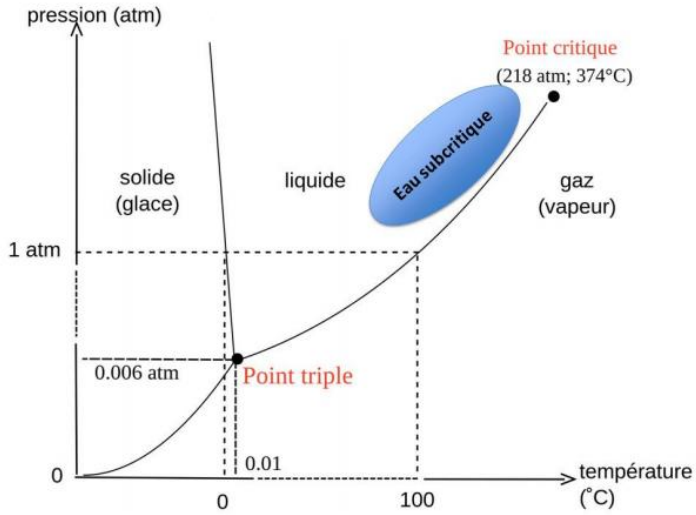


Figure I.2-5 : diagramme d'état de l'eau (adapté de King and Grabiel, 2007)

L'eau est à l'état subcritique lorsqu'elle se situe au-delà de son point d'ébullition, situé à 100°C à pression atmosphérique, et en-dessous de son point critique, situé à 374°C et 221 bar (De Castro et al., 1999). Des couples de température/pression appropriés, et définis par le diagramme d'état de l'eau (Figure I.2-5), permettent de maintenir l'eau à l'état liquide (King and Grabiel, 2007). L'eau reste ainsi liquide à des températures supérieures à 100°C ou au-delà, à l'état subcritique.

Lorsque l'eau monophasique se trouve proche de sa pression critique mais à une température inférieure à sa valeur critique, elle possède des propriétés similaires à celles du fluide supercritique et est appelée « fluide subcritique » ou « liquide dense ». Au contraire, lorsque l'eau monophasique se

trouve proche de sa température critique mais à une pression inférieure à sa valeur critique, celle-ci se trouve dans un état « gazeux pressurisé ».

Par ailleurs, le produit ionique de l'eau dans ces conditions de température et de pression augmente sensiblement (Marshall and Franck, 1981 ; Verma, 2003 ; Rangsriwong et al., 2009), ce qui contribue à réduire sa capacité à produire des liaisons hydrogène (Panayiotou, 2005). Ainsi, en faisant varier la température, toute une gamme de polarité de l'eau proche de celle des solvants usuels peut être atteinte, et il est alors possible d'adapter la constante diélectrique et le produit ionique de l'eau aux molécules que l'on souhaite extraire. L'extraction des composés les plus polaires se fait à des températures plus faibles et les composés les moins polaires sont extraits à de plus fortes températures. La température est le facteur qui influence le plus l'extraction des solutés d'une matrice végétale par l'eau subcritique (Basile et al., 1998; De Castro et al., 1999; Ju and Howard, 2003) et qui permet d'orienter la sélectivité de l'extraction (Ibanez et al., 2003). L'augmentation de la pression a alors pour effet principal de maintenir l'eau dans son état subcritique en empêchant son ébullition.

Ainsi, l'eau proche du point critique possède une valeur de constante diélectrique d'environ 15, soit une valeur semblable à celles de solvants organiques comme le méthanol, l'acétone ou le THF dans les conditions ambiantes. Par conséquent, l'eau proche du point critique présente un pouvoir solvant important pour les composés organiques mais un faible pouvoir solvant pour les composés ioniques.

L'eau proche de son point critique serait un mélange de molécules libres de liaisons hydrogène et de petits clusters de molécules en interactions. Cette particularité donne des propriétés physicochimiques très singulières au milieu hydrothermal qui favorise les phénomènes de transfert et la solubilité de composés organiques. En effet l'eau subcritique possède une masse volumique relativement importante par rapport à un gaz, ce qui lui apporte des propriétés proches de celles des liquides avec toutefois une viscosité relativement faible. Par conséquent, les diffusions de matière et de chaleur se font rapidement comme dans les gaz, ce qui permet d'éviter les limitations réactionnelles induites par les phénomènes de transfert.

Ces avantages liés aux conditions d'obtention du milieu subcritique doivent cependant être pondérés par certaines limites de l'effet de la température sur la sélectivité de l'extraction : la dégradation des substances à extraire, voire la décomposition de la matière première végétale qui les contient (Hartonen et al., 2007). De plus, les lignines se décomposent en sous-produits phénoliques dans l'eau en conditions sub- et supercritique (Budrat and Shotipruk, 2008 ; Sasaki and Goto, 2008).

De nombreux travaux (Tableau I.2-11) ont déjà été réalisés pour l'extraction des hémicelluloses en conditions hydrothermales (Garrote et al., 1999 ; Boussarsar et al., 2009), et ceci sur des biomasses très variées (bagasse de canne à sucre, bois). Ils témoignent tous de l'efficacité de cette technique et de son impact limité sur la structure native des polymères. Cependant les résultats observés témoignent également d'une différence de sensibilité en fonction de la nature de la matrice végétale, ainsi les travaux de Nabarlatz (2007) montrent de grandes différences de rendement d'extraction des hémicelluloses entre les épis de maïs et la paille d'orge, malgré l'application de conditions hydrothermiques identiques.

Tableau I.2-11 : exemples de prétraitements hydrothermiques

Biomasse	Conditions	Résultats d'extraction	Références
paille de blé	170 - 200 °C, (0 -40 min), 5% à 10% de solide (p/v)	hémicelluloses (53%)	Pérez et al., 2007
paille de blé	170-180 °C	hémicelluloses (~83 %).	Thomsen et al., 2008
paille de blé	195 °C, 6-12 min	70% de la fraction hémicellulosique	Petersen et al., 2009
épis de maïs	179 °C, 23 min	hémicelluloses (60%)	Nabarlatz et al., 2007
coquilles d'amandes	179 °C, 23 min	hémicelluloses (55%)	
noyaux d'olives, balle de riz, paille de blé	179 °C, 23 min	hémicelluloses (~43%)	
paille d'orge	179 °C, 23 min	hémicelluloses (~30%)	
copeaux de pin	150°C, 1h34 min, ratio L/S:4,6	hémicelluloses (~21%)	Sainio et al., 2013
bois de bouleau	160°C, 60 min	hémicelluloses (50%)	Kilpeläinen et al., 2014
bois d'épicéa	170°C, 60 min	hémicelluloses (80%)	
bagasse de canne à sucre	200–230 °C	60% de la fraction hémicellulosique	Sasaki et al., 2003
bagasse de canne à sucre	170°C, 2h	taux d'extraction des hémicelluloses 48 %	Boussarsar et al., 2009
bagasse de canne à sucre	180°C, 30 min, 1MPa, ratio S/L:1/10	hémicelluloses (~85%)	Sukhbaatar et al., 2014
son de blé	180°C, 3 min, 5% de solide (p/v)	hémicelluloses (>60%)	Aguedo et al., 2014

I.2.3.3 Conclusion

C'est fort de tous ces enseignements que le choix de la technologie bi-vis s'avèré pertinent en tant que réacteur thermo-mécano-chimique pour l'extraction des hémicelluloses à partir de toutes les biomasses du projet Pentoval. En effet, la technologie bi-vis représente un support de réaction idéal du fait de sa flexibilité et de son caractère modulable. Une extrudeuse bi-vis est capable :

- de s'adapter à tout type de biomasse,
- de travailler en conditions chimiques (avec réactif chimique : acide, base ou solvant) ou hydrothermiques (eau chaude),
- de travailler en continu et à grande échelle (échelle pilote ou industrielle).

Les travaux réalisés ont pour but de permettre d'évaluer les potentialités d'extraction des hémicelluloses sur les différentes biomasses avec différentes configurations du réacteur (avec ou sans séparation liquide solide). Ils doivent également permettre d'évaluer les potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques, et de les comparer avec les extractions réalisées en conditions chimiques.

I.3 Voies de purification des hémicelluloses

Une fois les opérations d'extraction réalisées, différentes impuretés peuvent accompagner les hémicelluloses dans les extraits hémicellulosiques obtenus en fonction de la composition initiale des biomasses et des conditions d'extractions (Figure I.3-1).

Parmi ces impuretés, les plus fréquemment rencontrées sont les composés phénoliques et plus spécifiquement la lignine et ses dérivés, les acides et les aldéhydes phénoliques. A côté de cela, suivant la méthode d'extraction, des produits de dégradation des pentoses (furfural) et des hexoses (hydroxymethylfurfural) constituant les hémicelluloses peuvent être retrouvés dans les hydrolysats acides. Leur élimination est indispensable car ils constituent des inhibiteurs pour d'éventuelles étapes de fermentation ultérieures.

Des impuretés de nature minérales peuvent également accompagner les hémicelluloses, spécialement lors des traitements alcalins. Enfin en fonction de la composition de la biomasse de départ, il est possible de retrouver par exemple des protéines, de l'amidon, des pectines ou de l'acide acétique.

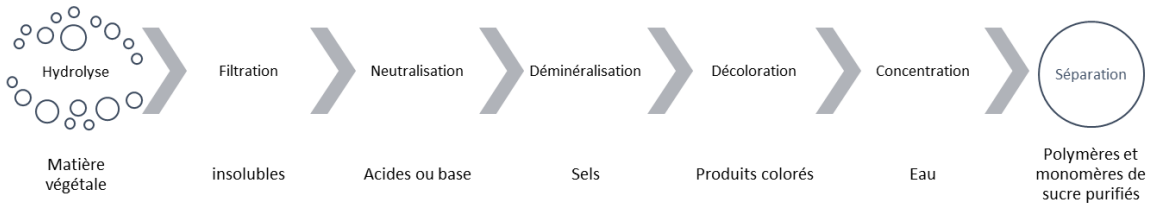


Figure I.3-1 : problématiques de purification d'hydrolysats de matières végétales pour la séparation d'hémicelluloses purifiées. (Adapté de Carillon, 1987)

En fonction de cela il est nécessaire d'adopter une stratégie de purification capable d'éliminer les principales impuretés en présence.

I.3.1 Revue des procédés usuels

I.3.1.1 Procédés usuels à l'échelle laboratoire

De nombreuses méthodes permettent d'isoler et de purifier les hémicelluloses. A l'échelle laboratoire, ces méthodes permettent d'obtenir des efficacités de purification très satisfaisante.

Voici, énuméré quelques exemples de ces méthodes retrouvées essentiellement à l'échelle laboratoire (Joseleau, 1980 ; Lawther et al., 1995; Sun et al., 2004):

- La précipitation par acidification : dans un hydrolysat hémicellulosique alcalin, les hémicelluloses de la fraction la plus linéaire et moins acide, sont isolées par acidification à pH 5,0 avec de l'acide acétique suivie d'une centrifugation.
- La précipitation par utilisation de solvant organique : les hémicelluloses de la fraction la plus ramifiée sont obtenues à partir de l'hydrolysat aqueux par précipitation avec 4 volumes d'éthanol à 95%, suivi d'une filtration et d'un lavage avec de l'éthanol à 70%. De même en

présence de calcium ou de baryum, les solvants organiques permettent de former des sels insolubles avec des polymères contenant des acides uroniques. Ainsi, l'hydroxyde de baryum est utilisé pour la séparation des glucomannanes et le bromure ou l'hydroxyde de cétyltriméthylammonium pour celles glucuronoxylanes.

- La complexation par des ions métalliques : la liqueur de Fehling ou d'autres sels de cuivre peuvent être utilisés pour la précipitation des glucomannanes et des glucuronoxylanes.
- La complexation par des sels d'ammonium quaternaire : les hémicelluloses peuvent être fractionnées sous leurs formes acétates par précipitation avec le sulfate d'ammonium.
- La complexation par l'iode est spécifique aux hémicelluloses linéaires, celles qui ne sont pas branchées restent en solution.
- La séparation par chromatographie sur colonne offre une grande souplesse car elle présente une grande variété de supports. Ainsi, le DEAE-cellulose ou (O-2-diéthyle-amino-éthyle)-cellulose est un support qui par ses propriétés d'échange d'ions permet la séparation de polysaccharides acides et neutres.
- La séparation par électrophorèse préparative sur poudre de verre en tampon borate permet la séparation des molécules chargées et neutres.
- La chromatographie par permeation de gel est l'un des outils les plus utiles pour séparer les hémicelluloses des autres composés. Elle permet également de déterminer les masses moléculaires moyennes des fractions hémicellulosiques isolées.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec des colonnes constituées de billes de polyacrylamide de dextrane réticulé peut être utilisée pour la séparation de solutions polysaccharidiques. Les colonnes de SEC peuvent avoir différents seuil de coupure et être combinés entre elles pour améliorer la séparation et la pureté des sucres isolés. Ainsi ces caractéristiques ont été utilisées pour la production de xylose purifié (Sun et al., 2004). De même la SEC, a permis d'éliminer les monomères de sucre et autres composés de faible poids moléculaire pour la purification d'hydrolysat obtenu par explosion à la vapeur de bois (Palm and Zacchi, 2004). L'inconvénient majeur de la SEC pour la séparation de polysaccharides est son coût très élevé. Ainsi, cette technique est surtout utilisée en tant que méthode préparative en amont d'une caractérisation structurale nécessitant des produits de haute pureté. Malgré la qualité des produits qu'elle permet d'isoler, cette technique ne peut être rentable industriellement.

I.3.1.2 Procédés usuels à l'échelle pilote et industrielle

Le Tableau I.3-1 recense les techniques les plus couramment employés pour purifier des hydrolysats de végétaux.

Tableau I.3-1 : avantages et inconvénients des principales méthodes de purification des hydrolysats (adapté de Canilha et al., 2012)

Méthode	Principe	Avantages	Inconvénients
Evaporation et concentration	élimination des composés toxiques volatiles par évaporation	diminution des composés volatiles comme l'acide acétique, la vanilline et le furfural	concentration des composés toxiques non volatiles, besoin énergétique
Charbon actif	adsorption des composés toxiques à la surface	faible cout, élimination des composés phénoliques et des furanes, faible perte en sucre	manque de sélectivité, filtration complexe, régénération complexe
Chaulage	augmentation du pH et réduction	précipitation des composés toxiques	grosse perte en sucre, filtration complexe, réactif chimique
Extraction par solvants organiques	élimination des impuretés en fonction de la solubilité	solvant recyclable, élimination de l'acide acétique, acides phénoliques	coût élevé, lent, réactif chimique
Résine chromatographique	fixation des impuretés par adsorption ou échange d'ions	bonne sélectivité, résine régénérée et réutilisée, faible perte en sucre	cinétique lente, risque de dégradation des sucres
Séparation membranaire	élimination des composés indésirables par filtration ou concentration	simplicité, réduction du nombre d'étape	durée de vie, colmatage
Microorganisme	enzyme spécifique de certaines impuretés	faible production de déchet, respectueux de l'environnement, faible besoin en énergie	procédé lent

A l'échelle industrielle, la méthode la plus couramment adoptée est l'adsorption sur charbon actif. C'est une méthode très efficace, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Son principal inconvénient est son manque de sélectivité mais également son mode de régénération (thermique) qui est très coûteux.

Les méthodes chimiques sont limitées par les propriétés des produits utilisés (toxicité, sécurité et coût) et par leur impact environnemental.

L'utilisation de résines synthétiques d'adsorption ou d'échange d'ions constitue une voie de purification très intéressante du fait de la sélectivité des résines. De plus leur régénération peut être réalisée et permet la récupération des composés fixés, qui peuvent également être valorisés améliorant ainsi la rentabilité du procédé.

Les techniques de séparation membranaire sont également de plus en plus employées, du fait de leur efficacité, de leur simplicité de mise en œuvre, et de la facilité de mise à l'échelle. Actuellement le plus souvent les stratégies les plus efficaces sont celles qui mettent en jeu des combinaisons ou des associations de méthodes (Tableau I.3-2).

- Il existe de nombreux procédés qui mettent en œuvre l'association de résines de nature différentes (Carillon, 1987).
- Il existe des procédés qui associent les résines à d'autres méthodes comme la séparation membranaire ou la fixation sur charbon actif (Zhao et al., 2011).

Tableau I.3-2 : exemples de procédés industriels mettant en œuvre des étapes de purification

Nom ou Société	Matière première	Produit	Etapes de purification	Référence
STEINER	matière riche en xylanes et arabinanes	xylose	hydrolysat acide via l'acide oxalique, décoloration sur résine échangeuse d'ions, neutralisation puis percolation sur résine échangeuse basique	Brevet US, 1971, (Herbert and Kurt, 1971)
JAFFE	hydrolysat de xylanes	xylose	décoloration sur résine échangeuse d'ions	Brevet US, 1974, (Jaffe et al., 1974)
NOBILE	écorce d'amande, de noisette et de marc d'olive	xylose	désionisation sur résine échangeuse d'ions	Brevet FR, 1970, (Nobile, 1971)
FRIESE	coque concassée de fruit à noyaux	xylose	décoloration sur charbon actif et neutralisation sur échangeur d'ions	Brevet FR, 1969, (Friese, 1971)
BILIK	écorce de hêtre	xylose et arabinose	filtration sur charbon actif, déminéralisation sur résine échangeuse d'ions, dérivation chimique	Bílik et al., 1979
CASEBIER	liqueur de sulfite de préhydrolysat de bois	mannose	dérivation, précipitation, décoloration	Brevet US, 1972, (L et al., 1972)
GASCHE e	liqueurs sulfitiques issus de feuillus	xylose	ensemencement, cristallisation	Brevet US, 1972, (Gasche, 1972)
SPALT	liqueur	xylose	extraction organique, précipitation	Brevet US, 1973, (Niketas and Spalt, 1973)

Il faut remarquer que ces procédés s'intéressent principalement à la purification du xylose, de l'arabinose ou du mannose, c'est-à-dire aux monomères constitutifs des hémicelluloses. Les procédés

sont souvent développés pour la purification d'hydrolysats obtenus via des méthodes sévères dont la composition est très différente d'extraits contenant des hémicelluloses natives.

Dans le cas de la purification d'hémicelluloses extraites sous forme polymérique, les procédés utilisent plutôt la combinaison de techniques chromatographiques et de techniques membranaires après la séparation liquide/solide des fines particules (Jönsson et al., 2008 ; Zeitoun et al., 2010 ; Jacquemin et al., 2012 ; Arkell et al., 2013). Ces méthodes semblent les mieux adaptées aux objectifs du projet Pentoval et seront donc plus spécifiquement étudiées dans cette étude.

I.3.2 Fixation sur résines

I.3.2.1 Présentation

Lors de la mise en contact d'une phase mobile (gaz ou liquide) avec une phase solide, une partie des molécules de la phase mobile peut se fixer sur la phase solide.

Différents types d'interactions peuvent expliquer la fixation des molécules :

- Electrostatiques : on parle d'adsorption d'échange ou échange d'ions. Fixation des molécules chargées sur des sites de charge opposée.
- Van der Waals : on parle d'adsorption physique, ces interactions surviennent en même temps que la plupart des autres interactions.
- Hydrophobes : mise en œuvre sur des sites hydrocarbonés mettant en jeu les zones hydrophobes des molécules.
- Spécifiques : on parle d'adsorption d'affinité, sur des sites biologiques ou autres qui vont interagir spécifiquement avec des régions ou des groupements de structure d'une molécule.

Globalement, deux processus d'adsorption se distingue : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

- La physisorption concerne donc, une adsorption de type physique, mettant en œuvre essentiellement des forces de type Van der Waals et des forces d'interaction électrostatiques pour la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. L'intensité des forces impliquées est généralement relativement faible et les liaisons sont souvent réversibles.

- La chimisorption, concerne plutôt, une adsorption de type chimique, mettant en œuvre des forces de liaisons de type chimique. Elles peuvent impliquer des mises en commun ou des transferts d'électrons, des ruptures ou des créations de liaisons chimiques entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Ces forces sont supérieures à celles rencontrées lors de la physisorption, c'est pourquoi, l'adsorption est moins réversible et parfois même irréversible.

L'adsorption se distingue des autres procédés de séparation grâce à trois caractéristiques (Koller et al., 2001):

- Elle permet la rétention de très petites particules (exemple les colloïdes).
- Elle permet la rétention de composants présents à très faible concentration dans un milieu, permettant ainsi de résoudre des problèmes de toxicité, de couleurs, d'odeurs ou de saveurs désagréables.

- Elle permet, par le choix de l'adsorbant, d'avoir une bonne sélectivité pour un soluté donné dans un mélange.

Au sens strict du terme, tous les solides sont des adsorbants. Ils possèdent tous la propriété de séparer avec plus ou moins d'efficacité les composants d'un mélange. Parmi tous les solides certains se distingue du fait de leurs grandes surfaces spécifiques. Les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, et peuvent même atteindre quelques milliers de m^2/g. De tels adsorbants sont le plus souvent microporeux avec des tailles de pore inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pore comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants les plus couramment rencontrés pour des applications industrielles sont les suivants :

- les charbons actifs : constitués de petites couches de graphite avec des surfaces hydrophobes désordonnées, irrégulières et hétérogènes portant des groupes fonctionnels hydrophiles
- les adsorbants minéraux : comprennant les matériaux siliceux (gel de silice), l'argile, les alumines et les zéolithes.
- les résines polymériques.

Deux types d'adsorbants se distinguent par rapport aux caractéristiques de leurs surfaces :

- Les adsorbants de surface homogène : avec une structure poreuse qui s'étale sur toute l'échelle du grain de l'adsorbant.
- Les adsorbants de surface hétérogène : avec une double porosité issus de l'agglomération de cristaux ou de microparticules.

Outres ces adsorbants conventionnels, il existe un grand nombre et une grande variété d'adsorbants moins conventionnels (Soto et al., 2011 ; Crini and Badot, 2010):

- Les déchets agricole et industriels (matériaux minéraux, lignocellulosiques ou polysaccharidiques), plumes de poulet, cheveux humain ou encore fibres de collagène.
- Les cendres volatiles.
- La lignine et la matière lignocellulosique.
- Les adsorbants à base de polysaccharides (chitine, chitosane, cyclodextrine et amidon).
- Les biosorbants (boue, microalgue et champignon).

I.3.2.2 L'échange d'ions

L'échange d'ions consiste à séparer les molécules en fonction de leur charge. Un échangeur d'ions est constitué d'une matrice sur laquelle sont fixés des groupements en équilibre avec des ions.

I.3.2.2.1 Equilibre d'échange d'ions

Dans le cas de l'échange d'ions, le support (généralement une résine) possède une charge propre sur laquelle peut se fixer un ion mobile. Les charges portées par la phase stationnaire sont en équilibre avec les charges opposées ou contre-ions présents dans la phase liquide ce qui permet l'électroneutralité de l'ensemble. Ces contre-ions sont échangeables avec les ions présents dans la phase mobile. La séparation est basée sur cette propriété d'échange d'ions et ne peut donc s'appliquer qu'à des solutés ioniques ou ionisables. Ainsi, au contact de ces échangeurs, les ions présents dans la solution à traiter, de la même charge que les contreions, vont déplacer ces derniers et se lier à la phase stationnaire.

Soit un échangeur ionique en équilibre avec des contre-ions **B**, la réaction d'échange d'ions entre un soluté **A** de valence $\mathbf{Z_A}$ et un contre-ion **B**, de valence $\mathbf{Z_B}$ de même charge, donne alors :

$$Z_A\overline{B}^{Z_B} + Z_B A^{Z_A} \leftrightarrow Z_A B^{Z_B} + Z_B\overline{A}^{Z_A}$$

$\overline{B}$, $\overline{A}$: molécules fixées sur le support
B, A : molécules en solution

Dans le cas d'un échange binaire, le coefficient d'échange binaire $K_{B,A}$ peut-être défini :

$$K_{B,A} = \frac{\overline{X_B}^{Z_A} X_A^{Z_B}}{\overline{X_A}^{Z_B} X_B^{Z_A}} = \frac{\overline{[B]}^{Z_A}[A]^{Z_B}}{\overline{[A]}^{Z_B}[B]^{Z_A}}$$

Où,

$\overline{X}$ et X représente les fractions molaires (concentrations normées et adimensionnelles) dans les phases solide et liquide respectivement ;
$\overline{[X]}$ et [X] représente les concentrations dans les phases solide et liquide respectivement.

Le facteur de séparation peut également être défini :

$$S_{B,A} = \frac{\overline{X_B} \cdot X_A}{\overline{X_A} \cdot X_B} = \frac{\overline{[B]}[A]}{\overline{[A]}[B]}$$

Si l'ion préféré par l'échangeur est l'ion **B** alors $S_{B,A}>1$ et inversement si l'ions préféré est l'ions **A**, $S_{B,A}<1$.

On a alors:

$$X_B = \frac{[B]}{C_0} \qquad X_A = \frac{[A]}{C_0}$$
$$\overline{X_B} = \frac{[\bar{B}]}{q_e} \qquad \overline{X_A} = \frac{[\bar{A}]}{q_e}$$

Avec,

C_o : concentration des ions A et B dans la solution (C_0 = [A] + [B])
q_e : concentration totale des ions fixées sur le support à l'équilibre ($qe = \overline{[A]} + \overline{[B]}$)

on obtient alors :

$$K_{B,A} \cdot \left(\frac{q_e}{C_0}\right)^{Z_B - Z_A} = \left(\frac{\bar{X}_B}{X_B}\right)^{Z_A} \cdot \left(\frac{X_A}{\bar{X}_A}\right)^{Z_B}$$

Dans le cas le plus simple d'un échange binaire entre deux ions monovalent, on a alors $Z_B = Z_A = 1$, et également $X_B + X_A = \overline{X_B} + \overline{X_A} = 1$

La constante d'équilibre devient :

$$\mathbf{K}_{B,A} = \left(\frac{\overline{X_B} \cdot X_A}{\overline{X_A} \cdot X_B}\right)$$

Avec,

$$\overline{X_A} = \frac{X_A}{\boldsymbol{K_{B,A}} + X_A.(\boldsymbol{K_{B,A}} - 1)}$$

$$\overline{X_B} = \boldsymbol{K_{B,A}} \cdot \frac{X_B}{1 + X_B.(\boldsymbol{K_{B,A}} - 1)}$$

Dans ce cas précis, une seule constante de dissociation soluté/support est considérée, ceci afin de simplifier le mécanisme d'adsorption.

L'équilibre peut être représenté par un diagramme, l'isotherme d'échange d'ions. Il représente la répartition entre la phase liquide et la phase solide d'un ion à l'équilibre, soit $\overline{X_i} = f(X_i)$ à température constante.

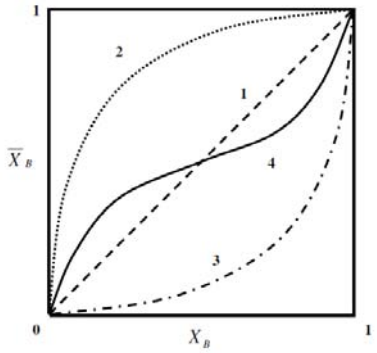


Figure I.3-2 : isotherme d'échange d'ions A et B (Helfferich, 1962). 1 : isotherme linéaire $K_{B,A}=1$; 2: isotherme concave $K_{B,A}>1$ (échange favorable à l'ion B);3: isotherme convexe $K_{B,A}<1$ (échange défavorable à l'ion B) ; 4 : isotherme sigmoide (inversion d'affinité)

De par sa structure un soluté peut posséder un nombre de groupements ionisables différents en fonction du pH et de la force ionique. Ceci a pour conséquence de rendre difficile la détermination de la charge d'un soluté et génère des interactions multiples avec le support.

I.3.2.2.2 Les échangeurs

Dans l'échange d'ions, les ions contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge électrique. Les échangeurs d'ions sont constitués de résines sous forme de billes de diamètre variant de 0,5 à 2 mm, ou sous forme de poudre, de masse volumique légèrement supérieure à l'eau (ρ=1,05 à 1,40 Kg/L). Les résines sont obtenues par polymérisation d'un monomère (styrène, acrylate,...) dont les longues chaines sont liées entre elles par un élément réticulant (divinylbenzène : DVB pour les résines de squelette polystyrenique). Deux types de matrices sont utilisés, selon la porosité souhaitée :

- les résines de type gel ont une porosité naturelle limitée à des distances intermoléculaires qui leur donne une structure de type microporeuse,
- les résines de type macroporeuse ont des pores de plus grande taille du fait de l'ajout d'agents chimiques générateurs de pores.

Les résines sont activées en greffant sur le "squelette" obtenu précédemment des groupes fonctionnels qui définiront les ions actifs lors de la phase d'échange (phase de fixation des ions de la solution). Deux types se distinguent :

- Les groupements basiques vont conférer à l'échangeur des charges positives, l'échangeur est dit anionique.
    - **Echangeur anionique** : groupement ammonium quaternaire (fort) ou un groupement amine primaire, secondaire, tertiaire (faible).
- Les groupements acides vont conférer à l'échangeur des charges négatives, l'échangeur est dit cationique.
    - **Echangeur cationique** : type sulfonate (forte) ou carboxylate (faible).

Les contre-ions sont de charge opposée à la charge des groupements ioniques et seront échangés avec d'autres ions de même charge sans modification de la matrice insoluble. Les ions sont liés à la matrice par des liaisons électrostatiques.

Tableau I.3-3 : principales catégories de résines échangeuses d'ions (Laforest et al., 2006)

Catégorie	Formule	Réaction
Résine fortement acide	R—SO_3H	$Ca(HCO_3)_2 + 2R—SO_3H \rightarrow Ca^{++} + 2H_2O + 2CO_2$ $MgSO_4 + 2R—SO_3H \rightarrow 2RSO_3 – Mg^{++} + H_2SO_4$ $2NaCl + 2R—SO_3H \rightarrow 2Na^{+} + 2HCl$
	greffage de radicaux sulfoniques	fixation des cations en solution
Résine faiblement acide	R—CO_2H	$Ca(HCO_3)_2 + 2R—CO_2H \rightarrow Ca^{++} + 2H_2O + 2CO_2$ $MgSO_4 + 2R—CO_2H \rightarrow 2RCO_2 – Mg^{++} + H_2SO_4$ $2NaCl + 2R—CO_2H \rightarrow H^{+} + 2NaCl$
	greffage de radicaux carboxyliques	fixation préférentielle des cations de valence multiple
Résine fortement basique	R—NH_3OH	$HCl + R—NH_3OH \rightarrow R—NH_3Cl + H_2O$
	greffage d'ammonium	neutralisation des anions et des acides faibles, transformation des sels neutres en bases correspondantes
Résine faiblement basique	R—NH_2	$HCl + R—NH_2 \rightarrow R—NH_3Cl$
	greffage d'amines primaires, secondaires ou tertiaires	neutralisation des acides forts

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

- Sélectivité et valence : le contre ions avec la valence la plus élevé sera celui qui sera préféré par l'échangeur. Le phénomène est plus marqué en présence d'un échangeur fort avec une solution diluée
- Affinité, phénomène de solvatation et de gonflement : la pression de gonflement et la taille des ions solvatés affectent aussi l'équilibre d'échange d'ions. Les résines préfèrent le contre ions qui produit le plus faible gonflement (à valence égale)

Ainsi pour une résine cationique forte on retrouve la classification suivante :

$Li^{+} < H^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < Ag^{+} < Mg^{++} < Ca^{++} < Sr^{++} < Ba^{++} < Al^{+++} < Fe^{+++}$

Pour une résine anionique forte on a :

$F^{-} < OH^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < NO_3^{-} < I^{-} < SO_4^{--}$

I.3.2.3 Adsorption

I.3.2.3.1 Capacité d'adsorption

La capacité des solides à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre soluté-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun and Meunier, 2003). L'adsorption d'un soluté se définit comme une distribution thermodynamique de celui-ci entre les deux phases lorsque le système a atteint l'équilibre.

La capacité d'adsorption d'un système dépend fortement de facteurs tels que :

- les propriétés de l'adsorbant (porosité, surface spécifique, la taille des particules),
- les propriétés du soluté (structure, solubilité dans l'eau, charge ionique, groupes fonctionnels, pKa, polarité, fonctionnalité, poids moléculaire et taille),
- les propriétés de la solution (solvant, pH, température, force ionique, concentration en soluté et concurrence entre les solutés), les interactions à l'interface solide-liquide et le type de dispositif expérimental.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système soluté/adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions déterminées à une température donnée :

$q_i=f(p_i, p_j, T)$ ou $q_i = f(c_i, c_j, T)$

Avec :

- q_i, la quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramené à l'unité de masse d'adsorbant (mol/ kg),
- p_i et p_j,les pressions partielles (Pa),
- T, la température (K),
- c_i et c_j, les concentrations dans la phase fluide (mol/m^3).

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées. Les isothermes d'adsorption sont souvent déterminées expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques (Ruthven, 1984 ; Yang, 1987)

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentaux dans une plage étendue de concentration et de température.

I.3.2.3.2 Isotherme d'équilibre

L'isotherme d'équilibre ou de sorption est la représentation de la quantité de soluté adsorbée dans la phase solide (q) en fonction de la quantité de soluté présente dans la phase liquide (c) à l'équilibre (Figure I.3-3)

En fonction de la forme de l'isotherme, l'adsorption peut être qualifiée de :

- Favorable (forme concave)
- Linéaire
- Non favorable (forme convexe)

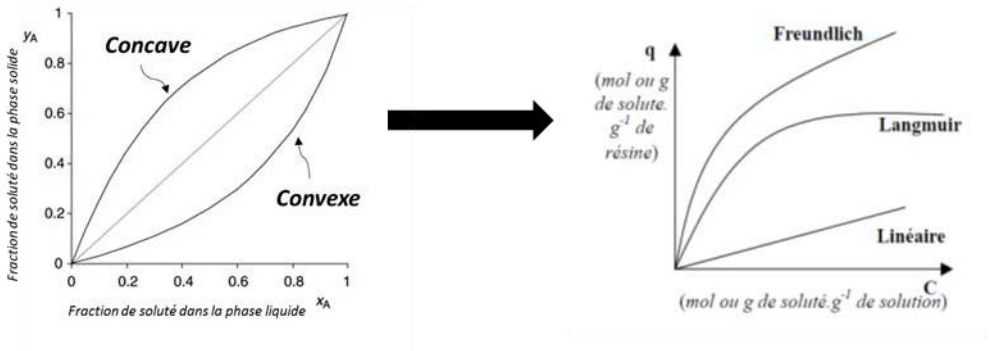


Figure I.3-3 : différentes formes d'isotherme d'échange

Giles et al. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz, (2001) et, plus récemment, de Limousin et al. (2007) présentent une synthèse relativement détaillée de cette classification. Les formes suivantes peuvent êtres rencontrées:

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

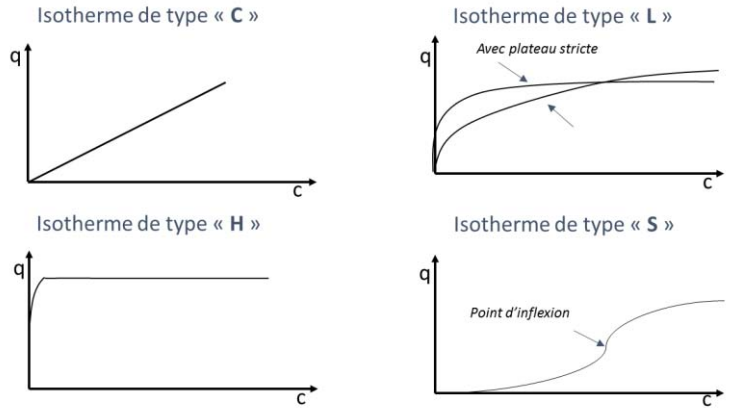


Figure I.3-4 : différentes formes d'isothermes (D'après Giles et al., 1974 et Limousin et al., 2007)

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas d'un soluté présentant une forte affinité pour l'adsorbant. La forme « L » correspond aux faibles concentrations en soluté dans le fluide. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive de l'adsorbant. La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au

moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est adsorbée et que cette dernière est suivie par l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le coefficient de distribution (K_d) du soluté entre les deux phases est constant (q_e/C_e). Le coefficient de distribution représente la répartition du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.

Remarque : le tracé graphique du coefficient de distribution (K_d) en fonction de la capacité de fixation à l'équilibre (Figure I.3-5) permet de vérifier le type d'isotherme en présence. (Hinz, 2001)

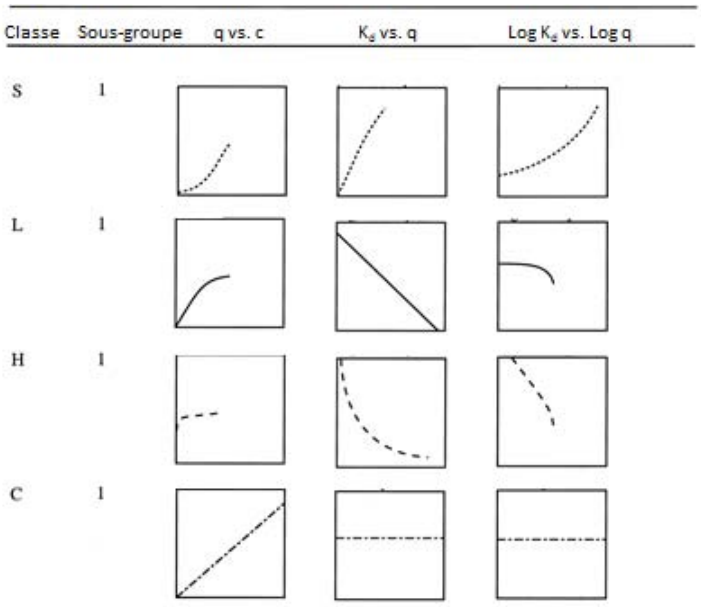


Figure I.3-5 : représentation des coefficients de distribution (Hinz, 2001)

Ainsi, il est possible d'observer les cas suivant :

- une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type « L »,
- une pente négative décroissante pour le type « H »,
- une horizontale pour le type « C »,
- une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations.

I.3.2.4 Régénération et désorption

La faisabilité économique d'un procédé de fixation sur résine est affectée par les coûts issus de la régénération des supports. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la régénération des adsorbants (Tableau I.3-4). Les plus courantes sont le changement de pH (solution acido-basique) ou le passage d'un solvant spécifique.

Dans le cas spécifique de la récupération de soluté fixé sur une résine d'échange d'ions, la récupération des ions fixés par la phase stationnaire se fait grâce à des solutions aqueuses (éluants) qui contiennent des ions échangeables avec les solutés fixés sur l'échangeur. Ces éluants peuvent être : des solutions contenant un ion de densité de charge ou de concentration plus élevée ou encore des solutions d'un

pH tel qu'il modifie la charge des ions fixés et/ou des groupements ionisés de la phase stationnaire et provoque leur libération dans l'éluat (Kerfai, 2011).

Les résines acryliques présentent une faible sélectivité d'adsorption, mais peuvent être régénérés presque complètement avec des solutions de chlorure de sodium; alors que les résines en polystyrène atteignent une décoloration supérieure, mais leur régénération est relativement difficile (Bento, 1997 ; García Agudo et al., 2002).

Tableau I.3-4 : exemples de solution de désorption pour la récupération de composés phénoliques (adapté de Soto et al., 2011)

Solution	Soluté cible	Adsorbant	Eluant	Références
hydrolysat de pulpe de betterave	acide férulique	Acticarbone SA1817	éthanol 96%	(Couteau and Mathaly, 1998)
jus de pelage d'agrume ultrafiltré	composés phénoliques	Amberlite XAD-4, XAD-7 et XAD-16	NaOH dilué	(Grohmann et al., 1999)
hydrolysat de sous-produit d'olive	hydroxytyrosol	résine ionique et non ionique	méthanol ou éthanol 30%	(Guzman et al., 2005)
extrait aqueux issu d'épinard	spinacetine, patuletine	charbon actif; Amberlite XAD-7HP et XAD-16HP	éthanol 75% ou éthanol 96%	(Aehle et al., 2004)
hydrolysat lignocellulosique acide	dérivés furanique, acides organiques et composés phénoliques	Amberlite XAD-4	acétone	(Schwartz and Lawoko, 2010)
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	acide férulique	combinaison charbon actif et résine anionique	NaOH 0,2 mol/L	(Ou et al., 2007)
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	acide coumarique	combinaison UF et résine anionique	mélange eau/éthanol/HCl	(Ou et al., 2009)

I.3.2.5 Applications

Le Tableau I.3 5 permet de témoigner qu'un nombre important de travaux mettant en œuvre des adsorbants ont été réalisés pour purifier des hydrolysats de végétaux. A côté du charbon actif qui est de loin le plus utilisé dans l'industrie, les résines synthétiques adsorbantes ou ioniques sont impliquées dans de nombreux travaux.

Tableau I.3-5 : exemple de purification de solutions réelles et modèles par adsorption

Solution à traiter	Adsorbant	objectifs	Référence
hydrolysat de pulpe de betterave	charbon actif et résine polymérique	fixation d'acide férulique	Couteau and Mathaly, 1997
hydrolysat lignocellulosique acide	Amberlite XAD 4 résine en divinyl benzene- styrène hydrophobe	fixation de dérivés furaniques, d'acides organiques et de composés phénoliques	Schwartz and Lawoko, 2010
hydrolysat lignocellulosique acide	XAD 4 et XAD 7	fixation d'inhibiteurs de fermentation et composés phénoliques	Weil et al., 2002
hydrolysat lignocellulosique acide	résines anionique, cationique et neutre	fixation d'inhibiteurs de fermentation et composés phénoliques; pH 10, résine anionique	Nilvebrant et al., 2001
hydrolysat acide d'epicea	résines (anionique, cationique)	fixation dérivés furaniques, acide aliphatique et composés phénoliques	Larsson et al., 1999
Solution synthétiques de lignines et de tannins	charbon actif	fixation de lignine et tannins	Mohan and Karthikeyan, 1997
solutions modèles	charbon actif	fixation de xylose, xylane, lignine, furfural	Fatehi et al., 2013
solution de xylo-oligosaccharides	3 types de charbon actif	fixation de lignine et des impuretés	Montané et al., 2006
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	combinaison charbon actif et résine anionique	fixation de l'acide férulique	Ou et al., 2007
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	combinaison UF et résine anionique	fixation de l'acide coumarique	Ou et al., 2009
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	combinaison charbon actif et résine anionique	fixation de l'acide coumarique	Zhao et al., 2011
sirop de sucre et solution synthétique	résine adsorbante de styrène-divinylbenzène	fixation des produits de la réaction de Maillard	Serpen et al., 2007
solution de phénol	résine polymérique et d'échange d'ions	fixation du phénol	Caetano et al., 2009
solutions synthétiques d'acides phénoliques	comparaison XAD7HP et XAD 16 avec zeolithe	fixation de composés phénoliques	Thiel et al., 2013
hydrolysat de bois	couplage résine polymérique XAD 7, XAD 16 et UF	fixation des lignines et dérivés de haut poids moléculaire	Koivula et al., 2013
liqueur procédé Kraft hydrolysat de bois	couplage charbon actif, résine anionique et NF	fixation des lignines, acide acétique et hemicelluloses	Shen et al., 2013

Des tendances ressortent, pour le traitement d'hydrolysat acide, des résines adsorbantes non ioniques sont à retenir. Pour le traitement d'hydrolysat alcalin, de nombreux travaux mettent en avant l'utilisation de résines anioniques fortes. Généralement les liaisons contractées avec les résines adsorbantes sont réversibles, car ce sont des liaisons faibles (Van der waals) qui mettent en œuvre des phénomènes de physisorption. C'est souvent différent avec les résines d'échange d'ions qui

contractent souvent des liaisons plus fortes, moins réversibles mettant en œuvre des phénomènes de chimisorption.

I.3.3 Séparation membranaire

I.3.3.1 Présentation générale

Les techniques de séparations membranaires ont été largement étudiées ces dernières années en raison de leur utilisation dans l'industrie et d'un grand intérêt dans divers secteurs tels que l'agroalimentaire, les industries chimiques et pharmaceutiques (Mulder, 1996 ; Baker, 2000).

De nombreux procédés de séparation membranaire ont été développés (Tableau I.3-6), l'une de leurs principales caractéristiques, pour les différencier les unes des autres, est la force motrice utilisée pour mettre en œuvre la séparation. Ainsi, parmi les forces motrices les plus couramment rencontrées, il y a le gradient de pression, le gradient de concentration ou encore le gradient de potentiel électrique.

Tableau I.3-6 : classification des techniques de séparation membranaire selon la taille des pores de la membrane

Technique de séparation	Diamètre moyen de pore	Force motrice	Exemples de constituants séparés
Microfiltration	10 – 0,1 µm	gradient de pression	Petites particules, colloïdes, bactéries
Ultrafiltration	0,1 µm – 5 nm	gradient de pression	Macromolécules, émulsion
Nanofiltration	1 – 5 nm	gradient de pression	Molécules 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, bactéries, 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

Les procédés de filtration sous gradient de pression sont les plus utilisés dans l'industrie. La force motrice permet la collecte du perméat, fraction qui traverse la membrane, et du rétentat, fraction retenue par la membrane. Le plus souvent, quatre procédés avec ces caractéristiques se distinguent : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

I.3.3.2 Paramètres influants

I.3.3.2.1 Caractérisation de la séparation membranaire.

Un certain nombre de paramètres cruciaux permettent de mettre en œuvre et de qualifier une opération de séparation membranaire sous pression. Parmi ces éléments on retrouve, la pression transmembranaire, le flux de perméation, le taux de rejet et le facteur de concentration.

Les performances de filtration sont généralement caractérisées par deux réponses : le flux de perméat et le taux de rétention.

Le flux de perméat J_p permet de quantifier le volume qui peut être filtré et est calculé à partir de l'équation de Darcy:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu R}$$

Avec ΔP le gradient de pression (en Pa), μ la viscosité de la solution (Pa.s), et R la résistance de la membrane(en 1/m).

Le taux de rétention $\mathbf{T_R}$, permet de quantifier l'efficacité de la membrane pour une molécule donnée, et il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$T_R = (1 - \frac{C_P}{C_A}) \times 100$$

avec C_P la concentration en soluté dans le perméat et C_A la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

Le seuil de coupure d'une membrane correspond à la masse moléculaire au-delà de laquelle les espèces chimiques sont arrêtées à plus de 90%. Il est déterminé avec des solutions étalons, et il est exprimé en Dalton (g/mol).

La rétention de soluté à la surface des membranes peut-être liée à différents phénomènes. 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 (Baker, 2004).

I.3.3.2.2 Phénomènes limitants

Les principaux phénomènes limitants les étapes de filtration membranaires sont la polarisation de concentration et le colmatage (Figure I.3-6).

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 la membrane, alors que les molécules s'accumulent à sa surface. La concentration au voisinage de la membrane devient donc supérieure à celle de la solution d'alimentation : il s'agit de la polarisation de concentration. Ce gradient de concentration crée un flux diffusif de soluté dans le sens opposé à la filtration. Si la concentration au niveau de la membrane est très élevée, les molécules peuvent interagir pour former un gel : il s'agit de la polarisation de gel (Mulder, 1996).

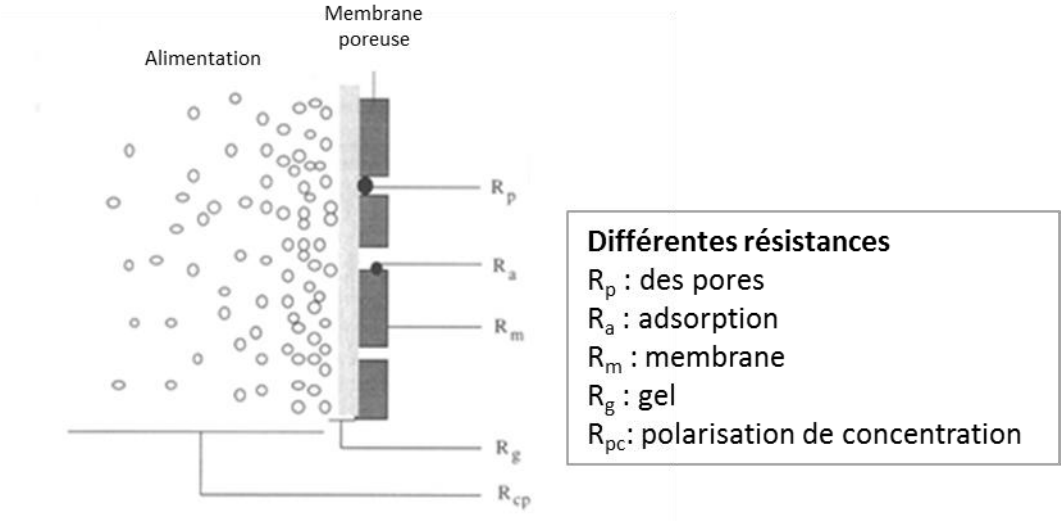


Figure I.3-6 : résistances limitantes de la filtration membranaire (Mulder, 1996)

Le colmatage des membranes peut être provoqué par l'adsorption des molécules à la surface ou en profondeur des pores.

Les principaux facteurs influant le pilotage et l'optimisation d'une opération de séparation membranaire sont la pression transmembranaire, la vitesse tangentielle, la température, la concentration en soluté de la solution à traiter, le pH et enfin la taille des molécules à séparer.

Ainsi, les performances de la séparation membranaire sont directement dépendantes des variables opératoires tel que la pression, la température, le débit d'alimentation ou encore l'agitation. Les performances sont également affectées par les caractéristiques structurelles des solutés, la solubilité du soluté par exemple peut avoir un impact majeur sur l'efficacité de la séparation (Mulder, 1996 ; Baker, 2000). Le plus gros défi est de trouver des solutions à d'éventuelles diminutions de performance liées à ces limitations.

I.3.3.3 Applications

La séparation membranaires et plus particulièrement avec l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF), est actuellement considérée comme l'une des voies les plus prometteuses pour la séparation industrielle de polysaccharides concentrés. De nombreuses études portent sur la purification d'extraits.

L'UF est souvent utilisée pour concentrer les hémicelluloses de haut poids moléculaire, permettant ainsi l'élimination des monosaccharides, des composés phénoliques de petite taille et des minéraux dans le perméat (Zeitoun et al., 2010 ; Jacquemin et al., 2012).

La NF est souvent utilisée pour purifier et fractionner les monosaccharides et les polysaccharides entrent eux. Elle peut être par exemple utilisée pour séparer des oligosaccharides (Vegas et al., 2008). Elle peut, dans un autre genre, être utilisée pour purifier des composés phénoliques à haute valeur ajoutée, par exemple la purification d'acide férulique dans une solution contenant des dérivés de la lignine.

La diafiltration permet la purification des hémicelluloses par élimination de petites impuretés comme les sels par dilution avec l'eau (Jönsson et al., 2008). Cependant il existe alors un risque de perte en polysaccharides.

Actuellement les procédés les plus efficaces sont ceux qui associent plusieurs méthodes de séparation membranaire ou qui les associent à d'autres techniques comme la chromatographie (Tableau I.3-7) Ainsi, l'équipe suédoise du professeur Jonsson de l'université de Lund travaille depuis quelques années à l'amélioration de la production d'arabinoxylanes à partir d'hydrolysats de son de blé, en combinant l'UF à d'autres étapes préliminaires comme la centrifugation, le chauffage, la pré-filtration sur filtre presse ou par microfiltration.

Au laboratoire de chimie agro-industrielle, des travaux similaires ont été réalisés sur des hydrolysats alcalins de son de blé (Zeitoun et al., 2011 ; Jacquemin et al., 2012) pour la purification d'arabinoxylanes. Des améliorations ont pu être réalisées après l'ajout d'une étape de fixation sur résine anionique.

Enfin l'équipe chinoise du docteur Shiyi Ou, dans un souci de valorisation totale de toutes les fractions composantes des hydrolysats de bagasse de canne à sucre, s'est concentrée sur des composés phénoliques présents dans les permeats d'UF. En associant également l'UF à une étape de fixation sur résine anionique, ils sont parvenus à fixer et à récupérer de l'acide férulique. Des travaux ultérieurs (Ou et al., 2009 et Zhao et al., 2011) se sont focalisés sur la récupération d'acide coumarique présent dans les hydrolysats de bagasse, ici encore l'UF, ainsi que la fixation sur charbon actif et sur résine anionique se sont révélés être très efficaces.

Tableau I.3-7 : exemples de purifications mettant en œuvres la séparation membranaire

Solution à traiter	Techniques	Objectifs	Références
hydrolysat de farine de blé	comparaison UF et précipitation ethanolique	isolation d'arabinoxylooligosaccharides	Swennen et al., 2005
hydrolysat alcalin de miscanthus	UF, membrane céramique	fractionnement de la lignine	Toledano et al., 2010
hydrolysat de bois	UF, comparaison membrane hydrophile et hydrophobe	isolation de galactoglucomannanes, élimination impuretés	Persson and Jönsson, 2010
hydrolysat alcalin de son de blé	UF, membrane céramique 10kDa	rétention des hémicelluloses, libération des lignines et petites impuretés	Krawczyk et al., 2011
hydrolysat alcalin de son de blé	NF	rétention des hémicelluloses supérieures à 1000 Da (90%)	Schlesinger et al., 2005 ; 2006
hydrolysat d'écorce de riz	UF, NF et résines anionique	séparation de xyloologosaccharides des monosaccharides	Vegas et al., 2006 ; Vegas et al., 2008
hydrolysat issu de bois dur	couplage UF-NF et diafiltration	purification de la lignine	Jönsson et al., 2008
hydrolysat d'épicea	diafiltration et SEC	purification d'hémicelluloses	Andersson et al., 2007
hydrolysats alcalins de bagasse de canne à sucre	combinaison UF et résine anionique	fixation de l'acide coumarique	Ou et al., 2009
hydrolysat alcalin de son de blé	couplage UF et résines anioniques	purification d'hémicelluloses	Zeitoun et al., 2010 ; Jacquemin et al., 2012
hydrolysat alcalin de son de blé	association filtre presse ou MF et UF	purification d'hémicelluloses	Krawczyk et al., 2013
hydrolysat de bois	couplage résine polymérique et UF	purification d'hémicelluloses	Koivula et al., 2013
hydrolysat alcalin de son de blé	couplage chauffage et UF	purification d'hémicelluloses	Arkell et al., 201)
liqueur procédé Kraft hydrolysat de bois	couplage charbon actif, résine anionique et NF	fixation des lignines, acide acétique et hémicelluloses	Shen et al., 2013
hydrolysat de pulpe de betterave	couplage enzyme et UF	isolation, hémicelluloses et pectines	Spagnuolo et al., 1999

MF : microfiltration ; UF : ultrafiltration ; NF : nanofiltration ; SEC : chromatographie d'exclusion stérique

I.4 Conclusion

Les coproduits agricoles et forestiers sont des ressources de plus en plus convoitées du fait de leur composition riche en molécules valorisables (polysaccharides, composés phénoliques). Malgré l'intérêt de plus en plus prononcé pour ces ressources, des difficultés persistent sur les voies d'extractions et de purification de leurs molécules d'intérêts.

De nombreuses techniques ont été évaluées, pour l'extraction des hémicelluloses et des lignines, pour la purification de la cellulose. Il existe de nombreuses voies d'extraction, physique, physico-chimique ou biologique, qui présentent toutes des intérêts et des limitations et dont le choix ne peut se justifier qu'en fonction de l'objectif visé. Ainsi, si l'extraction a pour but l'obtention de rendements d'extraction élevés en sucres, en faisant abstraction de la pureté, des traitements sévères, avec de l'acide par exemple, peuvent convenir. Si la pureté est une caractéristique importante, indépendamment du rendement et des coûts, par exemple pour des caractérisations structurales, des méthodes plus sélectives et plus coûteuses, comme les liquides ioniques peuvent être utilisées. Si l'impact environnemental est important, des solutions alternatives comme les procédés hydrothermiques ou les fluides supercritiques peuvent être envisagées.

Dans le cadre de cette thèse, le choix a été fait d'essayer d'extraire des hémicelluloses sous formes polymériques en appliquant des conditions d'extraction peu sévères. Les efforts se sont ainsi portés sur l'application de méthodes hydrothermiques et légèrement alcalines avec pour réacteur l'extrudeuse bi-vis. Cette technologie a été choisie car elle permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (mécanique, thermique et chimique), indépendamment ou de manière combinée, sur l'extraction. Ainsi les travaux exposés permettent d'évaluer les potentialités d'extraction pour les différentes biomasses.

Les extraits obtenus par ces méthodes d'extraction contiennent des impuretés qui doivent être éliminées. Les méthodes les plus couramment employées sont celles qui mettent en œuvre la séparation membranaire et/ou la séparation chromatographique. Ici encore, la stratégie de purification à adopter, doit être adaptée à la composition de l'extrait à purifier.

Quelques travaux sur la purification des extraits contenant des hémicelluloses peuvent être recensés, mais peu nombreux sont ceux qui mettent en œuvre la séparation chromatographique pour la purification d'hémicelluloses sous formes polymériques. Toutefois, la séparation par fixation sur résine chromatographique s'avère être une technique efficace pour l'élimination des principales impuretés, avec en plus l'avantage de permettre dans certain cas la récupération des composés fixés. Les travaux présentés par la suite ont pour but, d'illustrer l'influence des principaux paramètres qui régissent la fixation et la désorption, ainsi que de tenter d'expliquer les différents phénomènes de séparation mis en jeu.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Présentation des biomasses utilisées 71
II.2 Méthodes d'extraction 83
II.3 Méthodes de purification 101
II.4 Modélisation 110
II.5 Méthodes d'analyse et de caractérisation 112

II.1 Présentation des biomasses utilisées

II.1.1 La bagasse de canne à sucre : coproduit de la filière sucrière

II.1.1.1 Origine

La bagasse provient de la canne à sucre (*Saccharum officinarum* L.), une plante tropicale vivace originaire d'Inde et du sud de la Chine, cultivée dans les régions tropicales pour le sucre que l'on extrait de ses tiges (Tableau II.1-1).

Tableau II.1-1 : taxonomie de la canne à sucre

Règne: Plantae	**Famille:** Poaceae
Clade: Angiosperme	**Sous-famille:** Panicoideae
Clade: Monocotylédone	**Tribu:** Andropogoneae
Ordre: Poales	**Genre:** Saccharum

Haute de 2 à 5 m, la canne à sucre présente des tiges cylindriques garnies de nœuds et gorgées d'un liquide contenant 13 à 16 % de saccharose. Les qualités recherchées sont : la richesse en sucre, la résistance aux maladies, le haut niveau de production et l'aptitude à la récolte mécanique. La culture de la canne a besoin d'un ensoleillement important, d'un climat chaud et modérément humide. Elle demande des sols riches et profonds, d'origine volcanique ou alluvionnaire, de préférence argileux et acides.

L'exploitation de la canne à sucre pour la production de sucre génère un certain nombre de sous-produits valorisables :

- La mélasse : sirop de sucre résiduel après cristallisation du sucre (saccharose). Du fait de sa composition riche en sucres (saccharose et sucres réducteurs) et en vitamines, elle est utilisée pour la production de rhum ou pour l'alimentation animale.
- Les boues d'épuration : riches en substances organiques, utilisées pour fertiliser les sols.
- La bagasse de canne à sucre : résidu fibreux de la canne après extraction du jus de sucre. Cette biomasse lignocellulosique à un fort potentiel de valorisation.

II.1.1.2 Structure et composition

Une caractéristique très intéressante de la bagasse est sa composition chimique, avec une grande quantité de groupements hydroxyles, lesquels sont connus pour être les sites les plus abondants et les plus réactifs de la paroi cellulaire des polymères végétaux (Gellerstedt and Gatenholm, 1999). Les principales composantes de la bagasse sont les composants macromoléculaires de la paroi cellulaire, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et des composés de plus faible masse moléculaire comme les extractibles (Tableau II.1-2).

Les travaux de Sun et al. (2004) ont montré que les hémicelluloses de la bagasse de canne à sucre sont de type L-arabino-(4-O-méthyle-D-glucurono)-D-xylane, formées de chaînes de résidus xyloses reliées par des liaisons β-(1-4) qui sont ramifiées principalement par des arabinofuranosyls et des unités 4-O-methylglucuropyranosyl. Des acides p-coumarique et férulique ont été trouvés estérifiés aux polysaccharides et à la lignine, respectivement.

Les travaux de Xu et al. (2005) ont montré que les hémicelluloses de la bagasse de canne à sucre sont constituées de 88,6% de pentosanes, 1,8% d'acide uronique et de 1% de lignine (lignine résiduelle) par rapport à la matière sèche. L'analyse de la répartition des sucres a montré que le xylose est le sucre prédominant (80,9% de la totalité des sucres). L'arabinose (9,3%) et le galactose (5,6%) sont respectivement le second et le 3ème constituants majeurs.

Les acides uroniques (1,8%), principalement l'acide 4-O-méthyle-D-glucopyranosyluronique, le glucose (1,5%) et le mannose (0,8%) sont les constituants mineurs.

Tableau II.1-2 : composition de la bagasse de canne à sucre

Composants	(Rowell et al., 1997)	(Cordova et al., 1998)	(Hoareau et al., 2004 ; Guimarães et al., 2009)	(Jiménez et al., 2006)	(Boussarsar, 2008)	(Brault, 2013)
Cellulose (% de la MS)	32-44	41	32-55	56	45	47,2
Hémicelluloses (% de la MS)	27-32	36	17-32	24,1	26	34,6
Lignines (% de la MS)	19-24	20	19-25	19,8	20	12
Matière minérales (% de la MS)	1,5-5	2,8	1,1	2,1	2,1	1,5

MS : matière sèche

La bagasse contient de l'acide p-coumarique (1,76 %) et de l'acide férulique (1,29 %), des travaux de caractérisation (Xu et al., 2005) montrent que la majeure partie (entre 69,5 à 76,4%) de l'acide p-coumarique forme des liaisons esters avec les composants de la paroi cellulaire en particulier avec la lignine. De même, entre 44 à 55 % de l'acide férulique forment des liaisons esters avec les hémicelluloses de la paroi cellulaire, le reste formant des liaisons éthers avec la lignine.

II.1.1.3 Composition chimique de la bagasse de canne à sucre du projet

La bagasse de canne à sucre utilisée lors des essais d'extraction a été fournie par la société Tereos Syral. Elle provient de l'industrie sucrière de l'île de la Réunion. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau II.1-3. La teneur en monosaccharide est présentée dans le Tableau II.1-4. Avec une présence importante à la fois d'hémicellulose et de lignine, la bagasse peut être considérée comme un modèle de biomasse lignocellulosique.

Tableau II.1-3 : composition chimique de la bagasse de canne à sucre

Matière sèche (% matière brute) n= 3 90,3 (±0,1)								
Matière minérale (% de la MS) n = 3	Matière organique (% de la MS) n = 3							
6,2 (±0,07)	93,8 (±0,07)							
	Protéines (% de la MS) n = 3	Cellulose (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Hémicelluloses (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Lignine (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Lignine (Klason) (% de la MS) n = 2	Lipides (% de la MS) n = 3	Hydrosolubles (% de la MS) n = 3	Extractibles à l'eau et à l'éthanol (% de la MS) n = 3
	1,78 (± 0,08)	47,3 (±0,9)	24,2 (±1)	23,2(±1)	24,3 (±1)	0,9 (±0,2)	6,2 (±0,02)	7,4 (±0,2)

n: nombre de répétition ; MS: matière sèche

Tableau II.1-4 : composition monosaccharidique de la bagasse de canne à sucre

	Teneur en g/100g de MS				
Monosaccharide	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Bagasse de canne à sucre	1,6	nd	43,6	18,2	nd

II.1.2 Le son de blé : coproduit de la filière céréalière

II.1.2.1 Origine

Le son de blé est obtenu après avoir été séparé de la farine suite au broyage des grains de blé (Tableau II.1-5) et passage sur différents tamis. Il s'agit de la fraction riche en fragments de l'enveloppe du grain issue de la meunerie. Le son est constitué de l'ensemble des tissus maternels (épiderme, péricarpe, testa et tégument séminal à l'exception de la coque).

Tableau II.1-5 : taxonomie du blé

Règne : Plantae	**Ordre** : Cyperales
Sous-règne : Tracheobionta	**Famille** : Poaceae
Division : Magnoliophyta	**Sous-famille** : Pooideae
Classe : Liliopsida	**Tribu** : Triticeae
Sous-classe : Commelinidae	

II.1.2.2 Structure et composition

Les sons renferment la couche cellulaire périphérique de l'albumen, dite couche aleurone, riche en protéines. Ils ont un faible taux de matière grasse, contiennent des constituants cellulosiques et des teneurs assez élevées en minéraux et vitamines.

Du fait des variétés, des origines et des maturités différentes des grains de blé, ainsi que des techniques de mouture et de conservation variées employées, les sons de blé peuvent présenter des compositions très variables (Tableau II.1-6). Aussi, les travaux recensant la composition chimique des sons de blé présentent une hétérogénéité forte.

Tableau II.1-6 : composition du son de blé brut et du son de blé désamidonné

Références	Raynal-Ioualalen, 1996		Bataillon et al., 1998		Marechal, 2001	Jacquemin, 2013
Paramètres	Son brut	Son désamidonné	Son brut	Son désamidonné	Son désamidonné	Son désamidonné
Cellulose (% de MS)	9,2	15,5	11	25	18,7	15
Hémicelluloses (% de MS)	37	60	19	45	62,3	51
Lignine (% de MS)	6,7	8	6	3	3,8	6
Amidon (% de MS)	20	n.a.	29	1	n.a.	n.a.
Protéines (% de MS)	14,8	15,2	14	9	15,6	14,1
Lipides (% de MS)	n.a.	n.a.	6	6	n.a.	n.a.
Matières minérales (% de MS)	5,3	1	4	1	1,5	3,1

MS : matière sèche ; na : non analysé

Le son de blé est une ressource riche en amidon (20-30%) et en protéine (14-16%), avec également des teneurs en cellulose (9-12%) et en lignine (6-8%) considérables. Toutes ces fractions peuvent être isolées et valorisées, un intérêt supplémentaire se porte sur la fraction majoritaire du son représenté par les hémicelluloses et plus particulièrement les arabinoxylanes.

Les principales hémicelluloses présentes dans la structure du son de blé sont les arabinoxylanes (AX), les glucoarabinoxylane (GAX), les arabinogalactane(AG), les glucomananes (GM) et les β glucanes. Les

AX, représentent la forme majoritaire, avec une chaine principale constituée d'unités D-xylopyranosyle avec des ramifications par des liaisons en α-(1-2) et α-(1-3) avec de courtes chaines d'α-L-arabinofuranosyle. Des motifs phénoliques comme l'acide férulique peuvent être substitués en O-5 sur les molécules d'arabinoses. Des motifs acides glucuroniques et leurs dérivés 4-O-méthyl éthers sont aussi présents sur les extrémités non réductrices des chaines latérales.

Des β glucanes peuvent être associés aux hémicelluloses les moins ramifiées, ce sont des courtes chaines linéaires de 3 à 4 motifs de glucose liés entre eux par des liaisons β-(1-3) ou β-(1-4). Les liaisons β-(1-4) sont 4 fois supérieures en nombre dans le son de blé. Les β glucanes sont extractibles à l'eau et peuvent être liés aux hétéroxylanes par des liaisons non covalentes.

Les constituants minoritaires sont de diverses natures, il y a les lipides qui représentent en moyenne 4% de la matière sèche du son, dont 80% sont sous forme libre (type glycérides, glycolipides, phospholipides et stérols). Les minéraux peuvent représenter 4 à 6% de la matière sèche du son, ils sont facilement extractibles à l'eau chaude (potassium, phosphore, soufre, calcium, magnésium et manganèse). Les sucres libres : environ 5 % de la matière sèche, principalement le sucrose et le raffinose. Les acides phénoliques représentent environ 0,8% de la matière sèche, avec une majorité d'acide férulique (0,4 à 0,6%), et une présence d'acide p-coumarique inférieure. Enfin des traces d'acides phytiques, de vitamines (choline, inositolniacine, thiamine, riboflavine, tochophérol et acide panthothénique) et de pigments peuvent être retrouvées.

II.1.2.3 Composition chimique du son de blé du projet

Le son de blé utilisé lors de cette étude a été fourni par Téreos Syral. Le son a été désamidonné par voie enzymatique. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau II.1-7. La teneur en monosaccharide est présentée dans le Tableau II.1-8. Le son présente une forte teneur en hémicelluloses et une teneur assez importante en lignine pour être considéré comme une biomasse lignocellulosique. La présence d'amidon et surtout de protéines en font une biomasse complexe avec des caractéristiques particulières, qui engendre un comportement singulier lors de son fractionnement.

Tableau II.1-7 : composition chimique du son de blé désamidonné

<table>
<tr><td colspan="10">Matière sèche (% matière brute)
n = 3</td></tr>
<tr><td colspan="10">94,1 (±0,1)</td></tr>
<tr><td>Matière minérale (% de la MS)
n = 3</td><td colspan="9" rowspan="2">Matière organique

(% de la MS)

n = 3

99,0 (±0,06)</td></tr>
<tr><td>1,0 (±0,06)</td></tr>
<tr><td rowspan="3"></td><td>Protéines

(% de la MS)
n = 3</td><td>Cellulose (Van Soest)

(% de la MS)
n = 3</td><td>Hémicelluloses (Van Soest)

(% de la MS)
n = 3</td><td>Lignine (Van Soest)

(% de la MS)
n = 3</td><td>Lignine (Klason)

(% de la MS)
n = 2</td><td>Amidon

(% de la MS)
n = 3</td><td>Lipides

(% de la MS)
n = 3</td><td>Hydrosolubles

(% de la MS)
n = 3</td><td>Extractibles à l'eau et à l'éthanol
(% de la MS)
n = 3</td></tr>
<tr><td>17,4 (± 0,1)</td><td>14,3 (±0,4)</td><td>60,3 (±1)</td><td>14,1 (±1)</td><td>7,8 (±0,5)</td><td>3,1 (±0,1)</td><td>2,5 (±0,2)</td><td>3,4 (±0,1)</td><td>6,0 (±0,2)</td></tr>
</table>

n: nombre de répétition ; MS: matière sèche

Tableau II.1-8 : composition monosaccharidique du son de blé désamidonné

	Teneur en g/100g de MS				
Monosaccharide	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Son de blé désamidonné	7,7	0,9	15,2	20,0	nd

II.1.3 La pulpe de betterave : coproduit de la filière sucrière

II.1.3.1 Origine

La pulpe de betterave est un coproduit de l'exploitation de la betterave sucrière (Tableau II.1-9). La betterave sucrière est une plante bisannuelle cultivée pour sa racine charnue de haute valeur nutritive. Cette racine très riche en saccharose sert à la fabrication du sucre. La racine a une forme conique et un sillon longitudinal délimitant une zone riche en sucre. La teneur en matière sèche varie entre 20 et 25% et celle en sucre entre 15 et 20% du poids des racines (Tableau II.1-10). La betterave sucrière (*« Beta vulgaris »*) appartient, comme les épinards et la bette, à la famille des « chénopodiacées ».

Tableau II.1-9 : taxonomie de la betterave sucrière

Règne: Plantae	**Famille** : Chenopodiaceae, Amaranthaceae
Division : Magnoliophyta	**Genre** : Beta
Classe : Magnoliopsida	**Nom binominal** : Beta vulgaris
Ordre : Caryophyllales	

Tableau II.1-10 : composition moyenne de la betterave sucrière (Pennington and Baker, 1990).

Composant	Teneur(%)
Eau	75,9
Impureté	2,6
Saccharose	16
Pulpe	5,5

L'exploitation de la betterave engendre la formation de nombreux sous-produits comme :

- la mélasse qui est une substance sirupeuse demeurant dans les cuves après extraction, par cristallisation et centrifugation, de la majeure partie des sucres. Contenant encore 50% de sucres divers, elle constitue un aliment appétant pour les animaux,
- les feuilles qui peuvent servir à fabriquer de l'engrais,
- les pulpes qui constituent le résidu des racines après extraction du sucre. Une tonne de racines donne environ 625 kg de pulpe humide à 8% de matière sèche. Les pulpes peuvent être surpressées de façon à accroitre leur taux de matière sèche (de 22 à 25%) mais elles sont le plus souvent deshydratées pour obtenir un produit à plus de 90% de matière sèche. La pulpe sèche a une valeur nutritive comparable à celle des céréales.

II.1.3.2 Structure et composition

La pulpe de betterave est le principal sous-produit de l'industrie sucrière. Elle est riche en cellulose, mais les principaux polysaccharides sont les substances pectiques : l'acide galacturonique, le rhamnose, l'arabinose, le galactose et également l'acide acétique et le methanol, ce qui représente environ 50% de la pulpe. Les acides phénoliques représentent environ 1%, le principal étant l'acide férulique.

La pulpe de betterave est constituée essentiellement de polysaccharides de la paroi cellulaire dans des proportions à peu près égales par rapport à la matière sèche, soit environ 25% de cellulose, 25%

d'hémicelluloses et 25% de pectines (Tableau II.1-11). Elle contient également une faible quantité de lignine (Okojie and Sargent, 1991).

Tableau II.1-11 : composition de la pulpe de betterave

	Teneur (% de pulpe sèche)				
Composants	(Ralet et al., 1990)	(Okojie and Sargent, 1991; Damiot, 1998)	(Micard et al., 1996)	(Couteau and Mathaly, 1997)	(Jorda, 2003)
Acide galacturonique	17,9	17-25	-	>14,1	22,8
Rhamnose	1,7	-	2,4	2,3	-
Arabinose	10,7	20-22	21	18,7	23,7
Xylose	0,6	-	1,7	1,4	5,1
Mannose	0,9	-	-	1	1,9
Galactose	4,1	-	5,1	4,8	5,9
Glucose	26,4	-	-	22,3	22,7
Protéine	9,5	5-9	11,3	8,2	11,4
Méthanol	2,5	-	1,8	2	-
Acide acétique	4,1	-	3,9	3,5	-
Acide phénoliques	1,3	-	1	0,6	-
Lignine	2,7	2-7	<1,0	8,4	1,2
Cendres	12,3	3-7	3,6	6,1	2,5

Les hémicelluloses de la pulpe de betterave :

Une grande variété d'hémicelluloses peut être retrouvée dans la pulpe de betterave, notamment : les xyloglucanes, les arabinanes et les arabinogalactanes de type I et II.

Les xyloglucanes sont des polymères ramifiés dont la chaîne principale est constituée d'unités β-D-glucopyranose liées en β-(1-4). Certains résidus glucoses sont substitués par des unités d'α-D-xylopyranose. Les xyloglucanes forment des liaisons hydrogène multiples avec les microfibrilles de cellulose (Ralet, 1992).

La structure des arabinanes est constituée de polymères à chaînes ramifiées dont la chaîne principale est composée d' α-1-5-L-arabinose et la chaîne latérale par des α-1-3-L-arabinose (Vogel, 1990). Les arabinanes, ont une structure hautement ramifiée et sont liés de manière covalente aux substances pectiques en C_4 des motifs rhamnose du squelette rhamnogalacturonique (Guillon and Thibault, 1988).

Les arabinogalactanes, autre grand groupe d'hémicelluloses présent dans la pulpe, présentent un squelette de motif β-D-galactopyranose lié en (1-4) ou (1-3), souvent liés en C_3 ou C_6 par des motifs L-arabinofuranose ou D-galactopyranose définissant ainsi respectivement les arabinogalactanes de tye I ou II. Les arabinogalactanes de type II sont souvent plus ramifiés. Les arabinogalactanes sont également liés de manière covalente aux substances pectiques et peuvent également être associés aux chaînes peptidiques.

Remarque : en raison des liaisons contractées avec les pectines, de nombreux auteurs n'emploient plus le terme hémicellulose pour nommer ces polysaccharides. Ainsi une nouvelle dénomination est apparue, on parle de « **substances pectiques neutres ».**

II.1.3.3 Composition chimique de la pulpe de betterave du projet

La pulpe de betterave utilisée lors des essais d'extraction est une pulpe sous forme de paillettes déshydratées qui a été fournie par la société Tereos Syral. La société Tereos possède de nombreuses exploitations de betteraves sucrières en Europe notamment dans le nord de la France. La composition chimique de la pulpe de betterave est présentée dans leTableau II.1-12. La teneur en monosaccharide est présentée dans le Tableau II.1-13. Compte tenu de la faible teneur en lignine par rapport aux autres biomasses du projet et de la présence très importante de pectines, la pulpe de betterave est considérée comme un modèle de biomasse pectique.

Tableau II.1-12 : composition de la pulpe de betterave

<table>
<tr><td colspan="9">Matière sèche (% matière brute)
n = 3
92,1 (±0,05)</td></tr>
<tr><td>Matière minérale (% de la MS)
n = 3</td><td colspan="8">Matière organique
(% de la MS)
n = 3</td></tr>
<tr><td>6,0 (±0,08)</td><td colspan="8">94,0 (±0,08)</td></tr>
<tr><td></td><td>Protéines
(% de la MS)
n = 3</td><td>Cellulose (Van Soest)
(% de la MS)
n = 3</td><td>Hémicelluloses (Van Soest)
(% de la MS)
n = 3</td><td>Lignine (Van Soest)
(% de la MS)
n = 3</td><td>Lignine (Klason)
(% de la MS)
n = 2</td><td>Acide galacturonique
(% de la MS)
n = 6</td><td>Lipides
(% de la MS)
n = 3</td><td>Hydrosolubles
(% de la MS)
n = 3</td><td>Extractibles à l'eau et à l'éthanol
(% de la MS)
n = 3</td></tr>
<tr><td></td><td>7,9 (± 0,3)</td><td>21,2 (±0,06)</td><td>23,3 (±1)</td><td>4,8 (±0,2)</td><td>2,0(±0,5)</td><td>21,3 (±0,1)</td><td>0,5 (±0,1)</td><td>22,0 (±0,3)</td><td>24,5 (±0,06)</td></tr>
</table>

n: nombre de répétition ; MS: matière sèche

Tableau II.1-13 : composition monosaccharidique de la pulpe de betterave

	Teneur en g/100g de MS				
Monosaccharide	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Pulpe de betterave	16,3	6,7	23,2	1,7	0,8

II.1.4 Le bois de hêtre : produit de la filière forestière

II.1.4.1 Origine

Le Hêtre (*Fagus sylvatica L.*) est une essence majeure des forêts européennes et françaises et représente dans les deux cas la troisième espèce la plus importante en termes de superficie forestière (Tableau II.1-14). Cette espèce est ombrophile, cryophile et mésophile. Elle est très fréquente partout en montagne jusqu'à une altitude atteignant 1 500 à 1 800 m, selon les massifs. Le hêtre est un bois feuillus (hardwood).

Tableau II.1-14 : taxonomie du hêtre

Règne : Plantae	**Ordre** : Fagales
Classe : Equisetopsida	**Famille** : Fagaceae

Inventaire national du patrimoine naturel

II.1.4.2 Structure et composition

Le bois de hêtre est constitué en moyenne de 20-25% de lignine, 45-50% de cellulose, 3-5% de glucomannane et 25-30% de xylane (Tableau II.1 15).

Tableau II.1-15 : composition du bois de hêtre

	Teneur (% de MS)	
	Bodirlau et al., 2008	Košíková et al., 1999
Cellulose	47,7	45,1
Lignine	25,5	22,3
Glucomannane	-	4,3
Xylane	-	28,3
Holocellulose	69,0	-
Extractibles au benzène et à l'alcool	0,9	-
Extractibles à l'eau chaude	2,2	-
Cendres	0,3	-

Les hémicelluloses des bois feuillus comme le hêtre (Figure II.1-1) sont constituées de O-acétyl-4-O-méthyl-glucuronoxylane (Timell, 1967), à hauteur de 10 à 35% avec un degré de polymérisation entre 100 et 200. Des glucomannanes (3 à 5%) sont également retrouvés.

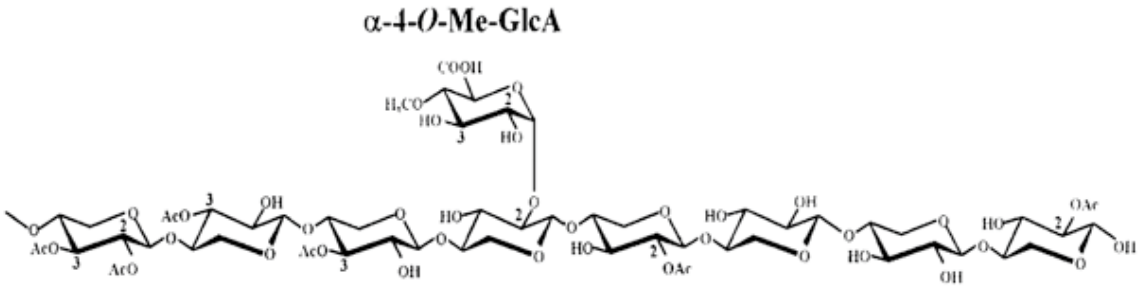


Figure II.1-1 : hémicelluloses rencontrées dans les bois feuillus (O-acetyl-4-O-methylglucuronoxylane) (Sunna and Antranikian, 1997)

Le hêtre possède des propriétés particulières :

- structure homogène, qualité qui le rend facile à travailler,
- propriétés mécaniques, c'est un bois assez dur, résistant aux chocs, à la compression axiale et à la flexion. Traditionnellement, il n'est pas utilisé en charpente,
- propriétés combustibles, c'est un excellent bois de chauffage et de carbonisation car il présente une densité relativement importante (Pouvoir Calorifique Supérieur = 4500 kcal/kg).

Le hêtre bénéficie d'un certain nombre de qualités objectives pour des applications très larges. Par contre, son emploi dans le bâtiment, principal consommateur de bois d'œuvre (les deux tiers des sciages), est très limité à cause de deux handicaps principaux :

- sa déformation en œuvre, liée à ses variations dimensionnelles dues aux variations de température et d'humidité de l'air ambiant,
- son classement en durabilité naturelle qui implique obligatoirement un traitement avant sa mise en œuvre dans le bâtiment. Par contre, il est classé imprégnable.

II.1.4.3 Composition chimique du hêtre du projet

Le hêtre utilisé lors des essais d'extraction a été fourni par l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction et Ameublement (le FCBA) et provient du département de l'Isère. La composition chimique des copeaux de hêtre est présentée dans le Tableau II.1-16. La teneur en monosaccharide est présentée dans le Tableau II.1-17. Avec dans sa composition une forte présence à la fois d'hémicellulose et de lignine, le hêtre constitue un bon modèle de biomasse lignocellulosique de la famille des bois durs.

Tableau II.1-16 : composition des copeaux de hêtre

Matière sèche (% matière brute) n = 3								
91,7 (±0,2)								
Matière minérale (% de la MS) n = 3	Matière organique (% de la MS) n = 3							
2,3 (±0,1)	97,7 (±0,1)							
	Protéines (% de la MS) n = 3	Cellulose (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Hémicelluloses (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Lignine (Van Soest) (% de la MS) n = 3	Lignine (Klason) (% de la MS) n = 2	Lipides (% de la MS) n = 3	Hydrosolubles (% de la MS) n = 3	Extractibles à l'eau et à l'éthanol (% de la MS) n = 3
	1,2 (± 0,01)	56,5(±0,4)	21,8 (±0,7)	19,7 (±0,3)	23,1(±1)	0,4 (±0,2)	5,0 (±0,04)	5,2(±0,01)

n: nombre de répétition ; MS: matière sèche

Tableau II.1-17 : composition monosaccharidique dans les copeaux de hêtre

	Teneur en g/100g de MS				
Monosaccharide	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose
Copeaux de hêtre	0,6	1,2	38,6	17,0	1,5

II.2 Méthodes d'extraction

II.2.1 Prétraitements

Les prétraitements visent à préparer la matière végétale pour faciliter les étapes ultérieures de fractionnement et de purification. Un grand nombre de prétraitements possibles, chimiques ou physiques (broyage, lavage, délignification, dépectinisation, délipidation, etc.), peuvent être appliqués sur la matière végétale. Lors des essais d'extraction, en fonction des matières végétales, une étape de broyage peut être nécessaire (bagasse de canne à sucre, pulpe de betterave et copeaux de hêtre), le son de blé ne nécessite pas de broyage mais une étape de désamidonnation.

II.2.1.1 Broyage

La nécessité d'effectuer un broyage sur certaines matières végétales a été mise en évidence lors de travaux antérieur (Magro, 1995; Maréchal, 2001). En effet, le système d'introduction de la matière dans l'extrudeuse ne permet pas une insertion de la matière dans sa taille initiale quand celle-ci est trop élevée, cela induit alors des variations de débits trop importantes et une répartition le long du profil de vis non homogène. Les matières végétales sont alors broyées à l'aide d'un broyeur à marteaux (ELECTRA, type BC P) équipé d'une grille de porosité 6 mm ou 2 mm (Tableau II.2-1). La grande vitesse de rotation des marteaux (3000 tr/min) permet d'obtenir une distribution des granulométries peu dispersée et centrée sur la taille choisie (Maréchal, 2001). Les caractéristiques du broyeur sont répertoriées dans le Tableau II.2-1.

Tableau II.2-1 : caractéristiques du broyeur ELECTRA BC P

Broyeur	ELECTRA type BC P
Puissance maximale du moteur (électrique)	15 kW
Marteaux	8 marteaux mobiles
Vitesse de rotation	3000 tr/min
Capacité du broyeur	40 kg de bagasse/h

II.2.1.2 Désamidonnation

II.2.1.2.1 Son désamidonné au LCA

Dans un premier temps, la désamidonnation du son à grande échelle est une extrapolation de la technique employée par Raynal Ioualalen *(1996)* à l'échelle laboratoire et consiste en une succession de lavages à l'eau. Conscient du fort potentiel des enzymes (α-amylase) pour la libération spécifique de l'amidon (résultats observés à petite échelle) un essai de désamidonnation enzymatique à grande échelle dans un extracteur Tournaire a été entrepris (Tableau II.2 2).

Lors de cette désamidonnation enzymatique du son, un premier lavage à l'eau est réalisé. Après filtration, il est suivi d'un second lavage avec injection d'enzymes, 2,1 ml d'enzyme BAN 480L (Novozyme, Danemark) ont été mis en contact avec le son à 40°C pendant 15 minutes. Enfin le son est lavé une troisième fois à l'eau.

Le son a été lavé dans un réacteur d'une capacité de 300 litres (Tableau II.2 2) muni d'une double enveloppe alimentée par un circuit de vapeur, générée par une chaudière électrique (AURA MAXI 120) fonctionnant à 50 % de sa puissance maximale.

Tableau II.2-2 : caractéristiques de l'extracteur (Tournaire) utilisé pour la désamidonnation

Extracteur	Tournaire
Capacité	300 L
Puissance maximale du moteur d'agitation	5,5 kW
Vitesse maximale d'agitation	60 tr/min
Puissance utile de la pompe d'évacuation	0,55 kW

L'eau nécessaire au lavage est directement injectée par un circuit interne et la mesure des quantités utilisées est effectuée grâce à un compteur volumétrique. Le mélange (son+eau) est agité en continu par une pâle hélicoïdale, dont la vitesse de rotation est réglée au minimum (20 tr/min).

La séparation liquide-solide, après chaque lavage, a été effectuée selon deux modes :

- par le circuit haut du réacteur afin d'éliminer le maximum d'amidon en suspension et d'éviter sa décantation avec les particules de son ;
- par filtration en fond de cuve au travers d'une toile filtrante de maille 100 µm.

Après le dernier lavage, le gâteau a été comprimé par injection d'air avant l'ouverture du fond de cuve pour sa collecte. Une ouverture totale de la partie basse du réacteur a permis la récupération finale de la matière. Cependant, étant donnée la forte capacité de rétention d'eau du son (Raynal-Ioualalen, 1996), et afin d'être conservé dans de bonnes conditions, le gâteau obtenu en fin de désamidonnation nécessite une déshydratation. Il a donc été essoré avec une essoreuse centrifuge (Rousselet, type RC 50), puis séché dans des étuves ventilées industrielles (France Etuve, type XL 2520).

Tableau II.2-3 : protocole et conditions de désamidonnation

Lavage du son	
Masse maximale de son brut introduite dans le réacteur	25 kg
Volume d'enzyme introduit	2,1 mL
Rapport liquide-solide (L/S)	10
Nombre de lavage	3
Température du mélange	40 °C
Temps de lavage total	45 minutes
Vitesse d'agitation	20 tr/min
Essorage centrifuge du son	
Capacité de traitement de l'essoreuse pour l'essorage du son désamidonné	40 kg/h
Vitesse de rotation lors de l'essorage	1500 tr/min
Séchage du son	
Température de séchage	50 °C
Temps de séchage total	12 h

II.2.1.2.2 Son désamidonné par Tereos syral

Un second lot de son de blé a été fourni par la société Téreos Syral. Cette fois la société a directement désamidonné le son selon un protocole interne mais toujours par voie enzymatique :

- Réaction enzymatique du son avec la Liquozyme à 80 °C pendant 2 heures
- Séparation liquide solide par décantation
- Rinçage à l'eau pendant 30 min
- Séparation liquide solide par décantation
- Séchage à l'air chaud du son à 108 °C

II.2.2 Extraction en réacteur fermé pressurisé (autoclave)

Les essais d'extraction en conditions hydrothermiques ont été réalisés dans un réacteur fermé (autoclave) en acier inoxydable, avec un volume utile de 250 mL (Figure II.2-1). Le dispositif a été éprouvé pour pouvoir supporter de fortes pressions. Il est relié à une vanne de détente ainsi qu'à un manomètre qui permet de suivre l'évolution de la pression dans l'autoclave. Pour la réalisation des essais, des bains d'huile de silicone sont utilisés pour permettre d'atteindre des températures élevées. Les bains sont installés sur un agitateur magnétique chauffant avec une sonde de température et un système de régulation de la température (IKA®, basic safety control digital).

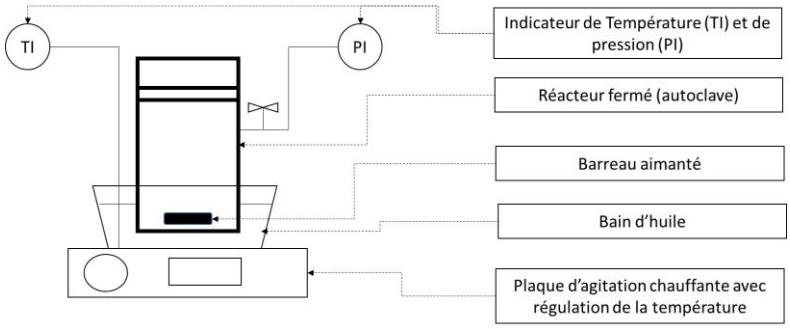


Figure II.2-1 : dispositif utilisé pour les essais d'extraction sous pression

Pour la réalisation d'un essai à une condition donnée, la masse de matière végétale et le volume d'eau associé sont introduits dans l'autoclave ainsi qu'un barreau aimanté. L'autoclave est ensuite soigneusement refermé à l'aide de six boulons à tête hexagonale.

Lors de cette étude la température a été fixée entre 160-170 °C et la pression 6,2 bars. L'objectif ici est d'évaluer l'influence du temps de séjour lors du prétraitement et du rapport liquide/solide.

La mise en œuvre d'un essai se déroule de la manière suivante :

Tout d'abord, le bain d'huile de silicone est préchauffé à 200°C sur l'agitateur chauffant, ensuite l'autoclave fermé, avec à l'intérieur un barreau aimanté et le mélange de biomasse/eau à température ambiante, est inséré dans le bain d'huile. Le début de l'essai de prétraitement correspond au moment où la température et la pression de consigne sont atteintes.

A la fin de l'essai, l'autoclave est sorti du bain d'huile et placé dans un bain de glace pour refroidissement. La pression dans l'autoclave redescend jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Une fois cette pression atteinte, l'autoclave peut être ouvert.

Le contenu est récupéré et transvasé dans un erlenmeyer, de l'eau distillée est ajoutée afin d'atteindre un rapport L/S (m/m) de 30. Une extraction sous agitation à température ambiante est réalisée pendant 15 minutes, ensuite le mélange est centrifugé à 9000 g pendant 10 minutes. Enfin le surnageant peut être récupéré pour analyse.

II.2.3 Extraction en réacteur thermo-mécano-chimique

II.2.3.1 Caractéristiques de l'extrusion bi-vis

La technologie mise en œuvre est une extrudeuse de taille industrielle (Clextral, type BC 45), à vis co-pénétrantes et co-rotatives (Figure II.2-2). Ces vis, disposées sur deux axes parallèles entraînés par un moteur à vitesse variable (type GS 1607), sont de profondeur de filet identique et tournent à la même vitesse dans un fourreau bilobé. Ce dernier entièrement modulable, est composé de sept 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. Les modules fermés peuvent être chauffés par induction et une régulation thermique est assurée individuellement sur chaque module par contrôle du chauffage et du débit d'eau de refroidissement via des électrovannes. Sur chaque module, deux ouvertures permettent l'introduction de liquide. Les profils de vis, d'une longueur totale de 140 cm, sont constitués d'éléments démontables de 5 à 10 cm de long de différents types. Le profil de vis est entièrement modulable. Les éléments de vis peuvent être agencés en fonction du traitement mécanique à 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 traitement de la matière.

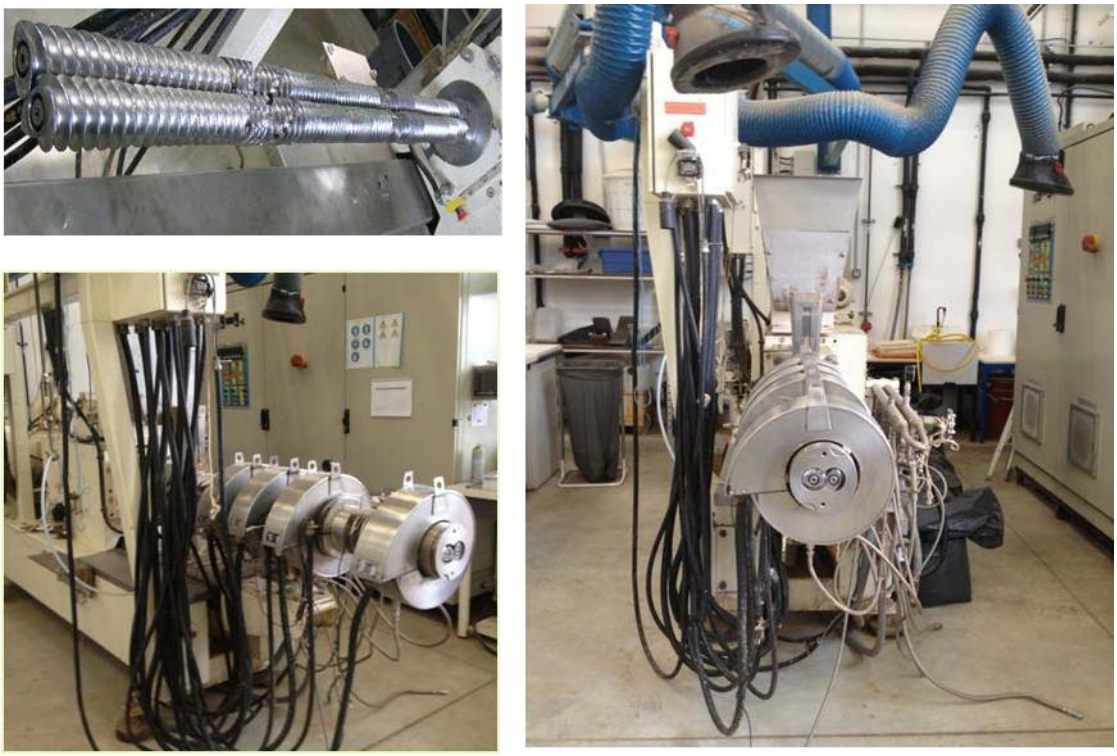


Figure II.2-2 : extrudeuse bi-vis Clextral BC45

Pour chaque essai d'extraction en bi-vis, l'énergie consommée est la somme de l'énergie mécanique spécifique et de l'énergie thermique spécifique. L'énergie mécanique spécifique ou EMS (W.h/kg) pour chaque essai est calculée comme suit :

$$EMS = \frac{I \times U \times N \times 0{,}95}{S \times N_{max}}$$

Où, pour la bi-vis BC 45, I est l'intensité mesurée (A), U est la tension de la bi-vis, soit 460V; N est la vitesse de vis (tr/min) lors de l'essai; S est le débit solide sec (kg/h) en entrée et N_{max} est la vitesse de vis maximale, soit 600 tr/min.

L'énergie thermique spécifique ou ETS (W.h/kg) pour chaque essai est calculée comme suit :

$$ETS = \frac{d \times C_{eau} \times \Delta T}{S \times 3600}$$

Où d est le débit (kg/h) de refroidissement; C_{eau} est la capacité calorifique de l'eau, soit 4180 J/kg.K ; S est le débit de solide sec (kg/h) en entrée; ΔT est la valeur absolue de la différence de température de l'eau en entrée et en sortie.

II.2.3.2 Caractéristiques des vis utilisées en extrusion bi-vis

Le Tableau II.2 4, répertorie les caractéristiques des principales vis utilisées avec l'extrudeuse bi-vis Clextral BC 45.

Tableau II.2-4 : caractéristiques des éléments de vis utilisés sur l'extrudeuse bi-vis Clextral BC45 (d'après Colas, 2012)

	Dénomination	Mélange	Cisaillement	Convoyage	Remarques
Vis à pas direct	Trapézoïdal double filet (**T2F**)	+	+	+++	Non auto-nettoyante
					Augmente l'avalement de la matière dans la zone d'alimentation
	Conjugué double filet (**C2F**)	+	+	+++	Auto-nettoyante
	Conjugué simple filet (**C1F**)	++	+	++	Auto-nettoyante
Eléments restrictifs	Disque malaxeur monolobe (**DM**) ou (MalO)	++	+++	+	Cisaillement plus important que les BB
					Compression radiale
					Augmente le temps de séjour
	Disque malaxeur bilobe (**BB**) ou (Mal2)	+++	++	0 (pour montage à 90°)	Forte action de mélange
					Convoyage plus ou moins important selon l'angle de montage
					Augmente le temps de séjour
Vis à pas inverse	Contre-filet à double filet conjugué (**CFC2**)	++++	++++	---	Forte contre-pression
					Augmente le temps de séjour
					Permet la formation d'un bouchon de matière
	Contrefilet à simple filet trapézoidal rainuré (**CF1T**)	++++	++++	--	Forte contre-pression
					Cisaillement important; défibrage
	Contre-filet à simple filet conjugué (**CFC1**)	++++	+++++	----	Très forte contre-pression
					Augmente le temps de séjour
					Permet la formation d'un bouchon de matière

Ainsi, les éléments à pas direct permettent essentiellement de faciliter le convoyage, les éléments restrictifs sont plus utilisés pour favoriser le mélange et le cisaillement, enfin les éléments à pas inverse, permettent également de favoriser le mélange tout en permettent un cisaillement très important de la matière végétale (Figure II.2-3).



Figure II.2-3 : éléments de vis utilisés sur l'extrudeuse bi-vis Clextral BC 45

II.2.3.3 Choix de la configuration

Le choix de la configuration à adopter pour l'extraction des hémicelluloses à partir des différentes biomasses est dicté par les caractéristiques des différentes biomasses. Ainsi pour la bagasse de canne à sucre comme pour les copeaux de hêtre, une configuration avec module filtrant ne pose pas de problème. Par contre pour le son de blé et la pulpe de betterave la présence d'amidon ou de pectine et la morphologie de la matière rendent difficile l'utilisation d'un module filtrant. Le Tableau II.2-5 résume les configurations choisies pour traiter les différentes matières premières en fonction des travaux antérieurs réalisés au laboratoire.

Tableau II.2-5 : configuration de l'extrudeuse en fonction des biomasses

Biomasse	Réferences	Caractéristiques du profil de vis	Configuration de l'extrudeuse bi-vis
Bagasse de canne à sucre	Magro, 1995 (Paille de blé)	2 zones de malaxeurs bilobes et 1 zone de contre filet	**Mode Extracteur**: convoyage, mélange, solubilisation et séparation L/S
Copeaux de bois de hêtre	N'Diaye 1996 et Celhay, 2012 (Bois)	1 zone de malaxeur bilobe et 1 zone de contre filet	
Pulpe de betterave	Rouilly, 2002 et Jorda, 2003, (Pulpe de betterave)	1 zone de malaxeur monolobe et 1 zone de contre filet rainuré	**Mode Contacteur - Imprégnateur**: convoyage, mélange, imprégnation
Son de blé désamidonné	Raynal, 1996 (Son de blé)	Profil mixte : association d'éléments simple filet et double filets	

II.2.3.3.1 Utilisation en mode extracteur

Comme indiqué dans le Tableau II.2-5, le mode extracteur s'applique parfaitement au traitement de la bagasse de canne à sucre et du bois de hêtre.

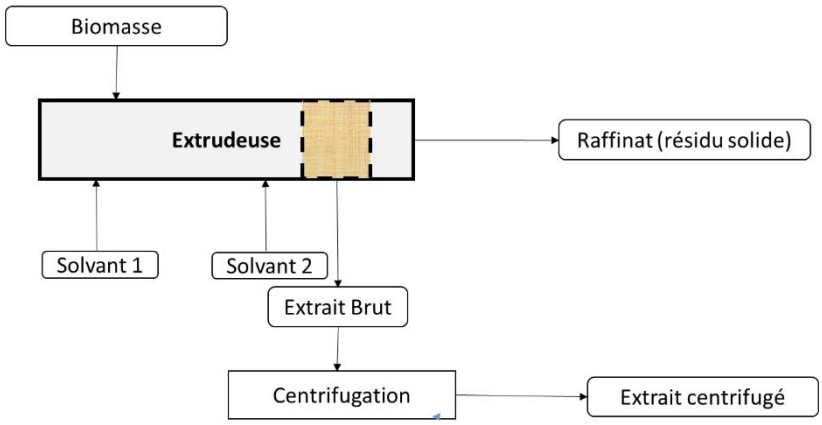


Figure II.2-4 : extrudeuse en mode extracteur

Cette configuration nécessite donc au préalable l'installation d'un module filtrant en fin de profil (Figure II.2-4). Au niveau de l'extrudeuse une entrée solide ainsi que deux entrées liquides sont retrouvées, en sortie un filtrat (extrait hémicellulosique brut) peut être collecté ainsi qu'un raffinat constitué du résidu cellulosique appauvri.

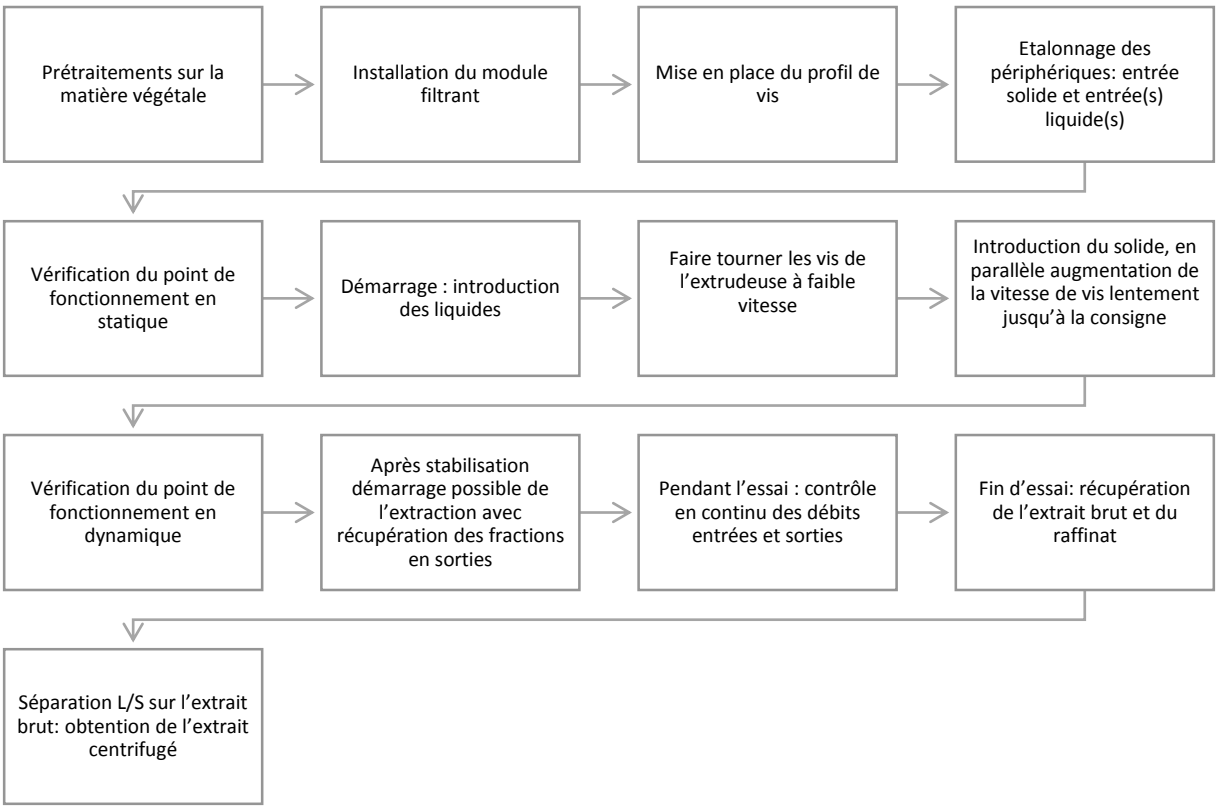


Figure II.2-5 : déroulement d'un essai d'extrusion en mode extracteur

La Figure II.2-5, récapitule le cheminement nécessaire pour la réalisation d'un essai d'extraction dans cette configuration.

Les débits solides et liquides sont adaptés de façon à obtenir des rapports liquide/solide sec prédéterminés. Le rapport est calculé en divisant le débit liquide (en kg/h) par le débit solide dont la teneur en matière sèche a été préalablement mesurée en kg/h. La part d'eau contenue dans le solide

est intégrée au rapport L/S en entrée. Chaque extraction en bi-vis a été réalisée à régime constant après stabilisation des paramètres d'extraction.

Deux rapports L/S peuvent être déterminés dans cette configuration. Un premier rapport $(L/S)_p$, (p pour prétraitement), se calcule en fonction du débit d'entrée en solide et du débit d'entrée en solvant au niveau de la première entrée liquide située au module 2 de l'extrudeuse. Le second rapport $(L/S)_g$, (g pour global), se calcule en fonction du débit d'entrée solide et des deux débits d'entrée liquide.

$$\left(\frac{L}{S}\right)_p = \frac{\mathrm{Q}_{\text{solvant 1}} + \mathrm{Q}_{\text{eau dans la biomasse}}}{\mathrm{Q}_{\text{solide sec}}}$$

$$\left(\frac{L}{S}\right)_g = \frac{\mathrm{Q}_{\text{solvant 1}} + \mathrm{Q}_{\text{eau dans la biomasse}} + \mathrm{Q}_{\text{solvant 2}}}{\mathrm{Q}_{\text{solide sec}}}$$

II.2.3.3.2 Utilisation en mode contacteur-imprégnateur

Comme indiqué dans le Tableau II.2-5, le mode contacteur-imprégnateur s'applique préférentiellement pour le traitement du son de blé et de la pulpe de betterave.

Cette configuration nécessite donc au préalable l'installation d'un module fermé au niveau de l'avant dernier module (Figure II.2-6). Au niveau de l'extrudeuse une entrée solide ainsi qu'une seule entrée liquide sont retrouvées. En sortie, une seule fraction peut être collectée : un extrudat constitué de matière déstructurée et imprégnée de solvant. L'extrudat est ensuite repris dans une cuve agitée avec un volume d'eau pour permettre l'extraction des hémicelluloses, enfin une dernière séparation solide liquide permet de récupérer un extrait hémicellulosique.

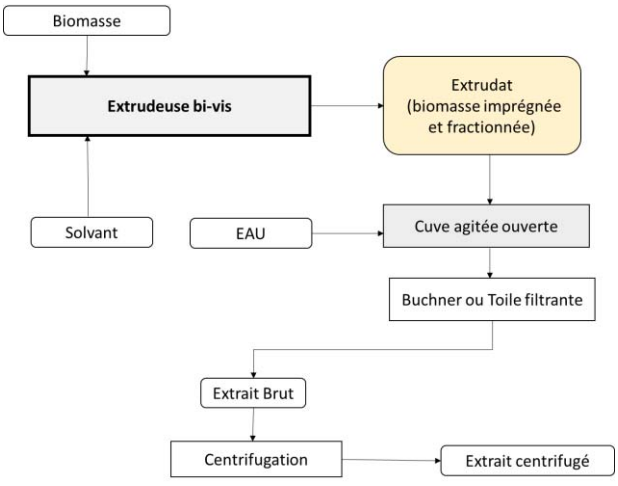


Figure II.2-6 : extrudeuse en mode contacteur-imprégnateur

La Figure II.2-7, récapitule le cheminement nécessaire pour la réalisation d'un essai d'extraction dans cette configuration.

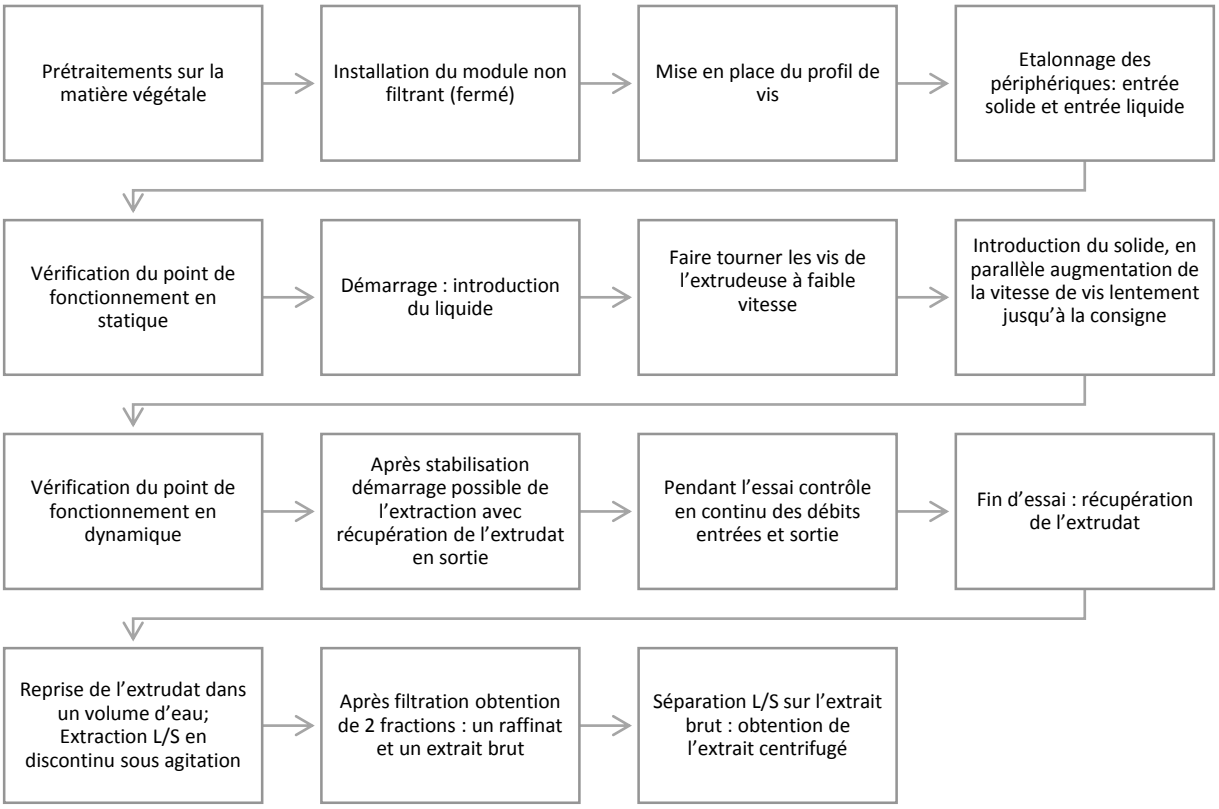


Figure II.2-7 : déroulement d'un essai d'extrusion en mode contacteur-imprégnateur

Dans cette configuration deux ratios L/S peuvent être déterminé. Un ratio $(L/S)_{extrusion}$, qui se calcule comme le ratio $(L/S)_{p}$ au niveau du prétraitement dans la configuration précédente c'est-à-dire en prenant en compte le débit d'entrée solide et le débit d'entrée liquide. Le second ratio, $(L/S)_{extraction}$, correspond au ratio entre l'extrudat récupéré en sortie d'extrusion et l'eau ajoutée pour réaliser l'extraction L/S en batch.

II.2.3.4 Choix du profil de vis

Les profils de vis utilisés lors des différents essais doivent être soigneusement choisis afin d'être compatible avec la configuration adoptée et avec les spécificités de la matière à fractionner.

II.2.3.4.1 Profils de vis utilisés en configuration extracteur

II.2.3.4.1.1 Profil de vis pour le traitement des copeaux de hêtre (Pf1_C)

Ce profil s'inspire des travaux de N'diaye, 1996 et Celhay, 2012 sur les coproduits du bois (Figure II.2-8).

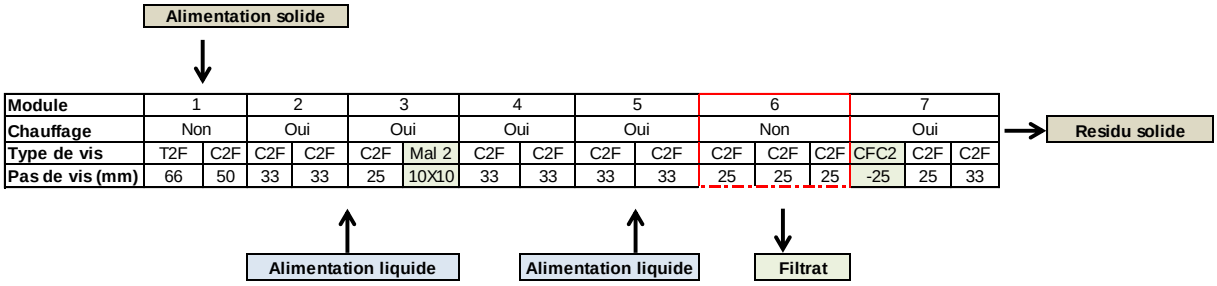


Figure II.2-8 : profil de vis pour le traitement des copeaux de hêtre (Pf1_C)

La configuration du profil de vis de l'extracteur bi-vis pour le traitement des copeaux de hêtre a été définie dans le but de mettre en œuvre trois zones fonctionnelles, de l'introduction de la matière première à la sortie de l'extrait liquide et du raffinat, où s'exercent successivement les opérations élémentaires suivantes : réduction de taille de la matière première par broyage, extraction liquide/solide et mise en contact sous cisaillement, séparation liquide/solide par pressage et filtration du liquide.

Le premier module, ouvert par le haut, permet l'introduction de la matière première grâce à un doseur à vis volumétrique préalablement étalonné. Les premières vis du profil, de type trapézoïdal à double filets et de pas élevé (T2F/66), sont des vis de convoyage. Elles favorisent l'introduction de la matière première dans le fourreau. Des vis de type conjugué à double filets, à pas direct et décroissant (C2F/50 puis C2F/33 puis C2F/25) assurent un transport efficace de la matière ainsi qu'une compression et une première mise en contact avec le solvant d'extraction au niveau du module 2. Ces vis réalisent, dans une moindre proportion, des opérations de mélange et de cisaillement du fait de leur caractère co-pénétrant (Figure II.2-9).

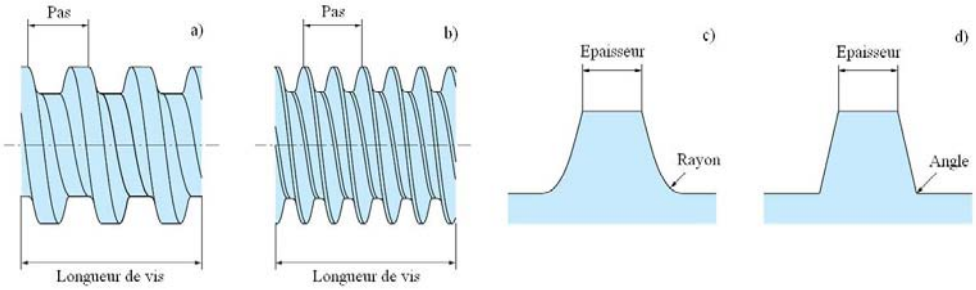


Figure II.2-9 : vis de convoyage a) en simple-filet et b) en double-filets, c) de type conjugué ou d) de type trapézoïdal

Le premier élément restrictif auquel est confrontée la matière déjà sous pression est la série des dix paires de disques malaxeurs bilobes (Mal2) disposé à 90° (Figure II.2-10). Ces derniers sont choisis pour assurer un effet de fort cisaillement et donc un défibrage ainsi qu'un mélange de la matière solide avec le liquide par détente par rapport à la contrainte des pas de vis réduit. Le convoyage y est nul.

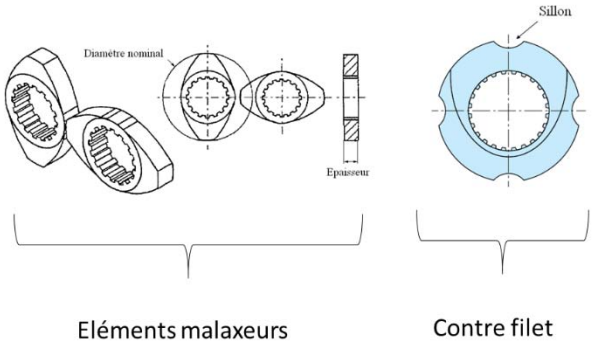


Figure II.2-10 : disques malaxeurs bilobes et vis de contre-filet

Une séquence de vis conjuguées double filets, à pas direct et décroissant (C2F/33 puis C2F/25) assurent le transport et la compression de la matière. La longue série de vis à pas moyen (C2F/33) permet de contacter la matière et l'eau dont l'alimentation est complétée par la seconde pompe au niveau du module 5. Les vis de contre-filet, à pas inverse (CFC2/-25), vers lesquelles la matière est poussée par les vis de convoyage en amont, permettent un mélange et un cisaillement intense de la matière. La matière au niveau des éléments de contre-filets applique une contrepression vis-à-vis de la matière arrivant dans cette zone, entraînant la formation d'un bouchon dynamique de fibres qui exerce une action de pressage. Le liquide exprimé de la matière traverse un filtre et constitue l'extrait aqueux brut. Le choix d'un pas de vis de 25mm est justifié par le souhait de limiter le cisaillement exercé sur la matière et la génération de fines particules entrainées au niveau du filtrat. Les filets de ces vis présentent un sillon qui autorise une fuite de la matière. Le pas de vis croissant de la zone de convoyage qui suit la zone de séparation liquide/solide permet d'expulser facilement le résidu d'extraction en sortie d'extracteur. Cette matière défibrée est appelée raffinat ou résidu solide.

Le profil de vis constitué essentiellement de zones de convoyage dont les vis sont co-rotatives et inter-pénétrantes est qualifié d'autonettoyant.

II.2.3.4.1.2 Profil de vis pour le traitement de la bagasse de canne à sucre (Pf2_R)

Ce profil s'inspire des travaux de Magro, 1995 sur le fractionnement de la paille de blé (Figure II.2-11).

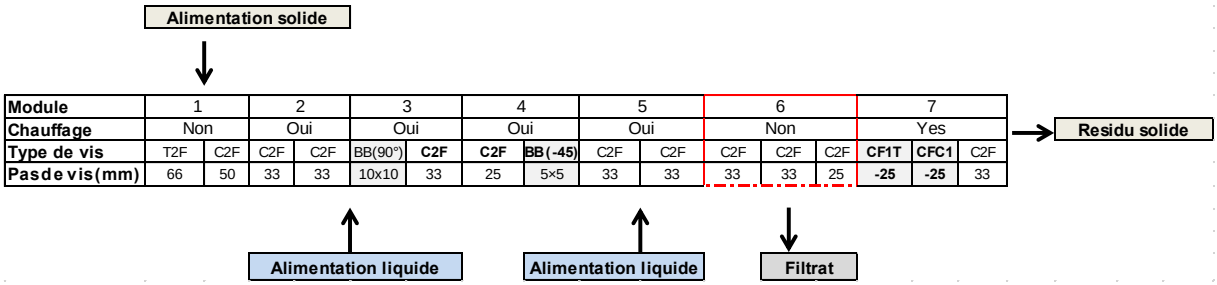


Figure II.2-11 : profil de vis pour le traitement de la bagasse de canne à sucre (Pf2_R)

L'extrudeuse est découpée en quatre zones théoriques de fonctionnement. Au niveau d'une première zone dite de convoyage la bagasse est introduite dans l'extrudeuse et convoyée par les vis à pas direct vers les zones suivantes. L'élément de vis à filet trapézoïdal de grand pas (T2F/66) placé en début de

profil, avant les éléments à filets conjugués (C2F), favorise l'entrée de la bagasse broyée dans le fourreau. Cette première zone est suivie d'une zone dite de mélange où la succession des éléments malaxeur bilobes BB (90°) et convoyage CF2 assure le mélange de la bagasse et du solvant (eau ou hydroxyde de sodium). Les éléments malaxeurs assurent un cisaillement de la matière et augmentent l'accessibilité de ses composants au solvant. Cette zone est chauffée par les fourreaux induthermes à une température de 80 °C. La diminution du pas de vis ainsi que la présence des éléments malaxeurs bilobes BB (45°) assure le remplissage des filets dans cette zone et donc un bon transfert de chaleur entre le fourreau, les vis et la matière.

Cette zone de mélange est suivie par une zone de lavage où l'eau de lavage est introduite en tête de zone et en aval des malaxeurs bilobes BB (45°) au sein du mélange (bagasse+solvant) homogénéïsé par les éléments de la zone de mélange. Cette zone doit permettre le passage en solution des hémicelluloses solubilisées mais encore emprisonnées dans la matrice végétale. Cette zone est chauffée mais dépourvue d'élément 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.

En fin de profil, la zone de séparation liquide solide est atteinte, la présence d'un élément restrictif (contre-filet rainuré : CF1T) 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 (bagasse+solvant) est alors pressé et essoré. La fraction liquide (l'extrait) passe à travers le filtre et est recueillie pour être traitée ultérieurement, alors que la matière fibreuse (le raffinat) passe à travers le contre-filet et est convoyée jusqu'à la sortie libre de l'extrudeuse.

II.2.3.4.2 Profil de vis utilisé en configuration contacteur–imprégnateur

Ces profils ont été choisis afin de pouvoir mener des essais sans module filtrant et ainsi ne plus être soumis à la qualité de la séparation liquide solide au niveau de l'extrudeuse (Figure II.2-12). Des profils plus contraignants peuvent être mis en place car l'extrudeuse n'est utilisée qu'en tant que contacteur-imprégnateur. La matière va être déstructurée et imprégnée du solvant utilisé pendant l'extrusion. En sortie d'extrusion, une seule fraction est récupérée : un extrudat sur lequel une extraction liquide/solide est réalisée après l'avoir laissé avec un certain volume d'eau, sous agitation pendant une heure.

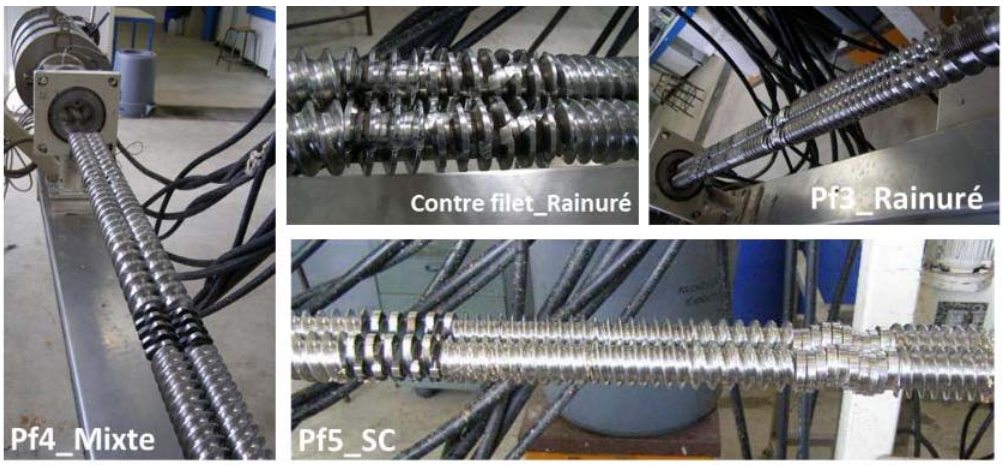


Figure II.2-12 : profils de vis utilisés en configuration contacteur-imprégnateur

Ainsi trois profils de vis supplémentaires ont été établis : deux premiers inspirés de travaux réalisés sur la pulpe de betterave et le son de blé et un dernier sans contrefilet qui a été établi afin de faciliter le convoyage de la matière pour des essais à haute température avec des rapports liquide/solide élevés.

II.2.3.4.2.1 Profil de vis pour le traitement de la pulpe de betterave (Pf3_R)

Ce profil s'inspire des travaux de Rouilly, 2002 et Jorda, 2003 sur la pulpe de betterave (Figure II.2-13).

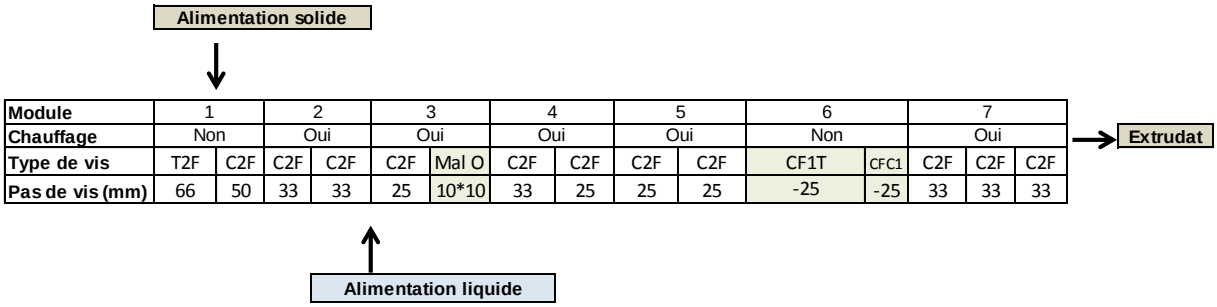


Figure II.2-13 : profil de vis pour le traitement de la pulpe de betterave (Pf3_R)

Au niveau de la zone de convoyage des vis de convoyage à pas décroissant sont retrouvées afin de comprimer la matière avant la zone de mélange. Au niveau de la zone de mélange, un jeu de 10 éléments malaxeurs monolobes (MalO) est retrouvé, il permet un cisaillement ainsi qu'un mélange important de la matière avec le solvant et présente l'avantage d'augmenter le temps de séjour. Après ces éléments restrictifs une zone de détente est retrouvée, puis le pas des vis décroit afin de comprimer de nouveau la matière jusqu'à atteindre un élément de vis à pas inversé : le contrefilet rainuré (CF1T). Ce dernier, associé à un contrefilet simple filet conjugué (CFC1), induit une action très déstructurante sur la matière préalablement comprimée. Enfin, en aval de ces éléments de restrictions, une nouvelle zone de détente est introduite afin de faciliter l'évacuation de la matière, déstructurée et imprégnée de solvant, sous forme d'extrudat.

II.2.3.4.2.2 Profil de vis pour le traitement du son de blé (Pf4_Mixte)

Ce profil s'inspire des travaux de Raynal, 1996 sur le son de blé (Figure II.2-14).

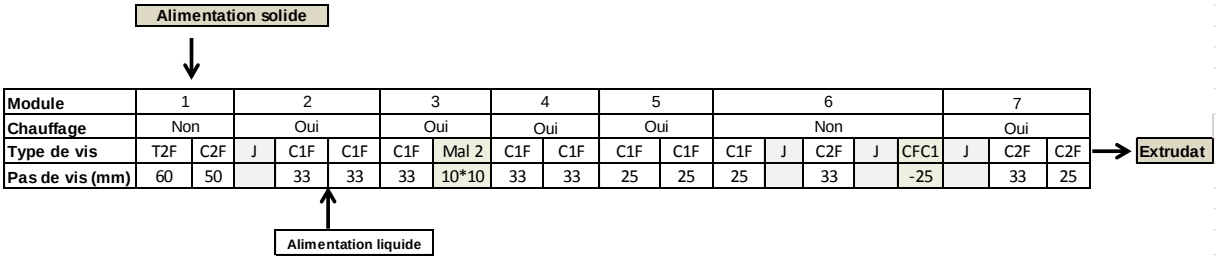


Figure II.2-14 : profil de vis pour le traitement du son de blé (Pf4_Mixte)

Ce profil a pour caractéristique d'associer des éléments de vis simple filet à des éléments de vis double filets d'où son nom de profil mixte. Afin de permettre la transition entre ces deux familles de vis des éléments de jonction (J) sont ajoutés. Ainsi en début et en fin de profil, des vis de convoyage double filets sont retrouvées afin de faciliter l'entrée et la sortie de la matière dans l'extrudeuse. Entre les

modules 2 et 6, ce sont plutôt les éléments de vis simple filet qui sont adoptés. Ils permettent une action plus intense sur la matière et du fait de leur action limitée sur le convoyage, ils permettent d'augmenter le temps de séjour.

II.2.3.4.2.3 Profil de vis sans contrefilet (Pf5_SC)

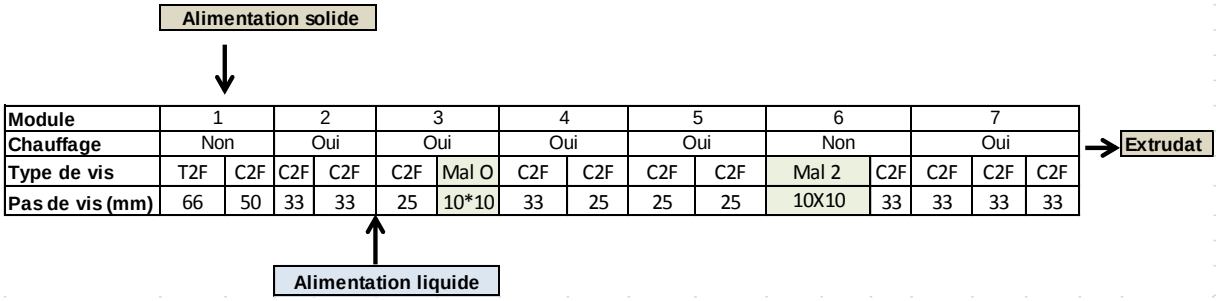


Figure II.2-15 : profil de vis sans contrefilet (Pf5_SC)

Ce dernier profil sans contrefilet (Figure II.2-15) a été élaboré afin de faciliter le transport de la matière dans des conditions où les ratios liquide/solide sont élevés. Ainsi le fait de remplacer les contrefilets par des éléments malaxeurs bilobes, au niveau du module 6, rend le profil moins contraignant et limite les risques de blocage de la matière.

II.2.3.5 Gestion des périphériques de l'extrudeuse BC 45

II.2.3.5.1 Armoire électrique de commande

L'appareil est piloté directement à partir d'une armoire de commande qui permet de contrôler la vitesse de vis, le débit d'alimentation de solide par la trémie et les consignes de température des différents modules constituant le fourreau. L'armoire de commande affiche également les paramètres de fonctionnement de l'extrudeuse tels que l'ampérage, la vitesse de rotation des vis et les températures. Les caractéristiques de l'armoire électrique sont les suivantes : une tension triphasée d'alimentation de 380 V avec une fréquence de 50 Hz et une intensité installée par phase de 190 A.

II.2.3.5.2 Trémie d'alimentation solide

Une trémie doseuse à vis sans fin (type 40 de Clextral) permet l'alimentation solide par le haut du premier module, en partant du moteur. La trémie possède deux vis sans fin disposées en parallèle et entraînées par un moteur à vitesse modulable. Les caractéristiques de la trémie sont les suivantes : un volume total de 40 litres et une vitesse maximale des vis de 227 tr/min.

La correspondance entre la vitesse de vis qui est fixée par l'opérateur, et le débit solide délivré par la trémie est une variable à vérifier. En effet, l'écoulement dans la trémie dépend de la taille des particules, de leur poids, de l'homogénéité de l'ensemble des particules et du taux d'humidité de la matière. De plus, la trémie effectue un tri des particules selon la granulométrie avec les plus fines particules dans la partie inférieure et les plus grosses particules dans la partie supérieure de la trémie. Si la matière n'est pas homogène ce classement sera plus prononcé et le débit en alimentation solide en devient donc plus fluctuant. Par ailleurs, le taux d'humidité modifie le poids et la viscosité de la matière, influençant directement son écoulement. Une matière humide aura également tendance à

« vouter » plus facilement dans une trémie, formant un pont au-dessus des vis et diminuant ainsi le débit d'entrée solide, un facteur déterminant pour la stabilité des paramètres d'extraction en bi-vis. L'humidité de la matière première est donc également un point clé pour l'alimentation solide. Pour finir, l'usure progressive des vis, impacte sur l'efficacité de la trémie.

Ainsi, la trémie est étalonnée avant chaque extraction pour chaque matière. Pour cela, cinq points de débit (kg/h) sont réalisés en faisant tourner la trémie durant 3 min à une vitesse donnée et en rapportant la masse en sortie de trémie à la durée de fonctionnement. La droite d'étalonnage est tracée avec en abscisse la vitesse de vis et en ordonnée le débit solide. L'équation de la droite permet de définir la vitesse de vis à sélectionner pour un débit désiré. Cette vitesse est par la suite vérifiée expérimentalement.

II.2.3.5.3 Pompes de liquide

L'alimentation liquide est répartie entre une ou deux pompes (en fonction de la configuration choisie) au niveau de deux modules différents. Le premier solvant (eau ou NaOH) est introduit dans le fourreau en fin de module 2 grâce à une pompe volumétrique à piston DKM K20-2-PP16 (Clextral). Le débit maximal de cette pompe est de 20 L/h avec une pression de 10 bars. Le second solvant (généralement de l'eau de lavage) est introduit dans le fourreau en début de module 5 grâce à une pompe volumétrique à piston DKM K20-2-P32 (Clextral). Le débit maximal de cette pompe est de 85 L/h avec une pression de 40 bars.

Tout comme la trémie, l'usure des pompes entraîne la nécessité de les étalonner régulièrement pour vérifier la correspondance entre le pourcentage d'ouverture de la course du piston fixé par l'opérateur et le débit liquide délivré par les pompes. La façon de procéder est la même que pour l'étalonnage de la trémie.

II.2.4 Méthodes de séparation liquide-solide

En configuration extraction, une première séparation liquide-solide est réalisée par filtration à travers la grille intégrée en sortie d'extrudeuse bi-vis au niveau du module filtrant. Cependant, cette grille ne permet pas d'empêcher le passage de particules fines, et une deuxième étape de séparation liquide-solide est donc nécessaire afin de débourber l'extrait hémicellulosique avant tout autre traitement.

II.2.4.1 Séparation à l'échelle pilote : filtration centrifuge

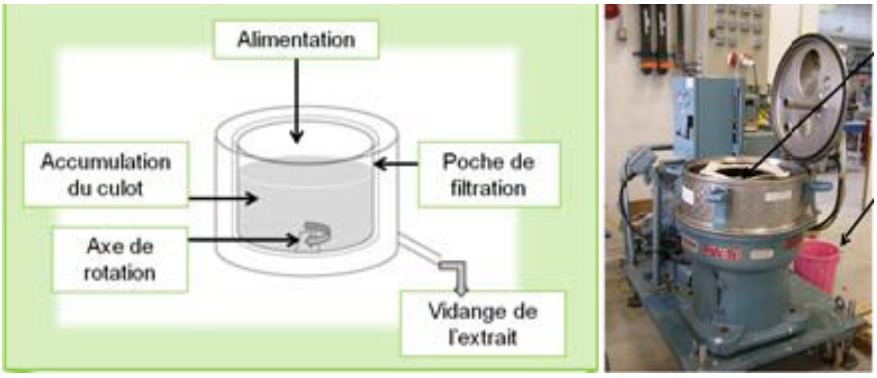


Figure II.2-16 : principe de l'essoreuse Rousselet et illustration d'après Jacquemin, 2013

C'est une séparation liquide-solide par filtration (Figure II.2-16) au moyen d'une centrifugeuse à bol ou essoreuse (Rousselet, type RC 50), munie d'une poche de filtration en tissu (polypropylène) de maille de 10 µm (Tableau II.2-6). La force centrifuge va permettre la filtration de la solution par rétention des particules de diamètre supérieur à la maille de la toile.

Tableau II.2-6 : caractéristiques de l'essoreuse centrifuge ROUSSELET RC 50

Essoreuse	Rousselet RC 50
Volume utile	34 L
Charge maximale	42,5 kg
Maille de la toile	10 µm
Surface filtrante	0,5 m²
Vitesse maximale	2250 tr/min
Puissance moteur	4 kW

II.2.4.2 Séparation à l'échelle laboratoire

II.2.4.2.1 Centrifugation

Les extraits bruts sont récupérés dans des tubes de centrifugation et centrifugé entre 5000 et 9000 tr/min pendant 10 à 15 min à 20°C selon la qualité de la séparation de la partie insoluble (culot) et de l'extrait clarifié (centrifugeuse sigma 6_16KS).

II.2.4.2.2 Filtration sur Buchner

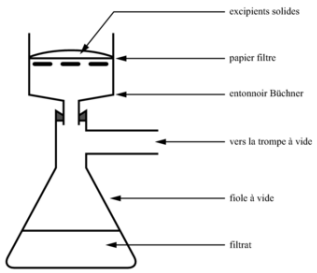


Figure II.2-17 : filtration sur buchner

En fonction de la solution à filtrer différents dispositifs peuvent être utilisés (Figure II.2-17) :

- Buchner en céramique avec papier filtre ;
- Buchner en céramique avec une toile filtrante de porosité 100 µm ;
- Entonnoir filtrant avec fritté de porosité 2, 3 ou 4 (10 à 100 µm).

II.3 Méthodes de purification

II.3.1 La séparation membranaire

II.3.1.1 Ultrafiltration pour concentrer les extraits hémicellulosiques

Malgré l'utilisation d'un rapport liquide/solide inférieur à une extraction en discontinu, l'extrusion bi-vis est tout de même une voie d'extraction humide qui conduit à la production d'extraits dilués qui doivent être ensuite concentrés. Dans cette étude, un procédé membranaire a été envisagé : l'ultrafiltration.

La concentration a été menée avec un pilote d'ultrafiltration tangentielle. La membrane, sélectionnée à partir de résultats antérieurs (Maréchal P. et al., 2003 ; Jacquemin, 2013), est une membrane fibres creuses en polyéthersulfone de seuil de coupure de 30 kDa (GE Healthcare, type UFP-30-C-9A), dont les caractéristiques figurent dans le Tableau II.3-1.

L'extrait contenant les hémicelluloses est contenu dans un récipient en polypropylène de 30 L (Figure II.3-1). Il est introduit dans le module d'ultrafiltration par une pompe à lobes (PCM, type ATV 31) dont les caractéristiques figurent dans le Tableau II.3 2. La pression est réglée manuellement et contrôlée avec deux manomètres à l'entrée et à la sortie du module d'ultrafiltration.

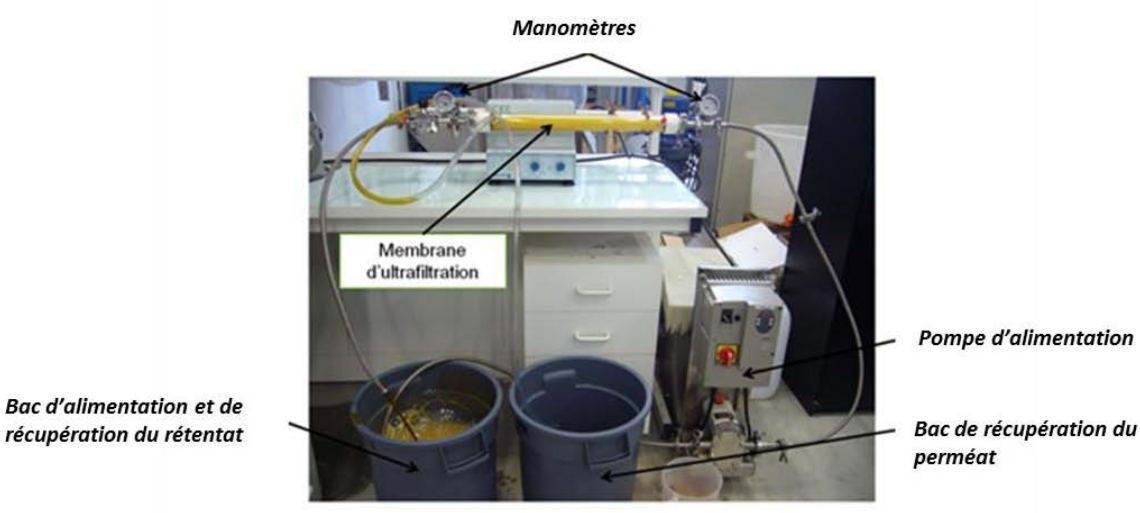


Figure II.3-1 : dispositif expérimental d'ultrafiltration

Tableau II.3-1 : caractéristiques du module d'ultrafiltration

Membrane	GE Healthcare, UFP-30-C-9A
Diamètre des pores	30 (kDa)
Module d'ultrafiltration et matériau	Fibres creuses en Polyéthersulfone
Diamètre des fibres	0,5 (mm)
Longueur du module	63,5 (cm)
Surface filtrante	1,15 (m^2)
Nombre de fibres	1300

Tableau II.3-2 : caractéristiques de la pompe utilisée pour l'ultrafiltration

Pompe	PCM, type ATV 31
Puissance maximale de la pompe d'ultrafiltration	1,5 kW
Pourcentage d'utilisation	60%

Les extraits hémicellulosiques ont été filtrés selon deux modes différents : le mode recyclage et le mode concentration (Figure II.3-2).

Le mode recyclage 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 permet de mesurer la perméabilité de la membrane à la solution, d'évaluer les colmatages possibles et de déterminer les paramètres opératoires pour la concentration des extraits.

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. Ceci permet à la fois la concentration et la purification des fractions en fonction des molécules retenues par la membrane. Les extraits hémicellulosiques essorés ou centrifugés ont été concentrés jusqu'à un facteur de concentration massique (FCM) de 2.

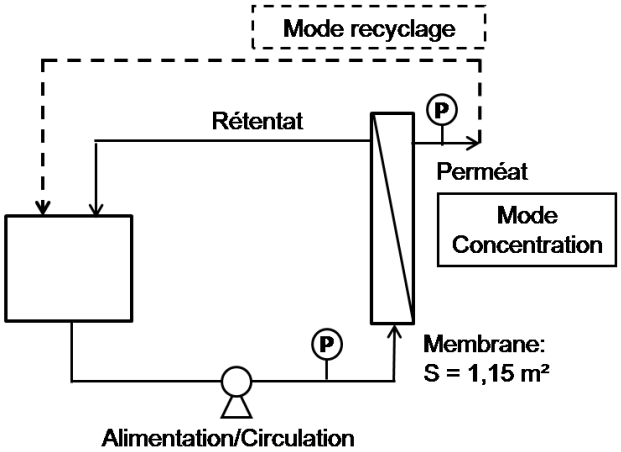


Figure II.3-2 : modes de filtration: mode recyclage (en pointillés) et mode concentration (en traits pleins)

Des mesures du débit de perméat sont effectuées toutes les 5 minutes. En outre, les masses de perméats récoltées sont pesées, de manière à calculer le facteur de concentration massique, selon la formule suivante, au cours du temps :

$$FCM = \frac{M_i}{M_t}$$

Avec :
M_i est la masse initiale de solution de recirculation (g)
M_t est la masse de solution de recirculation à l'instant t (g)

II.3.2 La chromatographie sur résine

II.3.2.1 Caractéristiques des résines utilisées

L'ensemble des résines ont été fournies par différentes sociétés : Rohm&Haas et Dow chemical.

II.3.2.1.1 Résines adsorbantes

Les caractéristiques des résines adsorbantes utilisées lors des essais de purification sont présentées dans le Tableau II.3-3.

Tableau II.3-3 : caractéristiques des résines adsorbantes

Résines d'adsorption	Diaion HP 20	XAD 7 HP	FPX 66	XAD 16	XAD 4
Matrice	Polymère de polystyrène réticulé	polymère acrylique aliphatique réticulée	Polymère aromatique macroréticulé	Polymère aromatique aliphatique macroréticulé	Polymère aromatique macroréticulé
Taille moyenne des particules (mm)	0,5	0,56-0,71	0,6-0,75	0,56-0,72	0,49-0,69
Surface spécifique (m^2/g)	600	380	700	>800	>750
Porosité (ml/ml)	1,3	>0,5	1,4	>0,55	>0,5
Densité spécifique	1,01	1,06-1,08	1,015 à 1,025	1,08	1,01-1,03
Teneur en humidité (%)	55-65	61-69	60 à 68	62-70	54-60

II.3.2.1.2 Résines d'échange d'ions

Les caractéristiques des résines d'échange d'ions utilisées lors des essais de purification sont présentées dans le Tableau II.3-4 et Tableau II.3-5.

Tableau II.3-4 : caractéristiques des résines d'échanges d'ions

Résines d'échange d'ions	IRA 958-Cl	Ambersep 900-OH	IRA 900-Cl
Matrice	polymère acrylique aliphatique macroréticulé	copolymere styrène divinylbenzene	copolymere styrène divinylbenzene
Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire	Ammonium quaternaire type 1	Triméthyl ammonium
Ion libre	Chlorure	Hydroxyde	Chlorure
Type	Anionique fortement basique	Anionique fortement basique de type 1	Anionique fortement basique de type 1
Taille moyenne des particules (mm)	0,63-0,85	0,3-1,2	0,65-0,82
Capacité total d'échange (mEq/mL)	0,8	0,8	≥ 1,00
Teneur en humidité (%)	66-72	66-75	58-63

Tableau II.3-5 : caractéristiques des résines d'échanges d'ions

Résines d'échange d'ions	FPA 90 Cl	FPA 91 Cl	IMAC HP 336
Matrice	polymère de polystyrène réticulé	polymère de polystyrène réticulé	polymère polyacrylique
Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire	$-N^{+}(CH_3)_2C_2H_4OH$	$-COO^{-}$
Ion libre	Chlorure	Chlorure	H^{+}
Type	Anionique fortement basique	Anionique basique	Cationique faiblement acide
Taille moyenne des particules (mm)	0,65-0,82	0,53-0,80	0,55-0,75
Capacité total d'échange (mEq/mL)	>1	>1	> 3,90
Teneur en humidité (%)	58-64	54-61	54-58

II.3.2.1.3 Conditionnement des résines

Le gonflement de la résine dans l'eau permet aux pores et aux canaux de la résine de s'élargir. Les échanges ultérieurs avec une solution aqueuse sont ainsi facilités. En outre, les molécules d'eau viennent solvater les groupements ioniques. Elles peuvent provoquer une ionisation des liaisons et une dissociation des ions ainsi formés (*Trémillon, 1965*). Le lavage à l'eau permet également l'élimination des impuretés présentes dans le polymère.

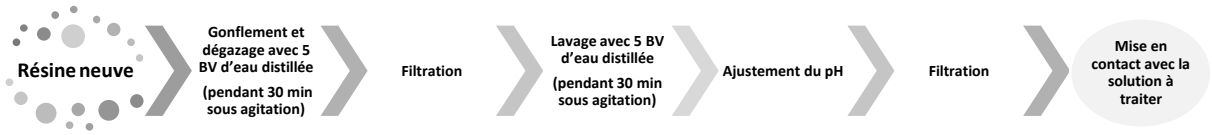


Figure II.3-3 : conditionnement d'une résine

Les résines subissent deux rinçages successifs à l'eau distillée pendant 30 minutes avec 5 BV d'eau (Bed Volume ou volume de résine) avant utilisation (Figure II.3-3). Après cela, la résine est ajustée au pH souhaité à l'aide d'acide chlorhydrique ou de d'hydroxyde de sodium sous agitation. Le pH de la solution ou de l'extrait à traiter est également ajusté avant sa mise en contact avec une résine. Le pH est contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (FE20-ATC kit Five Easy™), avec électrode à capteur de température intégré (électrode de pH/Température LE438).

II.3.2.2 Essais de fixation en mode discontinu

II.3.2.2.1 Description du système en réacteur agité avec agitation magnétique

Les premiers essais de purification par fixation sur résines adsorbantes ou d'échange d'ions ont été réalisés en batch. Pour chaque test, une masse de résine conditionnée (en g) est placé dans un volume de solution modèle ou d'extrait, déterminé en fonction du ratio souhaité, et l'ensemble est placé dans un réacteur sous agitation magnétique. Après la phase de fixation, le mélange est filtré sur Büchner ou sur toile filtrante (Figure II.3-4).

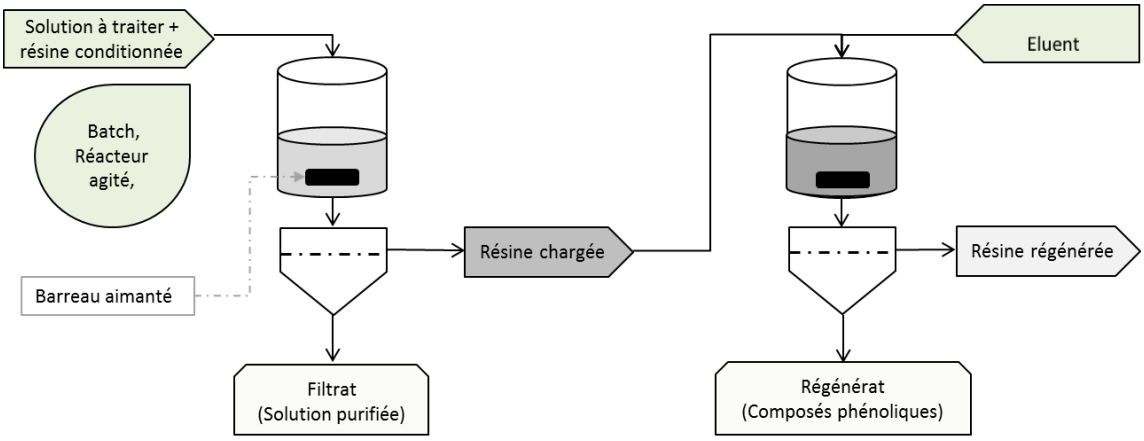


Figure II.3-4 : étapes de fixation et de désorption

Ce système a été utilisé pour les essais préliminaires uniquement, certaines résines se retrouvants broyées en fin de fixation le choix a été fait de changer de système d'agitation.

II.3.2.2.2 Description du système en réacteur agité avec agitation mécanique

La majorité des essais de fixation et de désorption en discontinu, a été réalisée avec un système à agitation mécanique (Figure II.3-5). Dans un premier temps les résines conditionnées et les solutions à traiter sont introduites dans des tubes en pyrex, ensuite ces tubes avec leur support sont introduits dans un bain thermostaté, la température est maintenue constante et la vitesse d'agitation est réglée à 150 tr/min.

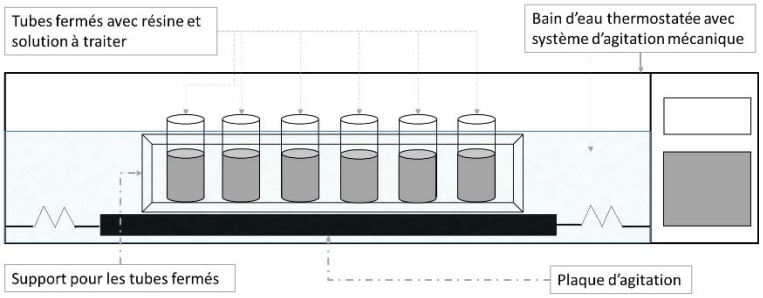


Figure II.3-5 : système de fixation avec agitation mécanique

Le principal avantage de cette configuration est de permettre de préserver la structure des résines tout en maintenant une température constante tout au long de l'expérience.

II.3.2.2.3 Types de solution à traiter

II.3.2.2.3.1 Solutions modèles

Différentes solutions modèles ont été utilisées pour étudier le comportement des résines chromatographiques pour la fixation des composés phénoliques (Tableau II.3-6). En premier lieu des solutions mono-soluté avec des composés phénoliques standards (acide coumarique, acide férulique, ou lignine alkali). Ensuite des solutions bi-solutés avec un des mêmes composés phénoliques standards auxquels est ajouté un des sucres monomériques (xylose ou arabinose) ou polymériques (xylane) ou encore des sels (chlorure de sodium). Enfin dans un dernier temps des solutions mutli-solutés ont été élaborées avec cette fois un mélange de plusieurs composés phénoliques en présence de sucre.

II.3.2.2.3.2 Extraits hémicellulosiques de végétaux

Les différents extraits de végétaux issus des essais d'extraction en extrusion bi-vis ont été étudiés (Tableau II.3-7). Les études se sont concentrées sur les extraits présentant les plus fortes teneurs en composés phénoliques à savoir les extraits alcalins. Ainsi des extraits de bagasse de canne à sucre, de pulpe de betterave, de son de blé et de copeaux de hêtre ont été étudiés.

II.3.2.2.4 Opérations réalisées en mode discontinu

Les résines qui fixent les composés phénoliques ont été testées en réacteurs agités. En fonction des conditions étudiées différentes quantités de résines conditionnées ont été mises en contact avec un certain volume de solution à purifier pendant un temps donné, à une température donnée.

Après la phase de fixation, c'est-à-dire après mise en contact de la solution avec la résine pendant la durée définie, l'ensemble résine/solution est filtré sur Büchner. Le filtrat peut alors être récupéré pour analyse. La quantité de composés phénoliques restante dans le filtrat est dosée et la capacité de fixation de la résine (q_f) ainsi que le rendement de fixation (y_f) sont calculés par différence par rapport à la quantité présente initialement dans la solution à traiter.

$$q_f = \frac{\text{quantité de soluté fixée sur la résine (mg)}}{\text{masse de résine utilisée (g)}}$$

$$q_f = \frac{(C_{initiale} - C_{finale}) \times V_{solution}}{m_{résine}}$$

$$y_f = \frac{\text{quantité de soluté fixée sur la résine (mg)} \times 100}{\text{quantité initiale de soluté dans la solution (mg)}}$$

$$y_f = \frac{(C_{initiale} - C_{finale}) \times V_{solution}}{C_{initiale} \times V_{solution}} \times 100$$

Avec : q_f, capacité de fixation (mg/g) ; y_f, rendement de fixation (%) ; $C_{initiale}$ et C_{finale}, concentration en soluté avant et après passage sur la résine (mg/L) ; $V_{solution}$, le volume de solution (L) et enfin $m_{résine}$, la masse de résine (g).

De même après la phase de désorption, la quantité de composés phénoliques récupérée dans le régénérat (éluant chargé) est dosée. Un rendement de désorption (y_d) peut être calculé par rapport à la quantité fixée par la résine et un rendement de récupération (y_r) peut être calculé par rapport à la quantité présente initialement dans la solution lors de la phase de fixation.

$$y_d = \frac{\text{quantité de soluté désorbée dans l'éluant(mg)} \times 100}{\text{quantité de soluté fixée sur la résine (mg)}}$$

$$y_d = \frac{C_{éluant} \times V_{éluant}}{(C_{initiale} - C_{finale}) \times V_{solution}} \times 100$$

$$y_r = \frac{\text{quantité de soluté désorbée dans l'éluant(mg)} \times 100}{\text{quantité initiale de soluté dans la solution (mg)}}$$

$$y_r = \frac{C_{éluant} \times V_{éluant}}{C_{initiale} \times V_{solution}} \times 100$$

Avec : y_d, rendement de désorption (%) ; y_r, rendement de récupération (%) ; $C_{éluant}$, concentration en soluté dans l'éluant (mg/L) et $V_{éluant}$, volume d'éluant (L)

II.3.2.2.4.1 Paramètres suivis lors de l'étape de fixation

Plusieurs expériences ont été réalisées pour évaluer l'influence des différents paramètres sur l'étape de fixation. Lors de chacune de ces expériences un paramètre est évalué en maintenant les autres paramètres constants.

Les paramètres suivis sont les suivants : le type de résine (criblage), le pH, la température, le rapport solution/résine, la présence d'autres solutés, le nombre de cycle de fixation, l'association de différentes résines, le temps de contact et enfin la concentration initiale en soluté.

Les Tableau II.3-6 et Tableau II.3-7, présentent les différentes solutions modèles et les différents extraits de végétaux utilisés lors des essais de purification.

Tableau II.3-6 : inventaire des différentes solutions modèles et des paramètres suivis

Solution	Composition	Concentration (g/L)	Paramètres étudiés
Mono-soluté	[AC]	[0,5] et [1]	temps, pH, type de résine, température et rapport soluté/résine
	[AF]	[1]	
	[LG]	[0,5] ; [1] et [2]	
	[AC]	[0,25 à 2] et [0,25 à 0,5]	concentration, type de résine
	[AF]	[0,25 à 2] et [0,5 à 1]	
	[LG]	[0,25 à 2] et [0,25 à 0,5]	
Bi-solutés avec xylose (xyl) ou xylane	[AC]/[Xyl]	[0,5]/[1] et [1]/[1]	temps, pH, type de résine, température, rapport soluté/résine et association de résine
	[AC]/[Xylane]	[1]/[1]	
	[AF]/[Xyl]	[1]/[1]	
	[AF]/Xylane]	[1]/[1]	
	[LG]/[Xyl]	[0,5]/[1]; [1]/[1] et [2]/[2]	
	[LG]/Xylane]	[0,5]/[1]; [1]/[1] et [2]/[2]	
	[AC]/Xyl]	[0,25 à 0,5]/[1]	concentration, type de résine
	[AF]/Xyl]	[0,5 à 1]/[1]	
	[LG]/Xyl]	[0,25 à 2]/[1] et [2 à 20]/[2]	
	[LG]/Xylane]	[0,25 à 2]/[1] et [2 à 20]/[2]	
Bi-solutés avec arabinose	[AC]/[Ara]	[1]/[1]	temps
	[AF]/[Ara]	[0,5]/[1]	
	[AC]/[Ara]	[0,25 à 0,5]/[1]	concentration
	[AF]/[Ara]	[0,5 à 1]/[1]	
Bi-solutés avec sels	[LG]/NaCl]	[2]/[2 à 15% (p/v)]	présence de sels, type de résine
Mixte	[AC]/[AF]/[LG]/[XyL]	[1]/[0,5]/[0,5]/[1]	temps
	[AC]/[AF]/[LG]/[Ara]	[1]/[0,5]/[0,5]/[1]	

AC : acide coumarique; AF : acide férulique ; LG : lignine; Xyl : xylose; Ara : arabinose; NaCl : chlorure de sodium

Tableau II.3-7 : inventaire des différents extraits de végétaux et des paramètres suivis

Extrait alcalin	Concentration de l'extrait (mg EAG/L)	Paramètres suivis	Type de résine
bagasse de canne à sucre	3326	temps de contact	adsorbantes
bagasse de canne à sucre	3305	temps de contact	ioniques
bagasse de canne à sucre	1151	temps de contact	ioniques
pulpe de betterave	344	temps de contact	ioniques
son de blé	159	temps de contact	ioniques
copeaux de hêtre	54	temps de contact	ioniques
bagasse de canne à sucre	2637	pH	adsorbantes et ioniques
bagasse de canne à sucre	1338	type de résine	adsorbantes
bagasse de canne à sucre	1335	type de résine	ioniques
bagasse de canne à sucre	1081	température	adsorbantes
bagasse de canne à sucre	941	température	ioniques
bagasse de canne à sucre	555	nombre de cycle	adsorbantes
bagasse de canne à sucre	568	nombre de cycle	ioniques
bagasse de canne à sucre	1028	association de résine	adsorbantes et ioniques
bagasse de canne à sucre	152 à 1037	concentration avec 10 BV	adsorbantes
bagasse de canne à sucre	175 à 902	concentration avec 10 BV	ioniques
bagasse de canne à sucre	461 à 1114	concentration avec 20 BV	ioniques
pulpe de betterave	137 à 358	concentration avec 20 BV	ioniques
son de blé	65 à 168	concentration avec 20 BV	ioniques
copeaux de hêtre	19 à 54	concentration avec 20 BV	ioniques

II.3.2.2.4.2 Paramètres suivis lors de l'étape de désorption

Plusieurs expériences ont été réalisées pour évaluer l'influence des différents paramètres sur l'étape de désorption. Lors de chacune de ces expériences un paramètre est évalué en maintenant les autres paramètres constants. Les paramètres suivis sont les suivants : le type d'éluant, le rapport éluant/résine et le temps de contact.

II.4 Modélisation

II.4.1 Détermination des paramètres des modèles cinétiques

Le développement des méthodes de calculs par ordinateur basé sur le développement d'algorithmes, permet actuellement d'offrir de nouvelles voies pour la détermination des paramètres des différents modèles (Tableau II.4-1). Ainsi, dans certain cas, la détermination classique des paramètres par régression linéaire peut être substituée par résolution non linéaire des modèles (Foo et Hameed, 2010).

Tableau II.4-1 : formule linéaire et non linéaire des principaux modèles cinétiques

Modèle cinétique	Forme non linéaire	Forme linéaire	Tracé	Référence
Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 t$ $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303} t$	Ln (q_e-q_t) versus t Log (q_e-q_t) versus t	Lagergren et Svenska, 1898
Pseudo second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_t} = (\frac{1}{k_2 q_e^2}) + \frac{1}{q_e} t$	t/q_t versus t	Ho et McKay, 1998
Elovich	$\frac{dqt}{dt} = \alpha e^{-\beta q t}$	$q_t = \frac{1}{\beta}\mathrm{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} Lnt$	q_t versus Ln(t)	Chien et Clayton, 1980
Diffusion intra-particulaire		$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$	q_t versus $t^{1/2}$	Weber et Morris, 1963

II.4.2 Détermination des paramètres des modèles d'équilibre

Les principales formules utilisées pour la détermination des paramètres des différents modèles d'équilibre sont répertoriées dans le Tableau II.4-2:

Tableau II.4-2 : formule linéaire et non linéaire des principaux modèles d'équilibre d'échange

Modèle	Forme non linéaire	Forme linéaire	Tracé	Référence
Langmuir type 1	$q = \frac{K,c,q_s}{1+K,c}$	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{C_e q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$(1/q_e)$ versus $(1/C_e)$	Langmuir, 1918
Langmuir type 2	$q = \frac{K,c,q_s}{1+K,c}$	$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{Ce}{q_m}$	(C_e/q_e) versus C_e	Langmuir, 1918
Langmuir type 3	$q = \frac{K,c,q_s}{1+K,c}$	$qe = -\frac{qe}{K_L Ce} + q_m$	q_e versus (q_e/C_e)	Langmuir, 1918
Langmuir type 4	$q = \frac{K,c,q_s}{1+K,c}$	$\frac{qe}{Ce} = -K_L qe + K_L q_m$	(q_e/C_e) versus q_e	Langmuir, 1918
Langmuir type 5	$q = \frac{K,c,q_s}{1+K,c}$	$\frac{1}{Ce} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$(1/C_e)$ versus $(1/q_e)$	Langmuir, 1918
Freundlich	$q = K_F, c^{1/n}$	$Lnq_e = LnK_F + \frac{1}{n} LnC_e$ $Logq_e = LogK_F + \frac{1}{n} LogC_e$	Ln q_e versus Ln C_e Log q_e versus Log C_e	Freundlich ,1906
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b}, Ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} LnK_T + \frac{RT}{b} LnC_e$	q_e versus Ln C_e	Temkin, 1941
Elovich	$\frac{qe}{qm} = \Theta$ $= K_E C_E, \exp(-\frac{qe}{qm})$	$Ln\frac{qe}{Ce} = Ln(K_E q_m) - \frac{1}{q_m} q_e$	Ln (q_e/C_e) versus q_e	Elovich et Larionov, 1962
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m exp^{-K_{DR}\varepsilon^2}$	$Lnq_e = Lnq_m - K_{DR}(RTLn(1 + \frac{1}{C_e}))^2$	Ln q_e versus $(RTLn(1+1/C_e))^2$	Dubinin-Radushkevich, 1947

II.4.3 Validation statistiques

La validation de modèle déterminé par méthode linéaire peut se faire après calcul de l'APE (*average percentage error*) qui correspond à un moyenne des écarts permettant d'évaluer l'adéquation entre les valeurs expérimentales de la capacité de fixation à l'équilibre et les valeurs calculés à partir des paramètres des différents modèles (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007a) :

$$APE\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{N} |(q_{e\,exp} - q_{e\,cal})/q_{e\,exp}|}{N} \times 100$$

Avec : q_e exp, capacité de fixation à l'equilibre obtenu expérimentalement (mg/g), q_e cal capacité de fixation à l'équilibre, calculé à partir des paramètres d'un modèle (mg/g) et N, le nombre d'expériences.

Partie expérimentale

II.5 Méthodes d'analyse et de caractérisation

II.5.1 Matière sèche, matière minérale et matière organique

II.5.1.1 Matière sèche

La matière sèche (MS) constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que l'eau en a été totalement extraite. Elle est déterminée par séchage à l'étuve ventilée de l'échantillon.

Protocole :

Dans un creuset en porcelaine préalablement séché et taré (tare t), une masse (m) d'échantillon est pesée. Il est ensuite entreposé dans une étuve à 105°C pendant 12 heures, jusqu'à obtenir une masse d'échantillon constante (NF V 03-921). Le creuset est ensuite placé dans un dessiccateur contenant des cristaux de silicate pour le laisser refroidir et éviter toute reprise d'humidité. Enfin le creuset avec l'échantillon sec est pesé (M_0) et le pourcentage de matière sèche peut être calculé :

$$\%MS = \frac{M_0 - t}{m} \times 100$$

La détermination de la matière sèche (MS) ou teneur en matière sèche (%MS) d'un liquide est réalisée avec des volumes de 10 à 20 mL, en fonction de la quantité de liquide disponible, dans des creusets placés dans une étuve à 105°C pendant 12h, en triplicat (NF V 03-921). Le calcul de la matière sèche (g/L) d'un liquide est réalisé comme suit :

$$\mathrm{MS} = \frac{\mathrm{M_0\text{-}t}}{\mathrm{V_{liquide}}}$$

Où M_0 est la masse (g) du creuset sec après sortie de l'étuve ; t est la masse (g) du creuset vide et sec ; $V_{liquide}$ est le volume (L) de liquide déposé dans le creuset. La teneur en matière sèche (%MS) est calculée comme suit :

$$\%\mathrm{MS} = \mathrm{MS} \times 100$$

Détermination en ligne de la matière sèche

La mesure directe de la matière sèche lors de l'extraction en bi-vis est obtenu avec une balance à infrarouge (Mettler® Sartorius MA30) par séchage à 105 °C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante. L'appareil donne le pourcentage d'humidité (%MH) comme suit :

$$\%\mathrm{MH} = 100\text{-}\%\mathrm{MS}$$

II.5.1.2 Matière minérale

La matière minérale (MM) représente la partie d'un produit végétal qui reste une fois que la matière organique en a été totalement extraite. Elle est déterminée par calcination de l'échantillon.

Protocole

Un échantillon placé dans un creuset en porcelaine, préalablement séché à 105 °C (M_0), est placé dans un four porté à 550°C pendant 6 heures. Le creuset est récupéré et placé dans un dessiccateur avant d'être pesé. La masse M_M, correspondant à la masse du creuset avec l'échantillon calciné est obtenu, il est alors possible de déterminer le pourcentage de matière minérale :

$$\%\mathrm{MM} = \frac{\mathrm{M_M\text{-}t}}{\mathrm{M_0\text{-}t}} \times 100$$

II.5.1.3 Matière organique

La différence entre la matière sèche et la matière minérale correspond à la masse de matière organique. Le taux de matière organique dans un échantillon peut donc être donné par la différence :

$$\%\mathrm{MO} = 100\text{-}\%\mathrm{MM}$$

II.5.2 Dosage des extractibles

II.5.2.1 Hydrosolubles

La détermination de la teneur en composés hydrosolubles (TH) d'une matière première est réalisée par différence de pesée d'une quantité définie avant et après macération dans l'eau à son point d'ébullition. Une quantité entre 0,8 et 1,5 g de matière première broyée est déposée dans un creuset en verre fritté en pyrex (Foss) de porosité 2 (40 µm à 100 µm). Le fritté est placé sur une unité d'extraction à chaud (Tecator Fibertec M1017 FOSS). Un volume de 100 mL d'eau déminéralisée est versé par le haut de l'extracteur et les frittés sont amenés à ébullition. L'ébullition est maintenue pendant 1 heure en présence d'un circuit réfrigérant pour éviter les pertes de vapeur. Une fois terminé, l'eau chaude est filtrée et le fritté est mis à l'étuve à 103°C pendant 12 heures. Après cela, le fritté est pesé après avoir été ramené à température ambiante dans un dessiccateur. Le calcul du potentiel en composés hydrosolubles (g d'extrait sec pour 100g de matière sèche) est déterminé comme suit :

$$\mathrm{TH} = \frac{\mathrm{M_{fritté+échantillon\ sec}\ -\ t_{fritté}}}{\mathrm{m} \times \%\mathrm{MS}}$$

Où $M_{\text{fritté+échantillon sec}}$ est la masse (g) du fritté et de l'échantillon sec après sortie de l'étuve ; $t_{\text{fritté}}$ est la masse (g) du fritté vide et sec ; m est la masse (g) de la matière première déposée dans le fritté.

II.5.3 Dosage des fibres (ADF-NDF)

Principe

La méthode Van Soest and Wine (1967, 1968) encore appelée méthode ADF-NDF, est une méthode gravimétrique basée sur la différence de solubilité des constituants dans deux types de détergents (Figure II.5-1) :

- Un détergent neutre ou NDF (Neutral Detergent Fiber), à base d'éthylène diamine tétra-acétique de sodium (EDTA), qui solubilise l'ensemble des constituants non pariétaux : protéines, pectines. Le résidu insoluble **N** contient les hémicelluloses, les lignines et la cellulose,
- Un détergent acide ou ADF (Acid Detergent Fiber) à base de bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB) et d'acide sulfurique dilué, qui 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, le calcul du pourcentage massique des composés pariétaux est possible :

- % Cellulose = C
- % Lignine = A-C
- % Hémicelluloses = N-A

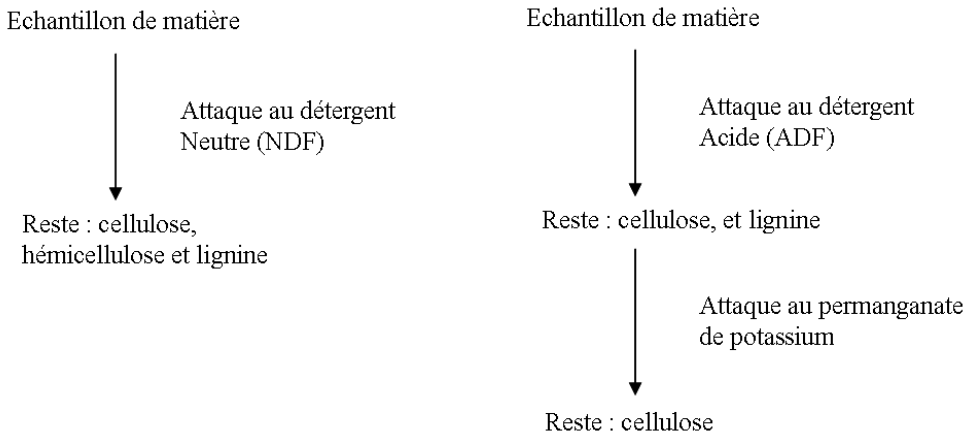


Figure II.5-1 : attaques chimiques réalisées lors du dosage ADF-NDF de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines des matières premières

Attaque à chaud : que ce soit pour l'attaque avec ADF ou NDF, la première étape consiste en une attaque à chaud réalisée sur un dispositif de chauffage et de reflux (Fibertec M2 de FOSS®).
Quel que soit le détergent, le début du protocole est similaire : il faut commencer par introduire environ 1 g de matière végétale finement broyée dans un fritté de porosité 2, ensuite ajouter 100 ml de réactif ADF ou NDF, l'ensemble est porté à ébullition pendant 1 heure. Après cela, la solution est

filtrée et la matière végétale est rincée abondamment à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus de mousse. Le fritté est alors séché à l'étuve à 103°C avant d'être pesé.

Attaque à froid : les frittés ayant subi une attaque au réactif ADF suivent le traitement suivant : 25 mL de solution mixte, mélange d'une solution saturée de permanganate de potassium et d'une solution tampon (2:1, v/v), sont introduits dans le fritté. Cette attaque est réalisée à froid sur une unité d'extraction à froid (Tecator Fibertec M1017 de Foss®), pendant 90 minutes sous agitation manuelle régulière et permet ainsi la solubilisation des lignines. Après cela, la solution est filtrée et la matière est rincée avec une solution déminéralisante (30 min maximum jusqu'à ce que les fibres restantes soient bien blanches). Après filtration de la solution déminéralisante, le résidu est lavé à l'éthanol 80% puis à l'acétone avant d'être séché à l'étuve à 103 °C. La pesée du résidu C correspond à la masse de cellulose de la matière végétale.

Après attaque par le réactif NDF et par la solution mixte, la matière minérale des échantillons est déterminée par pesée après incinération de la matière au four de calcination (550°C pendant 6h).

Composition des réactifs

- **Réactif ADF** : 20 g de cétyl triméthyl ammonium bromure (CTAB) dans 1 litre d'acide sulfurique 1N,
- **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'éthyl-cellulose + 1 litre d'eau déminéralisée,
- **Solution mixte** : 2 volumes de solution de $KMnO_4$ saturée (50 g/L) + 1 volume de solution tampon
- **Solution tampon** : 6g de Fe $(NO_3)3$, $9H_2O$ + 0,15 g d'AgNO3 + 100 mL d'eau déminéralisée + 500 mL d'acide acétique glacial + 5 g d'acétate de potassium + 400 mL de ter-butanol,
- **Solution déminéralisante** : 50 g d'acide oxalique dihydrate + 700 mL d'éthanol à 95% + 50 mL d'HCl 12N + 250 mL d'eau déminéralisée.

II.5.4 Dosage de la lignine (insoluble et soluble)

II.5.4.1 Dosage de la lignine insoluble (Klason)

Principe

La quantité de lignine a été déterminée selon la norme « Tappi 222 om 88 » (lignines Klason insolubles). Cette méthode consiste en la dissolution par de l'acide sulfurique concentré, puis diluée à l'ébullition, de la totalité de la matière organique à l'exception des lignines (Hatfield et al., 1994).

Protocole

Il faut commencer par introduire dans un ballon de 1 litre, environ 1 g de matière sèche et y ajouter 15 ml d'acide sulfurique à 72%. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 2 heures (sous agitation régulière). Ensuite un volume de 560 mL d'eau est ajouté et l'ensemble est porté à ébullition sous reflux pendant 4 heures. Après refroidissement du ballon et filtration sous vide sur un filtre Wattman en fibres de verre préalablement séché et taré, le filtre est rincé abondamment à l'eau déminéralisée afin d'éliminer la matière minérale. Puis il est placé à l'étuve pour séchage à 103 °C

avant d'être pesé. La différence de masse du filtre avant et après filtration constitue la quantité de lignines insolubles. Après séchage du filtre, ce dernier doit être calciné à 550°C pendant 6 heures afin de corriger la teneur en lignine insoluble par la teneur en matière minérale.

II.5.4.2 Dosage de la lignine insoluble (NREL)

Cette méthode est inspirée de la méthode NREL (NREL/TP-510-42618) pour la détermination des polysaccharides structuraux et de la lignine dans la biomasse (Sluiter et al, 2008).

Pour cela, 100 mg de biomasse sans extractible sont pesés dans des tubes à hydrolyse, 1 mL d'acide sulfurique à 72% y est ajouté et le mélange est laissé dans un bain thermostaté à 30 °C pendant 1 heure. Après cela, un volume de 28 mL d'eau distillée est ajouté pour être à 4% d'acide. Les tubes sont soigneusement fermés et vortexés avant d'être placés dans un thermobloc à 121 °C pendant 1 heure. Après refroidissement dans un bain de glace le contenu d'un tube est versé sur un filtre placé sur un fritté filtrant préalablement séché et taré. Le filtrat peut être récupéré pour le dosage de la lignine soluble. Comme avec la méthode Klason, le filtre est rincé abondamment avec de l'eau distillée, puis laissé sécher une nuit dans une étuve à 103 °C. Le lendemain, après avoir laissé le tout reposer dans un dessiccateur, la masse de lignine insoluble présente sur le filtre est pesée. Le filtre est ensuite calciné à 550 °C pendant 6 heures puis pesé afin de corriger la teneur en lignine insoluble par la teneur en matière minérale.

II.5.4.3 Dosage de la lignine soluble

Le dosage des lignines solubles est effectué par analyse spectrophotométrique en suivant la méthode UM-250 (TAPPI 1985b) décrite par Lin et Dence (1992) pour une longueur d'onde λ = 205 nm et en utilisant une cuve en quartz de trajet optique 1 cm.

Le pourcentage en lignine soluble (%LS) est déterminé par calcul direct

$$\%\mathrm{LS}=\frac{\mathrm{Abs}\ (205\ \mathrm{nm})\times \mathrm{V_t}\times 100}{110\times 1000\times \mathrm{M_i}}$$

Où V_t : volume total de la phase aqueuse (mL) ; M_i : masse sèche initiale de biomasse (g)

Détermination de la lignine soluble dans un extrait (d'après Sluiter et al., 2006) :

Un volume d'échantillon (5 ou 10 mL) est introduit dans un tube à hydrolyse auquel est ajouté un volume d'acide sulfurique à 72% (174 ou 348 µL). Le tube est soigneusement refermé et agité avant d'être placé dans un thermobloc à 121°C pendant une heure. Après refroidissement et une éventuelle dilution si nécessaire, l'absorbance de l'échantillon peut être lu en spectrophotométrie UV à 205 nm. La concentration en lignine soluble [LS] dans l'acide peut alors être déterminée :

$$[LS]=\frac{\mathrm{Absorbance}\ (205\ \mathrm{nm})}{\mathrm{b}\times \mathrm{a}}\times \mathrm{FD}$$

Avec : [LS] : concentration en g/L ; FD : facteur de dilution ; **b** : longueur du trajet optique égale à 1 cm et **a** : absorptivité, égale à 110 L/(g.cm)

Réference: LAP_00 4: Laboratory analytical procedure, "Determination of Acid_Soluble Lignin in Biomass"

II.5.5 Dosage des sucres monomères par chromatographie ionique

En chromatographie ionique, la colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour repousser des anions) soit négativement (pour repousser des cations). L'éluant emporte les anions ou les cations à séparer. Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. Les ions sont entraînés par une phase mobile et séparés par l'action de la phase stationnaire.

Application au dosage des sucres

La séparation et la quantification des sucres neutres sont réalisées en utilisant un système de chromatographie ionique de type Dionex ICS-3000 qui contient un dispositif de pompage, un auto-injecteur, un détecteur électrochimique avec une électrode en or, une électrode de référence Ag/AgCl et un logiciel d'analyse et de traitement Chromeleon version 6,8 (Dionex corp, USA). Une pré-colonne (4 x 50 mm, Dionex) reliée à une colonne Carbopac PA1 (4 x 250 nm, Dionex) sont utilisées comme phase stationnaire, en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 mM comme éluant. Les échantillons sont injectés automatiquement (25 µl) et la séparation des sucres est effectuée à 25 °C pour un débit de 1 ml/min. Dans un premier temps, une série de solutions étalons est injectée en utilisant des mélanges de sucres de concentrations connues (arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose), afin d'établir des droites d'étalonnage. Ces droites sont utilisées pour la détermination et la quantification des sucres.

Préparation des échantillons et hydrolyse :

Echantillons solides :

Cette méthode est inspirée de la méthode NREL (NREL/TP-510-42618) pour la détermination des polysaccharides structuraux et de la lignine dans la biomasse (Sluiter et al, 2008)

Une masse de 100 mg de biomasse sans extractible est pesée dans un tube à hydrolyse, un volume de 1 mL d'acide sulfurique à 72% y est ajouté. Le tube est bien mélangé et placé dans un bain thermostaté à 30 °C pendant 1 heure. Après cela un volume 28 mL d'eau distillée est rajouté dans le tube pour que le milieu soit à 4% d'acide. Une fois soigneusement refermé et mélangé, le tube peut être placé dans un thermobloc à 121 °C pendant 1 heure. Après refroidissement dans un bain de glace, l'hydrolysat est neutralisé avec une solution d'hydroxyde de sodium à 40%, à un pH entre 5 et 6. L'hydrolysat neutralisé est transvasé dans une fiole jaugée de 50 mL qui est complétée avec de l'eau distillée. L'hydrolysat doit ensuite être filtré sur un filtre à 0,45 µm d'acétate de cellulose, avant de pouvoir être introduit dans un vial d'HPIC avec un volume fixe de solution de fucose à 50 mg/L utilisée comme étalon interne.

Echantillons liquides:

Cette méthode est inspirée de la méthode NREL (NREL/TP-510-42623) pour la détermination des sucres dans les hydrolysats (Sluiter et al, 2006).

Un volume de 10 mL d'extrait est introduit dans un tube à hydrolyse avec un volume de 348 µL d'acide sulfurique à 72% pour que le milieu soit à 4% d'acide. Une fois soigneusement refermé et mélangé, le tube peut être placé dans un thermobloc à 121 °C pendant 1 heure. Après refroidissement dans un bain de glace, l'hydrolysat est neutralisé avec une solution d'hydroxyde de sodium à 40%, à un pH entre 5 et 6. L'hydrolysat neutralisé est transvasé dans une fiole jaugée de 25 mL qui est complétée

avec de l'eau distillée. L'hydrolysat doit ensuite être filtré sur un filtre à 0,45 µm d'acétate de cellulose, avant de pouvoir être introduit dans un vial d'HPIC avec un volume fixe de solution de fucose à 50 mg/L utilisée comme étalon interne.

Remarques :

- ✓ Nécessité de réaliser des témoins d'hydrolyse avec des solutions de concentrations connues en sucres. La même procédure est alors réalisée avec au départ 10 mL de solution avec des concentrations connues en monosaccharides,
- ✓ Nécessité de préparer une série d'étalons avec un mélange des principaux monosaccharides (arabinose, galactose, glucose, xylose et mannose) sur une large plage de concentration de 1 à 200 mg/L.

II.5.6 Dosage des sucres réducteurs par la méthode DNS

Le dosage colorimétrique des sucres réducteurs « DNS » est utilisé pour mesurer la teneur en monosaccharides. Les hexoses (glucose) comme les pentoses (xylose ou arabinose) possèdent un groupe aldéhyde qui peut être oxydé pour former de l'acide tout en réduisant un autre composé. Pour cette raison, ils peuvent être appelés «sucres réducteurs».

En milieu alcalin et à chaud, une mole d'acide 3,5-dinitrosalicylique (3,5-DNS) jaune est réduite par une mole d'ose réducteur en acide 3-amino 5-nitrosalicylique rouge orangé.

L'intensité de la couleur en spéctrophotométrie UV-Visible à 570 nm est donc directement liée à la concentration de sucres réducteurs.

Protocole

- Dans chacun des tubes à essai, 0,25 ml de solution étalon ou d'échantillon, 0,75 ml d'eau distillée et 2 ml de réactif DNS sont introduits. L'ensemble des tubes est bien mélangé et est placé dans un bain thermostaté à 90 ° C pendant 5 minutes. Après cela, les tubes sont retirés du bain, et immédiatement 2 ml d'eau distillée sont ajoutés dans chacun des tubes, qui sont ensuite mélangés et placés dans un bain d'eau à température ambiante pour les laisser refroidir. L'absorbance de chaque solution peut alors être mesuré par spectrophotométrie UV à 570 nm.

Préparation du réactif DNS

- Peser 8 g d'hydroxyde de sodium,
- Transférer délicatement l'hydroxyde de sodium dans un bécher, puis ajouter 100 ml d'eau distillée et mélanger avec un agitateur magnétique jusqu'à dissolution. Il en résulte une solution d'hydroxyde de sodium 2M,
- Peser 5 g d'acide 3,5 dinitrosalicylique et introduire dans le bécher contenant de l'hydroxyde de sodium,
- Peser 150 g de tartrate de sodium et de potassium (sel de Rochelle) et les ajouter dans le bécher,
- Mélanger jusqu'à ce que tous les solides soient dissous,
- Transférer la totalité de la solution dans une fiole jaugée et compléter à 500 ml avec de l'eau distillée. Le réactif DNS est prêt.

II.5.7 Dosage des composés phénoliques totaux (Folin Ciocalteu)

Le contenu en polyphénols d'un extrait (ou d'une solution modèle) est déterminé à l'aide du dosage de Folin-Ciocalteu adapté de la méthode de Singleton et Rossi (Singleton and Rossi, 1965). Cette méthode est basée sur une réaction de réduction par les polyphénols d'une solution jaune de complexes polymériques ioniques formés à partir d'acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques en un complexe bleu tungstomolybdique.

La réaction a lieu en milieu alcalin, grâce au carbonate de sodium. Des volumes de 0,5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu, 1 mL de carbonate de sodium (20%, w/w), 1 mL d'extrait dilué et 7,5 mL d'eau distillée sont mélangés au vortex dans des tubes de 15 mL en pyrex. Pour chaque extrait, le mélange est réalisé en triplicat. Le blanc est réalisé en mélangeant le réactif de Folin-Ciocalteu au carbonate de sodium et à l'eau distillée sans ajout de solution contenant de composés phénoliques. Les tubes de mélange réactionnel sont placés dans un bain thermostaté à 70°C pendant 10 min puis la réaction est stoppée en plongeant les tubes dans un bain d'eau froide pendant 20 min. La coloration bleue du complexe tungstomolybdique réduit du mélange réactionnel est proportionnelle à la concentration en polyphénols de la solution testée. L'absorbance des tubes est mesurée avec un spectrophotomètre ultraviolet UVD 1800 (Shimadzu) à la longueur d'onde de 700 nm dans des cellules en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

Une droite d'étalonnage est réalisée en utilisant l'acide gallique comme standard avec des concentrations croissantes (20, 60, 80 et 100 mg/L). La concentration en polyphénols d'un extrait est déterminée en rapportant l'absorbance de l'extrait sur la droite d'étalonnage et est exprimée en Equivalent Acide Gallique (EAG). L'équation de la droite permettant de calculer la concentration dans le mélange réactionnel est de la forme :

$$\text{Absorbance (700 nm)} = a \times \text{Concentration (CPT)}_{\text{mélange réactionnel}} + b$$

Ensuite en multipliant cette concentration par le facteur de dilution (FD), la concentration dans l'extrait analysé peut être obtenue par la relation suivante :

$$\text{Concentration (CPT)}_{\text{solution initiale}} = \frac{\text{Absorbance (700 nm)-b}}{a} \times FD$$

II.5.8 Dosage des acides phénoliques

La séparation des monomères aromatiques est effectuée à l'aide d'un système de chromatographie en phase liquide haute performance associant une pompe (P680) et un détecteur à barrette de diodes (Dionex (DAD) UVD340U). Un injecteur automatique (ASI- 100) est également utilisé. Le système est équipé d'une colonne apolaire Omnispher 3 C_{18} (longueur : 100 mm ; taille des particules : 3 µm ; diamètre interne : 3 mm) (Varian) et d'une colonne de garde, lesquelles sont installées dans un compartiment thermorégulé Ultimate 3000 column compartment (Dionex, USA), L'acquisition des données est réalisée au moyen du logiciel Chromeleon 6,80 Chromatography Data System (Dionex, USA).

L'élution est effectuée avec un gradient d'élution impliquant : éluant A (eau acidifiée, H_2O/H_3PO_4 10^{-2}M) et éluant B (100% acétonitrile) avec un débit constant de 0,7 mL/min. Les analyses sont réalisées en injectant 10 µL d'extrait. La température des colonnes est maintenue à 30°C.

Les composés phénoliques séparés par HPLC ont été identifiés par comparaison de leur temps de rétention et de leur spectre UV avec ceux de composés étalons. Les composés phénoliques ont été quantifiés par étalonnage externe à 280 nm.

II.5.9 Dosage des protéines

La détermination de la teneur en protéines s'effectue à partir du dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl selon la norme française NF V 18-100 (Kjeldahl, 1883).

Principe

Les quantités de protéines ont été déterminées selon la méthode de Kjeldhal à l'aide d'un appareil semi-automatique (FOSS Kjeltec™ 2200).

La méthode consiste à transformer l'azote organique contenu dans l'échantillon en azote minéral (ammoniac), par minéralisation à 320°C des échantillons, suivi d'une distillation à la vapeur. Au cours de la minéralisation, les protéines contenues dans l'échantillon se transforment en sulfate d'ammonium selon la formule suivante :

$$\text{Protéines} + H_2SO_4 \xrightarrow{K_2SO_4,\ \text{Catalyseur}} (NH_4)_2SO_4$$

La distillation consiste ensuite à former de l'ammoniac selon la réaction suivante :

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

Les vapeurs d'ammoniac sont condensées au contact d'un réfrigérant et recueillies dans une solution contenant deux indicateurs colorés (rouge de méthyle et le bleu de bromothymol) et de l'acide borique.

$$NH_3 + H_2BO_{3\ (\text{Rouge})} \rightarrow \text{Complexe ammonium borate}_{\ (\text{vert-bleu})} + H_3BO_{3\ (\text{en excès})}$$

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

$$NH_4^+ + H_2BO_3^- + HCl \longrightarrow H_3BO_3 + NH_4^+ + Cl^-$$

Protocole

- Introduire dans le tube d'analyse 0,5 à 1,5 g d'échantillon,
- Ajouter 12 ml d'acide sulfurique concentré 95% et une pastille de catalyseur (Kjeltabs),
- Fermer la tête d'aspiration et laisser l'ensemble à température ambiante pendant une nuit,
- Porter à ébullition pendant environ 2 heures et laisser refroidir,
- Utiliser alors l'appareil Kjeltec :
  - pour réaliser la distillation (80ml d'eau déminéralisée et 50ml de soude à 40%)
  - introduire 30ml de solution d'indicateur coloré (acide borique 4%). L'indicateur coloré, rouge intense, vire au vert en présence d'un composé alcalin tel que l'ammoniac.
- Titrer l'ammoniac formé par de l'acide chlorhydrique 1N (virage de la solution verte au rose). La quantité d'acide chlorhydrique est directement proportionnelle à la quantité d'azote présente dans le milieu initial.
- Calculer le taux d'azote total :

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

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

Le taux de protéines est obtenu en multipliant le pourcentage d'azote total par un coefficient qui prend en compte la masse molaire moyenne des acides aminés de ces protéines par rapport à la masse molaire de l'azote. Dans notre cas, le taux de protéines (%P) se calcule ainsi:

$$\%P = \%N \times k$$

Où, **k** est le facteur de conversion de l'azote en protéines, soit 6,25 (AOAC, 1990) pour la plupart des biomasses et 5,7 dans le cas du son de blé et **%P** est la teneur en protéines (%),

Composition des réactifs

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

- Dissoudre 400 g d'acide borique dans 5 à 6 litres d'eau déminéralisée à 50°C,
- Mélanger puis compléter jusqu'à 9 litres environ en rajoutant de l'eau déminéralisée préalablement chauffée,
- Laisser refroidir la solution à température ambiante,
- Ajouter 100 ml de **vert de bromocrésol** en solution (100 mg dans 100 ml de méthanol), et 70 ml de **rouge de méthyle** en solution (100 mg dans 100 ml de méthanol),
- Compléter à 10 litres en diluant avec de l'eau déminéralisée et mélanger avec soin.

II.5.10 Dosage des lipides

La teneur en lipides (%L) est déterminée selon la norme française NF V 03-908. Environ 20 g de matière sont introduits dans une cartouche à papier filtre puis l'extraction a lieu dans un Soxhlet de 125mL avec environ 200 mL de cyclohexane. Un ballon de 250 mL est utilisé pour récupérer l'extrait lipidique. Après 6h d'extraction avec une fréquence de siphonage de 6 cylcles par heure, le solvant est évaporé grâce à un évaporateur rotatif IKA® RV 10 digital (VWR, France). Les dernières traces de solvant sont éliminées en mettant le ballon dans une étuve à 103°C jusqu'à masse constante.

Les résultats sont présentés en pourcentage massique par rapport à la matière sèche d'après le calcul suivant :

$$\%L = \frac{m_{après}\text{-}t_{ballon}}{m_{matière} \times MS} \times 100$$

Où :

- $m_{après}$ est la masse (g) du ballon et des lipides après sortie de l'étuve
- t_{ballon} est la tare (g) du ballon vide et sec

- $m_{matière}$ est la masse (g) de matière introduite dans la cartouche à papier filtre
- MS est la matière sèche (g/100g) de la matière

II.5.11 Dosage des pectines

Les pectines sont mesurées selon une adaptation de la norme NF V05-128 (détermination des substances pectiques/Fruits, légumes et produits dérivés) qui consiste à extraire les pectines par de l'acide chlorhydrique 0,05 N après plusieurs lavages à l'éthanol. La teneur en pectines extraites est ensuite déterminée selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe Hansen (1973) qui consiste en l'hydrolyse des pectines en milieu acide sulfurique concentré, libérant les acides galacturoniques qui sont dégradés en acides 5-formyl furoïques. Ces derniers, par condensation avec le réactif de m-hydroxydiphényl, forment un complexe chromophore de couleur rose dosé par spectrophotométrie UV-visible à 520 nm. L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution d'acide galacturonique. Le résultat est exprimé en % d'acide galacturonique par rapport à la matière sèche.

Le protocole est le suivant :

Dans des tubes de volume proche de 10 mL, sont ajoutés 0,5 mL de la solution à analyser (échantillon, étalon ou eau déminéralisée pour le blanc) et 3,0 mL d'une solution de tétraborate de sodium à 0,0125 M dans l'acide sulfurique concentré.

Les tubes sont ensuite fermés et introduits pendant 15 minutes dans un bain-marie à 100 °C puis refroidis dans un bain de glace. Pour les analyser, les étapes suivantes sont suivies pour chacun des tubes:

- Ajout de 50 µL d'une solution à 0,15 % (m/v) de m-hydroxydiphényl dans la soude à 0,5 % (m/v) (réactif),
- Homogénéisation à l'aide d'un vortex,
- Mesure de l'absorption par spectroscopie UV à 520 nm pendant 6 minutes,

La valeur d'absorption retenue est la valeur maximale atteinte durant la cinétique. Les teneurs en acide galacturonique sont ensuite calculées suivant la loi de Beer-Lambert.

II.5.12 Dosage de l'amidon

Le dosage de l'amidon est réalisé grâce au kit enzymatique Total starch de la société Mégazyme®

Principe

Une α-amylase thermostable hydrolyse l'amidon en maltodextrines solubles ramifiées et non ramifiées :

$$\text{amidon} + H_2O \xrightarrow{\text{α-amylase, pH 7,0, 100°C}} \text{maltodextrines}$$

Une amyloglucosidase (AMG) hydrolyse les maltodextrines en D-glucose :

$$\text{maltodextrine} \xrightarrow{\text{AMG}} \text{D-glucose}$$

Le D-glucose est oxydé en D-gluconate en libérant une mole de peroxyde d'hydrogène. L'eau oxygénée est réduite sous péroxydase et produit un colorant, la quino-imine, qui permet ensuite le dosage du glucose à 510 nm,

$$\text{D-glucose} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{glucose oxydase}} \text{D-gluconate} + H_2O_2$$

$$2H_2O_2 + \text{acide parahydroxybenzoique} + \text{4-aminoantipyrine} \xrightarrow{\text{peroxydase}} \text{quinone imine} + 4H_2O$$

Les échantillons contenant des niveaux élevés de D-glucose et de maltodextrine sont lavés avec de l'éthanol aqueux (80% v/v) avant l'analyse.

Protocole

- Broyer l'échantillon à doser à une granulométrie de 0,5 mm,
- Placer l'échantillon broyé (100 mg, pesés avec précision) dans un tube à essais à bouchon vissé,
- Ajouter 3 ml d' α-amylase thermostable et incuber le tube dans un bain d'eau bouillante pendant 6 min en remuant à l'aide d'un vortex après 2, 4 et 6 min,
- Ajouter 0,1 ml d'amyloglucosidase, bien agiter au vortex et incuber à 50 °C pendant 30 min,
- Verser le contenu entier du tube à essai dans une fiole jaugée de 100 mL, ajuster avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et mélanger soigneusement,
- Centrifuger cette solution à 3000 tr/min pendant 10 min,
- Utiliser le surnageant pour le dosage : introduire 0,1 ml de ce surnageant dans un tube à essai à bouchon vissé et ajouter 3 ml de réactif GoPod (glucose oxydase peroxydase). A ce stade, réaliser des tubes permettant d'avoir un blanc et une gamme étalon (1000, 500, 250, 100, 10 et 1 mg/L de D-glucose) et y ajouter également le réactif GoPod,
- Incuber à 50°C pendant 20 min,
- Mesurer l'absorbance de chaque échantillon à 510 nm par rapport au blanc.

La teneur en amidon (%Amidon) peut alors être déterminée avec la formule suivante :

$$\%\text{Amidon} = \Delta A \times \frac{F}{W} \times FV \times 0{,}9$$

Avec, ΔA : absorbance de l'échantillon corrigé par celle du blanc ; F : facteur de conversion par rapport au glucose, W : masse d'échantillon (en mg), FV : facteur relatif aux différentes dilutions et 0,9 : facteur de conversion entre glucose et glucose anhydre.

II.5.13 Réactifs chimiques

L'hydroxyde de sodium employé pour les essais d'extraction des hémicelluloses est de qualité industrielle et se présente sous forme de billes (Fournisseur : Gaches chimie). Le xylane utilisé est issu de bois de hêtre avec une pureté de plus de 90%,(fournisseur : Sigma (réf : X4252)) ; la lignine est de la lignine alkali, obtenu par procédé Kraft avec une faible teneur en soufre, (fournisseur : Sigma (réf : 47-1003); l'acide p-coumarique est de qualité analytique avec une pureté à plus de 98% (fournisseur : Sigma (réf : C-9008)); l'acide trans férulique est de qualité analytique (fournisseur : SAFC (réf : W518301)); le xylose est de qualité analytique avec une pureté de plus de 99% (fournisseur : Sigma (réf : A3256)) et l' arabinose est de qualité analytique avec une pureté de plus de 99% (fournisseur : Sigma (réf : X3877)). Tous les autres réactifs utilisés (éthanol, acide acétique, etc,) sont de qualité laboratoire ou analytique (Fournisseurs : Gaches chimie ou Sigma Aldrich)

Chapitre III : Extraction

Investigation sur différentes biomasses des conditions les plus favorables à l'extraction d'hémicelluloses

III.1 Fractionnement de la bagasse de canne à sucre en réacteur bi-vis 127
III.2 Influence de la matrice végétale sur les pentoses extractibles par extrusion bi-vis..... 142
III.3 Etude des potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques avec un réacteur fermé sous pression 156
III.4 Conclusion sur l'extraction 169

Dans le cadre du projet pentoval, le LCA devait travailler en conditions thermo-mécano-chimique, avec une extrudeuse bi-vis afin de comparer au traitement par pulpeur. L'avantage de l'extrusion bi-vis est sa versatilité qui permet l'évaluation de nombreux paramètres opératoires. Dans le cadre de ce projet, la mission spécifique imposée pour ces travaux est l'évalution des potentialités d'extraction des pentoses, à partir de 4 biomasses différentes, en conditions douces, afin de permettre l'extraction d'hémicelluloses polymériques tout en minimisant leurs hydrolyses. Le choix des quatre biomasses du projet Pentoval (bagasse de canne à sucre, son de blé, pulpe de betterave et copeaux de hêtre) impose d'adapter les stratégies de fractionnement aux spécificités structurelles et à la composition de chacune d'elles.

Deux grands types de conditions sont retenus :

- l'hydrolyse en conditions neutres (hydrothermiques) avec de l'eau et une température comprise entre 80 et 180°C pour pouvoir évaluer des conditions subcritiques,
- l'hydrolyse en conditions alcalines douces en présence de soude avec un ratio NaOH/Matière sèche (NaOH/MS) compris entre 0,05 et 0,1.

Ces travaux ont pu être comparés à une autre étude, réalisée par un partenaire du projet, visant à évaluer les potentialités d'extraction en conditions sévères par extrusion bi-vis, avec pour finalité la récupération des fractions hémicellulosiques sous formes monomériques.

Les travaux présentés ici, ont pour but de mettre en évidence l'influence des paramètres thermo-mécano-chimiques de l'extrusion bi-vis sur l'extraction des pentoses. Dans un premier temps une étude réalisée sur la bagasse de canne à sucre, choisie comme biomasse lignocellulosique de référence, a permis d'évaluer la contribution des différents facteurs sur l'extraction. Une seconde étude ménée cette fois ci sur l'ensemble des biomasses, a permis de mettre en évidence l'influence des matrices végétales sur l'extraction en réacteur bi-vis. Enfin la dernière étude, se propose d'évaluer spécifiquement les potentialités d'extraction en conditions hydrothemiques et d'expliquer les limitations observées en extrusion bi-vis au travers d'une étude menée en reacteur fermé sous pression.

III.1 Fractionnement de la bagasse de canne à sucre en réacteur bi-vis

L'extrusion bi-vis est une méthode, étudiée depuis de nombreuse année au LCA, pour le fractionnement de matières végétales. La principale originalité de ces travaux réside dans l'utilisation de l'extrudeuse comme contacteur et séparateur liquide/solide (L/S). Une des principales caractéristiques de l'extrudeuse bi-vis, est de permettre le couplage d'actions thermique, mécanique et chimique en une seule étape continue. L'influence de ces différentes actions est également étudiée.

Dans un premier temps les essais se sont focalisés sur la bagasse de canne à sucre qui a servi de biomasse lignocellulosique de référence. La bagasse présente l'avantage de pouvoir évaluer l'extrudeuse dans toutes les configurations que ce soit en tant que réacteur/extracteur avec séparation liquide/solide, ou en tant que contacteur/imprégnateur. Dans ces deux configurations l'objectif est d'identifier les conditions expérimentales permettant la meilleure solubilisation des hémicelluloses et des lignines.

III.1.1 Caractéristiques de la bagasse de canne à sucre

La bagasse utilisée dans ces travaux d'extraction est issue de l'industrie sucrière de La Réunion. Suite à sa réception au LCA, la bagasse a subi un premier prétraitement, un broyage à 2 mm, indispensable pour avoir une matière de départ homogène.

La bagasse conditionnée et stockée dans une enceinte fermée à l'abri de la lumière, présente en moyenne une teneur en humidité, après broyage, autour de 10%. Le Tableau II.1-3 (chapitre II), présente la composition chimique de la bagasse de canne à sucre utilisée pour les travaux d'extraction. Cette composition, confirme sa richesse en hémicellulloses (essentiellement des xylanes) et en lignine. Par rapport aux autres biomasses du projet, elle présente l'avantage de présenter un ratio hémicelluloses/lignine proche de l'unité, avec presqu'autant d'hémicelluloses que de lignine ce qui lui confère une structure assez rigide permettant de supporter les forces de compression en extrusion. De plus, par rapport aux autres biomasses, elle contient très peu de composés parasites comme les lipides (0,9%/MS) ou les protéines (2%/MS) qui pourraient être co-extraits avec les hémicelluloses.

III.1.2 Utilisation de l'extrusion bi-vis en configuration extracteur

Dans un premier temps les essais se sont focalisés sur des profils de vis conduisant à une séparation liquide/solide. Ces essais concernent les matières végétales les plus ligneuses, la bagasse de canne à sucre et les copeaux de hêtre.

Ils nécessitent l'installation d'un module filtrant, ainsi que deux entrées liquides et une entrée solide. Au niveau des sorties matière, une seule sortie solide est retrouvée correspondant au raffinat (ou résidu cellulosique appauvri) et une seule sortie liquide correspondant au filtrat (ou extrait hémicellulosique brut).

III.1.2.1 Profil de vis

L'ensemble des profils de vis a été présenté et décrit dans le chapitre II. Les profils de vis utilisés dans cette configuration sont le profil pf1_C, développé lors de travaux sur le bois (Celhay, 2013), mis en œuvre ici pour les esais en conditions hydrothermques et le profil pf2_R, inspiré de travaux sur la paille de blé (Magro, 1995), mis en œuvre ici pour les essais en conditions alcalines.

Lors d'essais préliminaires, non présentés dans ce document, deux profils de vis classiques, inspirés de travaux d'extraction sur la paille de blé (Magro, 1995), ont été testés sur la bagasse sans succès du fait d'un manque de stabilité lors de l'extraction. En effet, le pressage de la matrice imprégnée de solvant en aval du module de filtration se fait par la formation d'un bouchon dynamique. Ce bouchon doit être assez solide pour permettre la compression de la matrice et faciliter ainsi la libération et la filtration des molécules solubilisées. Ce bouchon doit également se désagréger de manière continue afin de permettre la sortie du résidu solide en sortie d'extrusion.

Les essais réalisés avec ces deux profils, n'ont pas permis l'obtention d'un bouchon dynamique favorable à l'extraction. Très rapidement (moins de 5 minutes) le bouchon cède, ce qui entraine l'absence de pressage au niveau du module de filtration. Ainsi les molécules solubilisées ne peuvent être récupérées par filtration et se retrouvent entrainées avec le résidu solide. La solution pour parvenir à obtenir des conditions stables d'extraction est d'introduire de nouveaux contrefilets rainurés trapézoïdaux utilisés notamment pour des opérations de défibrage. Ainsi cette modification a permis de definir le profil Pf2_R, lequel offre des conditions d'extraction plus stables, en conditions hydrothermiques et alcalines.

III.1.2.1.1 Conditions hydrothermiques

En conditions hydrothermiques (ou hydrothermales) le solvant utilisé est l'eau. La consigne de température du fourreau varie entre 80 et 180 °C. Le profil de vis (pf1_C), inspiré de travaux d'extraction sur le bois en conditions hydrothermiques (Celhay, 2013), a été éprouvé sur la bagasse de canne à sucre.

Tableau III.1-1 : conditions opératoires pour le traitement de la bagasse en conditions hydrothermiques

Essai	Profil	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	$(L/S)_g$	EMS (W.h/Kg)
BG_Pf1_C_H_2O_80	Pf1_C	80	1,4	36	250	8	4,7	819
BG_Pf1_C_H2O_140	Pf1_C	140	2,0	34	250	8	5,8	774
BG_Pf1_C_H2O_180	Pf1_C	180	2,3	39	250	8	5,3	888

T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement; I: intensité; Vv: vitesse de vis; Q: débit; $(L/S)_g$: ratio liquide solide global; EMS: énergie mécanique spécifique

Le premier ratio liquide solide $(L/S)_p$, correspond au ratio qui intervient lors de la première partie du profil de vis, il ne prend en compte que la première entrée de liquide. Ce ratio est plus faible de façon à permettre un cisaillement et donc un effet mécanique important, nécessaire à la destructuration de la biomasse et à l'accéssibilité des molécules d'intérêt. Le second ratio, $(L/S)_g$ est un ratio global, qui prend en compte la première et la deuxième entrée de liquide. Cette deuxième entrée de liquide, correspondant à l'eau de lavage ou de lessivage. Elle intervient dans la seconde partie du profil de vis, pour lessiver les molécules solubilisées et faciliter leur passage dans la phase liquide.

III.1.2.1.1.1 Evaluation de l'effet thermo-mécanique

Les essais ont été réalisés à trois températures 80°C, 140°C et 180 °C (Tableau III.1-2). A la température maximale appliquée (180°C), le rendement d'extraction en xylose est de 3,74 g pour 100 g de xylose initiaux. L'extraction de polyphénols est de 3,82 mg/gMS introduite. L'EMS augmente avec la température. Le matériau est plus sec en raison de l'augmentation de la température de l'eau, celle-ci se retrouve de plus en plus sous forme de vapeur, l'énergie nécessaire demandée au moteur est alors plus importante pour fractionner la biomasse.

Tableau III.1-2 : composition des extraits centrifugés

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ST (gST/100gMS)	X/A	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)	Lignine (mg/gMS)
BG_Pf1_C_H_2O_80	17,2	15,9	0,89	4,3	2,5	5,0	5,0	2,2
BG_Pf1_C_H_2O_140	37,2	15,4	1,01	3,8	2,6	5,7	7,4	3,2
BG_Pf1_C_H_2O_180	18,0	15,7	1,31	4,5	3,7	7,1	7,0	3,8

M S: matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT : rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; Lignine : rendement d'extraction en lignine ; EAG : équivalent acide gallique

Les rendements en xylose les plus élevés sont observés pour la température la plus élevée (180°C), mais ils restent cependant très faibles, compris entre 2,5 et 3,7g/100g xylose initiaux à 80 et 180°C respectivement. A 140°C le rendement d'extraction est plus proche du rendement obtenu à 80°C qu'à 180°C. Cette différence peut s'expliquer par l'autolyse de l'eau qui commence réellement à partir de 160°C. Au-delà de cette température les conditions deviendraient de plus en plus acides.

L'observation de la répartition en sucre dans les extraits neutres issus des différents essais permet de constater que la température, dans les conditions d'extrusion mises en œuvre, n'engendre pas de modification dans la répartition monosacchardique (Figure III.1-1).

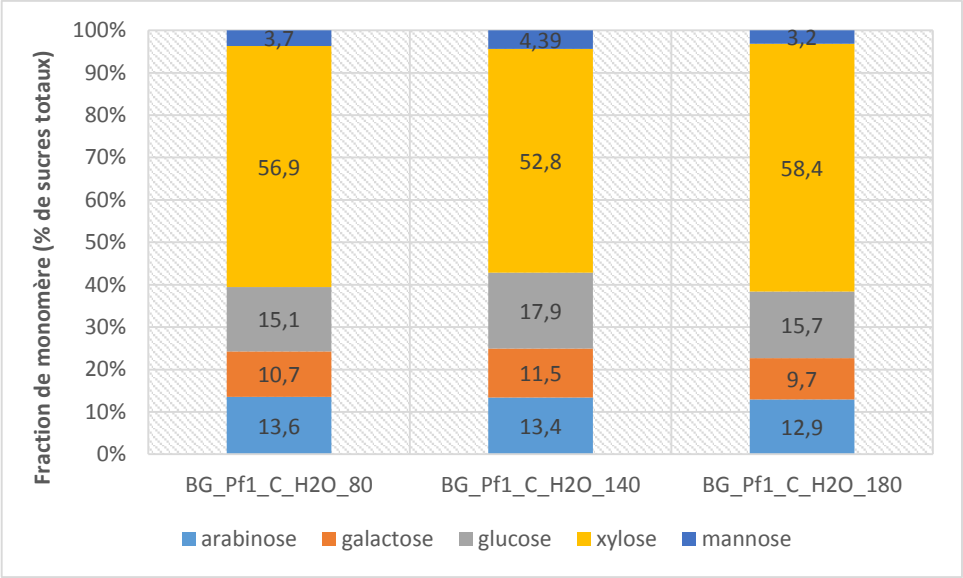


Figure III.1-1 : répartition des monomères présents dans les extraits de bagasse

Les extraits contiennent principalement du xylose (53-58%), du glucose (15-18%), des arabinoses (13-14%) et des galactoses (10-12%). La présence de tous ces motifs suggère que les hémicelluloses extraites sont ramifiées. Avec un ratio xylose/arabninose proche de 5, la présence d'arabinoxylanes est fortement probable. De même la forte présence de glucose dans les extraits pourrait être liée à la solubilisation de β-glucanes ou à un début d'hydrolyse de la fraction cellulosique, mais compte tenu de la faible sévérité du traitement la seconde hypothèse est peu probable.

Les essais réalisés sur la bagasse présentent un effet mécanique marquée : intensité entre 34 et 39 A et des EMS entre 774 et 890 W.h /Kg. Cependant la vitesse de vis appliquée est élevée (250 tr/min) et reflète un très faible temps de séjour dans l'extrudeuse qui ne permet pas à l'effet thermique d'être efficace. De ce fait les rendements d'extraction en sucre restent faibles. Des travaux similaires d'extraction à partir de paille de blé (Magro, 1996), en extrusion bi-vis, dans des conditions quasiment similaires, exceptées sur la plage de température qui était comprise entre 50 et 100 °C, avaient déjà montré des limitations pour l'extraction des hémicelluloses en absence d'agent alcalin.

III.1.2.1.2 Conditions alcalines

En conditions alcalines, le solvant utilisé est l'hydroxyde de sodium (NaOH). La teneur en hydroxyde de sodium pendant les essais d'extraction est calculée par rapport au débit de matière sèche (MS) de bagasse entrante. Ainsi sur l'ensemble des essais le ratio NaOH/MS restent compris entre 0,05 et 0,1, ce qui signifie que la quantité de NaOH introduite dans l'extrudeuse représente toujours entre 5 et 10 % de la bagasse sèche introduite (Tableau III.1 3). Ceci constitue des conditions relativement douces, qui ne devraient pas conduire à la dégradation des hémicelluloses car le temps de contact est très court.

L'observation des énergies mécaniques spécifiques (EMS) consommées lors des différents essais, confirme le caractère lubrifiant de la soude déjà observé dans de nombreuses études antérieures (Magro, 1996 ; N'diaye 1996), qui permet de modifier la viscosité du mélange soude/bagasse. Ainsi l'EMS est 4 fois moins importante que celle observée lors des essais réalisés en conditions hydrothermiques. L'effet chimique devient ainsi prépondérant sur l'effet mécanique.

Tableau III.1-3 : conditions opératoires pour l'extraction de bagasse en conditions alcalines

Essai	Profil	NaOH/MS	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	$(L/S)_g$	EMS (W.h/Kg)
BG_Pf2_R_NaOH_0,05	Pf2_R	0,05	80	1,8	12	170	8	4,9	186
BG_Pf2_R_NaOH_0,075	Pf2_R	0,08	80	1,8	13	180	8	4,7	201
BG_Pf2_R_NaOH_0,1	Pf2_R	0,12	80	1,9	11	180	8	4,6	180

NaOH/MS : ratio soude sur matière sèche ; T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement ; I: intensitén; Vv: vitesse de vis ; Q : débit; $(L/S)_g$: ratio liquide solide global ; EMS: énergie mécanique spécifique

III.1.2.1.2.1 Evaluation de l'effet chimique (thermo-mécano-chimique)

L'analyse des fibres dans le résidu solide en sortie d'extrusion (méthode de Van soest), permet de quantifier la quantité d'hémicelluloses résiduelles (Figure III.1-2). Il est alors possible de déduire la quantité d'hémicelluloses solubilisées et de calculer ainsi un taux d'extraction.

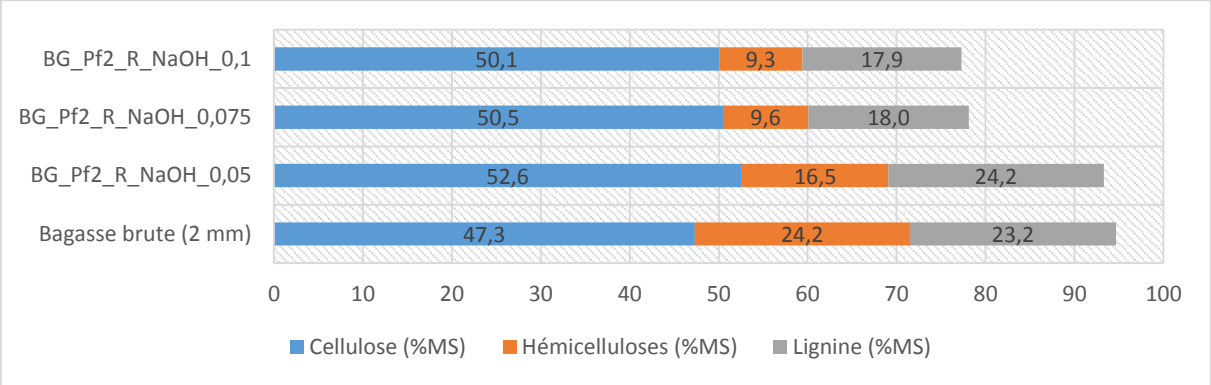


Figure III.1-2 : teneur en fibres et en lignine dans les raffinats et la bagasse brute

Les résultats confirment l'influence positive de l'hydroxyde de sodium sur la capacité de solubilisation des hémicelluloses qui passe de 32%, à la plus faible teneur en soude, à près de 60% de solubilisation pour le ratio le plus élevé. Néanmoins, même si près de la moitié des hémicelluloses sont extraites hors du résidu solide, toutes ne sont pas réellement solubilisées. En effet, le filtre de l'extrudeuse qui permet la séparation liquide/solide présente une maille très large qui laisse passer des particules en suspension. Du fait de la présence non négligeable de matière en suspension dans l'extrait récupéré une séparation liquide/solide plus fine est souvent nécessaire. Cette dernière peut être réalisée par filtration ou centrifugation. Les gâteaux ou culots récupérés peuvent contenir une fraction non négligeable des hémicelluloses solubilisées, proche de 50%.

L'analyse de la lignine par la méthode Klason, permet la quantification de la lignine sur les fractions solides. Comme pour les hémicelluloses, il est alors possible d'évaluer le rendement de solubilisation de l'étape d'extrusion. Les résultats sont présentés sur la Figure III.1-2. Comme pour les hémicelluloses, l'augmentation de la concentration en soude favorise la solubilisation de la lignine dont la teneur passe de 24,2% de la matière sèche (MS) pour l'essai avec le ratio NaOH/MS de 0,05 à 17,9% pour l'essai avec un ratio NaOH/MS de 0,1. La différence entre les conditions avec des ratios NaOH/MS de 0,075 et 0,1 n'est pas significative.

La composition en sucre des extraits a également été évaluée afin de déterminer le rendement d'extraction sur la fraction solubilisée valorisable après centrifugation (Tableau III.1 4).

Tableau III.1-4 : compositions des extraits alcalins de bagasse

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	ST (gST/100gMS)	X/A	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)	Lignine (mg/gMS)
BG_Pf2_R_NaOH_0,05	39,9	1,19	3,4	3,4	8,5	9,6	7,8
BG_Pf2_R_NaOH_0,075	44,6	1,22	3,7	3,8	8,7	11,2	8,9
BG_Pf2_R_NaOH_0,1	46,3	1,13	4,1	3,7	7,5	12,6	7,6

MS:matière sèche ; ST: sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT: rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; Lignine : rendement d'extraction en lignine ; EAG: équivalent acide gallique

Les rendements obtenus sont très faibles compris entre 3,4 et 3,8 g pour 100 g de xylose introduit et entre 1,1% et 1,2% de la matière sèche pour les sucres totaux. Il n'y a pas de différence significative entre les résultats obtenus dans les trois conditions. L'analyse des polyphénols confirme la propriété de la soude à faciliter la solubilisation des composés phénoliques.

La fraction glucidique (Figure III.1-3) contient principalement des arabinoxylanes (74-83%), du glucose provenant principalement des β-glucanes (12-16%) et des galactomannanes (entre 4 et 9%). En condition basique forte, la proportion en galactomannane diminue, tout comme la proportion en arabinose. C'est principalement la proportion en xylose qui augmente, ce qui laisse penser que les sucres dont la proportion diminue sont dégradés. La dégradation des arabinoxylanes se situe au niveau des chaines latérales, riche en arabinose, la chaine principale constituée essentiellement de xylose est plus résistante.

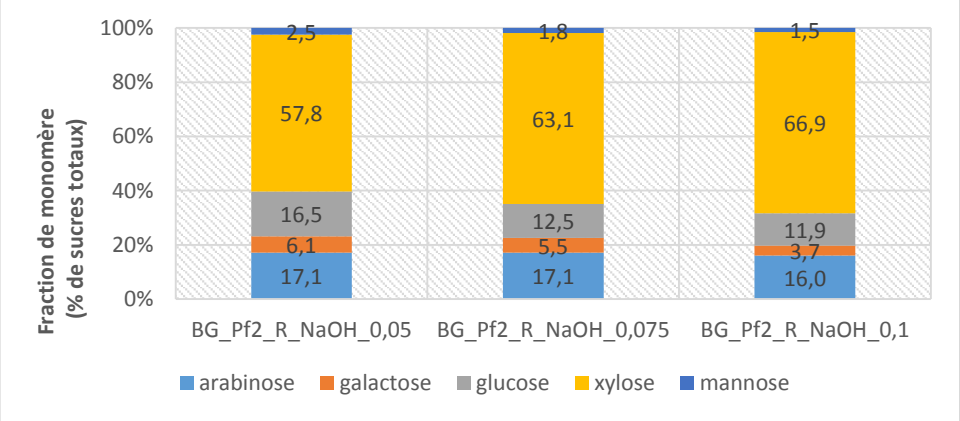


Figure III.1-3 : répartition des monomères de sucres dans les extraits alcalins de bagasse

Les résultats montrent également que le ratio NaOH/MS de 0,1 ne favorise pas l'amélioration du rendement d'extraction du xylose mais permet d'augmenter sa pureté. Des rendements plus élevés auraient pu être obtenu en augmentant le ratio NaOH/MS. En effet pour cette étude les ratios ont volontairement été limités à 10% par rapport la matière sèche introduite pour privilégier l'extraction d'hémicelluloses natives. Des limitations similaires avaient été observées dans les travaux de N'diaye (1996), lors de l'extraction d'hémicellulose à partir de Sorgho. Ainsi l'application de ratio NaOH/MS compris entre 0,05 et 0,16 a conduit à l'obtention de rendements assez faibles (<5%/MS introduite) En applicant des ratios plus élevés sur le bois de peuplier (NaOH/MS compris entre 0,4 et 0,8) il a été possible d'obtenir des rendements plus élevés. Magro, (1996), en utilisant un ratio NaOH/MS de près de 0,4, a pu extraire près de 75% des hémicelluloses présentes dans la paille de blé, avec probablement une forte proportion sous forme monomérique.

III.1.3 Utilisation de l'extrusion bi-vis en configuration contacteur-imprégnateur

Comme les rendements d'extraction étaient faibles, une nouvelle configuration de l'extrudeuse bi-vis Clextral BC-45 a été utilisée, la configuration contacteur-imprégnateur. Les caractéristiques de cette nouvelle configuration ont été présentées dans le chapitre II. Le module de filtration, habituellement présent afin de permettre une séparation liquide-solide directement dans l'extrudeuse, a été remplacé par un module fermé. Des essais ont été menés sans module filtrant afin de ne plus être soumis à la qualité de la séparation liquide solide au niveau de l'extrudeuse. Il est alors possible d'envisager un plus grand nombre de profils de vis car il n'est plus nécessaire de créer un bouchon dynamique. La matière va être déstructurée et imprégnée du solvant utilisé pendant l'extrusion. Une seule fraction est alors recueillie en sortie d'extrusion, l'extrudat (ou biomasse fractionnée, déstructurée et imbibée de solvant), cette dernière est reprise dans un volume d'eau pour une extraction en batch de 1 heure. L'extrait hémicellulosique peut alors être récupéré après des étapes de filtration et de centrifugation nécessaire à la séparation de la fraction solide.

III.1.3.1 Profil de vis

Trois profils de vis différents ont été testés en conditions neutres : le profil pf3_R, (développé lors de travaux sur la pulpe de betterave), le profil pf4_M (développé lors de travaux sur le son de blé) et le profil pf5_SC (spécialement élaboré pour évaluer l'effet thermique et faciliter le convoyage de la matière). Les différents profils ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le chapitre II.

Remarque : Le profil Pf5_SC a été adopté uniquement pour permettre de réaliser les premiers essais préliminaires à haute température (160°C). Les essais réalisés avec les profils précédents à basse température (80°C) ont été effectués avec des ratios L/S assez bas. Augmenter la température avec des ratios aussi bas aurait pu entrainer un risque de calcination des biomasses. De plus l'augmentation des ratios L/S avec les précédents profils contenant des contrefilets, perturbait la stabilité des essais. C'est pourquoi le profil Pf5_SC, dans lequel les contrefilets ont été remplacés par des éléments malaxeurs, a été choisi. Il a ainsi été possible d'augmenter le ratio L/S, la température et maintenir la stabilité des essais. Ensuite des essais ont pu être réalisés à haute température (180°C) avec les profils Pf3_R et Pf4_M.

III.1.3.1.1 Conditions hydrothermiques

Comme dans la configuration extracteur, en conditions hydrothermiques le solvant utilisé est l'eau. La consigne de température du fourreau varie entre 80 et 180 °C. Les conditions opératoires des différents essais réalisés sur la bagasse en conditions hydrothermiques sont répertoriées dans le Tabeau III.1 5.

Contrairement à la configuration extracteur, ici, il n'y a plus qu'un seul ratio L/S au niveau de l'extrudeuse $(L/S)_p$, car il n'y a plus qu'une seule entrée de liquide dans la configuration contacteur-imprégnateur. Le second ratio, L/S extraction, intervient lors de l'extraction liquide-solide réalisée en réacteur agité à partir de l'extrudat.

Tabeau III.1-5 : conditions opératoires d'extraction de la bagasse en conditions hydrothermiques

Essai	Référence	Profil	T (°C)	$(L/S)_p$ extrusion	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	L/S extraction	EMS (W.h/Kg)
BG1	BG_Pf3_H_2O_80_E1	Pf3_R	80	1,2	40	110	3,9	7,6	822
BG2	BG_Pf3_H2O_80_E2	Pf3_R	80	2,2	40	110	2,9	8,3	1105
BG3	BG_Pf3_H2O_180_E10	Pf3_R	180	1,3	30	170	3,5	10,9	1072
BG4	BG_Pf3_H2O_180_E20	Pf3_R	180	1,3	30	170	3,5	21,6	1072
BG5	BG_Pf4_H_2O_80	Pf4_M	80	1,5	30	70	3,1	10,7	493,4
BG6	BG_Pf4_H_2O_180	Pf4_M	180	1,1	39	90	3,7	20	701
BG7	BG_Pf5_H_2O_160	Pf5_SC	160	4,8	10	130	3,5	23,4	271

T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement ; I: intensité; Vv: vitesse de vis; Q: débit; L/S extraction: ratio liquide solide lors de l'extraction post extrusion; EMS: énergie mécanique spécifique

L'observation des intensités et des EMS, renseigne directement sur l'intensité de l'effet mécanique lors des différents essais pour les trois profils de vis eprouvés. Ainsi, le profil Pf3_R apparait comme celui qui autorise l'effet mécanique le plus important avec les EMS les plus élevées (jusqu'à 1105 W.h/Kg), le profil Pf4_M autorise une action mécanique inférieure et celle permise par le profil Pf5_SC apparait très limitée. L'observation de la teneur en matière sèche des extrudats (Tableau III.1-6) montre une forte diminution, ce qui confirme la bonne imprégnation lors du traitement themo-mécanique. L'imprégnation augmente fortement lorsque la température augmente de 80 à 180°C. Parmi les trois profils évalués, c'est le profil Pf5_SC qui permet la meilleure imprégnation avec un extrudat à 25% en MS à 160 °C contre 47% en MS pour les deux autres profils. Les extrudats ont ensuite été mis en réacteur agité pendant une heure avec de l'eau et un extrait a été obtenu après centrifugation.

Tableau III.1-6 : teneur en matière sèche et en matière minérales des extrudats

Essai	Référence	Extrudat	
		MS (%MB)	**MM (%MS)**
BG1	BG_Pf3_H_2O_80_E1	69,5	9,0
BG2	BG_Pf3_H_2O_80_E2	64,4	8,2
BG3	BG_Pf3_H_2O_180_E10	46,4	8,2
BG4	BG_Pf3_H_2O_180_E20	46,4	8,2
BG5	BG_Pf4_H_2O_80	51,5	8,1
BG6	BG_Pf4_H_2O_180	47,9	8,0
BG7	BG_Pf5_H_2O_160	24,6	7,8

MB : matière brute ; MS : matière sèche ; MM : matière minérale

III.1.3.1.1.1 Evaluation de l'effet mécanique

- Influence du ratio L/S

La comparaison des essais BG1 et BG2 (Tableau III.1-7), réalisé tout deux à 80°C avec le même profil (Pf3_R) indique que l'augmentation du ratio L/S par diminution du débit solide entraine une augmentation de l'énergie mécanique spécifique mais pas de l'intensité. L'effet mécanique apporté à la matière reste donc similaire. La différence traduit simplement un taux de remplissage dans l'extruseuse différent.

A la température la plus basse (80°C), logiquement pour un même profil, plus le ratio L/S est faible, plus la teneur en matière sèche de l'extrudat est élevée.

Tableau III.1-7 : compositions des extraits centrifugés de bagasse

Essai	Référence	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	X/A	ST (gST/100gMS)	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)
BG1	BG_Pf3_H_2O_80_E1	2,8	6,8	5,0	0,27	0,92	1,57	9,46
BG2	BG_Pf3_H2O_80_E2	2,9	10,0	7,9	0,25	0,89	0,96	11,02
BG3	BG_Pf3_H2O_180_E10	2,7	11,0	4,9	0,75	1,78	3,09	11,07
BG4	BG_Pf3_H2O_180_E20	1,5	10,5	4,5	0,96	2,33	4,36	26,11
BG5	BG_Pf4_H_2O_80	3,3	9,9	12,6	0,40	1,56	1,05	19,20
BG6	BG_Pf4_H_2O_180	1,5	9,5	4,1	0,77	1,78	3,71	23,18
BG7	BG_Pf5_H_2O_160	1,4	8,4	5,3	0,39	1,60	2,57	50,45

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT: rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; EAG : équivalent acide gallique

L'ensemble des extraits centrifugés présente des teneurs en matière sèches très faible autour de 3 g de MS/L d'extrait. Cette matière sèche contient peu de matière minérale, entre 6 et 11%.

Avec le profil Pf3_R, la teneur en MS de l'extrait centrifugé est plus importante après l'extraction à 180°C que pour celle à 80°C bien que le ratio L/S soit plus élevé. Ainsi l'extraction à 180°C est plus efficace qu'à 80°C. Ce résultat est confirmé par les rendements d'extraction en sucres totaux (ST). Entre les deux essais BG3 et BG4, le rendement d'extraction des ST passe de 0,75 à 0,96, ce qui montre que la teneur en eau est trop faible et limite l'extraction. Cette différence est encore plus marquée avec les composés phénoliques dont le rendement d'extraction est multiplié par deux. En revanche les rendements d'extraction des composés phénoliques sont similaires entre BG2 et BG3 ce qui indique que la température présente peu d'influence.

Le profil Pf5_SC, permet une bonne imprégnation mais une moins bonne extraction des ST que le profil Pf3_R. En revanche le rendement d'extraction en composés phénoliques est beaucoup plus élevé.

L'analyse des sucres présents dans les extraits centrifugés indique que l'augmentation du ratio $(L/S)_p$ entre les essais BG1 et BG2 n'entraine pas de modification de l'extraction des xyloses, mais entraine une diminution de la récupération des arabinoses.

- Influence du profil de vis à basse température

La comparaison des essais BG1 et BG5, réalisés tous deux dans les mêmes conditions à 80°C, permet de mettre en évidence l'influence du profil de vis. Ainsi, à plus basse température, les différences sont plus marquées. Le profil Pf3_R engendre l'EMS la plus élevée, par contre c'est le profil Pf4_M qui offre l'imprégnation de solvant la plus importante (48,5% contre 30,5 % d'humidité) dans les extrudats. L'ensemble des extrudats obtenus en conditions hydrothermiques présente une teneur en matière minérale très faible.

Au niveau des extraits centrifugés, les teneurs en MS à 80°C sont plus importantes que celles observées à 180 °C. Au niveau des rendements d'extraction en sucres, le profil Pf4_M semble offrir une extraction plus importante en xylose (1,6 contre 0,92 g de xylose/100 g xylose initial) par contre c'est le profil Pf3_R qui offre l'extraction la plus importante en arabinose. Cette différence pourrait s'expliquer par l'application d'une vitesse de vis plus faible avec le profil Pf4_M qui augmente le temps de séjour de la bagasse et favorise l'extraction des xyloses.

- Influence du profil de vis à haute température

L'observation des essais BG4, BG6 et BG7 permet de comparer les différents profils de vis utilisés sur la bagasse dans des conditions similaires à haute température. Le profil Pf3_R semble être le plus déstructurant car c'est avec ce dernier que l'énergie mécanique spécifique (EMS) est la plus importante.

La comparaison des extrudats obtenus avec les différents profils de vis, indique que c'est avec le profil Pf5_SC que l'imprégnation est la plus importante, ceci s'explique car le ratio L/S appliqué est plus important (4,8). Les deux autres profils (Pf3_R et Pf4_M) dans des conditions de traitement similaires à 180°C (BG4 et BG6), offrent des imprégnations similaires, avec des extrudats présentant des teneurs en matière sèche autour de 46-47 %, soit une humidité comprise entre 53 et 54% dans les extrudats.

L'ensemble des extraits centrifugés présente une teneur en matière sèche très faible autour de 3 g de MS/L, la valeur est encore plus faible 1,4 g de MS/L pour l'essai BG7, réalisé avec le profil Pf5_SC du fait du ratio L/S plus important. Cette matière sèche contient peu de matière minérale, entre 6 et 10%. Concernant les essais réalisés à 180 °C, l'effet mécanique est significatif, la meilleure efficacité est observée avec le profil rainuré (Pf3_R) à haute température avec la plus grande des énergies mécaniques transmises.

III.1.3.1.1.2 Evaluation de l'effet thermique (thermo-mécanique)

- Influence de l'augmentation de la température

La comparaison des essais BG1 et BG4 pour le profil Pf3_R, et des essais BG5 et BG6 pour le profil Pf4_M, permet de mettre en évidence l'influence de l'augmentation de la température de 80 à 180°C. Cette augmentation s'accompagne d'une augmentation de l'EMS, liée certainement à une augmentation, avec la température, de la quantité d'eau évaporée et qui engendre un effet mécanique et thermique plus important sur la bagasse.

Globalement, pour l'ensemble des profils de vis, à haute température, les teneurs en MS des extraits sont similaires autour de 1,5 g de MS/L d'extrait. L'effet thermique joue un rôle important, la comparaison des essais réalisés à 80 et 180 °C (essais BG1 et BG3), avec le même profil de vis (Pf3_R), démontre une amélioration significative de l'extraction des sucres (passage de 0,92 à 2,33 g de xylose/100 g xylose initial). Avec le profil Pf4_M le passage de 80 à 180°C engendre également une amélioration de l'extraction des sucres. Pour l'ensemble des profils, l'augmentation de température s'accompagne d'une diminution du ratio Xylose/Arabinose, indiquant ainsi, que les chaines de xylane sont de moins en moins ramifiées.

- Influence du ratio L/S d'extraction en sortie d'extrusion

Les essais BG3 et BG4, sont identiques pour la phase de prétraitement par extrusion, la seule différence apparait au niveau de l'extraction en sortie d'extrusion. Le ratio L/S d'extraction est de 10 pour BG3 et passe à 20 pour BG4, ceci pour mettre en évidence l'influence importante de ce paramètre. Ainsi, du fait de cette dilution plus importante, pour le ratio L/S d'extraction de 20, la teneur en MS de l'extrait est plus faible (diminution de 37%) que celle obtenue avec le ratio L/S de 10.

Enfin, cette influence s'illustre également dans la composition en sucre des extraits centrifugés, le fait d'augmenter le ratio L/S permet d'améliorer l'extraction et la récupération des pentoses (passage de 1,8 à 2,3 g de xylose pour 100 g de xylose initial, et passage de 3,1 à 4,4 g d'arabinose pour 100 g d'arabinose initial).

- Influence du profil de vis à haute température

La comparaison de l'ensemble des essais réalisés à haute température (BG4, BG5 et BG6) semble désigner le profil Pf3_R comme le plus approprié pour l'extraction des pentoses à partir de bagasse de canne à sucre. Ce dernier présente l'effet mécanique le plus élevé. En outre, le profil Pf5_SC, sans contrefilet (essai BG7), malgré un effet mécanique négligeable sur la matière, permet l'application d'un effet thermique important qui semble être très intéressant pour l'extraction spécifique de polyphénols (50,45 mgEAG / gMS).

III.1.3.1.2 Conditions alcalines

La teneur en hydroxyde de sodium pendant les essais d'extraction est calculée par rapport au débit de matière sèche (MS) de bagasse entrante. Ainsi sur l'ensemble des essais le ratio NaOH/MS est fixé à la limite supérieure autour de 10%. Les conditions opératoires d'extraction alcaline à partir de la bagasse de canne à sucre sont répertoriées dans le Tableau III.1-8.

Tableau III.1-8 : conditions opératoires d'extrusion de la bagasse en conditions alcalines

Essai	Profil	NaOH/MS	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	L/S extraction	EMS (W.h/Kg)
BN1	Pf3_R	0,092	80	1,1	19	70	3,6	19,3	273
BN2	Pf4_M	0,097	80	0,8	20	50	3,8	18,3	162
BN3	Pf4_M	0,113	80	1,1	17	50	3,6	20,0	170

NaOH/MS : ratio soude sur matière sèche ; T : température; (L/S)p : ratio liquide-solide au prétraitement ; I : intensité ; Vv : vitesse de vis; Q : débit ; L/S extraction: ratio liquide solide lors de l'extraction post extrusion ; EMS: énergie mécanique spécifique

L'observation des EMS permet également dans cette nouvelle configuration de mettre en évidence les propriétés viscosifiantes de la solution alcaline. Ainsi plus le ratio NaOH/MS augmente, plus le mélange devient visqueux, ce qui entraîne une diminution de l'EMS observée.

III.1.3.1.2.1 Evaluation de l'effet chimique (thermo-mécano-chimique)

- Influence du profil de vis :

Les essais BN1 et BN2 permettent d'évaluer l'influence du profil de vis. Le profil pf3_R engendre un effet mécanique supérieur à celui observé avec le profil Pf4_M (272 contre 165 W.h/Kg de bagasse introduite). Toutefois pour les deux profils, l'EMS est très inférieure à celle observée en conditions hydrothermiques du fait des propriétés viscosifiantes de la soude. L'imprégnation en solvant semble être similaire avec les deux profils de vis (BN1 et BN2) avec environ 50% de matière sèche dans les extrudats (Tableau III.1-9).

Tableau III.1-9 : teneur en matière sèche et en matière minérale dans les extrudats alcalins

Essai	Profil	NaOH/MS	Extrudat	
			MS (%MB)	MM (%MS)
BN1	Pf3_R	0,092	51,8	18,7
BN2	Pf4_M	0,097	50,0	22,5

MB : matière brute ; MS : matière sèche ; MM : matière minérale

Les teneurs en matières minérales sont plus importantes qu'en conditions hydrothermiques du fait de la présence de NaOH. Le profil mixte (Pf4_M) semble permettre une meilleure extraction malgré une EMS inférieure sur la bagasse (essais BN2 et BN3). Au niveau des extraits centrifugés, les teneurs en

matière sèche et en matière minérale sont similaires pour l'ensemble des extraits, une légère augmentation peut être remarquée pour l'essai BN3 avec le ratio NaOH/MS le plus élevé.

Tableau III.1-10 : composition des extraits centrifugés

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ST (gST/100gMS)	X/A	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)
BN1	14,1	52,4	2,8	2,7	8,2	25,8	25,7
BN2	14,8	52,0	4,3	4,9	14,0	24,2	24,6
BN3	16,5	55,3	5,6	5,3	18,9	30,0	26,5

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT : rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; EAG : équivalent acide gallique

Au niveau de la composition en sucres (Tableau III.1-10), la comparaison des extraits BN1 et BN2 indique que le profil Pf4_M est le plus efficace. Ceci pourrait s'expliquer par les spécificités de ce profil mais aussi par la vitesse de vis qui est légèrement plus faible, permettant ainsi un temps de séjour de la bagasse plus important dans l'extrudeuse. Ainsi les rendements d'extraction en xylose sont plus élevés (14 g/100 g de xylose initial contre 8 g/100 g de xylose). Par contre pour les arabinoses, l'extraction est équivalente avec les deux profils autour de 25 g/ 100 g d'arabinose initial, cela pourrait s'expliquer par leur positionnement dans la structures des hémicelluloses, les arabinoses sont ramifiés à la chaine principale constituée de xylose, ils sont donc plus accessibles. Les conditions appliquées semblent favoriser l'extraction d'hémicelluloses ramifiées, riche en arabinose avec le profil Pf3_R. Avec le profil Pf4_M, le ratio X/A est presque deux fois plus élevé, les xylanes extraits sont moins ramifiés, du fait de la sévérité plus importantes des conditions.

- Influence de la teneur en NaOH :

Les essais BN2 et BN3 permettent d'évaluer l'influence du ratio NaOH/MS. L'augmentation de la teneur en soude, n'entraine pas de grande modification sur l'effet mécanique. Toutefois cette augmentation s'accompagne d'une forte augmentation de la teneur en pentoses. Ainsi, avec le même profil (profil Pf4_M), avec la même vitesse de vis (50 tr/min), l'augmentation du ratio NaOH/MS de 9,7 à 11,3% et du ratio L/S de 0,8 à 1,1 permet d'augmenter l'extraction des xyloses qui passe de 14 à 19%.

III.1.4 Discussions

Le Tableau III.1-11 reprend les principaux résultats et les conclusions tirées des différents essais d'extraction réalisés à partir de la bagasse de canne à sucre. Il permet ainsi de comparer les différentes configurations et les différents profils de vis utilisés en conditions hydrothermiques ou alcalines.

Tableau III.1-11 : récapitulatif des différents effets sur le rendement d'extraction en xylose

Profil de vis	Solvant	Température	Effet mécanique	Effet thermique	Effet chimique	Rendement en xylose (g/100 g de xylose)
Pf1_C	**H_2O**	**80°C**	+++	+	-	2,5
Pf3_R	**H_2O**	**80°C**	+++	+	-	0,9
Pf4_M	**H_2O**	**80°C**	++	+	-	1,6
Pf1_C	**H_2O**	**180°C**	+++	+++	++	3,7
Pf3_R	**H_2O**	**180°C**	+++	+++	++	2,3
Pf4_M	**H_2O**	**180°C**	+++	+++	+	1,8
Pf5_SC	**H_2O**	**160°C**	+	+++	+	1,6
Pf2_R	**NaOH_10%**	**80°C**	+	+	+++	3,7
Pf3_R	**NaOH_10%**	**80°C**	+	+	+++	8,2
Pf4_M	**NaOH_10%**	**80°C**	+	+	+++	14,0

- Influence de l'effet mécanique

Pour l'ensemble des essais d'extraction réalisés en conditions hydrothermiques sur la bagasse de canne à sucre, l'effet mécanique sur la matière est important que ce soit en configuration extracteur ou contacteur imprégnateur à l'exception de celui réalisé avec le profil Pf5_SC. Globalement les EMS observées dans les deux configurations sont assez similaires (comprise entre 800 et 1000 W.h/Kg). Ceci s'explique par l'application de ratios L/S similaires au niveau du prétraitement, de l'ordre de l'unité L'augmentation de la température de 80 à 180 °C, s'accompagne systématiquement d'une augmentation de l'EMS et donc de l'effet mécanique sur la bagasse. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution du ratio L/S pendant l'extrusion du fait de l'évaporation de l'eau à haute température. Le ratio appliqué avec le profil Pf5_SC est presque 5 fois supérieur à celui appliqué à tous les autres essais c'est pourquoi, l'effet mécanique obtenu devient négligeable.

En configuration contacteur-imprégnateur, les résultats ont montré que c'est avec le profil Pf3_R, à haute température avec l'effet mécanique le plus important, que le rendement d'extraction en xylose est le plus élevé. Ceci confirme ainsi l'influence bénéfique de l'action mécanique sur l'extraction des sucres. Enfin sur l'ensemble des essais réalisés en conditions neutres, il semble que ce soit la configuration extracteur avec le profil Pf1_C qui offre les rendements d'extraction les plus élevés. Des travaux antérieurs (N'diaye, 1996 ; Prat, 1998) ont montré que l'évolution de l'EMS permettait de caractériser le mode de fonctionnement de l'extrudeuse, ainsi, lorsque les rendements augmentent avec l'EMS, l'extrudeuse peut s'apparenter alors à un réacteur parfaitement agité.

- Influence de l'effet thermique (ou mécano-thermique)

Sur l'ensemble des essais, en configuration extracteur comme en configuration contacteur-imprégnateur, l'augmentation de la température de 80 à 180°C se traduit systématiquement par une augmentation des rendements d'extraction en xyloses. Ceci démontre ainsi l'influence bénéfique de la température sur l'extraction des sucres.

En configuration contacteur-imprégnateur, c'est le profil Pf3_R qui se démarque avec le rendement d'extraction le plus élevé en xylose. Cependant, cela reste inférieur au rendement obtenu en configuration extracteur avec le profil Pf1_C (3,7 g de xylose /100 g de xylose initial). Ainsi c'est cette dernière combinaison qui semble permettre de bénéficier au mieux de l'effet thermique et mécanique

de l'extrudeuse. Ces rendements restent assez faibles, le temps de séjour dans l'extrudeuse étant très court (inférieur à deux minutes), l'eau ne parvient pas à changer de propriétés et ainsi permettre une hydrolyse efficace des hémicelluloses.

- Influence de l'effet chimique (ou thermo-mécano-chimique/thermo-chimique)

L'ensemble des essais réalisés en conditions alcalines sur la plage de concentration choisie, a permi d'obtenir des rendements d'extraction en xylose supérieurs ou égaux à ceux obtenus en conditions hydrothermiques. La soude, permet une hydrolyse plus efficace des hémicelluloses, la cinétique est plus rapide, les groupements hydroxyles présents en solution attaquent préférentiellement les liaisons esters présentes entre les différents polymères permettant ainsi leurs solubilisations.

Cette fois ci, la configuration imprégnateur-contacteur permet l'obtention des rendements les plus élevés en sucres. Notamment le profil Pf4_M se distingue du profil Pf3_R du fait de sa composition en éléments de vis plus propices au malaxage et moins au convoyage, permettant ainsi d'augmenter les temps de séjours de la matière dans l'extrudeuse.

III.1.5 Conclusion

Peu de travaux traitent du comportement de la bagasse de canne à sucre en extrusion bi-vis, les rares travaux réalisés en ce sens se focalisent généralement sur l'extration de la fraction cellulosique de cette biomasse en vue de permettre la production de bioéthanol de deuxième génération après une étape de saccharification (Brault, 2013).

Les travaux menés en extrusion bi-vis présentés dans cette étude, ont permis de mettre en évidence, toutes les possibilités de fractionnement, en conditions douces, de cette ressources afin de permettre une valorisation ciblée des hémicelluloses de la bagasse. Les essais réalisés ont permis de comparer différentes configurations et différentes conditions de façon à pouvoir identifier les paramètres les plus influants.

Les résultats montrent que le traitement en conditions neutres ne permet pas la solubilisation des arabino-glucuronoxylanes, même à haute température. Les différents essais mettent en évidence un temps de contact trop court pour que la solubilisation puisse se produire car dans ces conditions l'hydrolyse est lente. L'extraction solide/liquide réalisée en réacteur pendant 1 heure à température ambiante, après l'étape d'extrusion, n'est pas efficace probablement du fait d'une chute trop importante de la température.

En conclusion malgré des effets bénéfiques mis en évidence sur l'extraction des polysaccharides, effets mécaniques et thermiques, l'utilisation de conditions hydrothermiques par extrusion bi-vis ne permet pas de concurrencer l'efficacité d'extraction permise par l'utilisation de conditions alcalines.

Des études complémentaires permettraient d'améliorer l'efficacité de l'extraction en configuration imprégnateur, notamment l'influence du ratio L/S d'extraction en sortie d'extrusion, du temps d'extraction, de la température de l'eau ou encore l'influence de la vitesse d'agitation.

De récent travaux mettent en lumière l'intérêt d'associer plusieurs traitement afin d'améliorer le fractionnement de la matière et faciliter la solubilisation des xylanes lors de la dernière étape (El Hage et al., 2010 ; Yu et al., 2013). Ainsi, la possibilité de coupler les effets du fractionnement en conditions hydrothermiques avec le fractionnement en conditions alcalines permettrait d'améliorer les rendements d'extraction en hémicelluloses tout en essayant de limiter au maximum la quantité d'hydroxyde de sodium utilisée. Ceci pourrait se traduire par la réalisation en conditions hydrothermiques d'une première extraction en configuration contacteur-imprégnateur, permettant

de récupérer un extrudat pré-fractionné à partir duquel l'application d'une nouvelle extraction en conditions alcalines modérées devrait permettre une solubilisation plus importante des hémicelluloses.

III.2 Influence de la matrice végétale sur les pentoses extractibles par extrusion bi-vis

III.2.1 Présentation de la problématique

Des essais d'extractions ont été réalisés sur l'ensemble des biomasses du projet. Deux types d'essais en configuration extracteur et en configuration contacteur-imprégnateur ont été menés sur les biomasses les plus ligneuses (bagasse de canne à sucre et copeaux de hêtre). Pour les deux dernières biomasses (pulpe de betterave et son de blé) les extractions ont été menées uniquement en configuration contacteur-imprégnateur.

Deux types de conditions dites douces ont été adoptés, des conditions d'extractions en conditions hydrothermiques avec de l'eau à haute température (entre 80 et 180°C) et des conditions faiblement alcalines avec des ratios NaOH/MS compris entre 0,05 et 0,1. Ces conditions volontairement peu sévères ont été choisies afin de permettre la récupération de polymères sous leur forme la plus native possible. L'objectif étant d'identifier les combinaisons les mieux appropriées pour extraire le maximum de pentose en prenant en considération les spécificités de chacune des biomasses.

III.2.2 Conditions hydrothermiques

Les essais réalisés en conditions hydrothermiques ont été réalisés avec des températures comprises entre 80 et 180°C afin de permettre de mettre en évidence l'influence de l'effet thermo-mécanique sur l'extraction des sucres.

III.2.2.1 Configuration extracteur

Sur les deux matières les plus ligneuses (bagasse de canne à sucre et copeaux de hêtre), les essais d'extraction ont été effectués entre 80 et 180°C. Sur l'ensemble des essais l'effort demandé au moteur est conséquent avec 770 à 1000 W.h/Kg de matière sèche introduite (Tableau III.2-1). Pour les deux matières l'évolution des EMS en fonction de la température passe par un minumum à 140°C. Les vitesses de vis appliquées sont également élevées entre (250 et 270 tr/min) traduisant un temps de séjour dans l'extrudeuse assez faible.

Tableau III.2-1 : conditions opératoires d'extrusion de la bagasse et du hêtre

Essai	Profil	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	$(L/S)_g$	EMS (W.h/Kg)
BG_Pf1_C_H_2O_80	Pf1_C	80	1,4	36	250	8	4,7	819
BG_Pf1_C_H_2O_140	Pf1_C	140	2,0	34	250	8	5,8	774
BG_Pf1_C_H_2O_180	Pf1_C	180	2,3	39	250	8	5,3	888
HT_Pf1_C_H_2O_80	Pf1_C	80	1,7	45	277	9	5,0	998
HT_Pf1_C_H_2O_140	Pf1_C	140	1,7	40	270	10	5,0	807
HT_Pf1_C_H_2O_180	Pf1_C	180	1,7	45	270	10	4,7	908

T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement; I: intensité; Vv: vitesse de vis; Q: débit; $(L/S)_g$: ratio liquide solide global; EMS: énergie mécanique spécifique

Pour chaque biomasse le débit de matière sèche entrant ainsi que la vitesse de vis ont été maintenu constant ce qui traduit un taux de remplissage constant lors des différents essais.

Pour le hêtre comme pour la bagasse le traitement n'engendre pas une solubilisation importante des hémicelluloses. Au niveau des raffinats, résidus cellulosiques appauvris, une diminution importante de la lignine peut être observée avec la bagasse. Par contre pour le bois de hêtre ni les hémicelluloses, ni la lignine ne sont solubilisés (Figure III.2-1). Le hêtre étant un bois dur, sa structure plus rigide est plus difficile à fractionner et ces conditions ne permettent pas l'hydrolyse des liaisons de sa matrice.

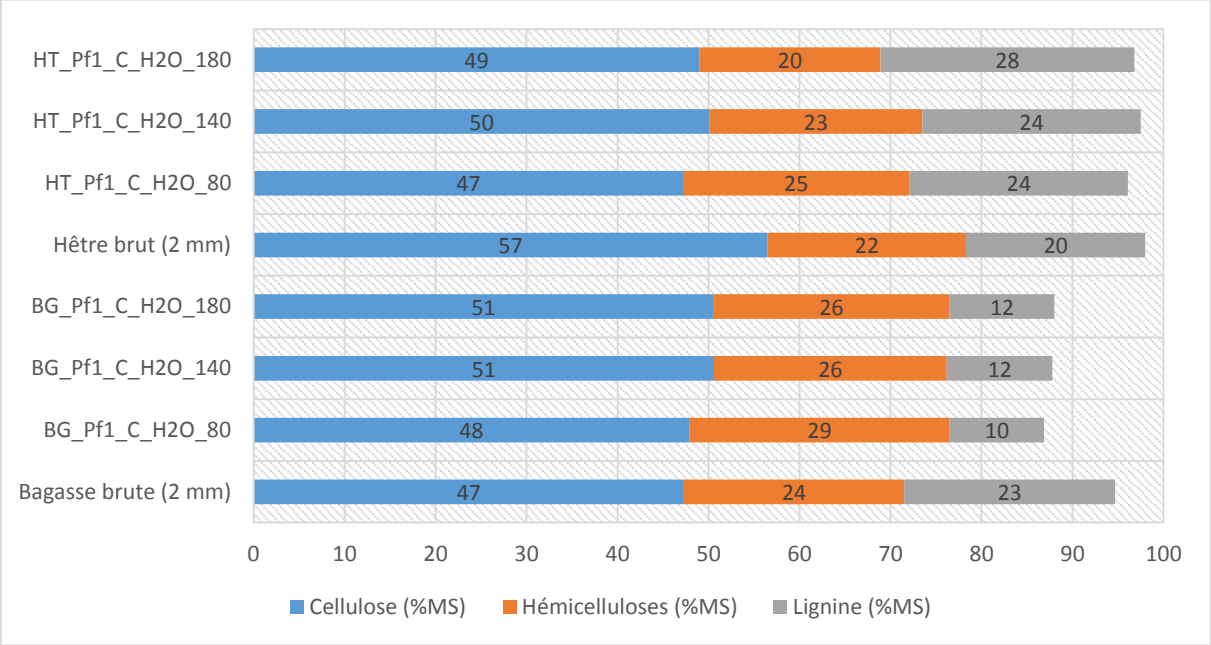


Figure III.2-1 : teneur en fibre et en lignine dans les raffinats de bagasse et de hêtre

Ces résultats sont confirmés par les analyses des extraits obtenus (Tableau III.2-2). Les rendements en xylose sont pratiquement nuls, compris entre 0,1% et 0,32%. Les rendements en sucres totaux sont compris entre 0,32% et 0,42% selon les conditions d'extraction. Plus la température augmente, plus ce rendement augmente, et donc plus la proportion de xylose extraite augmente.

Tableau III.2-2 : composition des extraits centrifugés de bagasse et de hêtre

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ST (gST/100gMS)	X/A	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)	Lignine (mg/gMS)
BG_Pf1_C_H_2O_80	17,2	15,9	0,9	4,3	2,5	5,0	5,0	2,2
BG_Pf1_C_H_2O_140	37,2	15,4	1,0	3,8	2,6	5,7	7,4	3,2
BG_Pf1_C_H_2O_180	18,0	15,7	1,3	4,5	3,7	7,1	7,0	3,8
HT_Pf1_C_H_2O_80	20,8	1,5	0,3	1,2	0,1	2,9	4,2	1,4
HT_Pf1_C_H_2O_140	23,3	1,3	0,2	1,1	0,1	2,7	3,9	1,3
HT_Pf1_C_H_2O_180	21,0	1,5	0,2	2,8	0,3	3,8	3,8	1,3

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT : rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; Lignine : rendement d'extraction en lignine ; EAG : équivalent acide gallique ; BG : bagasse ; HT : hêtre

Cette différence est plus marquée au niveau de la composition en sucres des extraits. Ainsi, l'augmentation de la température, avec la bagasse, permet d'augmenter le rendement de 2,5 à 3,7 g de xylose pour 100 g de xylose initial. Pour le hêtre, malgré l'amélioration liée à l'augmentation de la température les rendements restent très faibles.

Toujours pour le hêtre, à 80°C, le glucose représente la fraction majoritaire, avec près de 70% des sucres totaux (Figure III.2-2). Les arabinoxylanes représentent 17% et les galactomannanes près de 15%. Dans ces conditions, les arabinoxylanes extraits sont très ramifiés avec un rapport Xylose/Arabinose de 1,2. Ce rapport est toujours de 1,1 à 140°C, et monte brutalement à 2,8 à 180°C, alors que la proportion de glucose diminue à 38%. Ce résultat semble indiquer que l'augmentation de température modifie le type d'hémicelluloses extrait, mais la fraction majoritaire reste les β-glucanes.

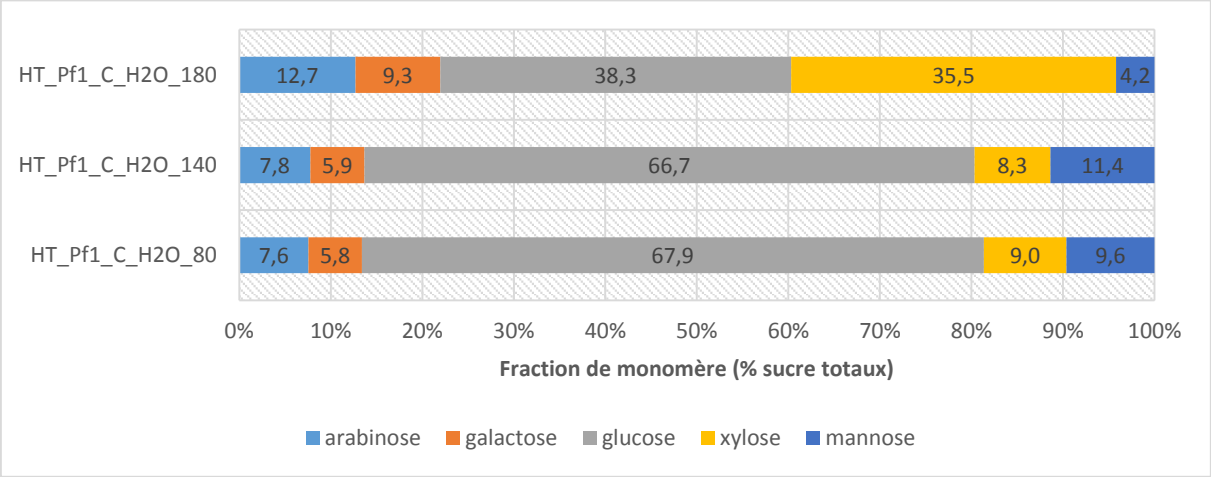


Figure III.2-2 : répartition des monomères de sucre dans les extraits centrifugés de hêtre

La significativité de ces résultats reste faible puisqu'elle ne porte que sur une très faible proportion de polysaccharides. Néanmoins, comme l'extrait était coloré, le suivi de la teneur en composés phénoliques a été réalisé.

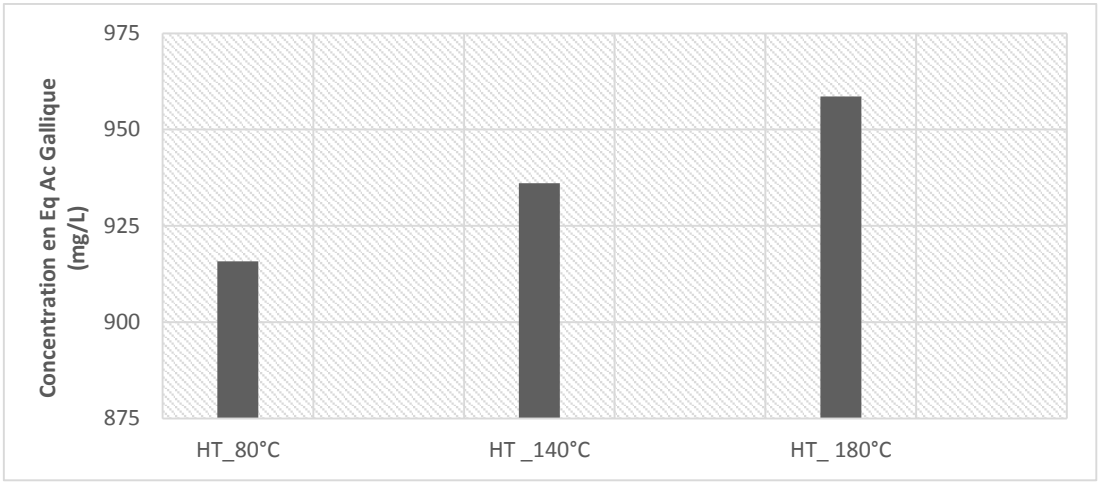


Figure III.2-3 : concentration en composés phénoliques totaux dans les extraits de hêtre obtenus en conditions neutres

L'augmentation de la température favorise l'extraction des composés phénoliques (Figure III.2-3) comme pour les hémicelluloses. Mais cette action est beaucoup plus progressive sans effet de seuil et assez faible, puisque l'augmentation n'est que de 5% lorsque la température passe de 80 à 180°C. D'après ces résultats, il semble que l'action de l'eau ne soit pas la même pour solubiliser les lignines ou les hémicelluloses. La concentration de l'extrait est plus faible que dans le cas de la bagasse, mais elle atteint près de 1g/L à la température de 180°C. Finalement, il apparaît clairement que les conditions neutres ne permettent pas de déstructurer le bois.

Les travaux réalisés par Celhay (2013) sur des coproduits forestiers (pin maritime et nœuds de peuplier) en conditions hydrothermiques dans cette même configuration étaient focalisés sur l'extraction de polyphénols et peu de résultats renseignent sur l'efficacité du traitement sur la solubilisation des polysaccharides. A côté de cela, les travaux de N'diaye (1996) préconisés pour le traitement de bois de peuplier l'utilisation de ratios NaOH/MS très élevés entre 40 et 100% de la biomasse introduite, afin de permettre une bonne solubilisation des hémicelluloses. Du fait de la teneur élevé en lignine qui rigidifie la structure, les complexes lignines-polyphénols-polysaccharides sont plus difficiles à fractionner dans les bois durs.

III.2.2.2 Configuration contacteur-imprégnateur

Les quatres biomasses ont été traitées par extrusion en mode contacteur imprégnateur, c'est à dire sans filtration durant l'étape d'extrusion. Le résidu solide a alors été repris dans un grand volume d'eau pour réaliser une séparation liquide/solide. Un gâteau de centrifugation et un extrait centrifugé sont alors obtenus.

III.2.2.2.1 Profil de vis rainuré (Pf3_R)

Le profil Pf3_R a été utilisé sur l'ensemble des biomasses du projet (Tableau III.2-3). Dans un premier temps les essais ont été réalisés à 80°C, puis dans une seconde phase les essais à 180°C ont pu être conduits. Des différences importantes en termes d'effet mécanique apparaissent entre d'un côté la bagasse et le hêtre plus ligneux qui présentent des EMS très élevées et de l'autre la pulpe de betterave et le son de blé qui présentent très peu de résistance. Plus la matière végétale est rigide, plus la vitesse de vis à appliquer doit être importante pour permettre de fractionner la matière. Ainsi pour le hêtre, la vitesse de vis appliquée est très élevée alors qu'avec le son de blé, qui présente peu de résistance, elle peut être réduite à 55 tr/min d'où un temps de séjour plus important de la matière dans l'extrudeuse.

La transmission de l'énergie à la matière végétale dépend de deux paramètres, la teneur en eau et la teneur en fibres lignocellulosiques. Les quatres biomasses présentent des humidités relativement semblables qui varient entre 5 et 10%, par contre les ratios hémicelluloses/lignines varient fortement d'une biomasse à l'autre et induisent un impact considérable sur l'EMS nécessaire. Ainsi pour la bagasse comme pour les copeaux de hêtre ce ratio est proche de l'unité, avec une proportion équivalente de lignine par rapport aux hémicelluloses, contribuant fortement à la rigidité de ces matrices. Par contre pour le son de blé et surtout pour la pulpe, ce ratio est plus élevé, la lignine est moins importante, ce qui explique la plus grande élasticité de ces matrices. Dans le cas particulier de la pulpe la présence importante de substances pectiques contribue à renforcer la structure. Ainsi, les valeurs des EMS maximales sont de plus de 1000 W.h/kg pour la bagasse et de presque 800 W.h/kg pour le hêtre. Cette valeur est plus élevée à 180°C qu'à 80°C, ce qui semble indiquer que les propriétés du solvant sont différentes selon la température. Néanmoins, il n'y a pas de lien direct entre énergie transmise et efficacité d'extraction. La faible efficacité d'extraction peut être liée au temps de séjour beaucoup trop court dans l'extrudeuse. En effet, compte tenu de la forte résistance mécanique des fibres, il est nécessaire de faire tourner les vis à grande vitesse, ce qui réduit nettement le temps de séjour dans le fourreau.

Tableau III.2-3 : conditions opératoires d'extrusion avec le profil Pf3-R

Essai	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	L/S extraction	EMS (W.h/Kg)
PB_pf3_H2O_70	70	0,24	45	160	13,2	17,6	226
PB_pf3_H2O_80_E1	80	0,79	25	130	13,5	12,7	196
PB_pf3_H2O_80_E2	80	0,91	20	130	12,1	14,2	140
PB_pf3_H2O_180	180	0,91	20	170	13,9	18	179
SD_pf3_H2O_80_E1	80	0,71	16	55	3,7	6,7	173
SD_pf3_H2O_80_E2	80	0,97	11	50	4,3	9,1	93
BG_Pf3_H_2O_80_E1	80	1,20	40	110	3,9	7,6	822
BG_Pf3_H_2O_80_E2	80	2,20	40	110	2,9	8,3	1105
BG_Pf3_H_2O_180_E10	180	1,30	30	170	3,5	10,9	1072
BG_Pf3_H_2O_180_E20	180	1,30	30	170	3,5	21,6	1072
HT_Pf3_H_2O_80	80	0,90	50	250	11,8	6,8	772
HT_Pf3_H_2O_180	180	1,00	50	260	9,4	11,6	365

T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement; I: intensité; Vv: vitesse de vis; Q: débit; L/S extraction: ratio liquide solide lors de l'extraction post extrusion; EMS: énergie mécanique spécifique; PB: pulpe de betterave; SD: son désamidonné; BG: bagasse; HT: hêtre

L'EMS dépend de la quantité d'eau introduite selon deux mécanismes antagonistes. L'eau est indispensable à la transmission de l'énergie mécanique vers la matrice végétale, mais l'eau diminue la viscosité du milieu, limitant le transfert de l'énergie. L'EMS nécessaire dépend également du ratio L/S puisque, pour le traitement de la pulpe de betterave, l'énergie transmise avec le profil Pf3_R diminue de 196 Wh/kg avec le ratio L/S de 0,79 à 140 Wh/kg avec le ratio de 0,91. Avec ce profil l'énergie transmise augmente quand la température passe de 80°C à 180°C.

L'imprégnation varie énormément d'une matière végétale à l'autre en fonction de leur propriété à absorber l'eau, de leur rigidité et du ratio L/S appliqué lors de l'extrusion (Figure III.2-4). Ainsi, la bagasse semble être celle qui s'imprègne le mieux d'eau alors que le hêtre s'imbibe plus difficilement.

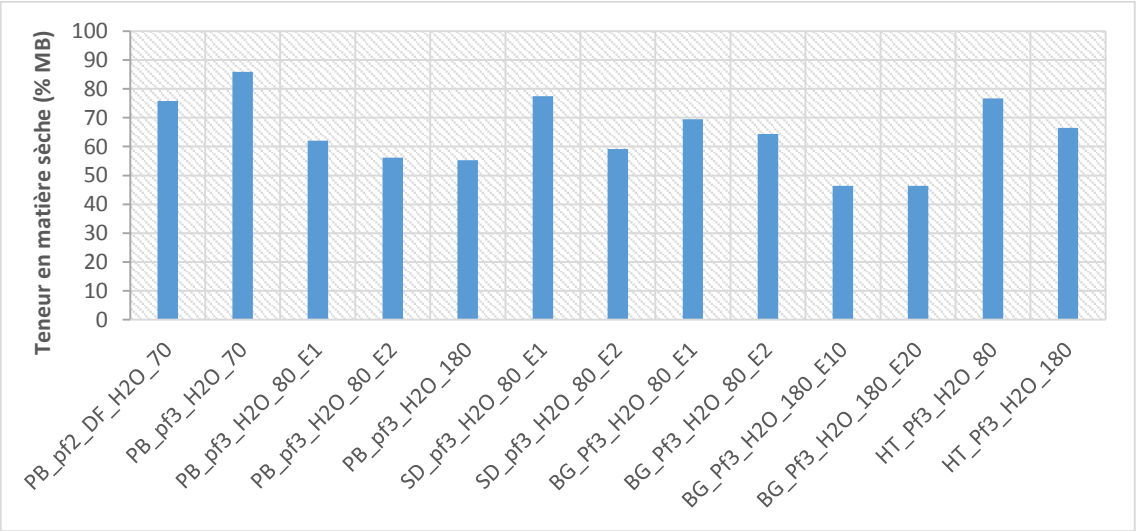


Figure III.2-4 : matière sèche dans les extrudats avec le profil Pf3_R

L'analyse des sucres (Tableau III.2-4) des extraits neutres issus de l'extraction du hêtre n'a pas permis d'identifier la présence de sucres (ni hexoses, ni pentoses) en grande quantité. Le glucose se retrouve majoritairement présent par rapport au xylose, en témoigne le ratio Glucose/Xylose, proche de 6, qui

indique que les sucres proviennent essentiellement des β-glucanes et que la structure des xylanes n'a pas été affectée. Il apparaît donc que l'extrusion, dans ces conditions, n'est pas efficace pour l'extraction des hémicelluloses de bois en conditions douces.

Tableau III.2-4 : composition des extraits centrifugés avec le profil Pf3_R

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ST (gST/100gMS)	ratio monosaccharide	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)
PB_pf3_H2O_70	8,6	8,6	2,59	G/A : 2,0	nd	3,96	27,77
PB_pf3_H2O_80_E1	-	-	2,08	G/A : 2,1	nd	3,03	13,21
PB_pf3_H2O_80_E2	11,0	8,7	2,64	G/A : 1,7	nd	4,37	12,00
PB_pf3_H2O_180	8,4	8,6	0,96	G/A : 1,2	1,26	1,39	13,63
SD_pf3_H2O_80_E1	8,4	4,3	0,76	X/A : 2,5	1,7	2,42	2,98
SD_pf3_H2O_80_E2	5,5	3,1	0,81	X/A : 2,5	1,47	2,12	3,38
BG_Pf3_H2O_80_E1	2,8	6,8	0,27	X/A : 5	0,92	1,57	9,46
BG_Pf3_H2O_80_E2	2,9	10,0	0,25	X/A : 7,9	0,89	0,96	11,02
BG_Pf3_H2O_180_E10	2,7	11,0	0,75	X/A : 4,9	1,78	3,09	11,07
BG_Pf3_H2O_180_E20	1,5	10,5	0,96	X/A : 4,5	2,33	4,36	26,11
HT_Pf3_H_2O_80	1,9	10,7	nd	-	nd	nd	nd
HT_Pf3_H_2O_180	1,2	7,5	0,27	G/X : 5,9	0,18	2,33	6,37

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucrestotaux ; X/A: ratio xylose/arabinose ; G/A : ratio glucose/arabinose ; G/X : ratio glucose/xylose ; CPT : composés phénoliques totaux ; EAG : équivalent acide gallique ; PB : pulpe de betterave ; SD : son désamidonné ; BG : bagasse ; HT : hêtre ; nd : non détecté

Pour les deux matières premières les moins ligneuses (son et pulpe) les essais réalisés à 80°C, révèlent des comportements différents par rapport au ratio L/S appliqué lors de l'étape d'extrusion. Pour le son de blé, les essais d'extraction avec le profil Pf3_R ont été réalisés uniquement à 80°C, la différence entre les deux essais se situe au niveau du rapport L/S appliqué lors de l'étape d'extrusion. Les résultats indiquent que la diminution de ce rapport de 0,97 à 0,71 permet une amélioration de l'extraction des arabinoxylanes. Avec la pulpe de betterave, pour les deux essais réalisés à 80°C, l'augmentation du rapport L/S de 0,79 à 0,91 à un effet inverse par rapport à celui observé avec le son désamidonné, permettant d'augmenter l'extraction des arabinoses de 3 à 4,4 g/100 g d'arabinose introduits. En revanche, ici l'augmentation de la température de 80 à 180 °C ne permet pas d'améliorer l'extraction, au contraire, le rendement d'extraction retombe à 1,4 g d'arabinose pour 100 g introduits. Cette diminution pourrait s'expliquer par une plus forte sensibilité des arabinanes à la température.

L'évolution du ratio Glucose/Arabinose passe de 2, pour la température la plus basse, à 1,2 pour la température la plus élevée. Ainsi, les conditions les moins drastiques permettent de recueillir une proportion plus importante de xyloglucanes par rapport aux arabinanes, et avec l'augmentation de la sévérité, la proportion de xyloglucane diminue. Autre conséquence de l'augmentation de la sévérité, lorsque la température augmente, les lignines et les composés phénoliques sont beaucoup mieux extraits. Il est possible que le changement de propriétés de l'eau soit à l'origine de ce résultat.

Pour les deux matières les plus ligneuses (la bagasse de canne à sucre et le bois de hêtre), les extraits centrifugés présentent une très faible teneur en matière sèche, comprise entre 1,2 et 2,9 g de MS /L d'extrait. Avec la bagasse, quand l'extraction est réalisée à 80°C, la teneur en matière sèche est plus forte que lorsque l'extraction est réalisée à 180°C. Le rendement d'extraction des sucres, par rapport à la MS introduite, augmente avec la température de 0,27% à près de 1%, en particulier pour les xyloses et les arabinoses. Les meilleures conditions d'extraction sont obtenues avec le profil Pf3_R à 180°C.

Dans ces conditions, le rendement final d'extraction est de 1% en sucres totaux par rapport à la MS introduite alors que la teneur des extraits en composés phénoliques est de 26 mg/gMS. Dans ces conditions, ce sont principalement des hémicelluloses ramifiées qui sont extraites.

En résumé, avec ce profil, le rendement d'extraction en arabinose est plus élevé à 80°C qu'à 180 °C avec la pulpe de betterave. Avec le son de blé, l'extraction est assez limitée à 80°C. Enfin, elle reste très limitée avec le hêtre. L'effet mécanique semble plus important que l'effet thermique pour l'extraction des arabinoses de la pulpe. Par contre pour la bagasse, une augmentation de température permet d'améliorer l'extraction des xyloses.

III.2.2.2.2 Profil de vis mixte (Pf4_M)

Le profil Pf4_M a été spécialement choisi pour l'extraction du son de blé. Les éléments de vis monoconjugué qui le compose permettent d'intensifier le travail mécanique, en privilégiant les fonctions de mélange et de cisaillement, aux actions de transport et de convoyage. Ceci permet aux différentes matières d'être fractionnées plus longuement dans l'extrudeuse. Des extractions ont été réalisées sur l'ensemble des matières (Tableau III.2-5) à l'exception du hêtre qui du fait de sa trop grande rigidité est incompatible avec l'utilisation de ce profil de vis.

Tableau III.2-5 : conditions opératoires d'extrusion avec le profil Pf4-M

Essai	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	L/S extraction	EMS (W.h/Kg)
PB_pf4_H2O_80	80	0,85	36	60	13,7	20,0	115
PB_pf4_H2O_180	180	0,84	34	60	13,9	18,9	107
SD_pf4_H2O_80	80	0,52	26	50	4,3	7,5	220
SD_pf4_H2O_180_E1	180	0,57	32	50	4,2	19,9	273
SD_pf4_H2O_180_E2	180	1,05	18	50	4,2	20,0	156
BG_Pf4_H_2O_80	80	1,50	30	70	3,1	10,7	493
BG_Pf4_H_2O_180	180	1,10	39	90	3,7	20,0	701

T: température; $(L/S)_p$:ratio liquide-solide au prétraitement ; I: intensité ; Vv: vitesse de vis ; Q : débit ; L/S extraction : ratio liquide solide lors de l'extraction post extrusion ; EMS : énergie mécanique spécifique ; PB : pulpe de betterave ; SD : son désamidonné; BG : bagasse ; HT: hêtre

Les essais ont été réalisés entre 80 et 180°C. Les EMS observées sont assez faibles pour la pulpe de betterave et le son de blé (entre 100 et 300 W.h/Kg) et légèrement plus élevées avec la bagasse. Les vitesses de vis ont pu être réduites au maximum avec la pulpe de betterave et le son de blé (entre 50 et 60 tr/min) par contre cela n'a pas été possible avec la bagasse. Les ratios L/S sont voisins de l'unité pour le son de blé. Des essais avec des ratios plus bas ont été entrepris afin d'augmenter l'effet thermo-mécanique sur la matière.

Le suivi de la composition des extraits (Tableau III.2-6) indique que les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus avec le son désamidonné à 180 °C. Dans ces conditions le rendement en xylose est de 12% et celui en arabinose de 8,7%. Il faut noter que les rendements d'extraction sur le son, sont également élevés à 80°C avec 5,6% pour le xylose et 9,5% pour l'arabinose. Le ratio Xylose/Arabinose (X/A) montre qu'à 80°C ce sont les hémicelluloses ramifiées qui sont extraites alors qu'à 180°C ce sont des hémicelluloses peu ramifiées. Les travaux de Bergmans (1996) avaient déjà mis en évidence que les arabinoxylanes les plus ramifiés sont plus facilement extractibles que les moins ramifiés. Cette différence peut s'expliquer par la différence d'imprégnation. A 80°C, l'eau principalement sous forme liquide imprègne mieux la matrice végétale et solvate mieux. A 180°C, l'eau

sous forme de vapeur ou de liquide surchauffé imprègne moins la matrice végétale mais permet une meilleure hydrolyse des liaisons entre les molécules.

Tableau III.2-6 : composition des extraits centrifugés avec le profil Pf4_M

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ratio monosaccharide	ST (gST/100gMS)	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)
PB_pf4_H2O_80	7,0	7,6	G/A : 2,2	4,34	4,66	4,82	13,82
PB_pf4_H2O_180	7,8	7,4	G/A : 2,0	4,33	2,64	5,02	11,95
SD_pf4_H2O_80	12,5	3,6	X/A : 2,9	2,91	5,59	9,54	9,92
SD_pf4_H2O_180_E1	1,5	8,8	X/A : 2,3	1,23	3,23	2,40	25,66
SD_pf4_H2O_180_E2	3,8	4,3	X/A : 2,5	4,10	12,64	8,70	26,53
BG_Pf4_H2O_80	3,3	9,9	X/A : 12,6	0,40	1,56	1,05	19,20
BG_Pf4_H2O_180	1,5	9,5	X/A : 4,1	0,77	1,80	3,71	23,18

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A: ratio xylose/arabinose ; G/A : ratio glucose/arabinose ; G/X : ratio glucose/xylose ; CPT : composés phénoliques totaux ; EAG : équivalent acide gallique ; PB : pulpe de betterave ; SD : son désamidonné ; BG : bagasse ; HT : hêtre ; nd : non détecté

Avec la pulpe de betterave, l'augmentation de la température n'engendre pas d'amélioration importante de l'extraction des sucres qui reste quasiment identique entre 80 et 180 °C. L'analyse du ratio Glucose/Arabinose permet de constater une présence plus impotantes des glucanes par rapport aux arabinanes. Enfin avec la bagasse, l'augmentation de la température améliore très largement l'extraction des xyloses cependant elle reste limitée.

Le profil Pf4_M, semble être le mieux adapté pour l'extraction d'hémicelluloses à partir du son de blé, l'essai réalisé avec le ratio L/S le plus faible (0,6) a permis d'obtenir l' effet mécanique le plus important (EMS : 273 W.h/Kg) cependant cela ne s'est pas traduit par l'obtention des rendements d'extraction les plus élevés du fait d'une quantité trop faible d'eau pour permettre l'hydrolyse. Ainsi, l'augmentantion du ratio à 1 permet de maintenir un effet mécanique important tout en apportant assez d'eau pour permettre l'hydrolyse de la structure du son. Raynal (1996), comme Ralet (1990), précedemment ont mis en évidence l'intérêt de travailler avec de très faibles ratios L/S (~0,3) pour améliorer le travail mécanique sur le son de blé et ainsi faciliter la solubilisation des arabinoxylanes.

En général plus d'énergie est transmise au son de blé qu'à la pulpe de betterave, mais les commentaires restent similaires. Ainsi, dans le cas du son, l'EMS monte à près de 273 Wh/kg alors qu'elle ne monte qu'à 115 Wh/kg pour la pulpe de betterave. Il faut enfin remarquer que le profil Pf4_M qui donne les meilleurs rendements d'extraction ne correspond pas à celui qui transmet le plus d'énergie. En effet, le profil doit permettre la déstructuration de la matière, mais également l'imprégnation afin que le solvant puisse libérer les molécules d'intérêts.

Les travaux de Raynal (1996), sur l'extraction d'hémicelluloses à partir de son de blé en extrusion bi-vis, ont permis suite à la réalisation de plusieurs essais sans succès en configuration extracteur de comprendre que les propriétés mécaniques du son de blé, notamment son caractère élastique rendent difficile l'application d'un travail mécanique efficace. La matière est difficilement compressible ce qui rend la séparation liquide/solide dans l'extrudeuse difficile. Ainsi, la mise en œuvre d'une nouvelle configuration contacteur-imprégnateur, a permis d'utiliser l'extrudeuse comme un pulpeur, avec l'avantage de pouvoir modifier l'effet mécanique en fonction du profil de vis et de nécessiter moins de solvant. Le profil Pf4_M, a ainsi été utilisé sur le son de blé avec plus de succès.

III.2.2.3 Conclusion

Les essais réalisés en conditions hydrothermiques montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec le profil Pf3_R pour les biomasses les plus ligneuses (bois de hêtre et bagasse de canne à sucre) alors que pour les deux biomasses les moins ligneuses c'est avec le profil Pf4_M que les meilleures performances sont obtenues. Avec ce dernier profil, à haute température (180°C), les rendements peuvent atteindre 12% en xylose avec le son de blé alors qu'ils restent inférieurs à 3% avec la bagasse. L'efficacité de l'extrusion en conditions hydrothermiques semble meilleure avec les plantes qui permettent une meilleure imprégnation et dont la structure est moins rigide. L'effet solvatant de l'eau parait plus important que l'effet chimique (hydrolytique). Ce dernier est trop faible et ne permet pas l'attaque de biomasse très rigide comme le bois de hêtre et la bagasse. Il a donc été envisagé d'introduire une faible quantité de soude lors du traitement dans l'extrudeuse.

III.2.3 Conditions alcalines

Les essais réalisés en conditions alcalines ont été effectués avec des ratios NaOH/MS compris entre 0,05 et 0,1. L'objectif est de vérifier que combinée à l'effet themo-mécanique de l'extrueuse, la soude permet une extraction efficace des pentoses.

III.2.3.1 Configuration extracteur

Cette configuration nécessite une forte teneur en fibres cellulosiques et en lignine de la matière fractionnée. Seuls le hêtre et la bagasse ont donc été testés.

Deux profils de vis ont été utilisés pour traiter la bagasse et le hêtre. Pour le traitement du hêtre en extrusion, le profil utilisé s'inspire de travaux antérieurs du laboratoire réalisés sur le bois (Celhay, 2013). Avec le hêtre l'EMS est très élevée, de même que la vitesse de vis d'où un temps de séjour assez court dans l'extrudeuse (Tableau III.2-7). Avec la bagasse la présence de soude permet de réduire considérablement l'EMS, la vitesse de vis peut alors être plus faible.

Tableau III.2-7 : conditions opératoires d'extrusion en conditions alcalines

Essai	Profil	NaOH/MS	T (°C)	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	$(L/S)_g$	EMS (W.h/Kg)
BG_Pf2_NaOH_0,05	Pf2_R	0,05	80	1,8	12	170	8	4,9	186
BG_Pf2_NaOH_0,075	Pf2_R	0,08	80	1,8	13	180	8	4,7	201
BG_Pf2_NaOH_0,1	Pf2_R	0,12	80	1,9	11	180	8	4,6	180
HT_Pf1_NaOH_0,05	Pf1_C	0,05	80	1,5	46	270	10	4,7	908
HT_Pf1_NaOH_0,075	Pf1_C	0,08	80	1,6	35	270	10	4,9	688
HT_Pf1_NaOH_0,1	Pf1_C	0,11	80	1,6	26	270	10	5,0	517

NaOH/MS : ratio soude sur matière sèche ; T: température ; $(L/S)_p$: ratio liquide-solide au prétraitement ; I: intensité ; Vv: vitesse de vis; Q : débit; $(L/S)_g$: ratio liquide solide global; EMS : énergie mécanique spécifique

Avec les deux biomasses, les propriétés viscosifiantes de la soude ont pu être mises en évidence, avec une diminution très importante des EMS par rapport aux valeurs observées en conditions hydrothermiques. Toutefois ici, surtout pour le hêtre, les EMS restent élevées, témoignant d'un effet mécanique important. L'analyse des teneurs en fibres et en lignine des raffinats indique pour les deux matières qu'une augmentation de la teneur en soude améliore l'extraction des hémicelluloses et de la lignine (Figure III.2-5). La diminution de la teneur en hémicelluloses pour la bagasse est de 60% alors qu'elle n'est que de 25% avec le hêtre. Les liaisons hémicelluloses/cellulose semblent plus accessibles dans la bagasse que dans le hêtre comme dans les essais précédents.

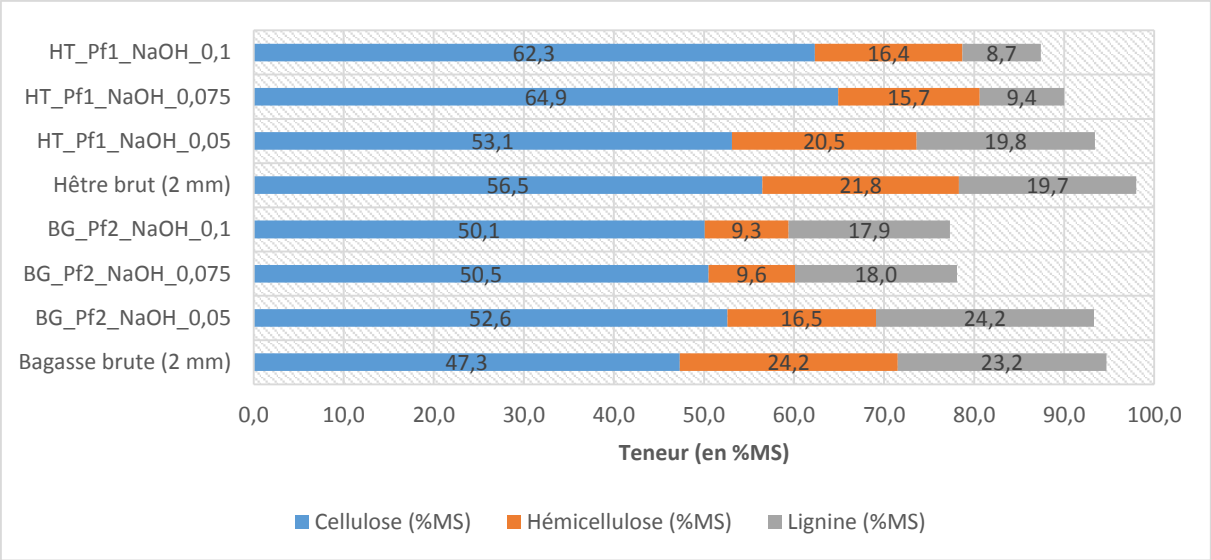


Figure III.2-5 : teneur en hémicelluloses et en lignines dans les raffinats basiques de bagasse et de hêtre

L'augmentation de la teneur en NaOH entraine une diminution de plus en plus importante de la teneur en hémicelluloses dans le raffinat, qui passe de 20,5% à 15,7%. Néanmoins cette influence est beaucoup plus faible que la solubilisation des lignines dont la teneur passe de 19,8% à 8,7%.

Au niveau de la composition des extraits avec la bagasse l'augmentation de la quantité de NaOH introduite n'entraine pas d'amélioration de l'extraction en sucres, l'extraction reste assez constante sur toute la plage de concentration (Tableau III.2-8). A l'inverse pour le hêtre, cette augmentation entraine une amélioration importante de 1,6 à 5,9 g/100 g de xylose. Ainsi, l'augmentation de la concentration en soude permet d'augmenter le rendement d'extraction, mais le produit obtenu est moins pur.

Tableau III.2-8 : composition des extraits centrifugés alcalins

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	A/X	ST (gST/100gMS)	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)	Lignine (mg/gMS)
BG_Pf2_NaOH_0,05	39,9	-	3,4	1,2	3,4	8,5	9,6	7,8
BG_Pf2_NaOH_0,075	44,6	-	3,7	1,2	3,8	8,7	11,2	8,9
BG_Pf2_NaOH_0,1	46,3	-	4,1	1,1	3,7	7,5	12,6	7,6
HT_Pf1_NaOH_0,05	37,9	37,3	9,6	0,7	1,6	5,8	5,6	4,3
HT_Pf1_NaOH_0,075	44,9	40,8	12,0	1,2	3,3	9,3	6,4	5,0
HT_Pf1_NaOH_0,1	46,7	49,0	21,0	1,8	5,9	9,6	7,1	5,3

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; CPT : rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; Lignine : rendement d'extraction en lignine ; EAG : équivalent acide gallique ; BG : bagasse ; HT : hêtre

Les extraits de hêtre ont été analysés après centrifugation et les résultats sont similaires à ceux obtenus avec la bagasse, une grande partie des hémicelluloses extraites se retrouvent dans le gâteau de centrifugation. Ainsi, les rendements de récupération dans les extraits restent faibles quelles que soient les conditions utilisées. Le rendement de récupération en xylose augmente avec la teneur en soude, passant de 1,6% par rapport au xylose introduit au ratio NaOH/MS de 0,05 à 6,0% au ratio de 0,1. Ces valeurs restent faibles, mais sont supérieures à celles obtenues avec la bagasse et beaucoup plus élevées que celles obtenues en conditions hydrothermiques.

L'observation de la répartition en sucre dans les extraits de hêtre (Figure III.2-6) montre que le xylose est le sucre majoritaire, représentant entre 56 et 80% des sucres extraits. Le xylose est extrait majoritairement sous forme de glucuronoxylanes et d'arabinoxylanes. Le ratio xylose/glucose (X/G) varie de 1,9 à 6,7 avec le ratio NaOH le plus élevé. Les autres polysaccharides extraits sont les galactomannanes et les β-glucanes. Aux faibles concentrations en soude, ce sont principalement les arabinoxylanes, les galactomannanes et les β-glucanes qui sont extraits.

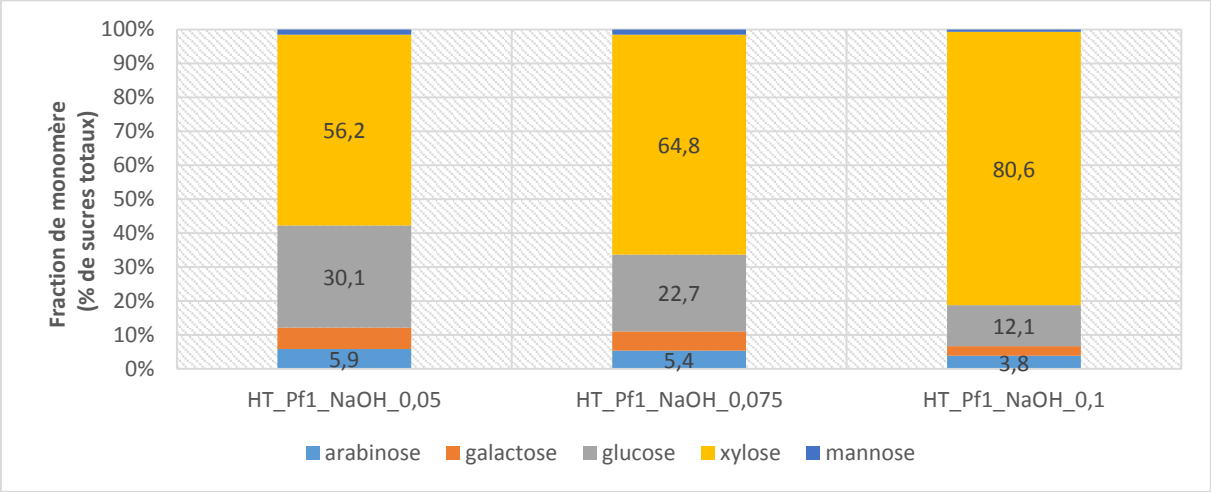


Figure III.2-6 : répartition en sucres dans les différents extraits alcalins de hêtre

Plus la concentration en soude augmente, plus la proportion en xylane augmente car ils représentent la fraction polysaccharidique majoritaire du hêtre. Mais le rapport Xylose/Arabinose (X/A) augmente très nettement passant de 9,6 pour le ratio NaOH/MS de 0,05, à 21 pour le ratio à 0,1. Cette modification pourrait s'expliquer par une diminution des glucuronoxylanes ramifiés. Comme pour la bagasse, les conditions pourraient conduire à la dégradation des sucres, ce qui pourrait expliquer la faiblesse des rendements obtenus. Comme observé précedemment, plus les conditions deviennnent sévères, moins les hémicelluloses extraites sont ramifiées.

La forte solubilisation des lignines dans le résidu, décrite précédemment, est confirmée par la forte teneur en composés phénoliques (Figure III.2-7), dont la concentration atteint près de 1400 mg d'équivalent acide gallique par litre d'extrait.

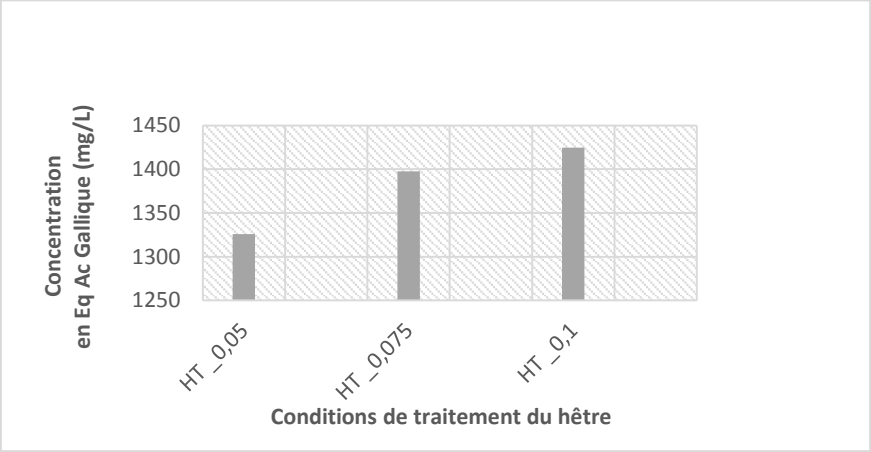


Figure III.2-7 : concentration en composés phénoliques totaux dans les extraits alcalins en fonction du ratio NaOH/MS

La présence en composés phénoliques dans les extraits alcalins augmente avec l'augmentation du ratio NaOH/MS. Comme les lignines et les hémicelluloses sont fortement liées, ce résultat est cohérent avec l'augmentation du rendement en hémicelluloses.

Dans cette configuration la contribution des différents effets mécaniques, thermiques et chimiques est particulièrement complexe et difficile à évaluer. Des travaux antérieurs (N'diaye, 1996 ; Prat, 1998) considérent que lorsque les rendements d'extraction augmentent uniquement en fonction de la teneur en NaOH, cela signifie que l'extrudeuse se comporte comme un réacteur agité où l'action chimique devient prépondérante. L'efficacité de l'extraction serait alors régie par le rapport NaOH/MS et par le temps de séjour dans l'extrudeuse. Cependant ces conclusions impliquent une action mécanique limitée (< 100 W.h/Kg) permise notamment par l'application de ratio NaOH/MS très élevée (>0,4), ce qui n'est pas le cas ici pour les essais réalisés sur nos deux biomasses.

Lorsque l'action mécanique est prédominante, l'efficacité de l'extraction évolue en fonction de l'énergie mécanique spécifique. Il est alors possible d'observer des améliorations des rendements avec une diminution de la teneur en soude. En effet la diminution du ratio NaOH/MS a pour effet de rendre le mélange moins visqueux dans l'extrudeuse, la destructuration de la matière peut alors être plus importante et le pressage amélioré. La séparation liquide/solide étant alors améliorée, l'efficacité devient plus importante. Cependant ici encore, cela ne correspond pas à nos observations.

Vraisemblablement, l'action chimique reste prépondérante, mais du fait de l'application de conditions douces, avec des ratios NaOH/MS limité à 0,1, les mélanges obtenus présentent des viscosités qui permettent de supporter une action mécanique importante qui apporte une contribution non négligeable dans l'efficacité de l'extraction.

III.2.3.2 Configuration contacteur-imprégnateur

Le traitement a été réalisé sur les quatre matières avec de la soude dont la proportion a été augmentée jusqu'à une valeur maximale de 10% en masse par rapport à la matière sèche introduite. Les essais ont été menés avec les profils pf3_R et Pf4_M (Tableau III.2-9) avec une température de consigne dans le fourreau fixée à 80°C.

La soude du fait de ses propriétés viscosifiantes permet de réduire fortement la résistance mécanique des matières végétales. Grâce à cela, il a été possible d'appliquer des vitesses de vis assez faibles et de permettre aux matières végétales de rester plus longtemps dans l'extrudeuse.

Tableau III.2-9 : conditions opératoires d'extrusion en conditions alcalines

Essai	Profil	NaOH/MS	$(L/S)_p$	I (A)	Vv (tr/min)	Q solide sec (Kg/h)	L/S extraction	EMS (W.h/Kg)
PB_Pf3_NaOH_0,1	Pf3_R	0,101	0,8	25	70	15,7	18,1	82
PB_Pf4_NaOH_0,1	Pf4_M	0,105	0,7	29	80	13,2	20,2	128
SD_Pf4_NaOH_0,1	Pf4_M	0,086	0,8	24	50	4,2	19,7	208
BG_Pf3_NaOH_0,1	Pf3_R	0,092	1,1	19	70	3,6	19,3	273
BG_Pf4_NaOH_0,1	Pf4_M	0,097	0,8	20	50	3,8	18,3	162
BG_Pf4_NaOH_>0,1	Pf4_M	0,113	1,1	17	50	3,6	20,0	170

NaOH/MS: ratio soude sur matière sèche ; T: température; $(L/S)_p$: ratio liquide-solide au prétraitement ; I: intensité ; Vv: vitesse de vis ; Q : débit ; L/S extraction : ratio liquide solide lors de l'extraction post extrusion ; EMS : énergie mécanique spécifique

L'action mécanique transmise à la matière est en revanche beaucoup plus faible à cause des propriétés viscosifiantes de la soude.

En conditions alcalines, les rendements de récupération sont beaucoup plus élevés qu'avec l'eau (Tableau III.2-10). La concentration en matière sèche des extraits varie de 13,3 gMS/L pour le son à 16,5 gMS/L pour la bagasse. Tous les échantillons présentent des teneurs en cendres élevées. Les rendements d'extraction du xylose sont proches de 20 g de xylose/ 100 g de xylose initials pour le son comme pour la bagasse. Dans le cas de la bagasse, l'extraction des arabinoses peut atteindre 30 g/100g d'arabinose initials, avec une extraction des sucres totaux de 6% par rapport à la matière sèche introduite. La comparaison des ratios xylose/arabinose indique que les hémicelluloses du son de blé sont beaucoup plus ramifiées par des arabinoses que celles de la bagasse dans ces conditions. Les rendements en xylose et arabinose obtenus avec la pulpe de betterave, bien que plus élevés que ceux obtenus avec en conditions hydrothermiques, restent plus faibles que ceux obtenus avec la bagasse et le son. Toutefois, les rendements d'extraction en sucres totaux restent similaires pour les trois biomasses et sont compris entre 5,5 et 7 gST/100 g de MS. Les valeurs observées pour le ratio arabinose/glucose indiquent que les extraits de pulpe contiennent presqu'autant de glucose que d'arabinose, les glucanes constituent donc un part importante des sucres extraits à partir de la pulpe. Cependant ici, les conditions alcalines ont permis d'inverser la répartion observée dans les essais réalisés en conditions hydrothermiques. Ainsi, la proportion d'arabinane devient majoritaire sur celle de glucane. Cette inversion, peut être expliquée par le type de liaisons qui relient ces différents sucres dans la matrice végétale de la pulpe, les xyloglucanes sont liés à la structure de la cellulose par des liaisons hydrogènes alors que les arabinanes sont le plus souvent substitués à la structures des pectines. Les xyloglucanes sont ainsi plus facilement mobilisables, en conditions peu sévères, alors que les hémicelluloses les plus ramifiées requièrent des conditions plus drastiques pour devenir accessibles.

Les meilleures conditions d'extraction conduisent également à la co-extraction importante de composés phénoliques mais ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans les conditions hydrothermiques. Ces résultats démontrent que l'action chimique est beaucoup plus importante que l'action mécanique pour la libération des hémicelluloses.

Tableau III.2-10 : composition des extraits centrifugés alcalins

Essai	MS (gMS/L d'extrait)	MM (%MS)	ST (gST/100gMS)	ratio monosaccharide	Xylose (g/100g xyl)	Arabinose (g/100g ara)	CPT (mgEAG /gMS)
PB_Pf3_NaOH_0,1	16,7	41,8	1,44	A/G : 1,3	1,46	2,58	13,74
PB_Pf4_NaOH_0,1	15,1	34,5	5,83	A/G : 1,1	3,84	10,80	18,05
SD_Pf4_NaOH_0,1	13,3	41,1	6,84	X/A : 2,0	20,51	17,97	15,05
BG_Pf3_NaOH_0,1	14,1	52,4	2,84	X/A : 2,7	8,16	25,82	25,72
BG_Pf4_NaOH_0,1	14,8	52,0	4,33	X/A : 4,9	13,97	24,19	24,58
BG_Pf4_NaOH_>0,1	16,5	55,3	5,55	X/A : 5,3	18,86	30,02	26,48

MS : matière sèche ; MM : matière minérale ; ST : sucres totaux ; X/A: ratio xylose/arabinose ; A/G: ratio arabinose/glucose ; CPT : rendement d'extraction en composés phénoliques totaux ; EAG : équivalent acide gallique ; PB : pulpe de betterave ; SD : son désamidonné ; BG : bagasse ; HT : hêtre ; nd : non détecté

Enfin la composition en sucres des différents extraits (Figure III.2-8) indique, pour l'ensemble des biomasses, que le profil Pf4_M permet une meilleure extraction en conditions alcalines que le profil Pf3_R avec des rendements très largement supérieurs avec la bagasse et la pulpe. De même l'augmentation de la teneur en NaOH entre les deux essais réalisés avec le profil Pf4_M permet d'améliorer l'extraction des pentoses.



Figure III.2-8 : rendement d'extraction en pentose dans les extraits alcalins

L'utilisation de soude permet d'augmenter nettement le rendement de récupération des pentoses. Ainsi, c'est à la concentration la plus élevée en NaOH que les rendements sont les meilleurs.

III.2.3.3 Conclusion

Les résultats d'extrusion en conditions douces montrent des rendements d'extraction qui restent faibles, même lorsque le résidu solide est mis en contact avec de l'eau pendant 1h. Le traitement mécanique favorise l'accéssibilité du solvant aux molécules d'intérêts, mais l'eau même à haute température ne permet pas une solubilisation efficace des polysaccharides. En revanche, les rendements augmentent dès que de la soude est ajoutée, et les valeurs les plus élevées sont obtenues quand la quantité de soude introduite est la plus grande. Les valeurs de rendement obtenues sont nettement supérieures à celles obtenues en configuration extracteur, ce qui indique que le temps de séjour dans l'extrudeuse était trop court pour permettre la solubilisation et l'extraction des hémicelluloses.

Ces résultats confirment que le traitement chimique est indispensable pour la solubilisation des polysaccharides. Le traitement mécanique ne peut pas le remplacer, mais favorise le transfert de matière. Le traitement mécanique augmente la surface de contact lorsqu'il permet la réduction de la dimension des particules de solide et augmente ainsi l'efficacité de l'extraction. Globalement pour toutes les conditions adoptées, les rendements restent très faibles. La sélectivité en pentoses est assez bonne, mais ne permet pas la production d'hémicelluloses dans des conditions industriellement rentables.

Les résultas obtenus lors des essais d'extrusion en conditions hydrothermiques montrent que l'extraction n'est pas efficace. Plusieurs travaux ont pourtant démontré l'efficacité de cette méthode d'extraction, cependant les technologies utilisées diffèrent de l'extrusion bi-vis car elles sont essentiellement discontinues et les temps de contact adoptés sont plus élevés. Le défi en extrusion était d'essayer de compenser les faibles temps de séjour par une action mécanique importante permettant de destructurer plus rapidement la matière et de permettre la solubilisation des sucres. Une hypothèse formulée pour expliquer la faiblesse des rendements est que le temps de contact est trop court pour permettre l'hydrolyse et la libération des polysaccharides. Il a donc été décidé d'étudier plus spécifiquement l'extraction en condition hydrothermiques dans un réacteur fermé afin de mettre en évidence les limitations observées en extrusion.

III.3 Etude des potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques avec un réacteur fermé sous pression

III.3.1 Description du plan d'expériences

L'objectif de cette étude réalisée à l'échelle laboratoire est de mettre en évidence l'influence du ratio L/S et du temps de séjour lors du prétraitement en conditions hydrothermiques. En effet les essais réalisés en extrusion ont pu mettre en évidence l'influence importante du temps de contact et du ratio L/S sur l'extraction. Ainsi, le plan d'expérience mis en œuvre a pour objectif l'identification du temps contact et du ratio L/S optimal pour permettre une extraction efficace des pentoses.

La bagasse de canne à sucre a été choisie comme modèle de biomasse lignocellulosique car elle est riche en hémicelluloses et en lignine. Les paramètres choisis sont le ratio liquide/solide au niveau du prétraitement dans l'autoclave (X1), sur une plage variant de 5 à 25 et le temps de contact en conditions hydrothermales dans l'autoclave pendant le prétraitement (X2) sur une plage variant de 5 à 60 minutes. Ces plages ont été choisies afin de rendre compte du ratio L/S et du temps de séjour couramment rencontrés à la fois en extrusion bi-vis et en extracteur batch. Un plan d'expériences de Dohlert a été utilisé pour la réalisation des différents essais d'extraction sur la bagasse de canne à sucre (Tableau III.3-1). Sur l'ensemble des essais la température a été fixée à 160°C et la pression à 6,2 bars.

Les paramètres ont été choisis afin de déterminer leur influence sur l'extraction des pentoses et des composés phénoliques, de permettre d'identifier une plage de fonctionnement optimale pour l'extraction des différents sucres et de vérifier l'existence ou l'absence d'interactions entre les différents paramètres.

Les réponses suivies sont les rendements d'extraction en pentoses (xylose et arabinose) et en sucres totaux dans les extraits; de même que les rendements en matière sèche et en composés phénoliques totaux dans les extraits hémicellulosiques clarifiés. Sur l'ensemble des essais la sévérité (Log R_o) a également été suivie (Overend et al., 1987) afin d'identifier un seuil à partir duquel, cette dernière devient préjudiciable à l'extraction des pentoses.

Tableau III.3-1 : conditions opératoires du plan d'expérience

Plan d'expériences					Sévérité	Autoclave (250 mL)		Erlenmeyer	
Essai	a1	a2	L/S (X1)	Temps de contact(X2)	Log (R_0)	L (g)	S sec (g)	L/S extraction	M eau réacteur (g)
1	0	0	15	32,5	3,3	100	6,7	30	200
2	1	0	25	32,5	3,3	100	4	30	120
3	0,5	0,866	20	60,0	3,5	100	5	30	150
4	-0,5	0,866	10	60,0	3,5	100	10	30	300
5	-1	0	5	32,5	3,3	100	20	30	600
6	-0,5	-0,866	10	5,0	2,5	100	10	30	300
7	0,5	-0,866	20	5,0	2,5	100	5	30	150
8	0	0	15	32,5	3,3	100	6,7	30	200
9	0	0	15	32,5	3,3	100	6,7	30	200

L : masse de liquide; S sec : masse de bagasse sèche ; L/S : Ratio liquide/solide ; M : masse;
Log (R_0) = Log (t exp ((T-Tréf)/14,75)); avec t: temps (min); T: température (°C) et Tréf=100°C

Remarque : le volume de liquide dans l'autoclave a été maintenu constant à 100 mL pour l'ensemble des essais. La variation du ratio L/S dans l'autoclave, se fait par la charge en matière végétale sèche introduite.

Après le prétraitement, le contenu de l'autoclave est transvasé dans un erlenmeyer pour réaliser une extraction L/S avec un ratio L/S de 30 qui a pour but de lessiver toutes les molécules solubilisées lors de la phase de prétraitement.

III.3.2 Résultats et discussions

III.3.2.1 Validation des modèles et significativités des facteurs

Pour chaque réponse suivie, une équation modèle a été obtenue et les coefficients des différents modèles ont été évalués. Les équations des modèles sont des équations quadratiques du second degrès (Tableau III.3-2). Pour chaque équation les paramètres optimaux ont pu être identifiés.

Tableau III.3-2 : validité des différents modèles pour chaque réponse suivie

Réponse	Equation du modèle	F	$F_{Fischer}$	Validation du modèle
Y_s xylose	*Y=46,88-1,29X1+15,74X2-2,52X1X2-8,36X1X1-19,86X2X2*	0,01	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_s arabinose	*Y=39,69+3,14X1+1,82X2+3,05X1X2-4,16X1X1-9,07X2X2*	0,30	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_s totaux	*Y=17,35-0,27X1+5,15X2-0,69X1X2-3,01X1X1-6,61X2X2*	0,03	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_m xylose	*Y=9,63-0,26X1+3,21X2-0,51X1X2-1,77X1X1-4,12X2X2*	0,02	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_m arabinose	*Y=0,96+0,08X1+0,04X2+0,07X1X2-0,11X1X1-0,22X2X2*	0,25	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_m sucre totaux	*Y=12,04-0,18X1+3,55X2-0,47X1X2-2,16X1X1-4,63X2X2*	0,04	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_m matière sèche	*Y=19,87+0,58X1+5,05X2-0,52X1X2-2,52X1X1-7,62X2X2*	0,62	18,51	F<F_{fisher}: validé
Y_m CPT	*Y=1,52+0,12X1+0,34X2-0,03X1X2-0,26X1X1-0,38X2X2*	0,11	18,51	F<F_{fisher}: validé

Ys: rendement en sucre (g/100g sucre); Ym:rendement en matière sèche (g/100g de MS); CPT: composés phénoliques totaux

Tous les modèles ont été validés par un test de Fischer. De plus ils présentent tous des corrélations excellentes entre les réponses calculées par les modèles et les réponses expérimentales, avec pour l'ensemble, des coefficients de détermination supérieurs ou égaux à 0,96 (Tableau III.3 3).

Tableau III.3-3 : paramètres optimaux pour les différentes réponses suivies

Réponse	Unité	Coefficient de corrélation Y_{calc}/Y_{exp} (R^2)	L/S optimal	Temps de contact optimal (min)
Y_s xylose	g xylose/100g xyl	0,9718	13,6	45,4
Y_s arabinose	g arabinose/100g ara	0,9617	19,4	38,0
Y_s totaux	g sucre totaux/100g ST	0,9705	14,1	45,0
Y_m xylose	g xylose/100g MS	0,9762	13,7	45,2
Y_m arabinose	g arabinose/100g MS	0,9609	19,1	37,7
Y_m sucre totaux	g sucre totaux/100g MS	0,9755	14,1	44,8
Y_m matière sèche	g MS/100 g MS	0,9812	15,8	42,9
Y_m CPT	g EAG/100 g MS	0,9636	17,0	46,3

Ys: rendement en sucre (g/100g sucre); Ym:rendement en matière sèche (g/100g de MS); CPT: composés phénoliques totaux

D'après le modèle mathématique pour le rendement d'extraction en xylose (Tableau III.3-4), le ratio L/S ne présente pas un impact significatif ni dans sa forme linéaire (X1) ni dans sa forme quadratique($X1^2$). Pour ce qui concerne le temps de contact, il présente un effet significatif dans sa forme linéaire (X2) et quadratique($X2^2$). Enfin, l'interaction entre les deux facteurs (X1X2) ne semble pas induire de grande modification.

Tableau III.3-4 : significativité des facteurs pour le rendement en xylose

		Rendement en xylose (g/100g de xyl)				Rendement en xylose (g/100g MS)			
P	**C**	**C**	**I**	**S-t**	***p-value***	**C**	**I**	**S-t**	***p-value***
	a0	46,9	2,0	23,3	0,02%	9,6	0,4	25,4	0,01%
X1:R	a1	-1,3	2,0	-0,6	56,75%	-0,3	0,4	-0,7	53,80%
X2:T	a2	15,7	2,0	7,8	0,43%	3,2	0,4	8,5	0,34%
X1X2:RT	a12	-2,5	4,0	-0,6	55,81%	-0,5	0,8	-0,7	52,73%
X1X1:RR	a11	-8,4	3,2	-2,6	7,81%	-1,8	0,6	-3,0	5,97%
X2X2:TT	a22	-19,9	3,2	-6,3	0,82%	-4,1	0,6	-6,9	0,63%

P: paramètre; C: coefficient; I: incertitude; S-t:statistique t; R: ratio L/S; T: temps de contact

Tableau III.3-5 : significativité des facteurs pour le rendement en arabinose

		Rendement en arabinose (g/100g ara)				Rendement en arabinose (g/100g MS)			
P	**C**	**C**	**I**	**S-t**	***p-value***	**C**	**I**	**S-t**	***p-value***
	a0	39,7	0,8	48,4	0,00%	0,96	0,02	47,03	0,00%
X1:R	a1	3,1	0,8	3,8	3,15%	0,08	0,02	3,69	3,45%
X2:T	a2	1,8	0,8	2,2	11,35%	0,04	0,02	2,14	12,20%
X1X2:RT	a12	3,1	1,6	1,9	12,18%	0,07	0,04	1,80	13,25%
X1X1:RR	a11	-4,2	1,3	-3,2	4,92%	-0,11	0,03	-3,30	4,56%
X2X2:TT	a22	-9,1	1,3	-7,0	0,60%	-0,22	0,03	-6,96	0,61%

P: paramètre; C: coefficient; I: incertitude; S-t:statistique t; R: ratio L/S; T: temps de contact

Concernant le rendement d'extraction en arabinose (Tableau III.3-5), les conclusions sont différentes, ici, le ratio L/S a un impact significatif sur l'extraction dans sa forme linéaire et quadratique. Le temps

de contact n'a une influence significative que dans sa forme quadratique. Enfin ici encore, l'interaction entre les deux facteurs n'est pas influente.

Si l'attention est portée sur le rendement en sucres totaux, la tendance suit celle du rendement d'extraction en xylose, lequel représente près de 80% des sucres extraits à partir de la bagasse de canne à sucre. Ainsi, ici encore l'influence du temps de contact est prépondérante.

Enfin, le suivi des rendement d'extraction en matière sèche ainsi qu'en composés phénoliques totaux, semble également suivre la tendance de l'extraction du xylose, avec un impact limité du ratio L/S et un impact considérable du temps de contact.

III.3.2.2 Suivi de la matière sèche des extraits hémicellulosique

Les résultats obtenus lors des différents essais du plan d'expériences pour les rendements d'extraction en matière sèche sont présentés dans le Tableau III.3-6.

Tableau III.3-6 : rendements en matière sèche dans les extraits de bagasse

Essai	Paramètres		Sévérité	Rendement d'extraction en MS (gMS/100 g de MS introduite)		
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Log (R_0)	Y exp	Y calc	Ecart
1	15	32,5	3,3	20,4	19,9	-0,5
2	25	32,5	3,3	18,3	17,9	-0,4
3	20	60,0	3,5	17,6	18,0	0,4
4	10	60,0	3,5	18,2	17,8	-0,4
5	5	32,5	3,3	16,4	16,8	0,4
6	10	5,0	2,5	9,0	8,6	-0,4
7	20	5,0	2,5	9,3	9,7	0,4
8	15	32,5	3,3	18,7	19,9	1,2
9	15	32,5	3,3	20,5	19,9	-0,6

Y exp: réponse expérimentale; Y calc: réponse calculée par le modèle

Le rendement le plus important est obtenu pour le point central avec 20,5 g pour 100 g de MS dans l'extrait. Ce dernier ne correspond pas au point de sévérité la plus élevée (3,3<3,5). A l'inverse le rendement le plus faible (9 g pour 100 g de MS) est obtenu pour le temps de séjour le plus faible (5 min) combiné avec un ratio L/S faible, correspondant cette fois ci à l'essai avec la sévérité la plus faible (2,5). Ainsi, les rendements d'extraction en MS augmente avec l'augmentation de la sévérité du traitement jusqu'à atteindre un seuil qui se situe entre 3,3 et 3,5 à partir duquel le rendement commence à diminuer. Le temps de séjour apparait comme plus influent que le ratio L/S, cette conclusion est illustrée dans la représentation des courbes d'isoréponses (Figure III.3-1).

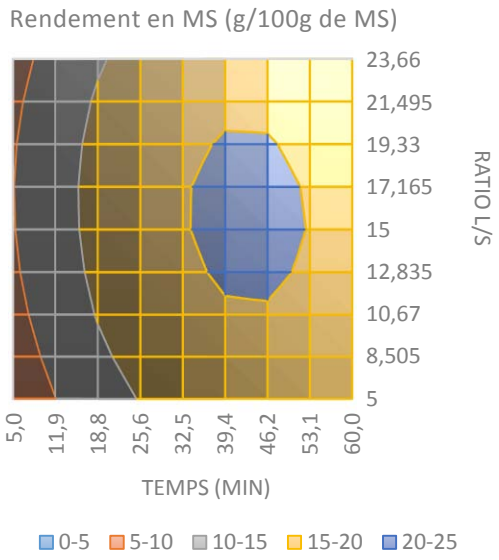


Figure III.3-1 : surfaces de réponse des rendements d'extraction en matière sèche en fonction du ratio L/S et du temps de contact

Les rendements globaux sont plus élevés que lors des essais réalisés en extusion bi-vis, ce qui confirme que le temps de séjour était bien un facteur limitant.

III.3.2.3 Suivi des sucres présents dans les extraits hémicellulosiques

Les résultats obtenus lors des différents essais du plan d'expériences pour les rendements d'extraction en sucres sont présentés dans Tableau III.3-7.

Tableau III.3-7 : rendements d'extraction des sucres dans les extraits hémicellulosiques

Essai	Paramètres		Rendement (g sucre/100g sucre initial)					
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Sucre totaux
1	15	32,5	**38,2**	**57,9**	**2,0**	**45,5**	**13,1**	**16,9**
2	25	32,5	39,1	50,8	1,6	37,8	11,2	14,3
3	20	60,0	35,8	54,2	1,9	41,2	11,2	15,4
4	10	60,0	31,0	55,3	2,1	45,8	14,4	16,8
5	5	32,5	31,9	49,1	1,5	39,3	11,2	14,4
6	10	5,0	30,5	39,3	1,2	16,4	9,2	7,2
7	20	5,0	30,1	38,7	1,2	16,2	8,2	7,1
8	15	32,5	**39,7**	**54,5**	**1,9**	**43,6**	**13,4**	**16,2**
9	15	32,5	**41,3**	**60,5**	**2,1**	**51,5**	**14,1**	**18,9**

Tableau III.3-8 : composition en monosaccharide dans les différents extraits

Essai	Paramètres		Rendement (g sucre/100g MS)						X/A	X (%)	Sévérité
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Ara	Gal	Glu	Xyl	Man	ST			Log (R_0)
1	15	32,5	**0,9**	**0,4**	**0,9**	**9,3**	**0,1**	**11,7**	10	79	3,3
2	25	32,5	0,9	0,4	0,7	7,7	0,1	9,9	9	78	3,3
3	20	60,0	0,9	0,4	0,9	8,4	0,1	10,6	9	79	3,5
4	10	60,0	0,7	0,4	0,9	9,3	0,2	11,5	13	81	3,5
5	5	32,5	0,8	0,3	0,7	8,0	0,1	9,9	10	81	3,3
6	10	5,0	0,7	0,3	0,5	3,3	0,1	5,0	5	66	2,5
7	20	5,0	0,7	0,3	0,5	3,3	0,1	4,9	5	67	2,5
8	15	32,5	**1,0**	**0,4**	**0,8**	**9,1**	**0,2**	**11,4**	9	80	3,3
9	15	32,5	**1,0**	**0,4**	**0,9**	**10,5**	**0,2**	**13,0**	11	81	3,3

Ara : arabinose ; Gal : galactose ; Glu : glucose ; Xyl : xylose ; Man : Mannose ; ST : suces totaux ; X/A : ratio xylose/arabinose ; X : fraction de xylose

L'analyse de la composition en monosaccharides des différents extraits confirme la présence majoritaire des xyloses qui représentent en moyenne près de 80 % des sucres retrouvés dans les extraits (Tableau III.3-8). Cette répartition est conforme à la répartition des xylanes dans la structure des hémicelluloses de la bagasse de canne à sucre.

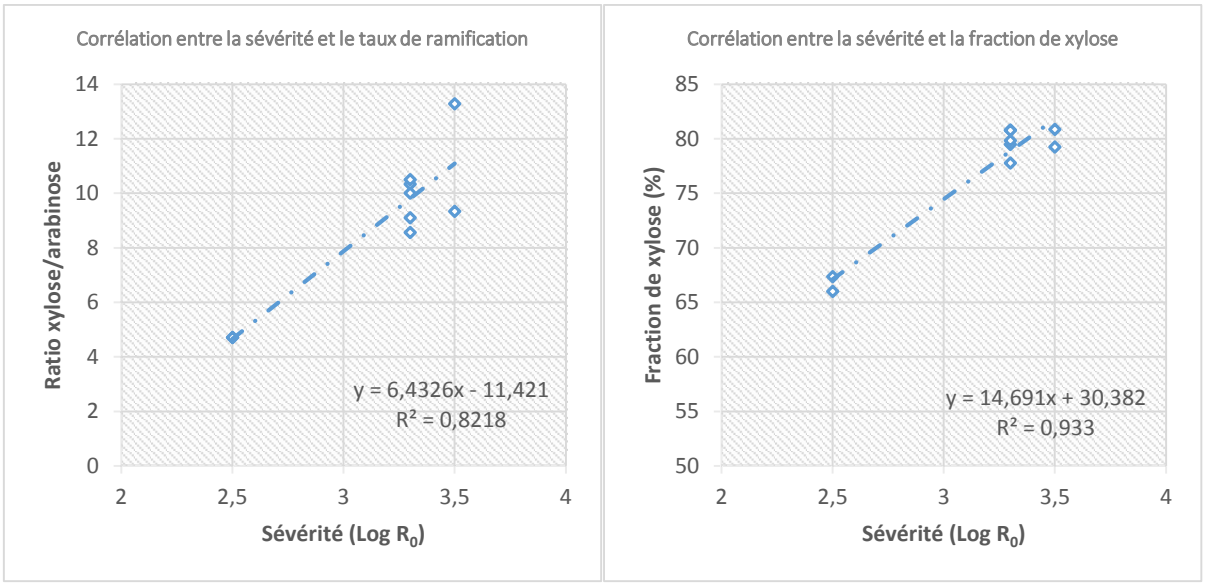


Figure III.3-2 : correlation entre la sévérité des traitements, le taux de ramification des hémicelluloses et la pureté en xylose

L'analyse des extraits hémicellulosiques révèle que la sévérité des traitements influence fortement le taux de ramification des hémicelluloses extraites ainsi que la proportion de xylose par rapport aux autres monosaccharides (Figure III.3-2). Ainsi les essais avec la sévérité la plus faibles permettent d'obtenir les hémicelluloses les plus ramifiées avec par exemples des ratios xylose/arabinose proches de 5, à l'inverse lorsque la sévérité est plus importante la présence de xylose diminue et la proportion de xylose augmente. Cela confirme ainsi que plus le traitement est sèvère plus les hémicelluloses obtenues sont faiblement ramifiées et s'éloignent alors de leur composition native.

Le Tableau III.3-9 permet de comparer les réponses expérimentales et théoriques relatives aux rendements d'extraction des xyloses lors des différents essais du plan d'expériences.

Tableau III.3-9 : rendement d'extraction en xylose

Essai	Paramètres		Sévérité	Rendement en xylose en g xylose/100g xylose			Rendement en xylose en g xylose/100g MS		
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Log (R_0)	Y exp	Y calc	Ecart	Y exp	Y calc	Ecart
1	15	32,5	3,3	45,5	46,9	1,3	9,3	9,6	0,3
2	25	32,5	3,3	37,8	37,2	-0,5	7,7	7,6	-0,1
3	20	60	3,5	41,2	41,8	0,5	8,4	8,5	0,1
4	10	60	3,5	45,8	45,3	-0,5	9,3	9,2	-0,1
5	5	32,5	3,3	39,3	39,8	0,5	8	8,1	0,1
6	10	5	2,5	16,4	15,8	-0,5	3,3	3,2	-0,1
7	20	5	2,5	16,2	16,7	0,5	3,3	3,4	0,1
8	15	32,5	3,3	43,6	46,9	3,3	9,1	9,6	0,6
9	15	32,5	3,3	51,5	46,9	-4,7	10,5	9,6	-0,9

Y exp : réponse expérimentale; Y calc : réponse calculée par le modèle

Les réponses obtenues par le modèle sont assez proches de celles obtenues expérimentalement, ici encore comme pour le rendement en matière sèche, l'optimum se situe à proximité des coordonnées du point central [X1 :15 ; X2 :32,5] du plan d'expérience et ne correspond pas à l'essai avec la sévérité la plus élevée. Comme l'illustre également la représentation en surfaces d'isoréponses (Figure III.3-3), l'optimum requiert un temps de contact d'au moins 45 minutes et un ratio L/S proche de 14.

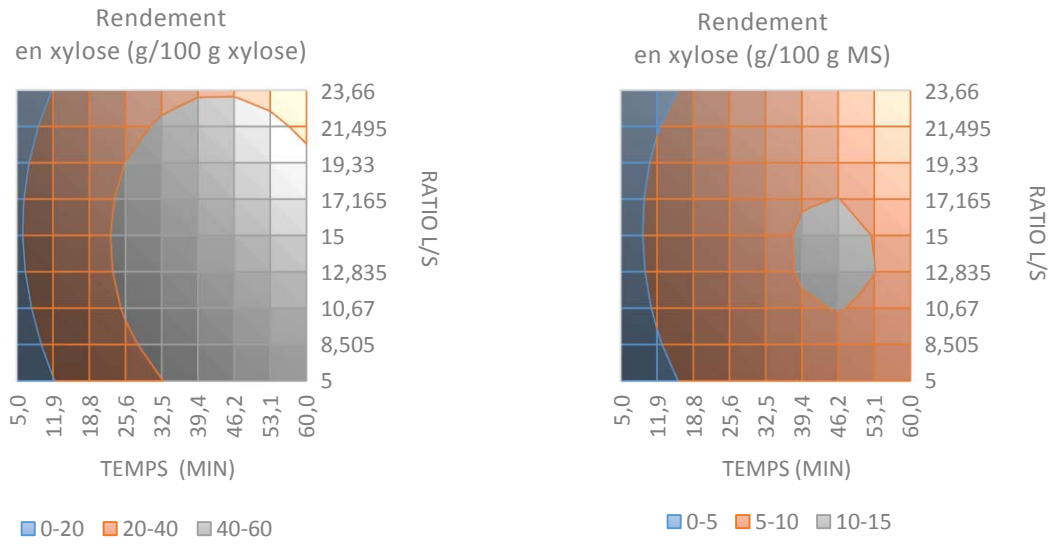


Figure III.3-3 : surfaces de réponse des rendements d'extraction en xylose en fonction du ratio L/S et du temps de contact

Le Tableau III.3 10 permet de comparer les réponses expérimentales et théoriques relatives aux rendements d'extraction des arabinoses lors des différents essais du plan d'expériences. Ici encore les réponses du modèle sont assez proche des réponses expérimentales. Il y a peu de différences entre les différents essais, toutefois, les rendements les plus élevés sont obtenus autour des coordonnées du point central. Le seuil à partir duquel le rendement n'augmente plus avec la sévérité du traitement a été atteint.

Tableau III.3-10 : rendement d'extraction en arabinose lors des différents essais du plan d'expériences

Essai	Paramètres		Sévérité	Rendement en arabinose en g arabinose/100g arabinose			Rendement en arabinose en g arabinose/100g MS		
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Log (R_0)	Y exp	Y calc	Ecart	Y exp	Y calc	Ecart
1	15	32,5	3,3	38,2	39,7	1,5	0,92	0,96	0,04
2	25	32,5	3,3	39,1	38,7	-0,5	0,94	0,93	-0,01
3	20	60,0	3,5	35,8	36,3	0,5	0,86	0,87	0,01
4	10	60,0	3,5	31,0	30,5	-0,5	0,74	0,73	-0,01
5	5	32,5	3,3	31,9	32,4	0,5	0,77	0,78	0,01
6	10	5,0	2,5	30,5	30,0	-0,5	0,73	0,72	-0,01
7	20	5,0	2,5	30,1	30,5	0,5	0,72	0,73	0,01
8	15	32,5	3,3	39,7	39,7	0,0	0,97	0,96	-0,01
9	15	32,5	3,3	41,3	39,7	-1,6	0,99	0,96	-0,03

Y exp: réponse expérimentale; Y calc: réponse calculée par le modèle

L'observation des courbes d'isoréponses (Figure III.3-4) indique que le temps de contact nécessaire pour l'optimum est d'au moins 38 minutes, ce qui est inférieur à celui nécessaire pour l'extraction des xyloses. De même, le ratio L/S apparait comme un paramètre moins prépondérant dans la gamme de ratios étudiée. Ces résultats semblent indiquer que l'extraction d'hémicelluloses ramifiées peut se faire plus facilement que l'extraction d'hémicelluloses peu substituées. Pour cette raison il faut un temps de contact supérieur pour obtenir le maximum d'extraction des xyloses que pour les arabinoses.

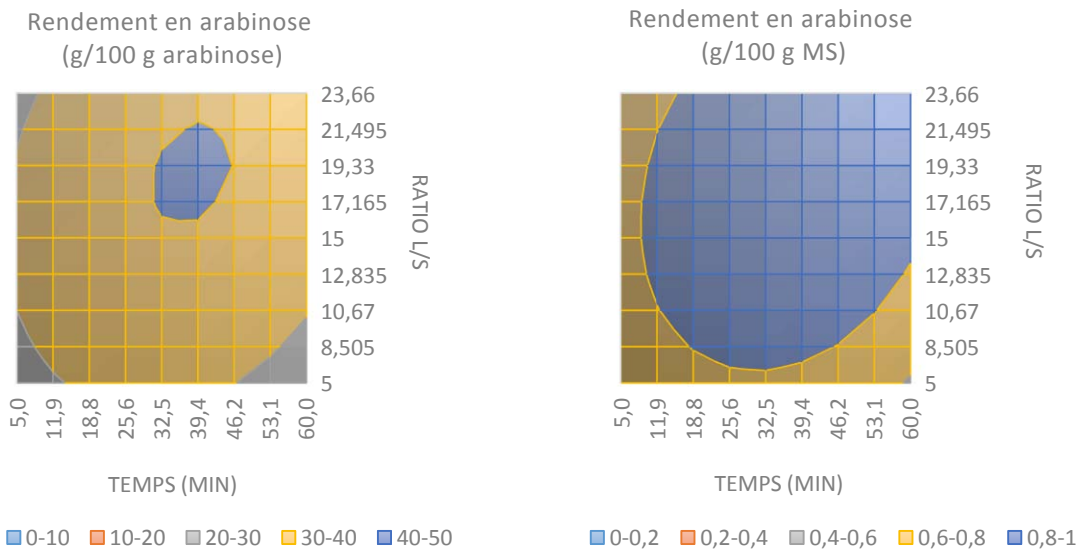


Figure III.3-4 : surfaces de réponse des rendements d'extraction en arabinose en fonction du ratio L/S et du temps de contact

Le suivi des rendements d'extraction en pentose, montre que c'est au niveau des coordonnées du point central que les rendements d'extraction en xylose et en arabinose sont les plus élevés. Le temps de séjour semble être le paramètre prépondérant par rapport au ratio L/S. Les rendements d'extraction en pentose sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus en extrusion. L'efficacité d'extraction maximale semble être atteinte après 40 minutes de contact.

Le Tableau III.3-11 permet de comparer les réponses pour le rendement d'extraction en sucres totaux.

Tableau III.3-11 : rendement d'extraction en sucres totaux

Essai	Paramètres		Sévérité	Rendement en g ST/100gST			Rendement en g ST/100g MS		
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Log (R_0)	Y exp	Y calc	Ecart	Y exp	Y calc	Ecart
1	15	32,5	3,3	16,9	17,4	0,4	11,66	12,04	0,38
2	25	32,5	3,3	14,3	14,1	-0,2	9,85	9,70	-0,16
3	20	60,0	3,5	15,4	15,7	0,2	10,64	10,80	0,16
4	10	60,0	3,5	16,8	16,5	-0,2	11,54	11,39	-0,16
5	5	32,5	3,3	14,4	14,6	0,2	9,91	10,06	0,16
6	10	5,0	2,5	7,2	7,0	-0,2	4,99	4,84	-0,16
7	20	5,0	2,5	7,1	7,4	0,2	4,91	5,07	0,16
8	15	32,5	3,3	16,2	17,4	1,1	11,42	12,04	0,61
9	15	32,5	3,3	18,9	17,4	-1,5	13,03	12,04	-0,99

Y exp : réponse expérimentale ; Y calc : réponse calculée par le modèle ; ST : sucres totaux

Les résultats suivent la même tendance que les rendements en matière sèche et les rendements en xylose. Cependant ici, le seuil de sévérité ne semble pas être atteint, la différence entre les points de sévérité élevée est moins importante. La libération de monosaccharides différents (ex : glucose) pourrait compenser la diminution observée pour les pentoses. Le modèle permet de prédire correctement les résultats expérimentaux.

III.3.2.4 Suivi des composés phénoliques totaux présents dans les extraits hémicellulosiques

Le suivi de la teneur en composés phénoliques totaux (Tableau III.3-12) a permis d'évaluer la sélectivité des conditions d'extraction. Les réponses du modèle sont proches de celle obtenues expérimentalement.

Tableau III.3-12 : composés phénoliques totaux présents dans les extraits

Essai	Paramètres		Sévérité	Rendement d'extraction en composés phénoliques totaux (g EAG/100 g de MS)		
	X1 (L/S)	X2 (tps)	Log (R_0)	Y exp	Y calc	Ecart
1	15	32,5	3,3	1,45	1,52	0,07
2	25	32,5	3,3	1,40	1,38	-0,02
3	20	60,0	3,5	1,49	1,51	0,02
4	10	60,0	3,5	1,44	1,42	-0,02
5	5	32,5	3,3	1,12	1,15	0,02
6	10	5,0	2,5	0,83	0,81	-0,02
7	20	5,0	2,5	0,92	0,95	0,02
8	15	32,5	3,3	1,48	1,52	0,04
9	15	32,5	3,3	1,64	1,52	-0,11

Y exp : réponse expérimentale ; Y calc : réponse calculée par le modèle ; EAG : équivalent acide gallique

Le suivi des teneurs en composés phénoliques totaux (CPT) dans les extraits montre que, au niveau des coordonnées du point central, l'extraction des polyphénols est la plus importante. Comme pour les rendements en sucres totaux peu de différences sont observées entre les essais au point central et

les essais avec la sévérité la plus élevée, le seuil n'est donc pas atteint. Le temps de séjour semble encore une fois être le paramètre le plus prépondérant.

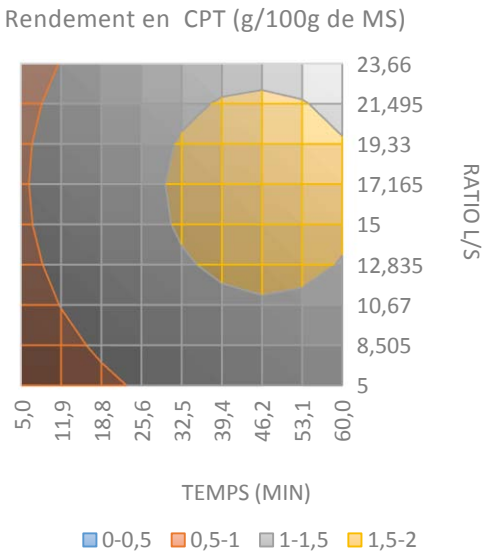


Figure III.3-5 : surfaces de réponse du rendement d'extraction en composés phénoliques totaux en fonction du ratio L/S et du temps de contact

La concentration en polyphénols dans les extraits augmente lorsque le temps de contact est plus élevé (Figure III.3-5). Ces résultats indiquent que la cinétique limite l'extraction. En revanche, le rapport L/S ne limite pas l'efficacité de l'extraction. Les résultats montrent également que l'extraction des composés phénoliques est beaucoup plus importante que pendant l'extrusion.

III.3.2.5 Influence de la granulométrie pour la bagasse de canne à sucre

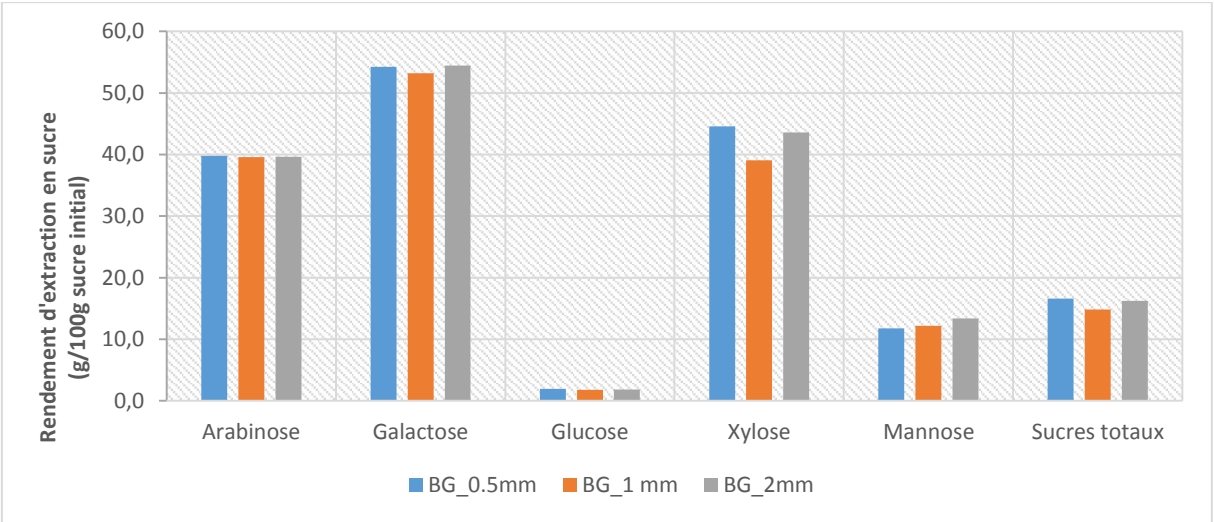


Figure III.3-6 : influence de la granulométrie sur le rendement d'extraction en sucre

Des essais en conditions hydrothermiques ont été réalisés avec les paramètres centraux (temps de conatct 32,5 min et ratio L/S de 15) avec une distribution différente de la taille des particules pour la bagasse [0,5 ; 1 et 2 mm]. Les résultats observés (Figure III.3-6) ne présentent pas d'influence marquée de la taille des particules sur le rendement d'extraction dans la plage sélectionnée. Une légère amélioration peut être détectée pour la taille de particule la plus petite. La cinétique de transfert ne semble pas être le mécanisme limitant l'extraction. Ce serait donc la réaction qui limiterait l'efficacité d'extraction des sucres.

III.3.2.6 Influence de la matrice végétale sur l'extraction des sucres

Des extractions en conditions hydrothermiques ont été réalisées sur différentes biomasses dans les mêmes conditions (centre du plan d'expérience : T: 160-170 ° C ; P: 6,2 bars; L/S: 15, temps de contact: 32,5 min). Le traitement semble être plus efficace pour le son de blé par rapport aux autres biomasses pour l'extraction des pentoses (Figure III.3-7).

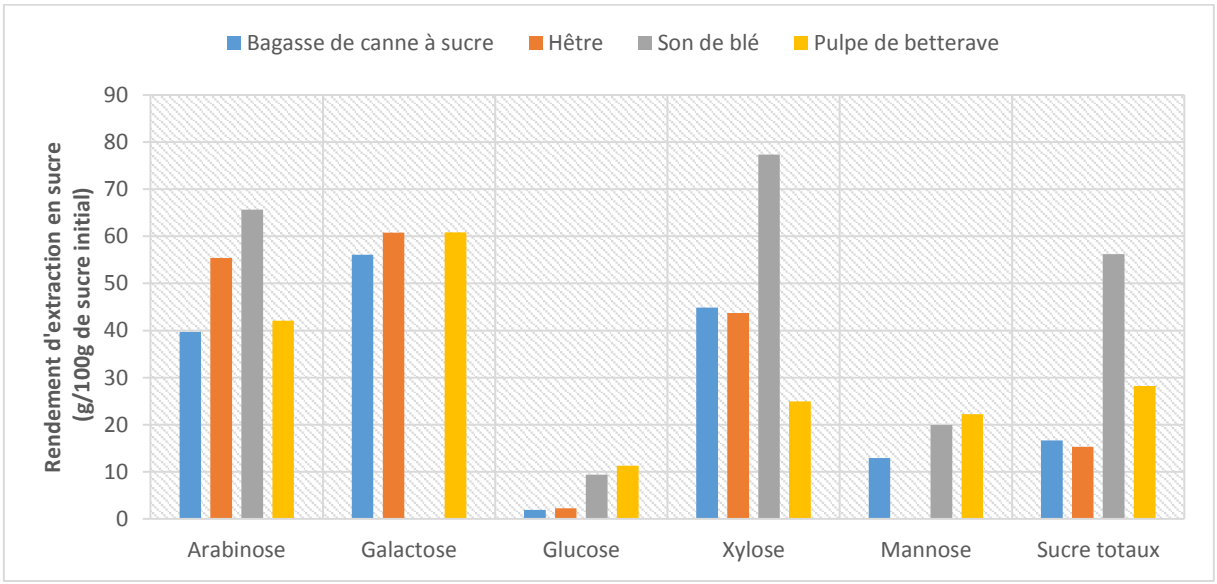


Figure III.3-7 : rendement d'extraction en sucre à partir de différentes biomasses

Le rendement d'extraction en xylose est proche de 75 g/100 g de xylose initial et celui en arabinose proche de 65 g/100g d'arabinose initial, donnant un rendement d'extraction en arabinoxylane supérieur à celui observé en conditions basiques en réacteur agité (59%) dans les travaux de Zeitoun et al, 2010 sur le son de blé. Dans ces conditions, le rendement d'extraction en sucres totaux est de 55%, il est essentiellement limité par la faible extraction en glucose, laquelle indique que la cellulose n'est pas dégradée. Cette faible valeur pourrait s'expliquer par la dégradation des β-glucanes qui sont généralement extraits facilement.

La pulpe de betterave permet la meilleure extraction d'arabinose, constituant majeur de ses hémicelluloses. Le son de blé, la bagasse de canne à sucre ainsi que le bois de hêtre permettent une extraction préferentielle du xylose, le constituant majeur de leurs hémicelluloses (Figure III.3-8).

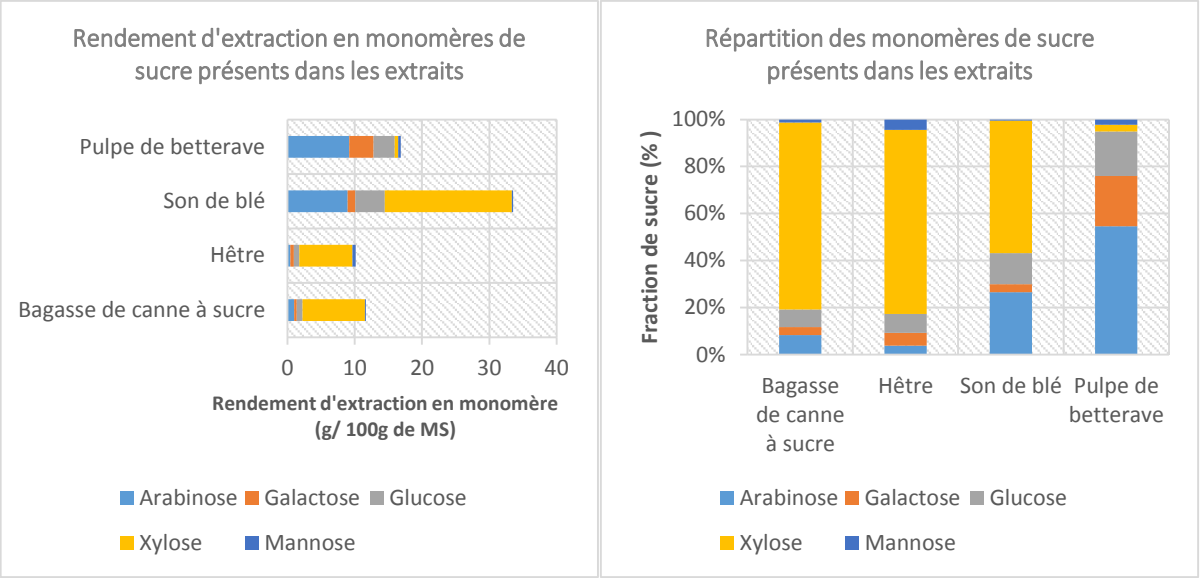


Figure III.3-8 : rendements d'extraction et répartition en monomères de sucre présents dans les extraits

Ces résultats, comme ceux de Nabarlatz et al., 2007, dans lesquels il avait pu observer que l'extraction des hémicelluloses pouvait varier du simple au double (30 à 60%) en fonction de l'espèce végétale considérée, permettent de confirmer la différence de sensibilité des différentes biomasses en fonction de la structure et de la composition de leur matrice végétale.

Ainsi, il a été démontré que la présence de groupement acétyle favorise l'hydrolyse des complexes en augmentant le potentiel d'autoprotolyse. De même, le type d'hémicelluloses, et les ramifications présentes, induisent une influence considérable. Ainsi, les hémicelluloses de la pulpe de betterave (arabinanes) et surtout celles du son de blé (arabinoxylanes) fortement ramifiées et riche en arabinose sont plus facilement exraites. De plus ces biomasses se distinguent également par une plus faible teneur en lignine et une composition en acide férulique plus importante par rapport à celle en acide coumarique. L'acide férulique permet de relier les polysaccharides à la lignine, et sa plus forte solubilité pourrait faciliter le fractionnement des complexes lignines-polyphénols-polysaccharides. La bagasse de canne à sucre comme les copeaux de hêtre présente des teneurs en lignine très importantes, qui rendent leurs structures plus rigides et donc difficiles à fractionner. Leurs hémicelluloses (arabinoglucuronoxylanes et glucuronoxylanes) ne contiennent pas ou peu d'arabinose, l'acide glucuronique est le motif le plus couramment retrouvé sur la structure des xylanes. Enfin la proportion d'acide coumarique est plus importante que celle d'acide férulique, cet acide moins soluble en milieu aqueux, peut limiter la libération des polymères qu'il relit.

III.3.3 Conclusion

Les essais réalisés en réacteur fermé en conditions hydrothermiques mettent en évidence le potentiel d'extraction des hémicelluloses présentes dans la bagasse de canne à sucre dans ces conditions. De nombreux travaux ont été réalisés dans le même sens en se focalisant sur les deux paramètres les plus importants en conditions hydrothermiques à savoir, la température et la pression (Garrote et al., 1999; Boussarsar et al., 2009).

Pour cette étude, il a été décidé de fixer ces deux paramètres, afin de s'assurer d'être en conditions subcritiques, et de se focaliser sur deux autres paramètres qui permettent d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement en extrusion bi-vis. Les deux paramètres choisis sont le temps de contact, car il est apparu, que sa faible durée est la principale responsable des rendements d'extraction

limités et le ratio L/S qui semble influer fortement sur la sensibilité des complexes lignine-polyphénols-polysaccharides.

Le plan d'expériences de Dohlert réalisé a permis l'évaluation de l'influence de ces deux facteurs. Les résultats obtenus indiquent que le temps de contact est le paramètre le plus influent sur l'extraction et confirme la nécessité d'un temps de contact de plus de 35 minutes. Ils permettent également de mettre en évidence une différence de sensibilité des sucres en fonction du type de monosaccharides. L'influence du ratio L/S apparait comme limitée pour l'extraction des xyloses, en revanche pour l'extraction des arabinoses elle parait plus importante. Cela traduirait une sensibilité plus importante des sucres ramifiés à la structure des xylanes. Il apparait également une absence d'effet coopératif entre les deux paramètres qui semblent donc être indépendants. De même le suivi de la sévérité des traitements a permis d'identifier un seuil pour l'extraction des pentoses à partir duquel une dégradation commence à apparaître.

Les résultats des différents essais montrent également que l'extraction des sucres s'accompagne systématiquement d'une co-extraction d'une quantité importante de composés phénoliques. Ces conditions permettent ainsi d'attaquer les complexes lignine-polyphénols-polysaccharides, la rupture des liaisons peut ainsi engendrer la libération de lignine, d'acides phénoliques et d'hémicelluloses plus ou moins liés entre eux.

En outre, la granulométrie de la bagasse de canne à sucre sur la plage étudiée, semble avoir peu d'influence sur l'extraction. Enfin l'application de conditions hydrothermiques identiques sur les différentes biomasses du projet, laisse apparaitre le son de blé comme la biomasse la plus sensible à ces conditions d'extraction. Ainsi les hémicelluloses du son de blé (arabinoxylanes), comme celle de la pulpe de betterave (arabinanes) à moindre mesure, sont plus facilement extractibles dans ces conditions. Ceci pourrait s'expliquer par leurs structures riches en arabinose, qui sont différentes des hémicelluloses de la bagasse (arabinoglucuronoxylanes) et du hêtre (glucuronoxylanes), contennant moins d'arabinose et plus d'acide glucuronique. De plus, il apparait également que ces biomasses sont plus riches en acide férulique, un acide phénolique plus soluble que l'acide coumarique, et qui pourrait faciliter la libération des polymères qu'il relit. Enfin, par rapport au hêtre et à la bagasse, ces biomasses sont moins ligneuses, ce qui pourrait faciliter l'accessibilité aux polysaccharides.

Cette étude a démontré pour l'ensemble des biomasses qu'il était possible d'obtenir des rendements d'extraction supérieurs à ceux obtenus en conditions basiques en extrusion ou en réacteur agité, en appliquant des conditions hydrothermiques. Une solution pour essayer de transposer ces performances en extrusion bi-vis serait d'augmenter le temps de contact en conditions hydrothermiques. Pour cela il pourrait être envisagé de réaliser plusieurs cycles de fractionnement en récupérant l'extrudat en sortie de chaque cycle. Une autre solution serait d'étudier l'association d'un traitement hydrothermique avec un traitement alcalin moins sévère. Le post-traitement en conditions alcalines d'un extrudat obtenu en conditions hydrothermiques, devrait faciliter la solubilisation des pentoses.

III.4 Conclusion sur l'extraction

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'extraction des hémicelluloses sous formes natives polymériques lors d'un traitement thermomécanique. L'extrusion bi-vis a été retenue compte tenu de sa versatilité de fonctionnement. Deux formes d'extraction douces ont été appliquées, la condition hydrothermique avec de l'eau à haute température, et la condition alcaline douce avec un taux de soude par rapport à la matière sèche inférieur à 10%.

Les essais réalisés ont permis de comparer les comportements en extrusion bi-vis avec différentes matrices végétales dont deux pour lesquelles très peu de travaux antérieurs en extrusion avaient été réalisés (la bagasse de canne à sucre, les copeaux de hêtre). Des travaux sur le bois en extrusion ont pu être réalisés ces dernières années, avec des objectifs différents. Ainsi les travaux de Celhay (2013) sur le bois (pin maritime et nœuds de peuplier) en conditions subcritiques, se focalisaient sur l'extraction de composés phénoliques avec des propriétés anti-oxydantes alors que les travaux de N'diaye (1996) bien que portant sur l'éxtraction d'hémicelluloses de bois mettaient en œuvre uniquement des conditions alcalines plus sévères.

Outre, l'application de conditions d'extractions douces, les essais réalisés ont permis d'évaluer différentes configurations pour l'ensemble des biomasses. Ainsi en plus de la configuration classique en extraction liquide/solide, la configuration contacteur-mélangeur, pour laquelle très peu de travaux ont été recensés, a été évaluée sur toutes les matières végétales. Des travaux se rapprochant de cette nouvelle configuration peuvent être retrouvés dans la littérature pour le son de blé (Ralet, 1990 ; Raynal, 1996) ou la pulpe de betterave (Rouilly, 2002 et Jorda, 2003), avec parfois des finalités différentes, notamment une approche plus portée sur l'influence de la cuisson sur les propriétés physiques des matières en sortie d'extrusion. En revanche, pour la bagasse comme pour les copeaux de bois de hêtre l'absence de travaux a permis de découvrir une voie prometteuse d'extraction en conditions alcalines avec une amélioration considérables des rendements.

Dans un premier temps l'étude complète réalisée sur une biomasse lignocellulosique modèle, la bagasse de canne à sucre, a permis d'évaluer les possibilités et les limites de l'extrusion bi-vis et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres.

L'étude de l'influence de la matrice végétale a également été possible en soumettant les différentes biomasses aux mêmes conditions d'extraction. Ainsi, l'extrusion hydrothermique des biomasses montrent que l'action chimique de l'eau surchauffée n'est pas compensée par les actions thermiques et mécaniques. Ainsi, les résultats obtenus ne permettent pas d'obtenir des rendements d'extraction en sucres élevés. Le rendement le plus élevé est obtenu avec le son de blé avec une valeur de 12 g pour 100 g de xylose, à 180°C avec le profil Pf4_M. Ce profil présente une grande efficacité de mélange et permet une très bonne imprégnation de la matière végétale. Ainsi, lorsque l'eau est chauffée, elle permet à la fois la solvatation des hémicelluloses facilement solubilisées et l'hydrolyse de certaines liaisons hémicelluloses/lignine. Néanmoins, quand la matrice végétale est trop cohésive, comme dans le cas du bois, ou de la bagasse, cette action est trop faible et conduit à des rendements faibles. Les hémicelluloses de la pulpe de betterave (arabinanes) et surtout celles du son de blé (arabinoxylanes) semblent plus sensibles aux conditions hydrothermiques, vraisemblablement lié à la présence d'arabinose dans leurs structures. Les hémicelluloses de la bagasse de canne à sucre (arabinoglucuronoxylanes) et des copeaux de hêtre (glucuronoxylanes) semblent imbriquées dans des structures moins sensibles, plus rigides et plus résistantes du fait d'une présence plus importante de lignine. La forte présence de lignine rend leur structure plus difficile à extraire en absence d'agent

alcalin. Enfin la présence plus ou moins importante d'acide férulique dans les différentes biomasses pourrait également expliquer ces différences de sensibilités. Ainsi les résultats ont permis de constater que l'extraction des pentoses diffère suivant que l'on soit en présence de xylanes ou d'arabinanes. En présence de xylanes l'extraction diffère également suivant que la chaîne de xylane soit ramifiée par des arabinoses ou par des acides glucuroniques.

Les limitations observées en extrusion sont essentiellement liées au temps de contact qui est beaucoup trop court. Des essais d'extraction ont donc été réalisés en réacteur fermé afin d'augmenter la durée de traitement. Les résultats obtenus confirment les tendandances observées en extrusion, avec une sensibilité plus importante des biomasses les moins ligneuses. Dans ces conditions, les rendements d'extraction des hémicelluloses sont beaucoup plus élevés, pouvant atteindre 70% pour le xylose à partir du son de blé. Ce résultat confirme donc que l'eau hydrothermique permet l'hydrolyse des liaisons cellulose/hémicelluloses. La cinétique d'hydrolyse limite la libération des hémicelluloses et il apparait que le temps de contact optimal, pour le son, est de plus de 30 minutes. Néanmoins, pour des matrices végétales plus rigides, dont l'imprégnation est plus difficile, les rendements d'extraction sont plus faibles.

Des essais d'extraction ont été réalisés avec des concentrations croissantes en soude, de 5 à 10% par rapport à la matière sèche. Les résultats montrent, pour toutes les matières, que l'action chimique de la soude est beaucoup plus grande que celle de l'eau surchauffée. Ainsi, malgré un temps de contact très court dans l'extrudeuse, les rendements montent à près de 20% pour le xylose à la fois pour la bagasse et le son désamidonné. Ces résultats confirment que le traitement chimique est indispensable pour une solubilisation des polysaccharides sur des temps de contact aussi courts.

Bien que les conditions alcalines utilisées soient considérées comme douces, l'extraction conduit systématiquement à la solubilisation de composés phénoliques comme la lignine et ses produits d'hydrolyse. Ainsi tous les extraits obtenus présentent une coloration rouge sombre ou brune liée à la présence de ces impuretés.

La production d'hémicelluloses purifiées nécessitera donc l'élimination des composés phénoliques. Dans le procédé étudié, la première étape correspond à la concentration de l'extrait par ultrafiltration pour éliminer les petites molécules et la deuxième étape correspond à la fixation de composés phénoliques sur résine. Cette dernière phase n'a pas encore été réellement étudiée ni optimisée et fera l'objet d'une étude dans les chapitres suivants.

Chapitre IV : Purification

Investigation sur des solutions modèles et des extraits de végétaux des conditions les plus favorables à la fixation et à la récupération de composés phénoliques à haute valeur ajoutée

IV.1 Étude sur des solutions modèles 173
IV.2 Polyphénols naturels 214

IV.1 Étude sur des solutions modèles

Afin d'étudier les comportements, lors de la fixation sur résines chromatographiques, des composés phénoliques présents dans les extraits de végétaux obtenus suite aux fractionnements par extrusion bi-vis, le choix a été fait de travailler sur des solutions modèles. Les solutions étudiées sont des solutions réalisées à partir de standards phénoliques fréquemment rencontrés dans les extraits de biomasses lignocellulosiques (acide *p*-coumarique, acide férulique et lignine). En vue d'appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu lors du traitement des extraits végétaux, l'étude de solution monosoluté est complétée par l'étude de solutions multisolutés avec les mêmes standards phénoliques auxquels sont ajoutés des sucres sous formes monomérique ou polymérique.

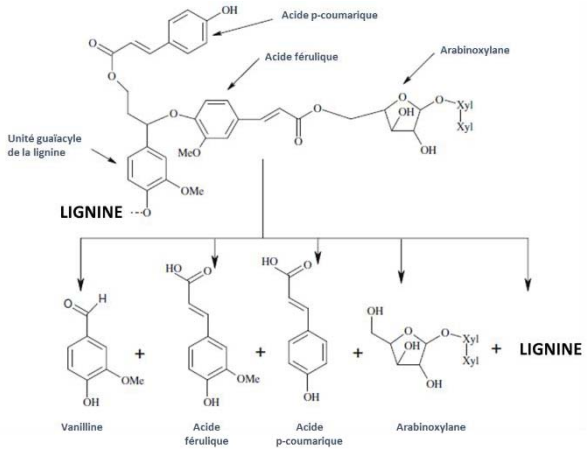


Figure IV.1-1 : fractionnement d'un complexe lignine-polysaccharides en conditions alcalines (adapté de Buranov and Mazza, 2009*)*

La Figure IV.1-1, illustre la diversité des composés susceptibles d'être rencontrés dans un extrait de biomasse lignocellulosique. Cette démarche est similaire, à celle entreprise par Fatehi et al., 2013, pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la fixation des solutés présents dans des hydrolysats de bois issu du procédé Kraft. Les résultats devront permettre d'expliquer les comportements des polyphénols issus de la bagasse de canne à sucre, de la pulpe de betterave, du son de blé et des copeaux de hêtre.

IV.1.1 Choix de la méthode analytique

Le suivi des composés phénoliques totaux est réalisé par la méthode élaborée par Singleton et Rossi en (1965). Cette méthode consiste en un dosage par oxydo-réduction qui présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et permet une estimation rapide de la quantité de composés phénoliques présente dans un échantillon. Elle permet également le suivi d'une grande diversité de composés phénoliques en les traduisant tous dans une seule et même unité, l'équivalent acide gallique dans notre cas. Le réactif de Folin-Ciocalteu, qui est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) est réduit en oxyde de molybdène et de tungstène de couleur bleu, en présence de polyphénols. Ainsi, l'intensité de cette coloration bleu est directement proportionnelle à la quantité de composés phénoliques présente. Cependant ce réactif, n'est pas spécifique aux composés phénoliques et peut réagir avec d'autres molécules comme certains acides aminés ou encore les composés soufrés. De ce fait les réponses obtenues ne sont pas toujours précises et peuvent être surestimées du fait de cette réactivité. Aussi les résultats présentés dans cette étude devront être confirmé par des suivis analytiques plus spécifiques des composés phénoliques suivis.

IV.1.2 Influence du pH

Le pH semble jouer un rôle très important dans les mécanismes de fixation impliquant les résines chromatographiques, en exerçant une influence sur la forme des molécules phénoliques à fixer en fonction de leur pKa. Ainsi, les travaux de Caetano et al, 2009, ont montré que les molécules phénoliques, à pH acide, sont majoritairement sous leur forme moléculaire et le passage à pH alcalin permet leur ionisation.

$$POH \leftrightarrow PO^- + H^+$$

Avec : POH, composé phénolique sous forme moléculaire, PO^-, composé phénolique sous forme ionique (phénolate) et H^+, ion hydronium

En fonction de cela, la fixation devient plus ou moins performante suivant le type de résine. Ainsi les résines adsorbantes sont plus efficaces à pH acide, où la fixation se fait essentiellement par adsorption moléculaire. Les résines anioniques préconisent des pH alcalins, qui leur permettent de fixer les solutés ionisés par adsorption moléculaire et par échange ionique (Carmona et al., 2006).

Lors de cette étude les deux types de résine sont systématiquement évalués afin d'identifier le système le plus approprié à la fixation des substances phénoliques.

Les différentes solutions modèles réalisées pour l'étude ont toutes été analysées afin de déterminer leur teneur en composés phénoliques en équivalent acide gallique (EAG). Le Tableau IV.1-1 présente les équivalences en composés phénoliques totaux de solutions modèles en absence ou en présence de sucres. La concentration en sucre dans toutes les solutions bi-solutés est toujours la même 1 g/L de xylose ou de xylane. De même la concentration en composés phénoliques a été fixée à 1 g/L pour les solutions d'acide férulique et de lignine.

Le suivi des composés phénoliques totaux, présente certains des inconvénients notamment des écarts de réponse au dosage en fonction du pH. Il apparait ainsi qu'à pH alcalin la réponse au dosage des composés phénoliques totaux est toujours légèrement supérieure. Ainsi, pour une même solution phénolique, les réponses peuvent être différentes (Tableau IV.1-1). A l'inverse les solutions de lignine gardent des réponses pratiquement similaires. Aussi cette réponse est donc suivie systématiquement pour chaque solution traitée et conditionnée, avant et après le traitement sur résine afin de rendre compte de l'abattement en composés phénoliques totaux.

Tableau IV.1-1 : pH et teneur en composés phénoliques totaux de différentes solutions phénoliques

Solution (1 g/L)	pH initial	pH ajusté	Concentration (mgEAG/L)
Acide férulique	3,5	4	700
Acide férulique	3,5	9	742
Acide férulique + xylose	3,5	4	592
Acide férulique+ xylose	3,5	9	656
Acide férulique+ xylane	3,5	4	652
Acide férulique + xylane	3,5	9	653
Lignine	9,5	4	250
Lignine	9,5	9	257
Lignine + xylose	9,5	4	223
Lignine + xylose	9,5	9	240
Lignine + xylane	9,5	4	216
Lignine + xylane	9,5	9	237

Le suivi du pH avant et après traitement d'une solution phénolique par différents types de résine peut permettre de mettre en évidence le mécanisme impliqué dans la fixation. Le Tableau IV.1-2 présente l'évolution du pH avant et après fixation de composés phénoliques issus de différentes solutions mono-soluté sur des résines d'adsorption et d'échange d'ions.

Tableau IV.1-2 : évolution du pH avant et après fixation de composés phénoliques issus de différentes solutions mono-soluté sur différentes résines d'adsorption et d'échange d'ions

Solution monosoluté (1 g/L)		**pH**					
Résines		**Acide coumarique**		**Acide férulique**		**Lignine**	
		Avant fixation	Après fixation	Avant fixation	Après fixation	Avant fixation	Après fixation
Adsorption	FPX 66	3,6	3,7	3,5	3,7	4,5	4,8
	HP 20	3,6	3,8	3,5	3,8	4,5	4,8
Echange d'ions	IRA 900 Cl	9,7	9,1	9,2	9,1	9,5	9,2
	Ambersep 900-OH	9,7	11,8	9,2	11,4	9,5	10,3

Température : 25°C ; ratio solution/résine : 10 ; durée de fixation : 6 heures

Ainsi en présence de résine adsorbante (FPX 66 ou HP 20) peu de variations de pH peuvent être observées, ce qui est compatible avec la fixation par adsorption, où l'absence de groupement fonctionnel chargé sur la résine ne peut engendrer de modification du pH. En revanche pour les deux résines ioniques le pH évolue, notamment pour la résine avec un groupement hydroxyle, l'augmentation de pH confirme la libération de groupement hydroxyle dans le milieu et donc l'échange ionique. Pour la résine IRA 900 Cl, un dosage des ions chlorure permettrait de mettre en évidence le même mécanisme.

IV.1.3 Fixation de l'acide coumarique

Cette première étude est réalisée sur l'acide coumarique, car c'est un acide phénolique très fréquemment retrouvé dans les extraits de biomasse lignocellulosique comme la bagasse de canne à sucre où il constitue l'acide phénolique majoritaire. L'acide coumarique joue un rôle clé dans la structure des complexes lignines -polysaccharides, car il permet de relier les différentes composantes du complexe en contractant soit des liaisons esters soit des liaisons éthers. Ainsi l'influence de nombreux paramètres sur la fixation de cet acide est étudiée, notamment, le temps de fixation, le pH, le type de résine, le ratio solution/résine et la concentration initiale en acide coumarique.

L'étude du comportement des acide phénoliques sur des adsorbants a fait l'objet de nombreux travaux, par exemple Thiel et al., 2013, ont comparé l'efficacité de différents adsorbants (résines adsorbantes et zéolithes) pour la fixation d'acide p-coumarique et férulique. De même Ou et al., 2009 et Zhao et al., 2011 ont étudié la fixation sur résine anionique d'acide p-coumarique issu d'extrait de bagasse de canne à sucre.

IV.1.3.1 Cinétique de fixation

Dans un premier temps, une étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, mais également l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de l'acide coumarique. Cela a permis de comparer la cinétique de fixation de l'acide coumarique après un traitement sur une résine adsorbante (FPX 66) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution d'acide coumarique de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C (Figure IV.1-2).

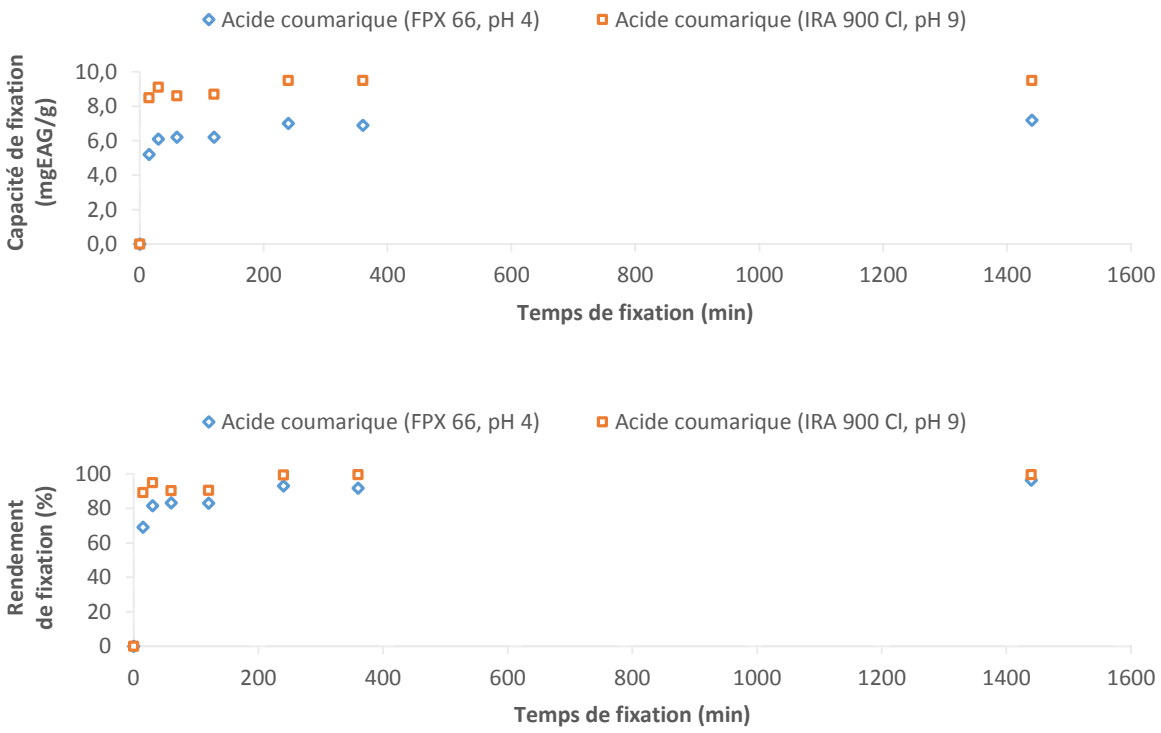


Figure IV.1-2 : évolution de la capacité et du rendement de fixation de l'acide couamrique en fonction du temps avec la résine FPX 66 et la résine IRA 900 Cl

Les performances de fixation sont plus élevées avec la résine anionique IRA 900 Cl, qui permet des capacités de fixation plus élevées (9,5 mgEAG/g contre 7,2 mgEAG/g). En termes de cinétique les deux types de résines sont équivalents, après 4 heures de contact la capacité comme le rendement de fixation reste constant, l'équilibre semble atteint.

Le rendement de fixation permet d'appréhender la quantité de composés phénoliques fixée sur la résine par rapport à celle initialement présente dans la solution phénolique. Sa détermination nécessite le dosage des composés phénoliques totaux de la solution avant et après la phase de fixation (cf. chapitre II).

Pour la suite de l'étude cinétique sur l'acide coumarique, le choix a été fait de poursuivre avec la résine anioniques IRA 900 Cl du fait de sa capacité de fixation plus importante. De nombreux travaux (Carmona et al 2006, Nilvebrandt et al 2001) ont démontré que les performances de fixation des résines anioniques sont plus élevées en milieu alcalin d'où le choix du conditionnement à pH 9.

Dans un second temps, l'étude cinétique se propose d'évaluer l'influence de la présence de sucre sur la fixation de l'acide coumarique. Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre de comparer la fixation sur résines anioniques de l'acide coumarique, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes d'acide coumarique avec une concentration de 0,5 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L). Ces sucres ont été choisis, car ce sont les principaux composants des hémicelluloses extraites à partir des différentes biomasses du projet Pentoval. Lors de l'obtention des extraits hémicellulosiques, l'arabinose peut être présent, co-extrait avec le xylose lors de l'hydrolyse des arabinoxylanes dans le cas du son de blé ou de la bagasse de canne à sucre, ou simplement extrait lors de l'hydrolyse des arabinanes dans le cas de la pulpe de betterave. Les expériences ont été réalisées à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 et sur une durée de 24 heures.

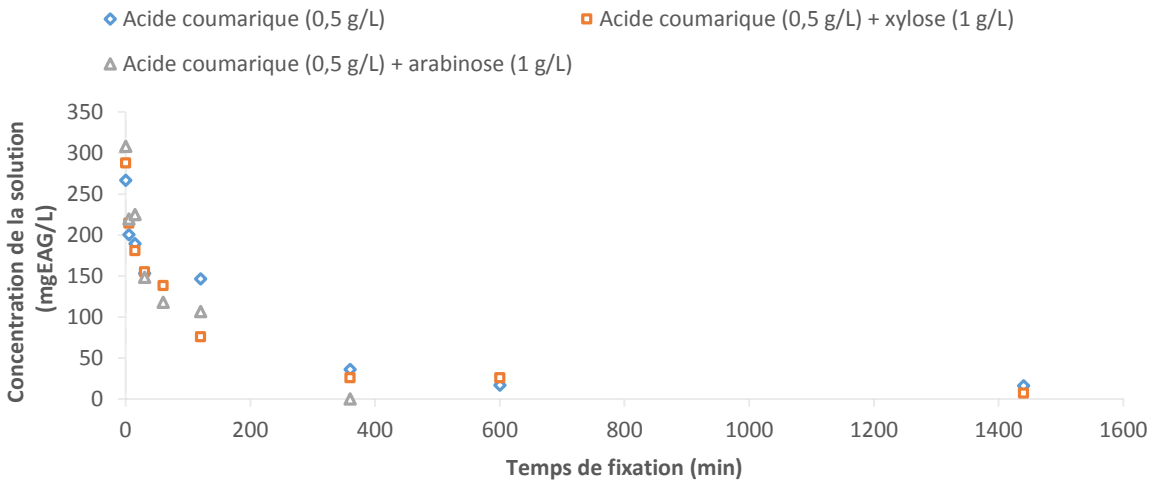


Figure IV.1-3 : évolution de la concentration d'acide coumarique en fonction du temps dans des solutions en présence ou en absence de sucres après traitement avec la résine IRA 900 Cl

La Figure IV.1-3 illustre la diminution de la concentration d'acide coumarique au cours du temps pour les trois solutions. En absence de sucre, la fixation de l'acide coumarique semble légèrement moins rapide et après deux heures de contact, des écarts assez importants peuvent être observés.

Tableau IV.1-3 : évolution du rendement de fixation de l'acide coumarique en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

	Rendement de fixation (%)		
Temps de fixation (min)	Acide coumarique (0,5 g/L)	Acide coumarique (0,5 g/L) + xylose (1 g/L)	Acide coumarique (0,5 g/L) + arabinose (1 g/L)
0	0,0	0,0	0,0
5	24,8	25,5	28,7
15	28,9	37,1	27,0
30	42,5	46,1	51,8
60	na	51,9	61,7
120	45,0	73,6	65,3
360	86,5	91,0	99,9
600	93,6	91,0	100,0
1440	93,9	97,5	100,0

qf: capacité de fixation (mg EAG/g); yf: rendement de fixation (%) ; na : non analysé

Les résultats (Tableau IV.1-3) confirment que la présence de sucre semble permettre l'amélioration des performances de fixation de l'acide coumarique, plus particulièrement la présence d'arabinose. Ainsi, après 6 heures de fixation, près de 90 % de l'acide coumarique initialement présent a été fixés par la résine. Peu d'améliorations dans les performances sont observées après ce temps de contact, l'équilibre est pratiquement atteint. Ce résultat est confirmé par l'évolution de la capacité de fixation (Figure IV.1-4), ainsi la capacité maximale de fixation de la résine est pratiquement atteinte après 6 heures de fixation. Il apparait également que la présence d'arabinose permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement. Pour l'acide coumarique en présence d'arabinose, les valeurs des capacités et des rendements de fixation restent constantes après 360 minutes de contact avec la résine anionique alors qu'elles continuent d'augmenter pour la solution d'acide coumarique sans sucre ou avec du xylose.

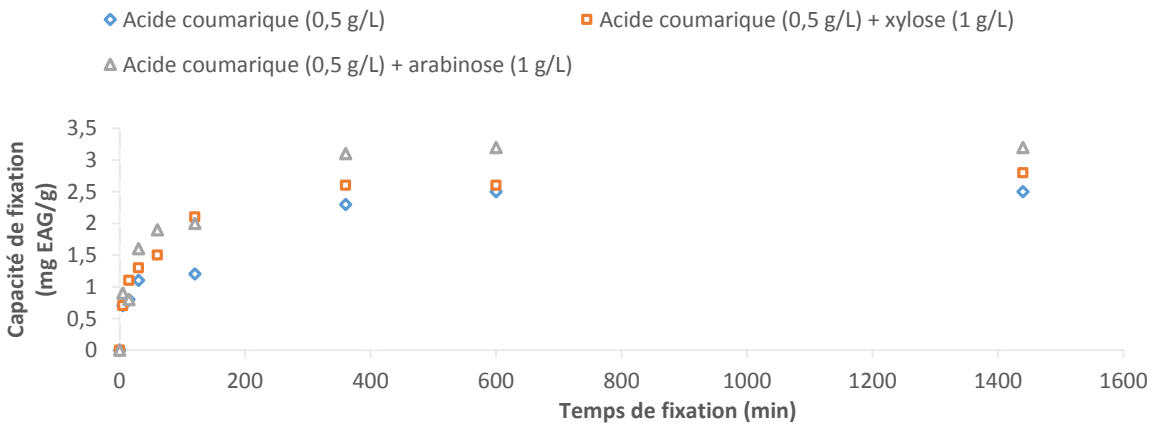


Figure IV.1-4 : évolution de la capacité de fixation de l'acide coumarique en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

Ces observations laissent supposer un effet coopératif de l'arabinose avec l'acide phénolique pour faciliter la fixation sur la résine anionique. Les études menées sur d'autres composés phénoliques permettront de savoir si cet effet est lié aux propriétés de l'acide coumarique, ou s'il peut être retrouvé avec d'autres formes de molécules phénoliques.

IV.1.3.2 Sélection du pH

Le pH semble jouer un rôle très important dans les mécanismes de fixation impliquant les résines chromatographiques. Les essais de fixation ont pour but d'identifier le pH le plus adapté pour fixer l'acide coumarique en présence de résines adsorbantes ou d'échange d'ions.

IV.1.3.2.1 pH adapté aux résines adsorbantes

Afin d'identifier le pH le mieux adapté pour l'utilisation des résines adsorbantes, des essais de fixation ont été réalisés avec des solutions d'acide coumarique (1 g/L) à différents pH avec la résine adsorbante FPX 66. Les essais ont été réalisés à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10, un temps de contact de 6 heures dans un système batch sous agitation. Les résultats (Figure IV.1-6) montrent que la capacité de fixation à l'équilibre diminue nettement lorsque le pH dépasse la valeur de 4, passant de 4,7 mg EAG/g de résine à moins de 1 mgEAG/g de résine. Ainsi le rendement de fixation diminue de 91% à 17%. L'acide coumarique, du fait de la présence de sa fonction carbonyle, présente deux pKa (pka1 :4,38 et pKa2 :8,37). A pH 7, la molécule est partiellement ionisée c'est pourquoi l'adsorption moléculaire diminue. Il faut être en condition alcaline avec un pH supérieur à 9 pour que la molécule se retrouve complétement ionisée (Figure IV.1-5).

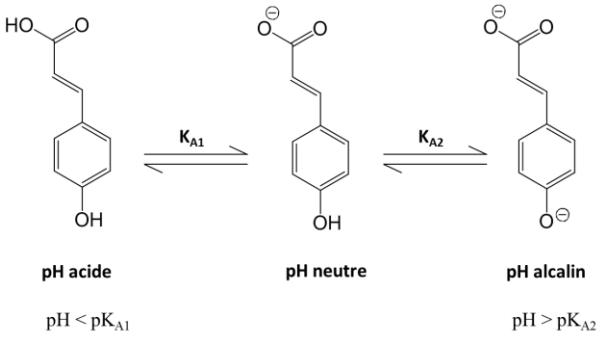


Figure IV.1-5 : évolution de l'acide p-coumarique en fonction du pH

Dans leurs travaux Qi et al., (2004), expliquent que la diminution de la capacité de fixation à partir de pH 7 peut être due à la déprotonation des groupements carboxyles de l'acide phénolique. Les interactions électrostatiques deviendraient plus importantes et induiraient des forces de répulsion entre les molécules dissociées et les groupements fonctionnels de la résine. Les travaux d'(Abburi, (2003), sur l'influence du pH sur la fixation de composés phénoliques sur des résines adsorbantes, ont également mis en évidence une diminution de l'efficacité de la fixation à partir de la neutralité.

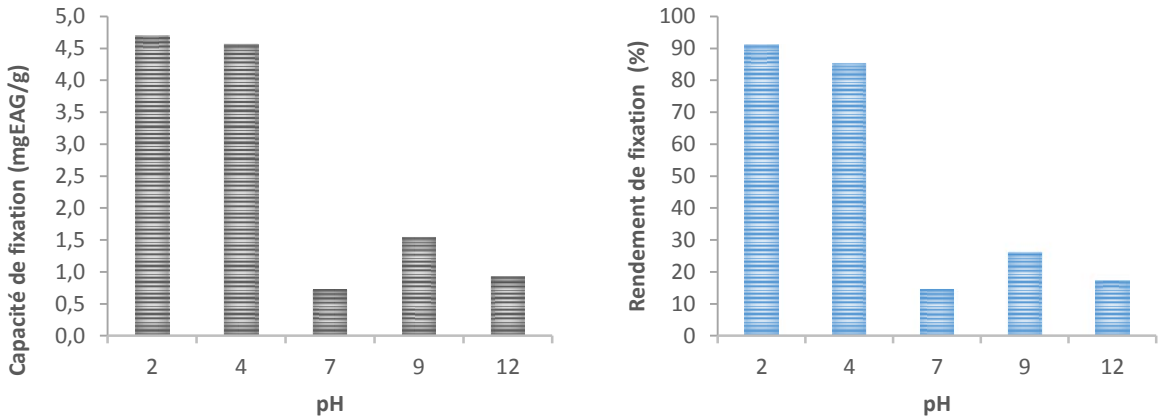


Figure IV.1-6 : influence du pH sur la fixation de l'acide coumarique sur la résine adsorbante FPX 66 (capacité et rendement de fixation)

Le choix a été fait de travailler à pH 4, afin de limiter la dégradation des molécules d'intérêt et la formation d'inhibiteurs lors du traitement d'extrait végétaux (Juang and Shiau, 1999 ; Ku et al, 2000) car il y a peu de différence entre pH 2 et pH 4.

IV.1.3.2.2 pH adapté aux résines anioniques

La même étude a été réalisée pour identifier le pH le plus adapté à l'utilisation d'une résine d'échange d'ions, la résine anionique forte IRA 900 Cl. Les résultats montrent (Figure IV.1-7) que la capacité de fixation présente un maximum à pH 9 avec une valeur de 5,9 mgEAG/g de résine. Les valeurs restent néanmoins élevées pour les autres pH, supérieures à 3,2 mgEAG/g de résine avec des rendements de fixation supérieurs à 78%.

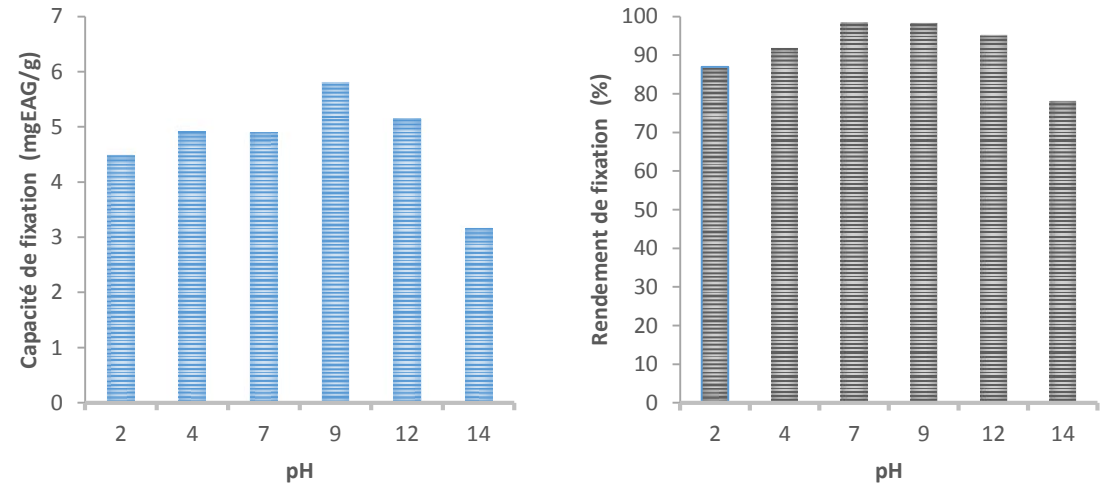


Figure IV.1-7 : influence du pH sur la fixation de l'acide coumarique avec la résine d'échange d'ions IRA 900-Cl (capacité et rendement de fixation)

Les essais ont été réalisés avec une résine forte dont la charge reste constante lors de la variation de pH. Ainsi, les changements de performances sont uniquement liés aux modifications de structure du soluté. Ces conclusions, retrouvées dans de nombreux travaux (Ku et al., 2005 ; Carmona et al., 2006) seraient liées à une dissociation des composés phénoliques qui apparait quand le pH s'approche du pKa et qui favoriserait ainsi leur fixation par échange d'ions. Ainsi quand pour les résines d'adsorption à pH acide le mécanisme de fixation est une adsorption moléculaire favorisée par la présence de solutés sous leurs formes moléculaires, pour les résines anioniques à pH basique deux mécanismes de fixation interviennent, l'adsorption moléculaire à laquelle vient s'ajouter l'échange ionique. Ainsi la capacité maximale de la résine anionique IRA 900 Cl est supérieure à celle de la résine FPX 66 (5,9 contre 4,7 mgEAG/g).

IV.1.3.3 Influence du ratio soluté/résine

Dans l'objectif d'optimiser les conditions de fixation, une étude de l'influence du ratio volume de solution/volume de résine a été réalisée.

IV.1.3.3.1 Cas des résines d'adsorption

La Figure IV.1-8, présente l'influence du volume de solution sur les performances de fixation de l'acide coumarique avec la résine adsorbante FPX 66. Des essais de fixation ont ainsi été réalisés avec une solution à 1 g/L à 25°C, à pH 4, avec un temps de contact de 6 heures dans un système batch sous agitation. Au cours de ces essais la quantité de résine a été maintenue constante et le volume de solution varie de 4 à 15 volumes de résine (BV).

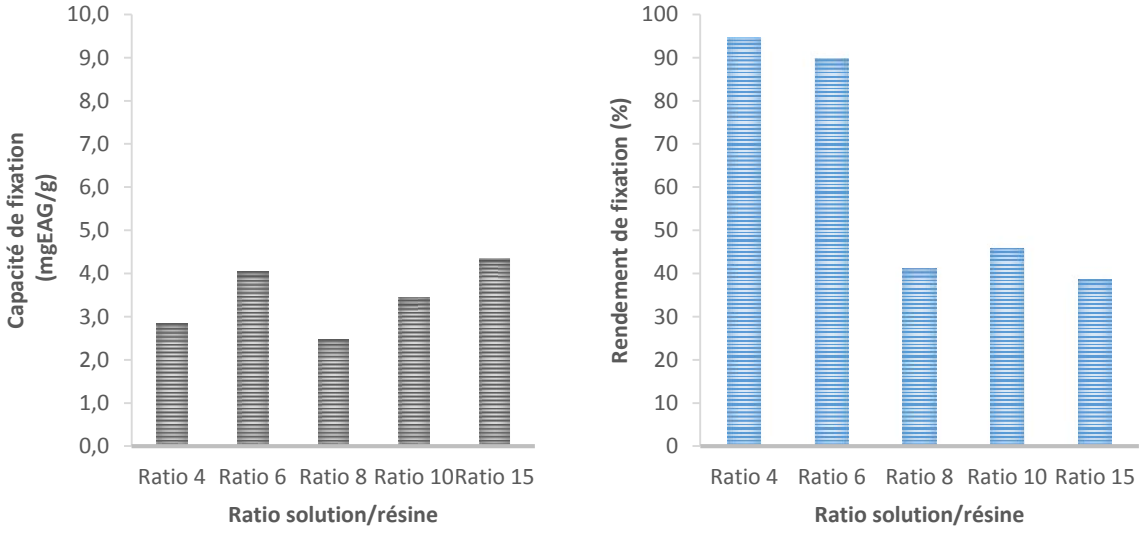


Figure IV.1-8 : influence du ratio solution monosoluté/quantité de résine sur la fixation de l'acide coumarique avec la résine d'adsorption FPX 66 (capacité et rendement de fixation)

Les résultats montrent que la capacité de fixation reste stable à une valeur entre 3 et 4 mg EAG/g de résine. La résine semble avoir atteint sa capacité maximale de fixation. Ainsi, cela se traduit par une diminution importante du rendement de fixation à partir d'un ratio solution/résine de 8.

Par contre, le suivi du rendement de fixation indique une diminution importante à partir d'un ratio de 8, se traduisant par une baisse progressive du rendement de fixation.

IV.1.3.3.2 Cas des résines d'échange d'ions

La même étude a été réalisée avec la résine anionique forte IRA 900 Cl. Des essais de fixation ont ainsi été réalisés avec une solution de concentration 1 g/L à une température de 25°C, à pH 9, avec un temps de contact de 6 heures dans un système batch sous agitation. La Figure IV.1-9, présente l'influence du volume de résine sur les performances de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl.

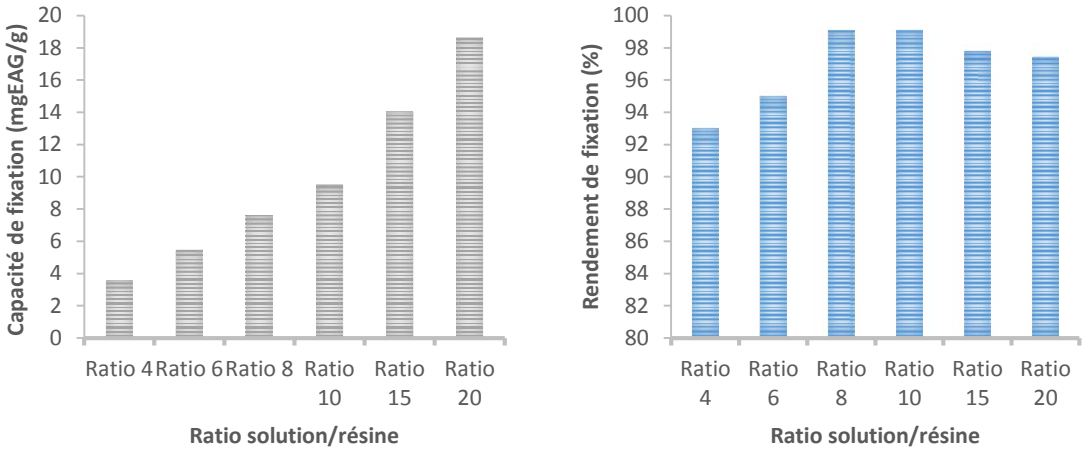


Figure IV.1-9 : influence du ratio solution mono-soluté/quantité de résine sur la fixation de l'acide coumarique avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl, pH 9 (capacité et rendement de fixation)

Ainsi avec la résine IRA 900 Cl, le rendement maximum est observé pour un ratio de 10 mais sur toute la gamme de ratios, les rendements sont élevés. De même le suivi de la capacité de fixation montre que celle-ci continue d'augmenter, témoignant dans ces conditions de l'absence de saturation de la résine. Ici encore malgré l'augmentation de la capacité de fixation, le rendement de fixation commence à décroitre, ceci marque l'apparition de nouveaux phénomènes qui limitent la fixation.

IV.1.3.4 Influence du type de résine

Dans cette nouvelle étude, l'attention est portée à l'influence du type de résine sur la fixation mais également à l'influence de la présence de sucres sous formes monomérique ou polymérique. La Figure IV.1-10, présente les performances de fixation de la résine adsorbante FPX 66 et de la résine anionique IRA 900 Cl pour la fixation d'acide coumarique en présence de xylose ou de xylane. Les concentrations en acide coumarique, xylose et xylane ont été fixées à 1 g/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, pendant 6 heures avec un ratio solution/résine de 10.

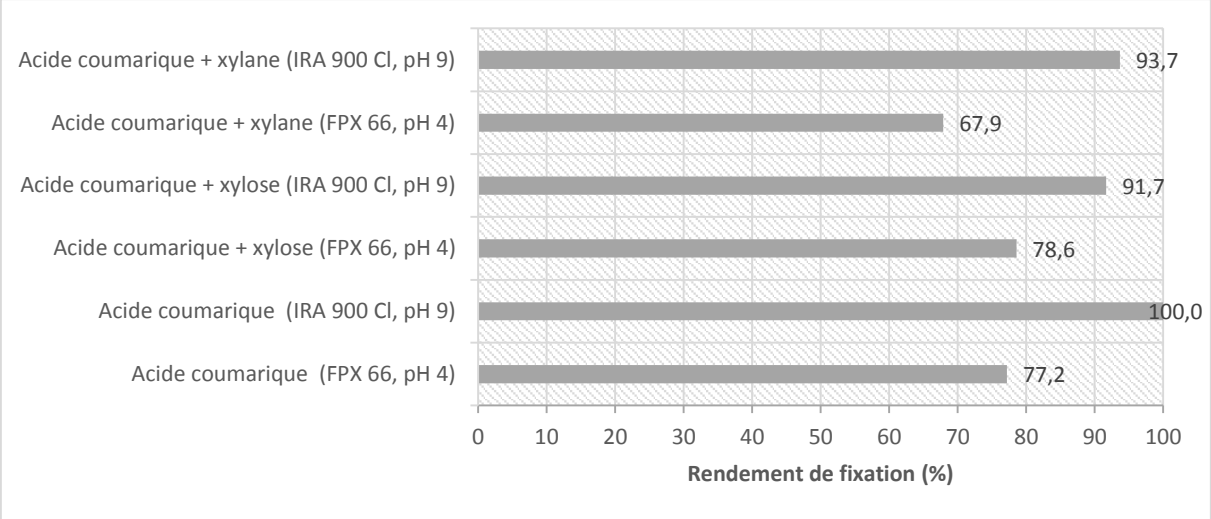


Figure IV.1-10 : influence du type de résine sur le rendement de fixation avec l'acide coumarique

Avec la résine adsorbante, FPX 66, la fixation est identique en présence ou en absence de xylose (77-78%), à l'inverse en présence de xylane la fixation diminue fortement (68%) du fait probablement d'une gêne stérique en surface provoquée par la présence de ce polymère de haut poids moléculaire (36400 Da).

Avec la résine ionique IRA 900 Cl, le comportement est différent, la fixation est plus perturbée en présence de xylose qu'en présence de xylane. Ceci est probablement lié à l'existence d'une interaction entre le xylose et la résine au niveau de ses micropores. Le xylane, du fait de sa taille plus importante, ne pourrait y accéder.

Ces résultats montrent ainsi, que la présence de xylose ou de xylane réduit l'efficacité de la fixation avec la résine anionique alors qu'avec la résine adsorbante seul le xylane modifie la capacité de fixation. Les hypothèses suivantes peuvent être formulées pour expliquer cette différence :

- Le xylane interfère sur la fixation de composés phénoliques par gênes stériques. Le xylane reste à l'exterieur des billes de résines et limite la pénétration de l'acide coumarique dans les pores,
- Le xylose présente une affinité pour la résine anionique et entre en compétition avec l'acide coumarique,
- La modification de la réactivité de l'acide coumarique en présence de xylose diminuerait son affinité pour la résine anionique.

Il apparait ainsi, que la fixation de l'acide coumarique serait moins perturbée en présence de sucres sous forme monomérique avec la résine adsorbante FPX 66. Cette résine pourrait donc être utilisée pour le traitement d'extrait de végétaux obtenus par des traitements sévères avec peu de sucres sous forme polymérique.

IV.1.3.5 Isotherme d'équilibre

L'étude est conduite sur des solutions d'acide coumarique en présence de xylose, d'arabinose ou sans sucre, avec la résine IRA 900 Cl sur une large gamme de concentration. Elle a pour but de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en acide coumarique sur l'efficacité de la fixation et de

caractériser l'échange en fonction de la présence ou non de sucres. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9, sur une durée de 6 heures avec un ratio solution/résine de 10. Pour l'acide coumarique, la concentration varie de 0,25 à 0,5 g/L, lorsque le xylose ou l'arabinose sont présents, leurs concentrations est fixées à 1 g/L.

La Figure IV.1-11 permet de comparer l'évolution des rendements et des capacités de fixation en fonction de la concentration initiale en acide coumarique.

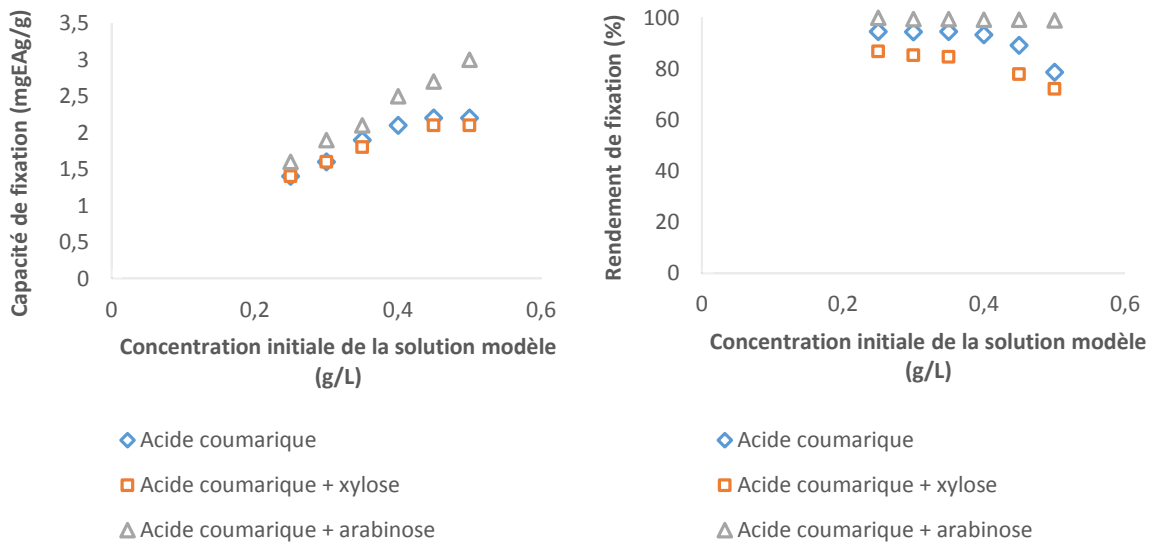


Figure IV.1-11 : évolution de la capacité et du rendement de fixation de la résine IRA 900 Cl en fonction de la concentration initiale d'acide coumarique

La résine IRA 900 Cl, se comporte différemment avec l'acide coumarique suivant qu'il soit en présence de sucres ou pas et suivant la nature des sucres qui l'accompagnent. Ainsi seul ou en présence de xylose l'acide coumarique en solution est fixé de façon similaire, et la fixation atteint un palier lorsque la concentration de la solution initiale dépasse 0,4 g/L d'acide coumarique. Cela se traduit également par une diminution du rendement de fixation. La présence de xylose semble aggraver cette diminution, ce qui pourrait faire penser que le xylose entre en compétition pour l'accessibilité aux sites de fixation de la résine. Au contraire en présence d'arabinose, la fixation de l'acide coumarique ne semble pas être limitée sur la plage de concentration choisie. Ainsi, il semble que la saturation ne soit pas atteinte et cela se traduit par des rendements de fixation constants et très élevés (>99%). L'arabinose semble faciliter la fixation de l'acide coumarique sur la résine.

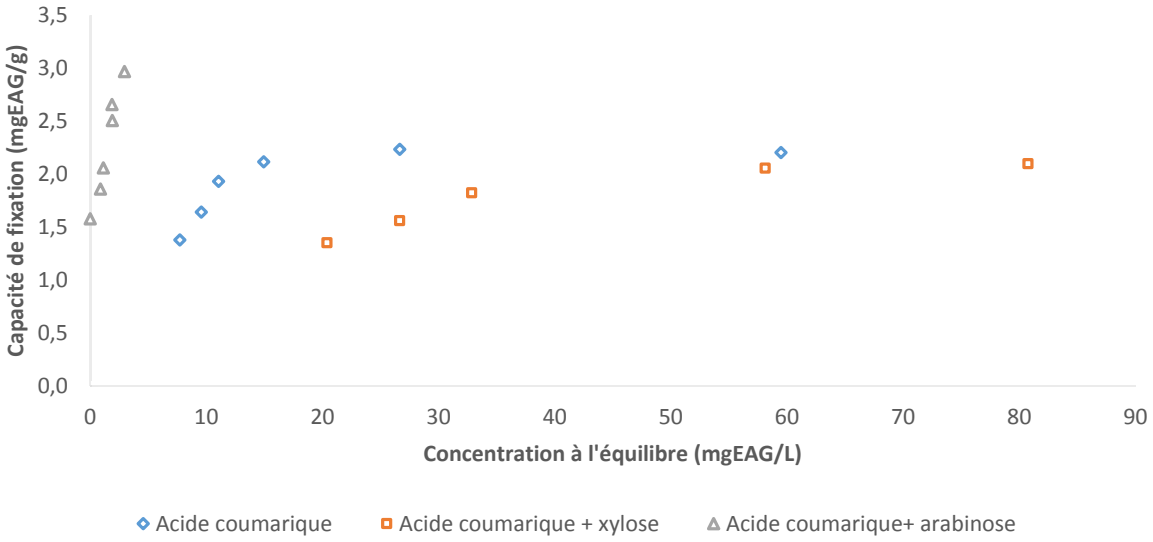


Figure IV.1-12 : isothermes d'équilibre de l'acide coumarique en présence ou en absence d'ose, avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl (pH 9, 6h, 25°C)

L'observation des isothermes d'équilibres (Figure IV.1-12) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser les échanges.

Les isothermes d'équilibre de l'acide coumarique seul ou en présence de xylose, sont similaires et permettent d'observer des allures d'isotherme de forme « L » dite de Langmuir selon la classification de Giles (1974) qui laissent deviner un début de pallier. Cette conclusion est confirmée par la représentation du coefficient de distribution (Hinz et al, 2001) en fonction de la capacité de fixation (cf. **annexe 2**). Le graphique présente une pente négative ce qui est caractéristique des formes « L ». Ceci suggère un début de saturation progressive de la résine qui transparait pour les concentrations les plus élevées.

L'isotherme d'équilibre de l'acide coumarique en présence d'arabinose présente une allure différente qui se trouve entre la forme « C » linéaire et la forme « L » de Langmuir sans pallier distinct. Cette forme très linéraire avec une pente élevée témoigne de l'efficacité plus importante de la fixation dans ce système et s'illustre notamment par des concentrations en acide coumarique résiduelles très faibles sur toute la gamme de concentration. Le suivi du coefficient de distribution présente une pente négative, confirmant la forme « L » dite de Langmuir. L'adsorption se fait donc de manière homogène, et le domaine de concentration choisi permet de rester assez éloigné de la saturation de la résine.

Ces indications confirment l'apparition de limitations en présence de xylose ou en absence de sucre, qui ne se manifestent pas en présence d'arabinose.

L'étude suivante a pour but de confirmer toutes ces observations avec un autre acide phénolique, l'acide férulique qui est assez proche de l'acide coumarique dans sa structure avec pour seule différence la présence d'une fonction méthoxyle supplémentaire. De fait il présente une masse moléculaire plus importante, et une solubilité plus élevée en milieux aqueux.

IV.1.4 Fixation de l'acide férulique

L'acide férulique est présent dans les différentes biomasses du projet Pentoval plus particulièrement le son de blé et la pulpe de betterave. Il joue, comme l'acide coumarique, un rôle important dans la structure des différents complexes lignine-polysaccharides en permettant notamment de relier la lignine aux hémicelluloses par des liaisons ester ou éther. Il est donc susceptible de se retrouver dans les extraits hémicellulosiques obtenus suites au fractionnement des différentes biomasses étudiées. Ainsi l'influence de nombreux paramètres sur la fixation de cet acide est étudiée, notamment, le temps de fixation, le type de résine et la concentration initiale en acide férulique.

L'étude du comportement de l'acide férulique sur des adsorbants a fait également l'objet de nombreux travaux, par exemple Thiel et al., 2013, ont comparé l'efficacité de différents adsorbants (résines adsorbantes et zéolithes) pour la fixation d'acide férulique. Couteau et Mathaly, (1996) ont étudié spécifiquement la fixation de l'acide férulique issu d'extrait de pulpe de betterave par adsorption. Enfin l'équipe d'Ou et al., 2007, a appliqué une démarche différente en étudiant la fixation sur résine anionique d'acide férulique issu d'extrait de bagasse de canne à sucre.

IV.1.4.1 Cinétique de fixation

Cette étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ainsi que l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de l'acide férulique. Cela a permis la comparaison de la cinétique de fixation de l'acide férulique après un traitement sur une résine adsorbante (FPX 66) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution d'acide férulique de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C.

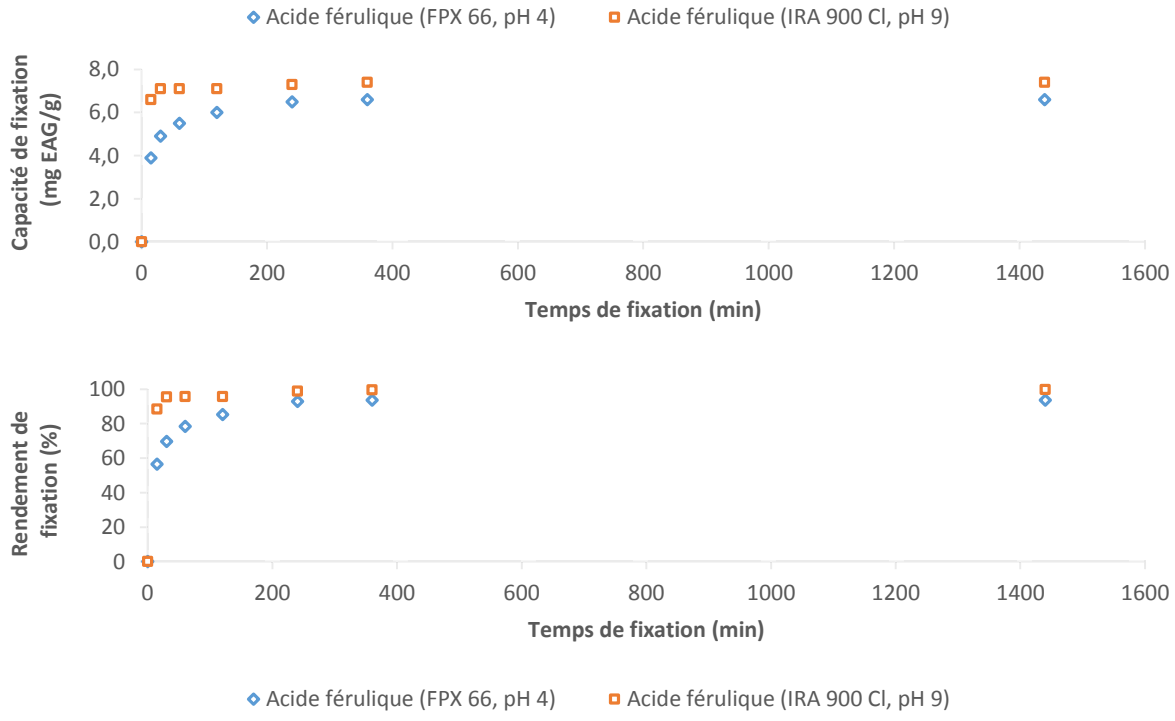


Figure IV.1-13: évolution de la capacité et du rendement de fixation de l'acide férulique en fonction du temps avec la résine FPX 66 et la résine IRA 900 Cl

Les performances de fixation (Figure IV.1-13) sont plus élevées avec la résine anionique IRA 900 Cl, qui permet des capacités de fixation plus élevées (7,4 mgEAG/g contre 6,6 mgEAG/g). En termes de cinétique, les deux types de résine sont différents, après seulement 30 minutes l'équilibre est pratiquement atteint avec la résine ionique avec un rendement de fixation de plus de 95%, alors qu'il faut attendre au moins 4 heures de contact avec la résine adsorbante.

Ceci marque également une première différence avec l'étude de l'acide coumarique, où la fixation sur résine anionique de l'acide coumarique est aussi lente que sur résine adsorbante. Cette différence pourrait s'expliquer par une affinité plus importante de la résine anionique pour l'acide férulique par rapport à l'acide coumarique. De même cela conforte le choix de la résine IRA 900 Cl, pour la suite de l'étude.

Le choix de la résine de fixation étant validé, l'influence de la présence de sucre sur la fixation de l'acide férulique en fonction du temps peut être évaluée. Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre la comparaison de la fixation sur résines anioniques de l'acide férulique, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes d'acide férulique avec une concentration de 1 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L). Les expériences ont été réalisées à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 et sur une durée de 24 heures.

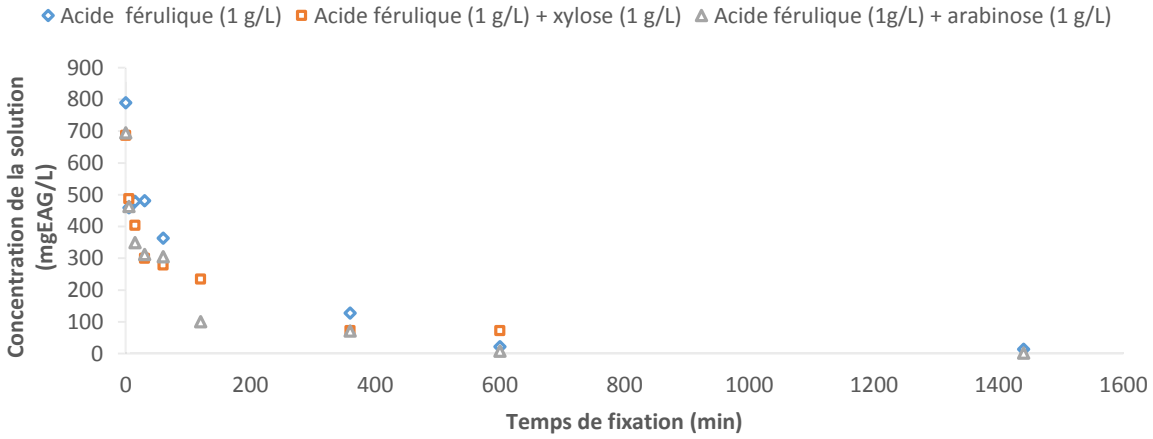


Figure IV.1-14 : évolution de la concentration d'acide férulique en fonction du temps dans des solutions en présence ou en absence de sucres après traitement avec la résine IRA 900 Cl

La Figure IV.1-14 illustre la diminution de la concentration d'acide férulique au cours du temps pour les trois solutions. En absence de sucres, la fixation de l'acide férulique semble être moins rapide. La présence d'arabinose semble faciliter la fixation, comme dans l'étude de l'acide coumarique.

Tableau IV.1-4 : évolution du rendement de fixation de l'acide férulique en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

Temps de fixation (min)	Rendement de fixation (%)		
	Acide férulique (1 g/L)	Acide férulique (1 g/L) + xylose (1 g/L)	Acide férulique (1 g/L) + arabinose (1 g/L)
0	0,0	0,0	0,0
5	41,9	29,0	33,3
15	39,3	41,2	49,8
30 :	39,1	56,3	55,1
60	54,1	59,4	56,1
120	na	65,9	85,5
360	83,9	89,5	89,8
600	97,3	89,6	98,9
1440	98,3	100,0	99,8

qf : capacité de fixation (mg EAG/g); yf: rendement de fixation (%) ; na : non analysé

Les résultats (Tableau IV.1-4) confirment que la présence de sucres semble permettre l'amélioration des performances de fixation de l'acide férulique néanmoins cette amélioration ne se manifeste qu'à partir de la 15 ème minute et après 600 minutes les performances redeviennent équivalentes. En présence d'arabinose, après 2 heures de fixation, près de 86 % de l'acide férulique initialement présent a été fixés par la résine, contre 66% en présence de xylose. Peu d'améliorations dans les performances sont observées après un temps de contact de 6 heures, l'équilibre est pratiquement atteint. Après 10 heures de fixation la capacité de fixation de l'acide férulique dans la solution monosoluté continue d'augmenter jusqu'à devenir supérieure à celle observée en présence de xylose ou d'arabinose. Ainsi, à partir d'un temps suffisamment important (6 heures) la fixation de l'acide férulique devient plus efficace en absence de sucres. Les travaux de Kessoum et al., avaient déjà montré que les temps d'équilibres sont plus importants pour des molécules de poids moléculaire plus important. L'acide férulique étant plus lourd que l'acide coumarique (194 g/mol contre 164 g/mol), il est donc normal que l'équilibre soit plus long à atteindre.

La différence de masse moléculaire des deux acides pourrait jouer sur la diffusivité et la gêne stérique. La différence de solubilité des deux espèces pourrait également expliquer cet écart. En effet l'acide férulique étant beaucoup plus soluble que l'acide coumarique en milieu aqueux, pourrait être plus difficile à fixer par la résine. Abburi et al, (2003), expliquent qu'un composé moins soluble est plus susceptible de précipiter (« salting out ») ce qui le rendrait plus facilement adsorbable.

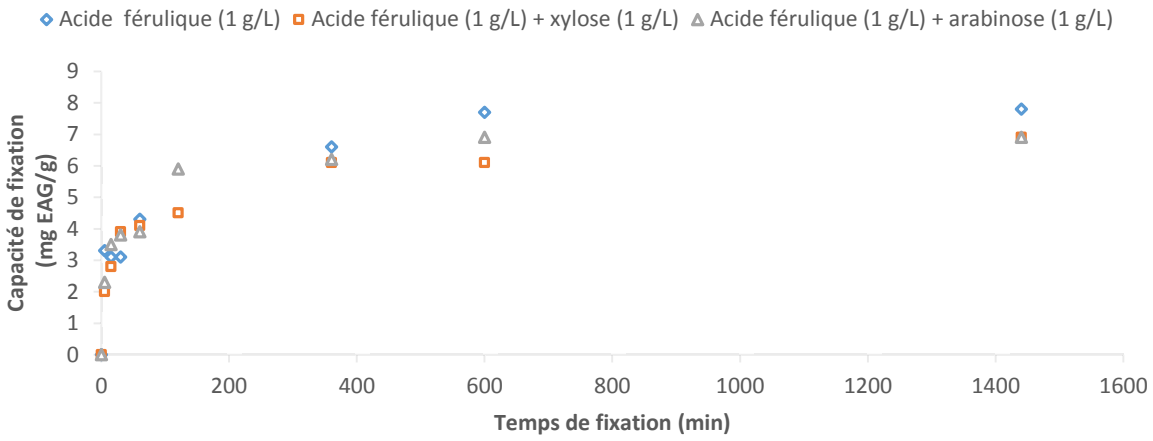


Figure IV.1-15 : évolution de la capacité de fixation de l'acide férulique en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

Enfin, pour des temps de fixation inférieurs à 6 heures l'effet coopératif de l'arabinose pour la fixation d'acide férulique est vérifié (Figure IV.1-15), comme dans le cas de l'acide coumarique.

IV.1.4.2 Influence du type de résine

L'influence du type de résine sur la fixation de l'acide férulique ainsi que l'influence de la présence de sucres sous formes monomérique ou polymérique sont étudiées, le but étant de vérifier l'existence de similitude ou d'identifier des différences de comportements avec l'acide coumarique dans les mêmes conditions.

L'acide férulique, comme l'acide coumarique est un acide hydroxycinnamique possédant une fonction carbonyle qui fait qu'il présente deux pKa (pKa1 : 4,56 et pka2 : 8,65). Il est donc également à l'état moléculaire à pH acide (<4,56) et à l'état ionisé à pH alcalin (pH>8,65), comme l'illustre la Figure IV.1-16. La résine FPX 66 a donc été conditionnée à pH 4, et la résine IRA 900 Cl à pH 9.

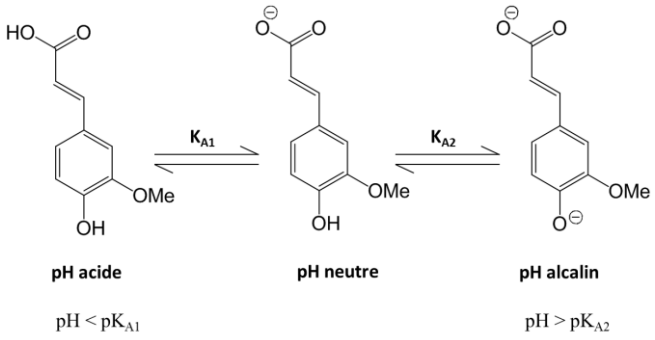


Figure IV.1-16 : évolution de l'acide férulique en fonction du pH

La Figure IV.1-17, présente les performances de fixation de la résine adsorbante FPX 66 et de la résine anionique IRA 900 Cl pour la fixation d'acide férulique en présence de xylose ou de xylane. Les concentrations en acide férulique, xylose et xylane ont été fixées à 1 g/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, pendant 6 heures avec un ratio solution/résine de 10.

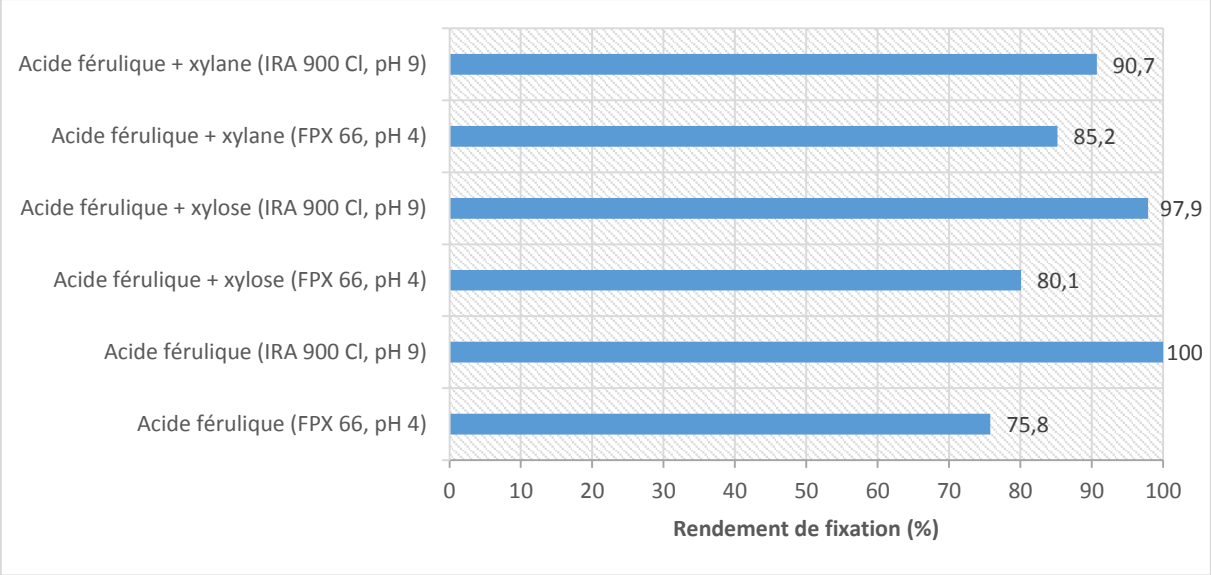


Figure IV.1-17 : influence du type de résine sur le rendement de fixation avec l'acide férulique

Avec la résine adsorbante, la fixation s'améliore en présence de sucres et elle est plus importante avec le sucre sous forme polymérique. L'hypothèse d'un effet de synergie entre l'acide férulique et les sucres pour une fixation en surface peut être émise.

Avec la résine ionique, le comportement est totalement inversé, la fixation diminue avec la présence de sucres. L'effet inhibitif du xylane est plus fort que celui du xylose. Ces résultats montrent que le xylane ne perturbe pas seulement la fixation par gêne stérique, il pourrait également modifier l'affinité de l'acide férulique avec la résine. La présence de xylane pourrait également modifier la réactivité des acides phénoliques lors du dosage des composés phénoliques totaux de façon similaire au xylose.

Des différences importantes de comportement entre les deux acides phénoliques mettent en évidence le rôle du soluté dans l'échange. Leurs caractéristiques, notamment leur réactivité ou encore leur solubilité influence fortement le comportement de la résine en présence de sucre.

- la fixation de l'acide férulique sur résines ioniques est perturbée par la présence de sucre, alors qu'au contraire sa fixation sur résines adsorbantes est facilitée par leurs présences.
- La fixation de l'acide coumarique sur résines ioniques est limitée en présence de xylose ou de xylane alors qu'avec la résine adsorbante seule la présence de xylane modifie la capacité de fixation

La séparation des composés phénoliques, dans un mileu où la majorité des sucres serait sous forme polymérique, serait moins difficile avec la résine anionique.

Avec la résine anionique IRA 900 Cl, la séparation des composés phénoliques, dans un milieu où la majorité des sucres serait sous forme polymérique, serait plus efficace. Cette solution serait donc adapté au traitement d'extraits hémicellulosiques obtenus par traitement peu sévère.

IV.1.4.3 Isotherme d'équilibre

L'étude est conduite sur des solutions d'acide férulique en présence de xylose, d'arabinose ou sans sucres, avec la résine IRA 900 Cl sur une large gamme de concentration. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9, sur une durée de 6 heures avec un ratio solution/résine de 10. Pour l'acide férulique, la concentration varie de 0,5 à 1 g/L, lorsque le xylose ou l'arabinose est présent, sa concentration est fixée à 1 g/L.

La Figure IV.1-18 permet de comparer l'évolution des rendements et des capacités de fixation en fonction de la concentration initiale en acide férulique.

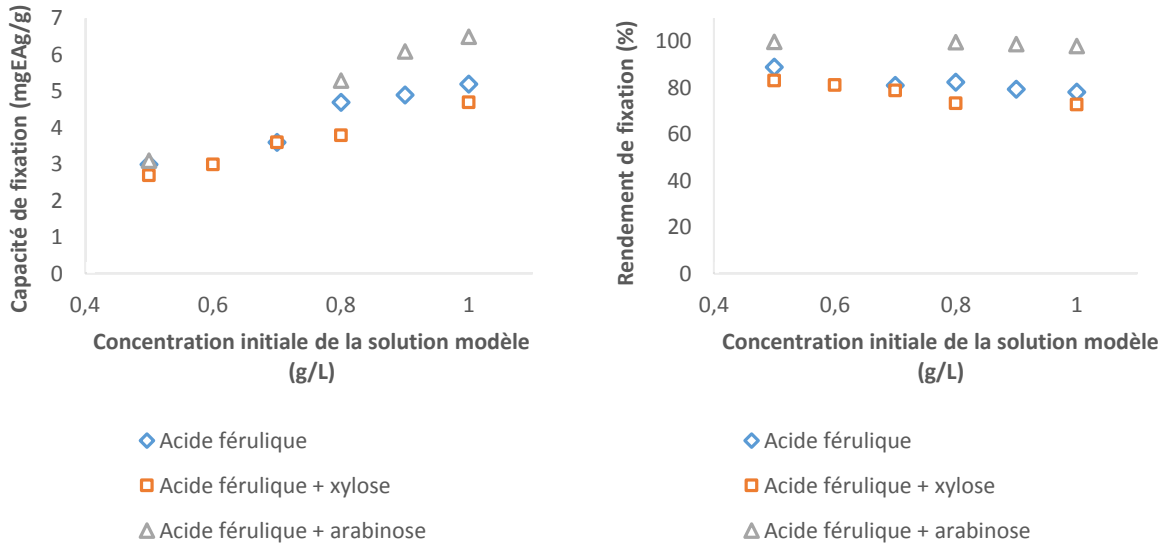


Figure IV.1-18 : évolution de la capacité et du rendement de fixation de la résine IRA 900 Cl en fonction de la concentration initiale d'acide férulique

Le comportement de la résine IRA 900 Cl avec l'acide férulique diffère également suivant la présence et la nature du sucre qui l'accompagne. Ainsi seul ou en présence de xylose l'acide férulique en solution est fixé de façon similaire, et cette fixation reste croissante car la capacité de fixation continue d'augmenter. Néanmoins au-delà d'une concentration initiale en acide férulique de 0,8 g/L, le xylose semble générer une légère limitation qui se manifeste par une réduction de la croissance de la capacité de fixation et une diminution du rendement de fixation. L'hypothèse d'une compétitivité entre le xylose et l'acide férulique pour l'accessibilité aux sites de fixation de la résine peut être émise. En présence d'arabinose, la fixation de l'acide férulique ne semble pas être limitée sur la gamme de concentrations choisie. Il semble même, que la présence d'arabinose facilite la fixation de l'acide férulique. Ainsi, la saturation de la résine n'est pas atteinte et cela se traduit par des rendements de fixation constants et très élevés (>99%). Comme lors de l'étude de l'acide coumarique, il apparait que la présence de xylose rend la fixation de l'acide phénolique plus difficile, alors qu'au contraire en présence d'arabinose la fixation est facilitée.

L'observation des isothermes d'équilibre (Figure IV.1-19) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser les échanges.

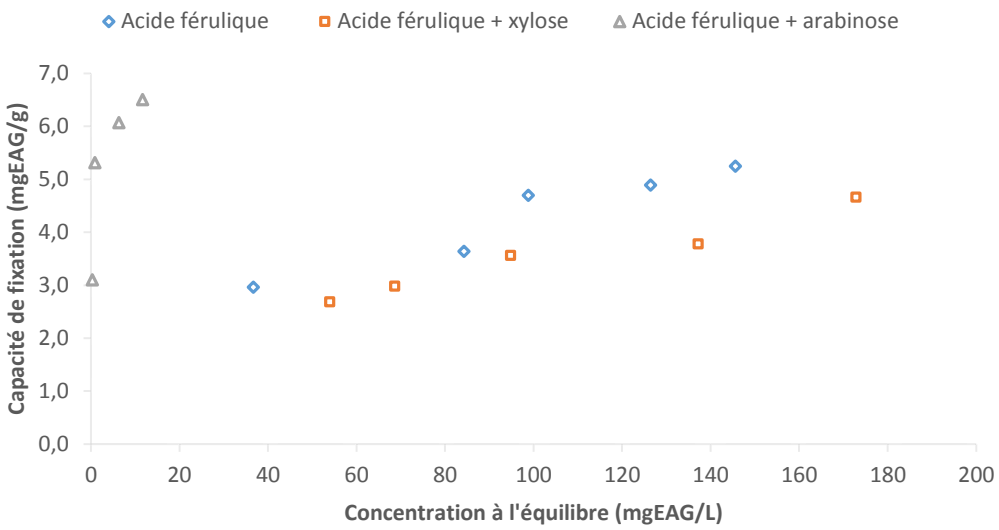


Figure IV.1-19 : isothermes d'équilibre de l'acide coumarique en présence ou en absence d'ose avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl (pH 9, 6h, 25°C)

Les isothermes d'équilibre de l'acide férulique seul ou en présence de xylose sont similaires. Elles présentent toute les deux une forme de type « L », mais cette fois ci avec un pallier moins marqué ; au premier abord leurs allures pourraient faire penser à une forme « C » (linéaire), cependant le suivi du coefficient de distribution en fonction de la capacité de fixation présente une pente négative, caractéristique de la forme de Langmuir (cf. **annexe 2**). Ce seraient donc des formes de Langmuir avec un pallier qui commence à apparaitre, ce qui suggère que les concentrations appliquées suffisent à approcher la saturation de la résine.

En présence d'arabinose, l'isotherme d'équilibre de l'acide férulique présente une allure entre la forme « L » et la forme « H » dite de haute affinité. En effet du fait de la forte pente initiale, la forme « H » semble plus appropriée. Cette hypothèse est confirmée par le suivi du coefficient de distribution qui présente une pente négative mais non linéaire, caractéristique de la forme « H » traduisant donc une forte affinité entre l'acide férulique et la résine IRA 900 Cl en présence d'arabinose. La distribution de l'acide férulique entre la résine et la solution reste proportionnelle à la concentration initiale de la solution.

Le comportement de la résine anionique IRA 900 Cl pour la fixation, de l'acide coumarique et de l'acide férulique, présente de nombreuses similitudes. L'influence de la présence des différents oses semble identique sur la fixation des deux acides phénoliques, avec peu de différence ou l'apparition d'une limitation en présence de xylose et au contraire une fixation facilitée en présence d'arabinose.

Une différence apparait dans la capacité de fixation de la résine, ainsi, les signes de saturation apparaissent plus rapidement en présence d'acide coumarique qu'en présence d'acide férulique, probablement du fait de la solubilité plus faible de l'acide coumarique en milieu aqueux.

Après avoir étudié le comportement de monomères phénoliques en présence ou en absence de sucres, la prochaine étape consiste à vérifier si ces comportements se retrouvent en présence de polymères phénoliques très fréquemment rencontrés dans les extraits de végétaux, les lignines.

IV.1.5 Fixation de la lignine

La lignine est un polymère aromatique hétérogène présent en quantité plus ou moins importante dans l'ensemble des biomasses du projet Pentoval. Du fait de son rôle dans la matrice des matières végétales, elle contracte de nombreuses liaisons avec les polysaccharides de la paroi cellulaire des végétaux. Ainsi, l'extraction des hémicelluloses par traitement alcalin, par exemple, s'accompagne généralement de la co-extraction d'une quantité importante de lignine (Figure IV.1-1). L'étude du comportement de la lignine lors d'opérations de séparation chromatographique parait donc très importante. Ainsi l'influence de nombreux paramètres sur la fixation de la lignine est étudiée, notamment, le temps de fixation, le type de résine, la présence de sels, la température et la concentration initiale en lignine.

La lignine utilisée dans cette étude est de la lignine alkali, obtenu par procédé Kraft avec une faible teneur en soufre (<4%). Elle présente l'avantage d'être soluble dans l'eau et son poids moléculaire est estimé à 10 000 Da (Sigma, réf : 47-1003).

Du fait de sa complexité et de sa grande diversité peu d'études se sont focalisées sur la fixation de la lignine sur résine chromatographique. Très souvent l'adsorbant mis en œuvre est le charbon actif. En 1997, Vankata Mohan et Karthikeyan, ont étudié la fixation de la lignine et des tannins sur charbon actif. En 2012 Liu et al., étudient également la fixation sur charbon actif de lignine présente dans des hydrolysats de bois issus de procédés Kraft. Fatehi et al, (2013), ont poursuivi en étudiant la fixation de la lignine sur charbon actif à partir de solutions modèles mono et multisolutés pour aider à comprendre les comportements rencontrés à partir des hydrolysats Kraft. Quelques travaux mettant en œuvre des résines chromatographiques peuvent être recensés, ainsi Schwartz et Lawoko, (2010), ont étudié la possibilité de fixer la lignine résiduelle présente dans des hydrolysats acides de bois, sur une résine adsorbante qui permet de fixer 90% de la lignine présente. Plus récemment (Westerberg et al., 2012 ; Lehto and Alén, 2012; Koivula et al., 2013) ont également mis en œuvre des résines adsorbantes pour la fixation de lignine.

IV.1.5.1 Cinétique de fixation

IV.1.5.1.1 Solutions de lignine

Cette étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ainsi que l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de la lignine. Cela a permis la comparaison de la cinétique de fixation de la lignine après un traitement sur une résine adsorbante (HP 20) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution de lignine de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C.

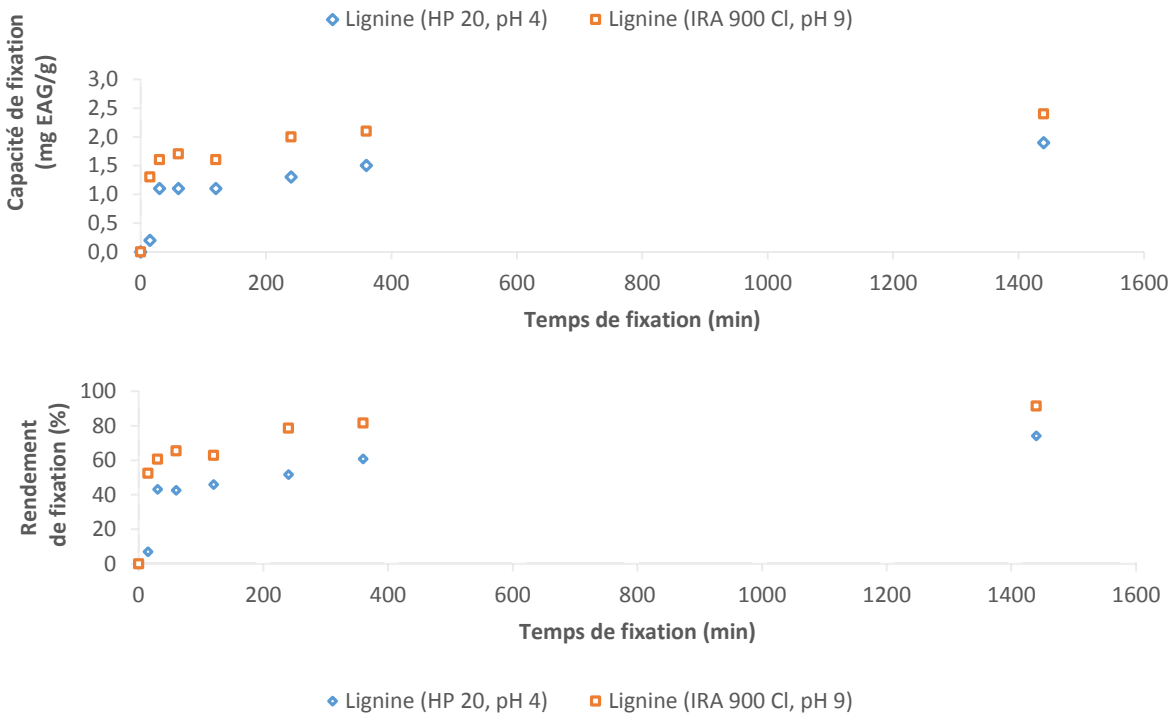


Figure IV.1-20 : évolution de la capacité et du rendement de fixation de la lignine en fonction du temps avec la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl

Les performances de fixation (Figure IV.1-20) sont plus élevées avec la résine anionique IRA 900 Cl, qui permet des capacités de fixation supérieures (2,4 mgEAG/g contre 1,9 mgEAG/g). En termes de cinétique, les deux types de résines sont équivalents, la fixation de la lignine est très rapide pendant la première heure, ensuite elle ralentit, la capacité comme le rendement de fixation continuent d'augmenter même après 24 heures de contact. Néanmoins après 360 minutes de contact, un état pseudo-stationnaire semble atteint et la variation de l'efficacité de la fixation reste faible. Les travaux de Fatehi et al., 2013, sur des solutions modèles de lignine ont également montré que l'équilibre pour des polymères de haut poids moléculaire nécessite plus de temps que pour de simples polymères. Ainsi dans ces travaux l'équilibre suite à la fixation de lignine sur du charbon actif a été atteint au bout de 300 minutes.

Comme pour les autres composés phénoliques étudiés, la résine IRA 900 Cl est choisie pour la suite de l'étude. L'influence de la présence de sucre sur la fixation de la lignine en fonction du temps peut être évaluée. Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre la comparaison de la fixation sur résines anioniques de la lignine, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes de lignine avec une concentration de 0,5 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L). Les expériences ont été réalisées à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 et sur une durée de 24 heures.

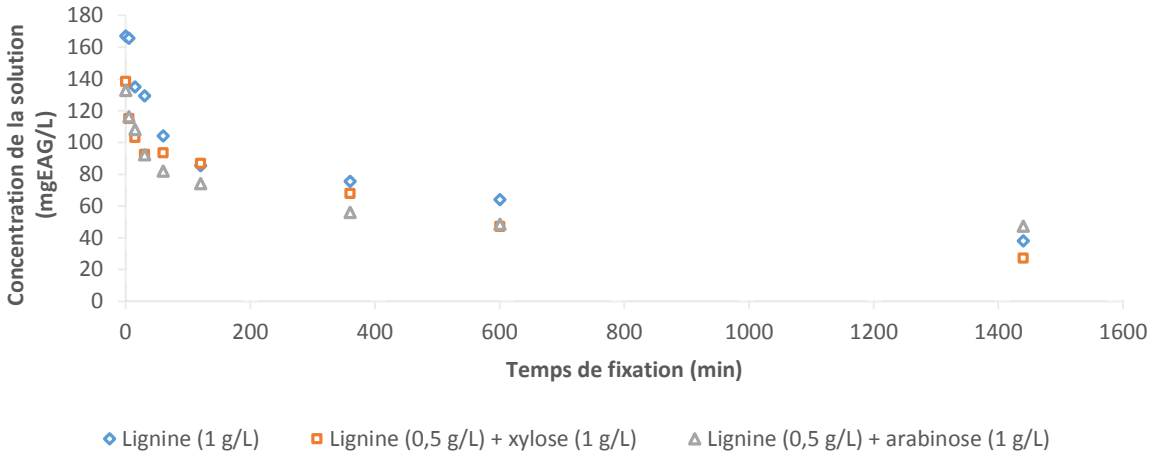


Figure IV.1-21 : évolution de la concentration de lignine en fonction du temps dans des solutions en présence ou en absence de sucres après traitement avec la résine IRA 900 Cl

La Figure IV.1-21 illustre la diminution de la concentration en lignine au cours du temps pour les trois solutions. En absence de sucre, la fixation de la lignine semble être moins rapide qu'en présence de sucre. La présence d'arabinose ou de xylose semble faciliter la fixation, comme dans les précédentes études.

Tableau IV.1-5 : évolution du rendement de fixation de la lignine en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

Temps de fixation (min)	Rendement de fixation (%)		
	Lignine (0,5 g/L)	Lignine (0,5 g/L) + xylose (1 g/L)	Lignine (0,5 g/L) + arabinose (1 g/L)
0	0,0	0,0	0,0
5	0,8	16,8	12,5
15	19,1	25,5	18,4
30	22,6	33,2	30,5
60	37,6	32,5	38,2
120	48,9	37,2	44,2
360	54,8	51,0	57,8
600	61,7	66,0	63,5
1440	77,3	80,4	64,3

Pendant les 60 premières minutes, la présence de sucres permet de fixer plus rapidement une quantité plus importante de lignine (Tableau IV.1-5). Après cela les performances deviennent similaires en présence ou non de sucres. Contrairement à ce qui avait pu être relevé lors de la fixation des acides phénoliques, en présence de lignine, la présence de xylose ne semble pas limiter la fixation.

En absence de sucres ou en présence de xylose, une importante amélioration, dans les performances de fixation, peut être observée, entre 10 et 24 heures de contact. L'équilibre n'est donc pas atteint. L'observation des capacités de fixation confirme cela, avec une augmentation progressive sur toute la durée de l'étude cinétique sauf en présence d'arabinose. La capacité de fixation la plus élevée est obtenue lors du traitement de la solution de lignine en absence de sucres (Figure IV.1-22).

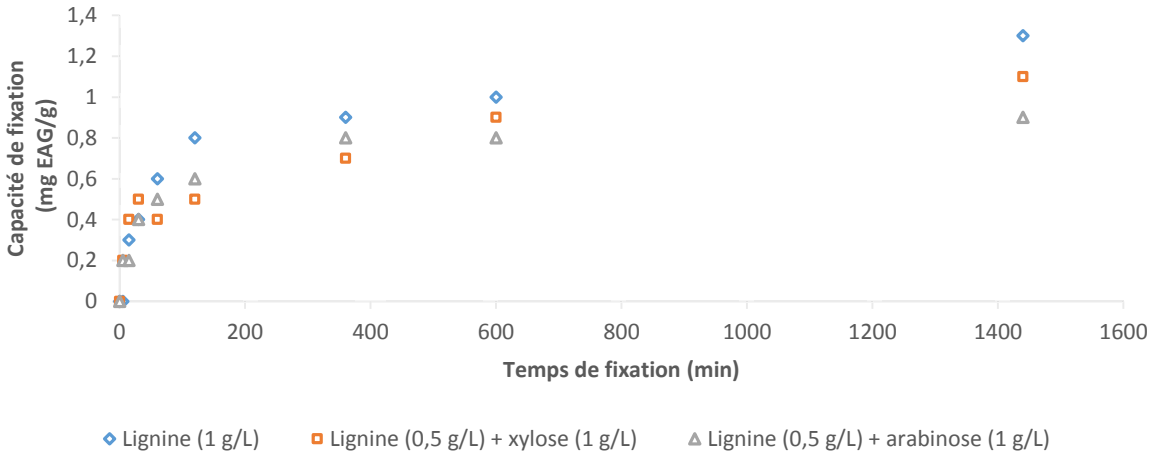


Figure IV.1-22 : évolution de la capacité de fixation de la lignine en fonction du temps de fixation sur la résine IRA 900 Cl, pour des solutions en absence ou en présence de sucres

La présence de sucres ne permet pas d'améliorer la capacité de fixation de la résine, elle permet seulement d'amorcer plus rapidement la fixation.

IV.1.5.1.2 Mélange multisoluté

Afin de se rapprocher du comportement d'un extrait naturel de végétaux, il a été décidé d'évaluer le comportement d'une solution contenant plusieurs composés phénoliques en présence de différents sucres. La cinétique de fixation de solutions modèles phénoliques multi-solutés en présence de xylose, d'arabinose ou de xylane avec la résine anionique IRA 900 Cl est étudiée. Les solutions multi-solutés sont constituées d'un mélange d'acide coumarique (0,5 g/L), d'acide férulique (1 g/L) et de lignine (0,5 g/L) auquel un sucre est ajouté. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9 et avec un ratio solution/résine de 10.

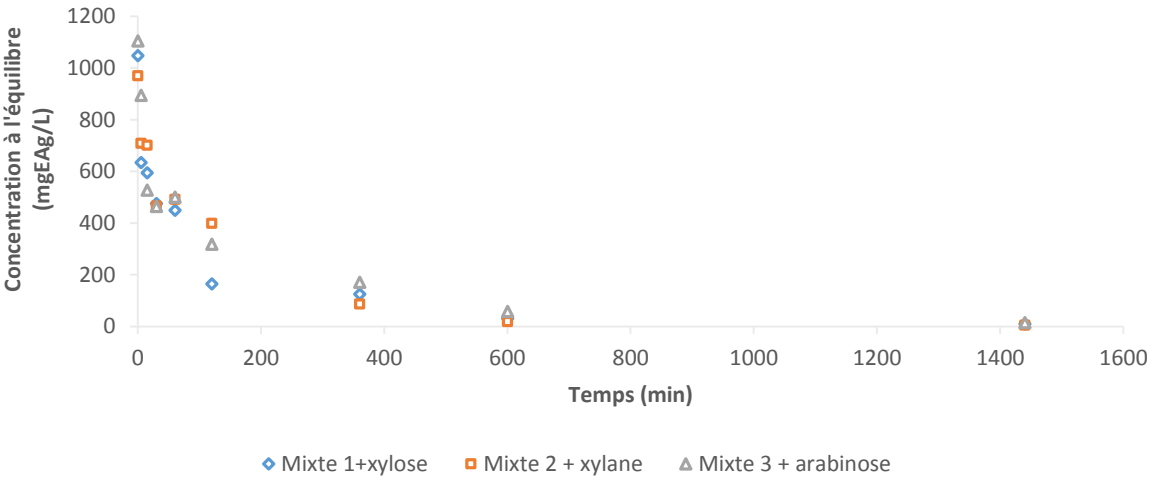


Figure IV.1-23 : évolution de la concentration en composés phénoliques en fonction du temps dans des solutions en présence ou en absence de sucres après traitement avec la résine IRA 900 Cl

Pour l'ensemble des solutions la cinétique est très lente, l'équilibre n'est pas atteint avant 600 minutes de contact (Figure IV.1-23). Ce ralentissement peut s'expliquer par la présence de lignine dans le mélange. En effet la concentration reflète la somme des trois constituants phénoliques. Il est possible

d'envisager que les acides phénoliques se sont fixés rapidement, alors que la lignine se fixe progressivement. Le dosage des composés phénoliques étant global, l'analyse ne permet pas de faire la distinction entre les différents solutés phénoliques fixés. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la capacité de fixation (Figure IV.1-24) obtenue pour les différents mélanges est très proche de la somme des valeurs obtenues avec les solutions monosoluté (8,7 mgEAG/g pour la somme contre 10 mgEAG/g pour les mélanges).

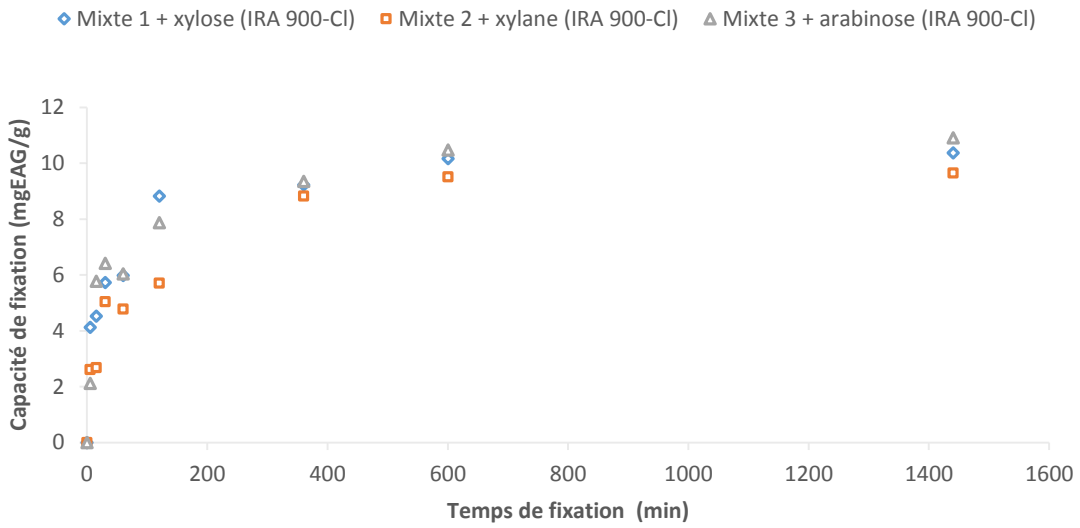


Figure IV.1-24 : suivi de la capacité de fixation de composés phénoliques en fonction du temps avec la résine IRA 900 Cl (pH 9, 25°C)

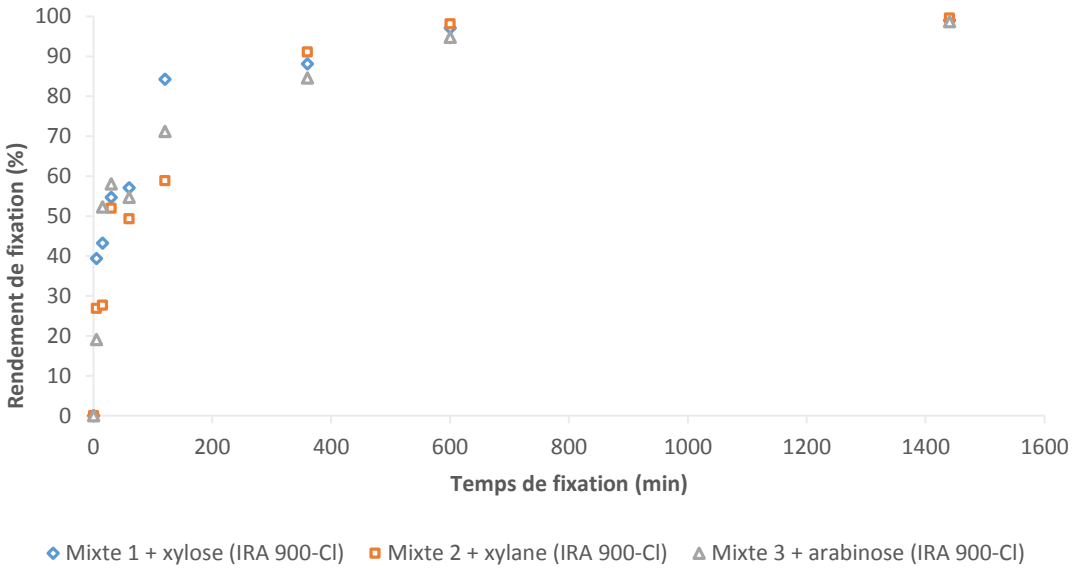


Figure IV.1-25 : suivi du rendement de fixation de composés phénoliques en fonction du temps avec la résine IRA 900 Cl (pH 9, 25°C)

Ce résultat confirme également que la résine n'est pas saturée dans la gamme de concentration étudiée avec les solutions monosoluté. Elle ne semble toujours pas saturée car les rendements de fixation restent proches de 100% (Figure IV.1-25).

Les résultats montrent également que la cinétique de fixation est plus rapide en présence de sucre monomérique (xylose ou arabinose) qu'en présence de xylane. Il est possible que la taille des xylanes limite le transfert par diffusion. Néanmoins les capacités de fixation à l'équilibre sont très proches allant de 9 mg EAG/g avec le xylane à 11 mg EAG/g avec l'arabinose.

IV.1.5.2 Influence du type de résine

L'influence du type de résine sur la fixation de la lignine mais également l'influence de la présence de sucres sous formes monomérique ou polymérique sont étudiées. Le but est de vérifier l'existence de similitude ou d'identifier des différences de comportement avec les acides phénoliques dans les mêmes conditions.

La Figure IV.1-26, présente les performances de fixation de la résine adsorbante HP 20 et de la résine anionique IRA 900 Cl pour la fixation de lignine en présence de xylose ou de xylane. Les concentrations en lignine, xylose et xylane ont été fixées à 1 g/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, pendant 6 heures avec un ratio solution/résine de 10.

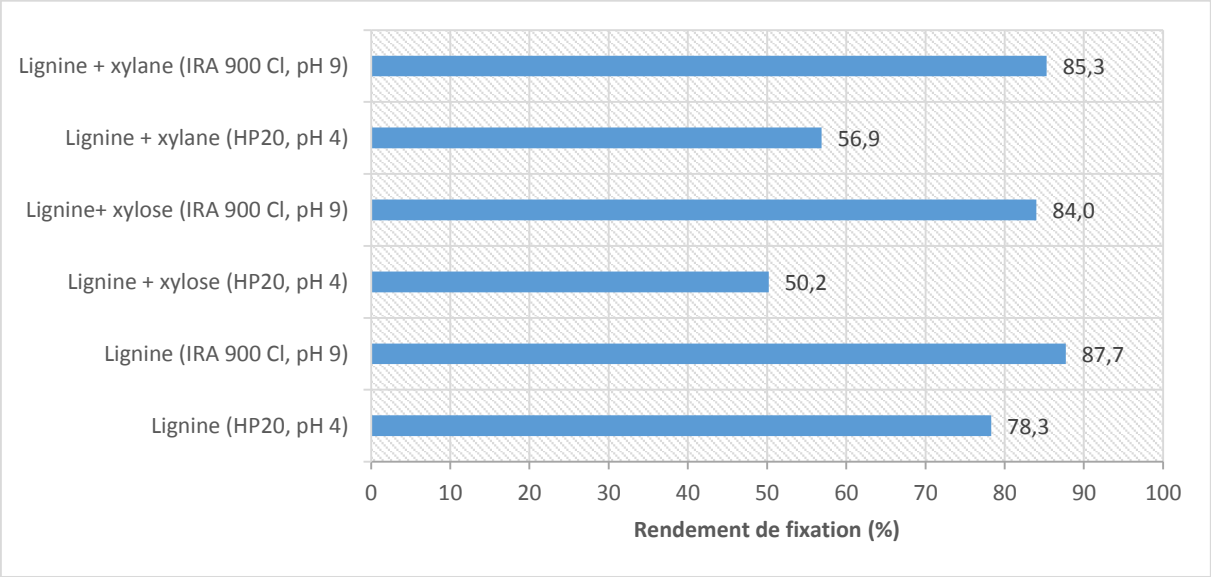


Figure IV.1-26 : influence du type de résine sur le rendement de fixation avec la lignine

Les résultats des performances de fixation démontrent encore que la résine IRA 900 Cl est plus efficace que la résine adsorbante HP 20, que ce soit en présence de xylose ou de xylane. La fixation de la lignine est quasiment identique en absence de sucre, en présence de xylose ou de xylane pour la résine IRA 900 Cl (88%, 84% ou 85% de fixation respectivement).

La résine adsorbante HP20, est fortement perturbée par la présence de sucres. La diminution est moins importante en présence de xylose qu'en présence de xylane. Une très forte diminution est observée alors que la présence de ces sucres ne modifie pratiquement pas la réactivité de la lignine. De plus, les résultats montrent que le xylose diminue l'affinité de la lignine pour la résine HP 20.

L'affinité de la résine IRA 900 Cl pour le xylose a été confirmée par une étude présentée en annexe, elle reste toutefois très inférieure à celle qu'elle porte aux composés phénoliques (cf. **annexe 3** : affinité xylose/résine).

IV.1.5.3 Influence de la présence de sels

Différentes voies de fractionnement peuvent être choisies pour l'extraction des hémicelluloses. En fonction de la méthode choisie, la composition des extraits peut varier. Ainsi, par exemple, l'utilisation de méthodes d'extraction alcaline peut engendrer la présence d'une quantité importante de sels dans les extraits. Ces sels peuvent fortement influer sur l'efficacité de la purification. Aussi il est important d'étudier leur influence sur la fixation des composés phénoliques.

L'étude illustrée par la Figure IV.1-27 se propose de mettre en évidence l'influence de la présence de sel (NaCl) sur les performances de fixation de la lignine pour deux types de résine. Les essais de fixation ont été réalisés à partir de différentes solutions de lignine (2 g/L) avec une teneur en chlorure de sodium qui varie de 0 à 15% (p/v), la température est fixée à 25°C, le ratio solution/résine est de 10 et la durée de fixation est de 6 heures.

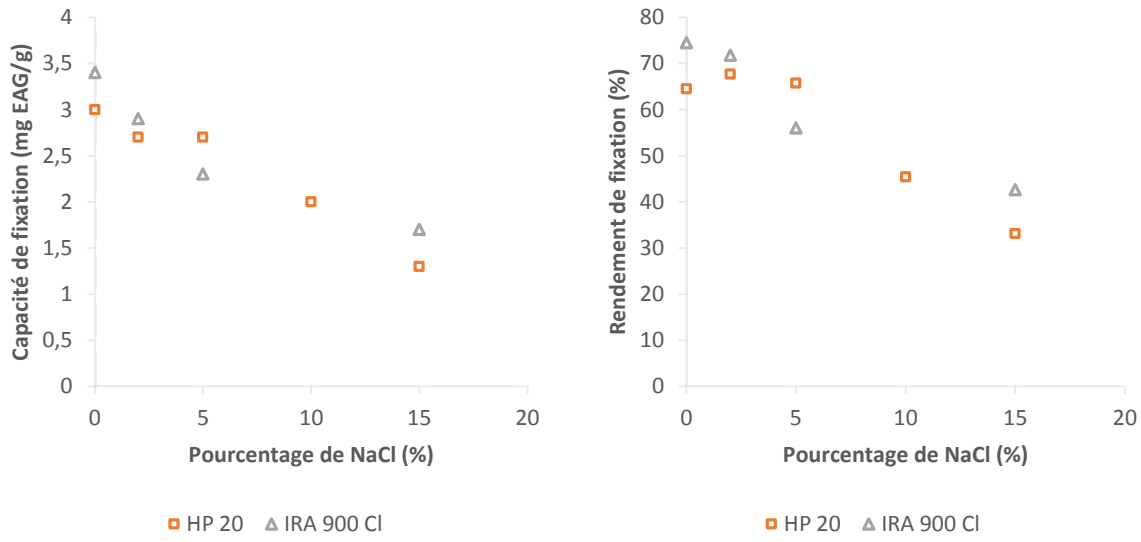


Figure IV.1-27 : évolution de la capacité et du rendement de fixation de la lignine (2 g/L) en fonction de la teneur en chlorure de sodium avec différentes résines

Les résultats montrent, quel que soit le type de résine (adsorbante ou anionique), que l'augmentation de la concentration en sel engendre une diminution des performances de fixation de la lignine. Ainsi le passage de 2 à 15% en chlorure de sodium dans la solution de lignine a réduit la capacité de fixation de près de 50%, pour la résine HP 20 et légèrement plus pour la résine IRA 900 Cl. La présence de sel ne perturbe pas seulement les échanges qui se font par un mécanisme ionique, il perturbe également l'adsorption moléculaire

En présence de sel, les ions chargés se fixent sur les sites de fixation de la résine. Cela perturbe l'interaction entre le composé phénolique et la résine et diminue l'efficacité de la fixation. Les travaux de Arafat et al., 1999 et de Fatehi et al., 2013 ont également mis en évidence la diminution d'efficacité de la fixation des composés phénoliques lorsque la concentration en sel augmente. Ces résultats indiquent que la teneur en sel dans les extraits modifie fortement l'efficacité de la fixation des composés phénoliques. Ainsi, les conditions d'obtention des extraits, en conditions hydrothermiques ou alcalines, influencent fortement l'efficacité de la purification. Une étape de diafiltration dans le cas d'une présence importante de sels et de minéraux permettrait d'éliminer cette nuisance et faciliterait ainsi l'étape de fixation sur résine chromatographique.

IV.1.5.4 Influence de la température

Cette étude a été réalisée en vue d'évaluer l'influence de la température sur les performances de fixation de la lignine. Deux résines différentes ont été évaluées, la résine adsorbante HP 20 et la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl. Les essais ont été réalisés à trois températures différentes, 25, 35 et 45°C. La concentration des solutions de lignines a été fixée à 2 g/L, lorsque le xylose ou le xylane sont présents leurs concentrations a été fixée à 2 g/L. La durée de fixation est de 6 heures et le ratio solution/résine est de 10.

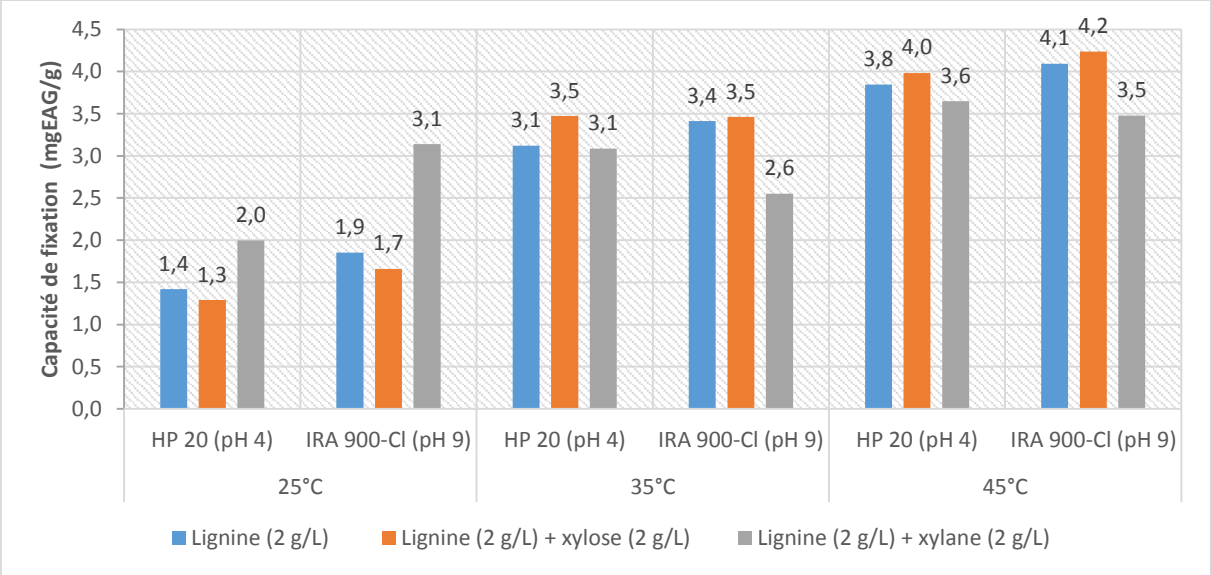


Figure IV.1-28 : influence de la température sur la capacité de fixation de la lignine en absence ou en présence de sucres avec différentes résines

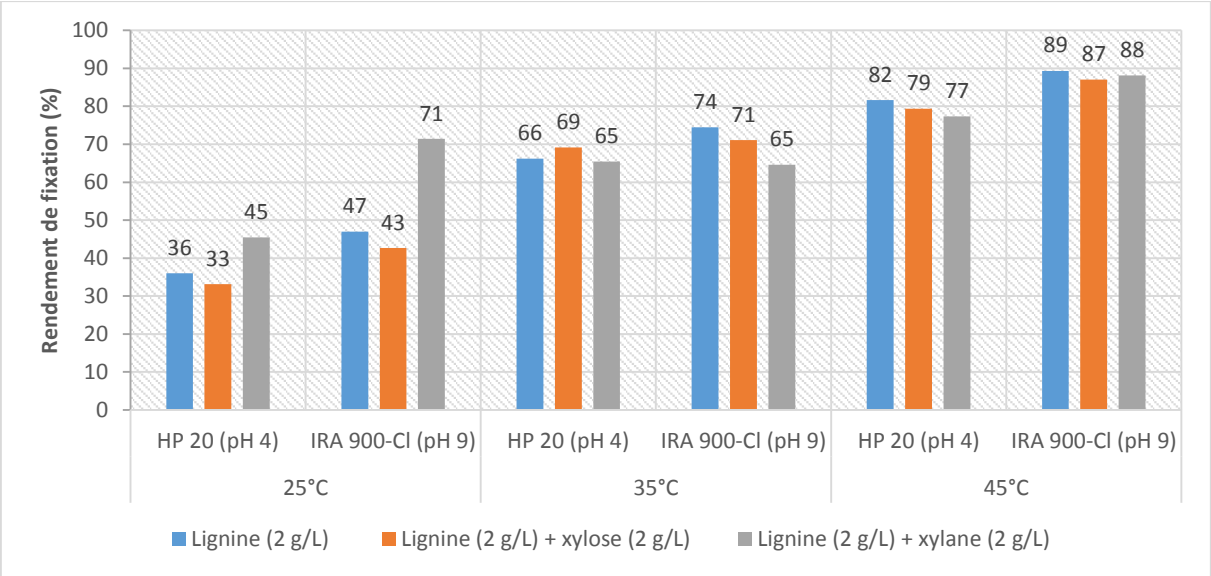


Figure IV.1-29 : influence de la température sur le rendement de fixation de la lignine en absence ou en présence de sucres avec différentes résines

Les résultats (Figure IV.1-28 ; Figure IV.1-29) montrent que l'augmentation de la température a un effet positif sur les performances de fixation. Pour tous les types de résine à 45°C les performances sont plus élevées qu'à 25°C. Ainsi par exemple pour la lignine avec la résine anionique IRA 900 Cl, le

passage de 25 à 45°C a permis de doubler la capacité de fixation (de 1,9 à 4,1 mg/g) ainsi que le rendement de fixation (de 47 à 89%). Sur toute la gamme de température, les rendements de fixation sont toujours plus élevés avec la résine anionique. Caqueret et al., 2012, ont démontré lors de leurs travaux de fixation de composés phénoliques sur charbon actif, que l'augmentation de la température favorise la réaction de fixation.

La présence de xylose ne semble pas affecter la capacité des résines à fixer la lignine, les performances sont pratiquement identiques à celles obtenues en absence de sucres. En revanche la présence de xylane semble engendrer deux comportements différents en fonction de la température, en dessous de 35°C, les performances sont plus élevées et à partir de 35°C, la fixation semble perturbée. Cette différence peut s'expliquer par la solubilité du xylane qui est assez faible, le polymère pourrait précipiter aux températures les plus basses et faciliter ainsi la fixation des solutés en sa présence.

IV.1.5.5 Isotherme d'équilibre

IV.1.5.5.1 Systèmes à faibles concentrations en lignine

L'étude est conduite sur quatre systèmes avec des solutions de lignine seule ou en présence de sucres avec différentes résines. La gamme de concentration des solutions de lignine varie de 0,25 à 2 g/L (Figure IV.1-30). Lorsque les sucres sont présents, la concentration en xylose comme celle en xylane est fixée à 1 g/L. Les essais de fixation ont été réalisés, soit sur la résine adsorbante HP 20, soit sur la résine anionique IRA 900 Cl, à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 pendant 6 heures.

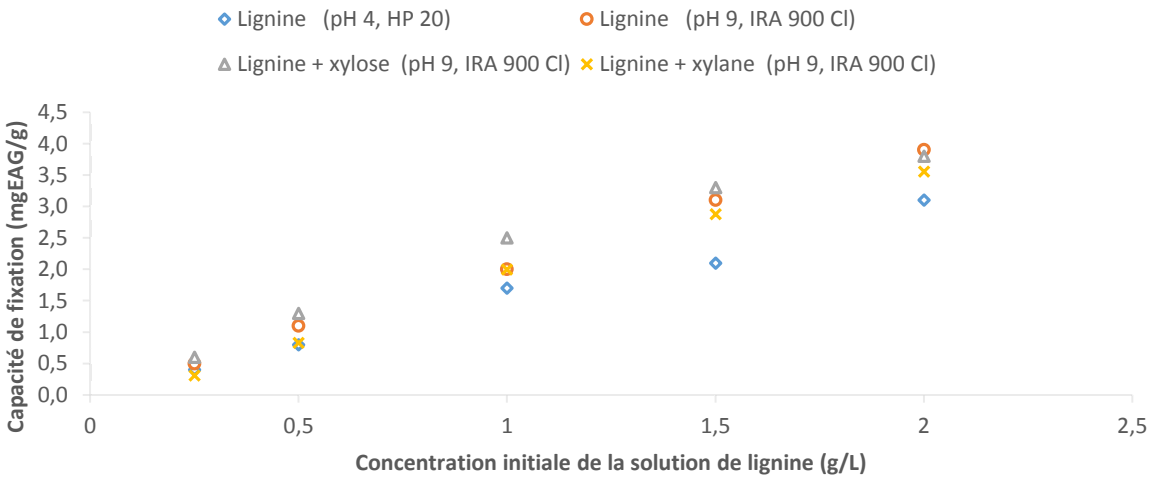


Figure IV.1-30 : évolution de la capacité de fixation en fonction de la concentration initiale en lignine avec les résines HP 20 et IRA 900 Cl

Pour l'ensemble des systèmes, l'évolution de la capacité de fixation en fonction de la concentration initiale en lignine est croissante. Cela indique que dans la gamme de concentration choisie les différentes résines ne sont pas saturées. La comparaison des systèmes monosolutés avec la résine adsorbante et la résine anionique, montre que cette dernière est plus performante que la résine HP 20 sur toute la gamme de concentrations.

L'observation des trois expériences menées avec la résine anioniques en absence ou en présence de sucres présente des comportements différents. Ainsi, en absence de sucre ou en présence de xylose, les performances de la résine sont pratiquement similaires. En revanche la présence de xylane semble limiter la capacité de fixation.

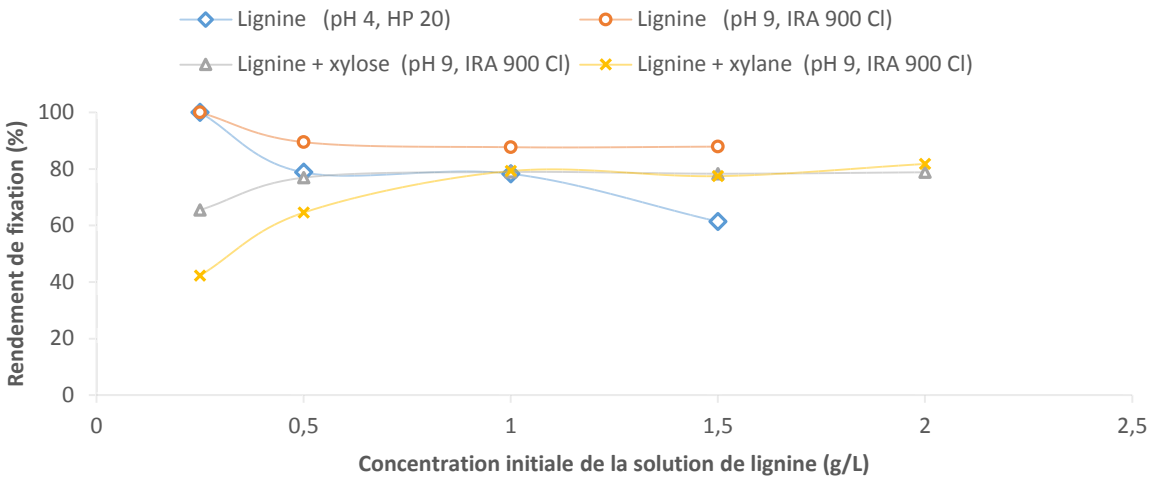


Figure IV.1-31 : évolution du rendement de fixation en fonction de la concentration initiale en lignine avec les résines HP 20 et IRA 900 Cl

Le suivi des rendements de fixation rend compte de deux évolutions opposées suivant la présence ou l'absence de sucre (Figure IV.1-31). En absence de sucres, l'évolution des rendements diminue lorsque la concentration initiale en lignine augmente. Pour les concentrations les plus diluées, l'efficacité est très élevée, et plus la concentration initiale en lignine augmente, moins la résine parvient à fixer l'ensemble de la lignine présente pendant les six heures de la fixation.

En présence de sucres, les rendements de fixation sont plus faibles pour les solutions les plus diluées. Progressivement les rendements augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en lignine sans pour autant dépasser ceux obtenus dans le système en absence de sucres. L'explication de cette évolution croissante du rendement vient probablement de la présence importante de sucres à une concentration constante sur toute la gamme de concentration de la lignine. Ainsi, lorsque la concentration en lignine est très faible par rapport à celle des sucres, la présence trop importante de sucres dans le milieu perturbe l'interaction entre la lignine et la résine. L'inhibition diminue lorsque la concentration en lignine de la solution augmente, ce qui se traduit par l'obtention d'un rendement constant à partir d'une concentration de 1 g/L dans les deux systèmes. L'accessibilité aux sites de fixation est alors facilitée et les perturbations diminuent. Les limitations sont plus importantes en présence de xylanes, probablement du fait de leurs structures polymériques qui pourraient soit engendrer une gêne stérique plus importante que le xylose, soit interagir directement avec les molécules de lignine.

L'observation des isothermes d'équilibre (Figure IV.1-32) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser les échanges.

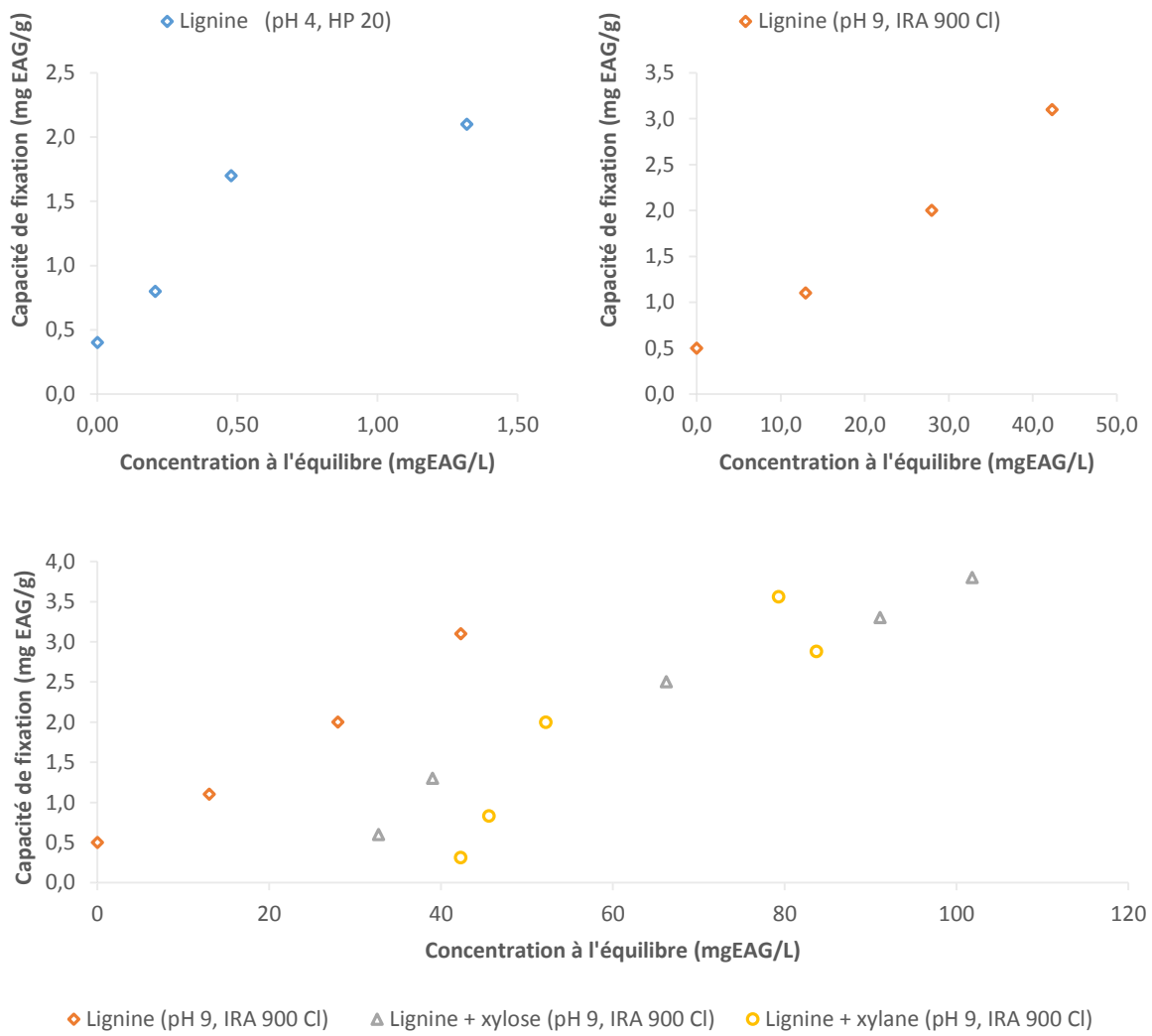


Figure IV.1-32 : isothermes d'équilibre de la lignine en présence ou en absence de sucres avec différentes résines

Avec la résines adsorbante HP 20, l'isotherme d'équilibre de la solution de lignine en absence de sucres présente une forme qui s'apparente à une forme « L » (dite forme de Langmuir) selon la classification de Giles et al, (1974). Cela signifie que le coefficient de distribution du soluté entre la solution et la résine diminue quand la concentration initiale en soluté dans la solution augmente. Ceci témoigne de l'approche de la saturation de la résine et de la limite de sa capacité d'adsorption, indiquant ainsi un remplissage homogène des sites et un nombre fini de site de fixation tous identiques et homogènes.

Avec la résine anionique IRA 900 Cl, en absence de sucres, l'isotherme semble présenter une forme « C » dite linéaire. La résine ne marque aucun signe de saturation et l'échange ne semble pas être limité. Lorsque les sucres sont ajoutés, l'allure des isothermes d'équilibre se situe entre la forme « C » linéaire et la forme « L » sans pallier distinct. En effet sur une grande partie du graphique l'évolution est linéaire suggérant une évolution croissante de la capacité de fixation de la résine avec l'augmentation de la concentration de la solution de lignine. En présence de sucres la portion linéaire est moins importante et l'apparition d'un pallier semble se dessiner plus rapidement en présence de xylane qu'en présence de xylose. Ceci indique que la compétition entre lignine plus xylose, d'un côté et lignine plus xylane de l'autre, est différente. Enfin le suivi des coefficients de distribution en fonction de la capacité de fixation, présente une pente linéaire positive pour les deux systèmes (cf. **annexe 2**).

Ceci indique, selon les hypothèses de Hinz, 2001, que ce serait des formes de type « S » sigmoïdale. La fixation est donc plus complexe, avec une adsorption qui pourrait se faire sur plusieurs couches.

IV.1.5.5.2 Systèmes à forte concentration en lignine

De nombreux auteurs (Schwartz and Lawoko, 2010 ; Westerberg et al., 2012; Letho and Alen, 2012 et Koivula et al., 2013) ont choisis d'utiliser des résines adsorbantes, plutôt que des résines ioniques pour la fixation de la lignine. En vue d'évaluer le potentiel de ce type de résine sur la fixation de la lignine, une nouvelle étude a été réalisée. Les précédentes expériences ont montré que dans la gamme de concentration choisie, les résines sont loin de la saturation. De même il a pu être observé que lorsque la concentration en sucre est nettement supérieure à celle de la lignine, des intéractions peuvent apparaître et limiter la fixation. La gamme de concentrations en lignine a donc été modifiée et varie entre 2 et 20 g/L. L'influence de la présence de sucres a également été étudiée avec des concentrations en xylose ou en xylane fixées à 2 g/L. Afin de se rapprocher de l'équilibre, les essais ont été menés sur une durée de 24 heures, à pH 4, avec un ratio solution/résine de 10 et à une température de 25°C.

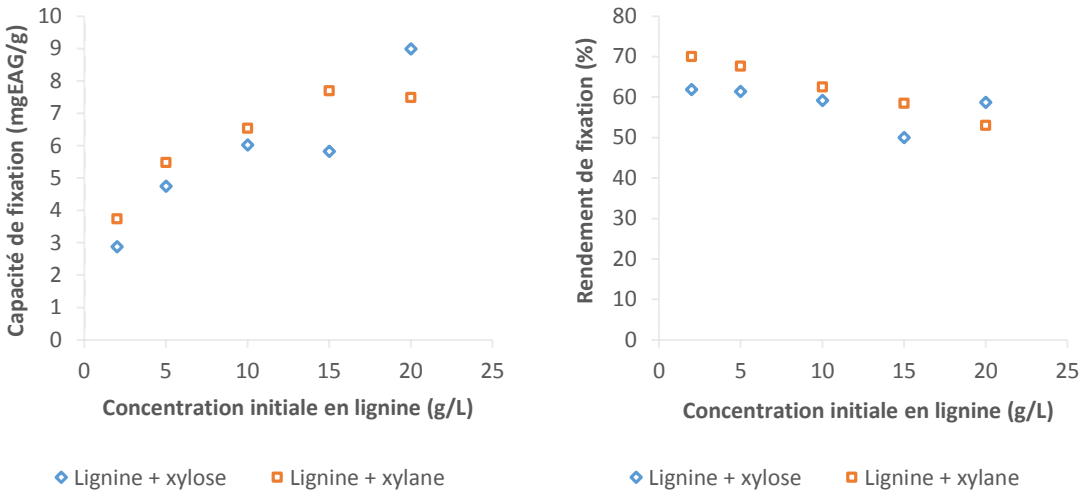


Figure IV.1-33 : influence de la concentration initiale des solutions bi-solutés de lignine sur la capacité et le rendement de fixation avec la résine adsorbante HP 20

Cette nouvelle étude (Figure IV.1-33) avec des concentrations en lignine plus élevées révèle d'autres comportements. Dans le premier système en présence de xylose, les capacités d'adsorption évoluent de manière croissante avec l'augmentation de la concentration initiale. De plus les rendements de fixation sont assez stables tout au long de la gamme de concentration (avec en moyenne 60 % de fixation des composés phénoliques initialement présents). Ceci permet de déduire que la résine n'est toujours pas saturée mais reste limitée du fait de la cinétique lente.

Pour le second système en présence de xylanes, la capacité de fixation semble atteindre un pallier au niveau des deux dernières concentrations (entre 7,5 et 7,7 mgEAG/g). De plus les rendements de fixation diminuent linéairement avec l'augmentation de la concentration de la solution initiale. Le système rencontre donc des limitations liées à la présence de xylane qui semble induire une saturation prématurée de la résine. Cette diminution est probablement liée à une gêne stérique liée à la présence de xylane. Les travaux de Fatehi, 2013, ont montré qu'en présence de polymère de haut poids moléculaire comme le xylane l'accessibilité aux sites de fixation pouvait être obstruée. Le xylane utilisé dans cette étude est issu de bois de hêtre et présente un masse moléculaire estimé à 36 400 Da,

supérieure à celle de la lignine estimée à 10 000 Da, et pourrait expliquer l'encombrement stérique aux abords des sites de fixation de la résine.

L'observation des isothermes d'équilibre (Figure IV.1-34) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser l'échange.

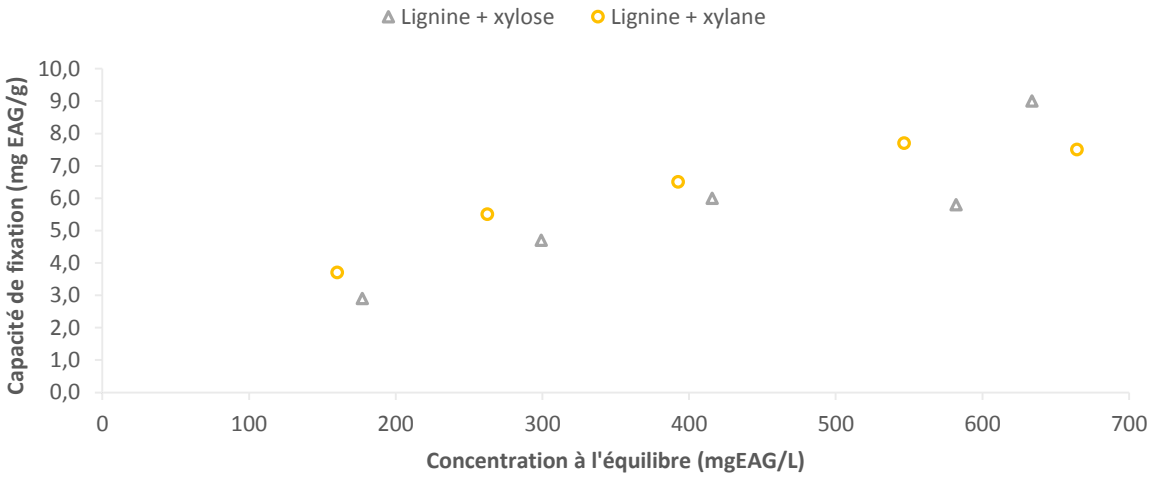


Figure IV.1-34: isothermes d'équilibre de la lignine en présence de sucres avec la résine adsorbante HP 20

L'isotherme d'équilibre de la lignine en présence de xylose présente une allure plutôt linéaire donc de forme « C », qui induirait donc une évolution constante du coefficient de distribution de la lignine entre la solution et la résine. La représentation graphique de Scatchard (cf. **annexe 2**) avec une évolution rectiligne du coefficient de distribution confirme cette hypothèse

L'isotherme d'équilibre de la lignine en présence de xylane présente plutôt une forme de type « L » avec la présence d'un pallier bien distinct qui marque ainsi un début de saturation de la résine. La représentation graphique de Scatchard avec une pente négative confirme bien la forme de Langmuir (cf**. annexe 2**).

IV.1.5.5.3 Comparaison des comportements de différentes résines

Les résultats répertoriés sur la Figure IV.1-35 permettent de comparer le comportement de différentes résines en présence de différentes solutions avec la même concentration de lignine 2 g/L. Le temps de fixation des essais est de 6 heures, sauf pour les essais réalisés avec la lignine en présence de sucres avec la résine adsorbantes (24 h).

La résine anionique est plus efficace sur un temps de fixation plus court. La présence de sucres semble limiter la fixation particulièrement celle de xylane.

Avec la résine adsorbante, malgré un temps de fixation plus important (24 h), les capacités restent inférieures à celles obtenues avec la résine anionique. A cette concentration, il apparait que la présence de sucres ne limite pas la fixation mais l'étude de l'équilibre a révélé que pour des concentrations plus importantes en lignine des limitations apparaissent.

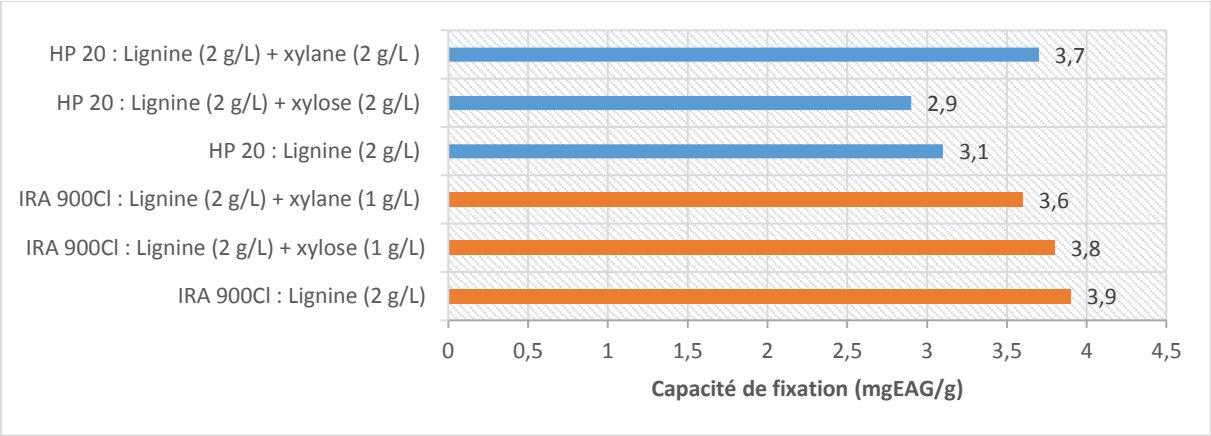


Figure IV.1-35 : comparaison de la capacité de fixation de la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl, en absence ou en présence de sucres

L'étude des isothermes d'équilibre a montré qu'en fonction du type de résine utilisé, l'équilibre peut être décrit par différents modèles. Les systèmes impliquant la résine adsorbante sont correctement décrits par le modèle de Langmuir. Avec la résine anionique, la description de l'équilibre s'est avérée plus complexe, avec l'apparition de forme de type « S » suggérant une fixation non uniforme.

IV.1.6 Désorption et récupération

Pour que le procédé d'extraction de composés phénoliques soit vraiment efficace, il faut évaluer l'étape de désorption qui permet de définir le rendement de récupération. L'étude est réalisée en vue d'identifier des conditions de désorption efficaces, notamment la nature de l'éluant ou le temps de désorption, en fonction de la résine utilisée et du soluté à désorber. Cette étape est cruciale car elle va définir le nombre de cycles d'utilisation d'une résine et donc le coût de fonctionnement.

IV.1.6.1 Cinétique de désorption

Les essais ont été réalisés avec les solvants de désorption couramment utilisés pour la désorption de composés phénoliques, l'éthanol pour les résines adsorbantes (Aehle et al., 2004) et l'éthanol acidifié pour les résines d'échange d'ions (Ou et al., 2009).

IV.1.6.1.1 Désorption des résines adsorbantes

Dans le cas des résines adsorbantes, l'étude cinétique de la désorption de l'acide coumarique a été réalisée après fixation sur une résine d'adsorption (FPX 66), avec l'éthanol 96% comme éluant.

Dans un premier temps une solution d'acide coumarique (1 g/L) a été mise en contact avec la résine adsorbante FPX 66, pour une phase de fixation de 6 heures, à 25°C avec un ratio solution/résine de 10. Ensuite la résine chargée a été récupérée pour étudier la phase de désorption (cf. chapitre II : Figure II.3-4). Différents volumes de résine sont mis en contact avec de l'éthanol 96%, avec un ratio éthanol/résine de 10, pendant différents temps de désorption.

Tableau IV.1-6 : évolution des rendements de désorption et de récupération de l'acide coumarique après fixation sur la résine adsorbante FPX 66 et élution à l'éthanol

Temps de contact (min)	Rendement de désorption (%)	Rendement de recuperation (%)
15	46,0	34,6
30	40,5	30,4
60	40,9	30,7
90	42,5	32,0
120	47,5	35,7
240	44,3	33,3

Le Tableau IV.1-6 présente l'évolution du rendement de désortion et du rendement de récupération en fonction du temps de contact entre la résine chargée et l'éluant. Le rendement de désorption est déterminé en fonction de la quantité de soluté récupérée dans l'éluant par rapport à la quantité de soluté fixée sur la résine. Le rendement de récupération correspond à la quantité de soluté récupérée dans l'éluant par rapport à la quantité initialement présente dans la solution d'acide coumarique avant la mise en contact avec la résine (cf. chapitre II).

Peu de différences sont observées dans les performances de désorption en fonction du temps de désorption. Les rendements de désorption restent constants entre 40 et 50%. La cinétique de désorption est très rapide, les différences semblent liées à l'hétérogénéité des différents échantillons. Le rendement de désorption le plus élevé est obtenu au bout de 2h de contact, au-delà la performance décroit. Ce temps de désorption permet la récupération de près de 36% des composés initialement présents dans la solution d'acide coumarique.

IV.1.6.1.2 Désorption des résines d'échange d'ions

La même étude cinétique de désorption de l'acide coumarique (1 g/L) a été réalisée cette fois ci, après fixation sur résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) avec de l'éthanol acidifié comme éluant. Différents volumes de résines chargées sont mis en contact avec de l'éthanol acidifié, avec un ratio éluant/résine de 10, sur différents temps de désorption allant de 5 à 240 minutes.

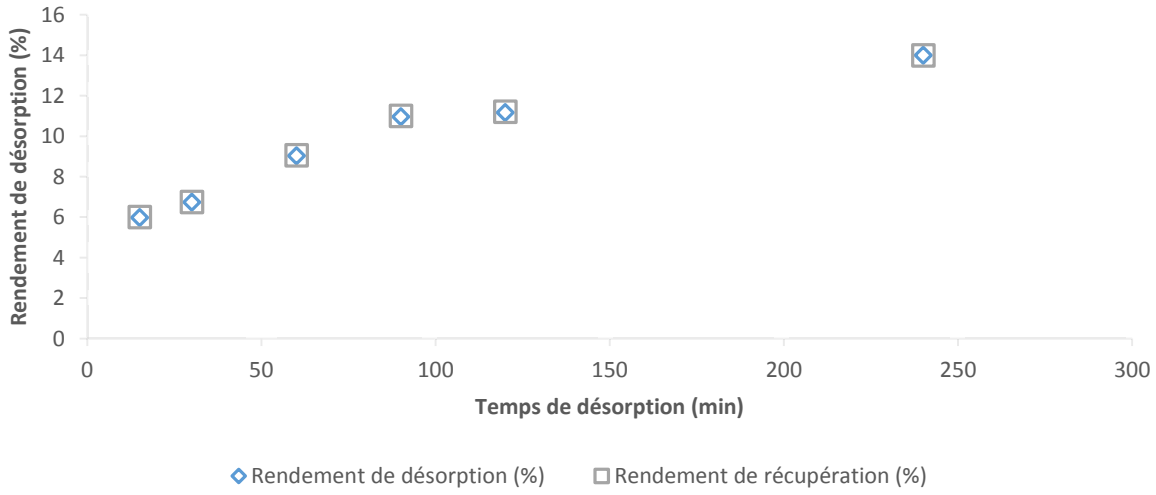


Figure IV.1-36 : cinétique de désorption de l'acide coumarique après fixation sur la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl et élution à l'éthanol acidifié

Les performances observées (Figure IV.1-36) restent assez limitées (inférieur à 14% de désorption), l'efficacité de la désorption augmente légèrement avec l'augmentation du temps de contact entre la résine chargée et l'éluant. Ces résultats indiquent que la désorption à partir d'une résine anionique est un phénomène lent qui tend à se stabiliser après une heure. Néanmoins, la désorption continue à se poursuivre après 4 heures même si l'amélioration est faible.

Compte tenu de la faible amélioration observée entre 120 et 240 minutes pour les deux types de résine le temps de désorption a été fixé à 2 heures pour la suite des travaux.

IV.1.6.2 Influence du type de soluté

IV.1.6.2.1 Désorption à partir de solutions monosolutés

Il est envisagé ici, d'évaluer la capacité de différentes résines adsorbantes à désorber différents composés phénoliques suite à une fixation pendant des temps de fixation différents (240, 360 et 1440 minutes). Les essais de désorption ont été réalisés à 25°C, avec un ratio éluant/résine chargée de 10 sur une durée de 2 heures dans un système batch sous agitation.

Tableau IV.1-7 : rendement de désorption et de récupération de composés phénoliques mono-soluté à la suite d'une cinétique de fixation sur différentes résines adsorbantes

Solution mono-soluté	Acide coumarique		Acide férulique		Lignine	
Résine	FPX 66		FPX 66		HP 20	
Temps de fixation (min)	yd	yr	yd	yr	yd	yr
240	38,6	35,9	40,3	37,4	76,9	39,9
360	29,5	27,0	47,6	44,6	54,9	33,4
1440	27,7	26,7	35,0	32,7	49,5	36,7

yd: rendement de désorption (%); yr: rendement de récupération (%)

La comparaison entre les deux acides phénoliques (acide coumarique et férulique) révèle des différences de comportement. L'acide férulique semble se désorber plus facilement que l'acide coumarique avec l'éthanol. Il est possible que la fixation ne soit pas homogène et que la fixation sur certains sites soit plus lente et plus difficile à désorber (Tableau IV.1-7). Ainsi, les résines qui ont été mises en contact avec une solution mono-soluté pendant 6 heures, libèrent plus de soluté que celles qui ont été en contact pendant 24 heures.

Les rendements de désorption de la lignine sont également assez élevés, ils sont compris entre 50 et 77%. Malgré des rendements de désorption supérieurs, les rendements de récupération sont similaires à ceux obtenus avec les acides phénoliques car les quantités de lignine fixées étaient plus faibles. Il apparait ainsi que la lignine est plus difficile à fixer mais sa désorption est plus aisée que celles des acides phénoliques.

La même étude réalisée sur une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) permet de confirmer les différences de désorption entre l'acide coumarique et l'acide férulique (Tableau IV.1-8). Ici également l'acide férulique se désorbe plus facilement que l'acide coumarique. L'acide férulique se désorbe aussi bien que sur résine adsorbante (avec ici une solution d'éthanol acidifié choisi comme solvant d'élution). Pour l'acide coumarique comme pour la lignine, la désorption est plus limitée avec l'éluant choisi, traduisant une très forte affinité avec la résine anionique.

Tableau IV.1-8 : rendement de désorption et de récupération de composés phénoliques mono-soluté à la suite d'une cinétique de fixation sur la résine anionique IRA 900 Cl

Solution mono-soluté	Acide coumarique (1 g/L)		Acide férulique (1 g/L)		Lignine (1 g/L)	
Temps de fixation (min)	yd	yr	yd	yr	yd	yr
240	17,5	17,4	40,3	39,9	22,9	18,0
360	21,7	21,6	48,4	48,2	13,1	10,7
1440	21,5	21,4	44,1	44,0	10,7	9,8

yd : rendement de désortpion (%); yr : rendement de récupération (%) ;
Condition de désorption : temps de désorption (2h), ratio (10), température (25°C)

Le Tableau IV.1-9 récapitule les rendements de récupération obtenus suite à la fixation de différents composés phénoliques sur des résines adsorbantes et anioniques pendant 6 heures. Après deux heures de désorption, la récupération est plus importante pour l'acide coumarique comme pour la lignine avec de l'éthanol à partir des résines adsorbantes. L'acide férulique se récupère presque aussi bien à partir des résines adsorbantes qu'à partir des résines anioniques.

Tableau IV.1-9 : rendement de récupération de composés phénoliques monosoluté suite à des fixations sur résine d'adsorption ou d'échange d'ions

Système de désorption	Rendement de récupération (%)		
	Acide coumarique (1 g/L)	Acide férulique (1 g/L)	Lignine (1 g/L)
Résine d'adsorption (FPX 66 ou HP20) avec l'éthanol 96%	27,0	44,6	33,4
Résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) avec de l'éthanol acidifié	21,6	48,2	10,7

Conditions de fixation : temps de fixaton (6h), ratio (10), température (25°C) ;
Condition de désorption : temps de désorption (2h), ratio (10), température (25°C)

IV.1.6.2.2 Désorption à partir de solution bi-solutés

Il a été envisagé d'évaluer la possibilité de récupérer des composés phénoliques initialement présents dans des systèmes les associant à des sucres sous forme mono (xylose) ou polymérique (xylane).

Tableau IV.1-10 : rendement de désorption de composés phénoliques présents dans des solutions associées à du xylose ou du xylane et fixés sur différentes résines

Système de désorption	Rendement de désorption (%)					
	Acide coumarique + xylose	Acide férulique + xylose	Lignine + xylose	Acide coumarique + xylane	Acide férulique + xylane	Lignine + xylane
FPX 66 avec l'éthanol 96%	45,0	69,4	100,0	71,7	96,8	93,8
IRA 900 Cl avec de l'éthanol acidifié	14,4	23,5	19,8	27,2	19,1	29,3

Conditions de fixation : temps de fixation (6h), ratio (10), température (25°C) ;
Condition de désorption : temps de désorption (2h), ratio (10), température (25°C)

Plusieurs systèmes résine/éluant ont été testés. Les résultats (Tableau IV.1-10) montrent que la résine adsorbante (FPX 66) permet toujours une meilleure désorption que la résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl). Pour les deux types de systèmes, avec la résine adsorbante comme avec la résine d'échange d'ions, il est plus facile de récupérer un composé phénolique lorsqu'il est associé à du xylane

que lorsqu'il est associé à du xylose. Lorsque la fixation est réalisée en présence de xylose, la désorption devient plus difficile, principalement pour l'acide férulique. Ce résultat pourrait indiquer un changement de réactivité en présence de xylose. Ces résultats doivent néanmoins être validés par une analyse plus spécifique et non par le dosage des composés phénoliques totaux qui pourrait surestimer certains composés.

Tableau IV.1-11 : rendement de récupération de composes phénoliques initialement présent dans des solutions bi-solutés après fixation sur différentes résines

Système de désorption	Rendement de récupération (%)					
	Acide coumarique + xylose	Acide férulique + xylose	Lignine + xylose	Acide coumarique + xylane	Acide férulique + xylane	Lignine + xylane
FPX 66 avec l'éthanol	35,3	55,6	56,1	48,7	82,5	53,4
IRA 900 Cl avec de l'éthanol acidifié	13,2	23,0	16,6	25,5	17,3	25,0

Conditions de fixation : temps de fixation (6h), ratio (10), température (25°C) ;
Condition de désorption : temps de désorption (2h), ratio (10), température (25°C)

Il apparait ainsi pour la résine adsorbante FPX 66, que les rendements de récupération sont supérieurs (Tableau IV.1-11) à ceux observés avec la résine anionique IRA 900 Cl. Malgré une capacité de fixation plus limitée, du fait d'une capacité de désorption supérieure, elle permet une meilleure récupération des composés phénoliques initialement présents en solution.

IV.1.7 Influence de la répétition de cycles

L'efficacité de la fixation sur résine neuve est généralement étudiée sur plusieurs cycles. En effet des réactions spécifiques peuvent exister uniquement lors des premières utilisations et n'apparaissent plus ensuite. L'influence du nombre de cycles de fixation sur les performances de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl est étudiée. Différentes solutions de lignine de concentration 2 g /L (avec ou sans la présence de sucres) sont évaluées. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10.

Ainsi dans cette étude illustrée par la Figure IV.1-37, la même résine a été utilisée trois fois pour fixer de manière successive la lignine présente dans une solution. Pour cela la même quantité de résine est utilisée pour répéter trois cycles de fixation successifs avec des solutions de lignine de concentration 2 g/L. Après chaque cycle la solution de lignine est renouvelée. Entre chaque cycle de fixation, la lignine précédemment fixée est désorbée au moyen d'une solution d'éthanol acidifiée (Ethanol/H_2O/HCl).

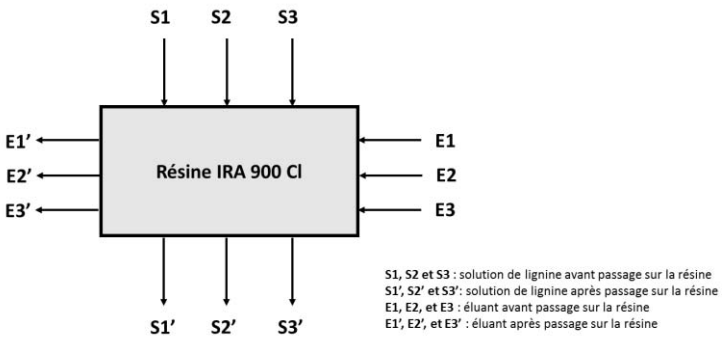


Figure IV.1-37 : répétition de cycle de fixation et de désorption avec la résine IRA 900 Cl

Les résultats (Figure IV.1-38) indiquent, qu'après chaque cycle de fixation additionnel, les performances de fixation augmentent pour les trois systèmes testés avec ou sans la présence de sucres.

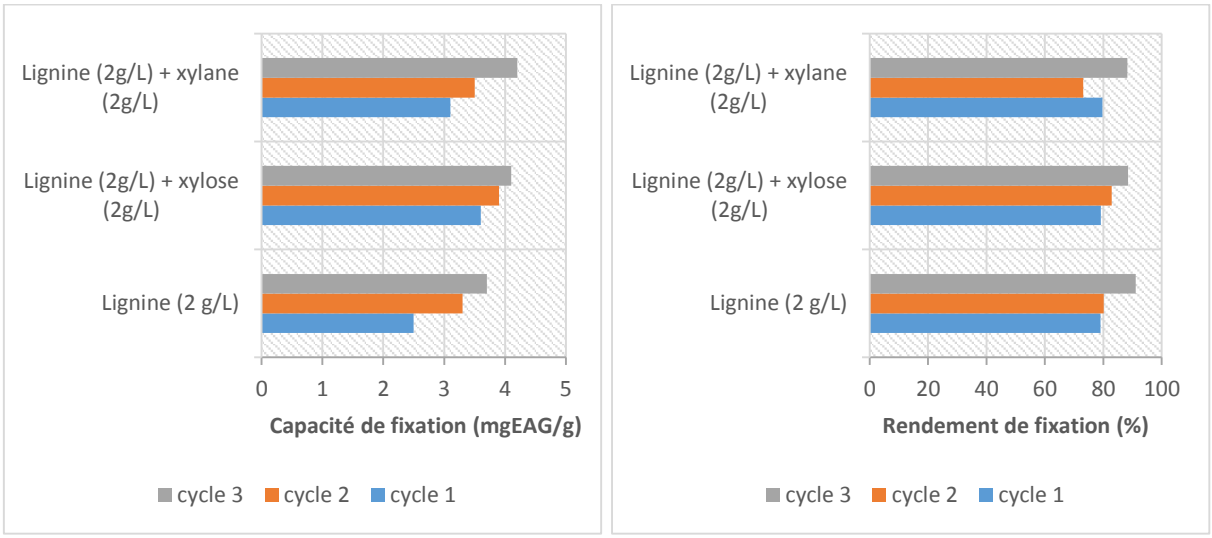


Figure IV.1-38 : influence du nombre de cycle sur la capacité et le rendement de fixation de la résine IRA 900 Cl pour différentes solutions à base de lignine

Deux hypothèses peuvent être formulées :

- la résine utilisée est une résine neuve, malgré les nombreux lavages et le conditionnement, ses performances initiales sont peut-être encore limitées, et elle retrouverait peu à peu sa capacité maximale d'adsorption au fur et à mesure des cycles.
- Les molécules de lignine restent sur la résine après régénération et favorisent la fixation de nouvelles molécules.

IV.1.8 Influence de l'association de résine

La présente étude a pour but de mettre en évidence l'intérêt d'associer différents types de résine pour la fixation de composés phénoliques. Ainsi dans cette étude, le choix a été fait de tester deux associations de résine pour le traitement d'une même solution de lignine à 1 g/L correspondant à une concentration en composés phénoliques totaux de 254 mgEAG/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 sur une durée de fixation de 6 heures.

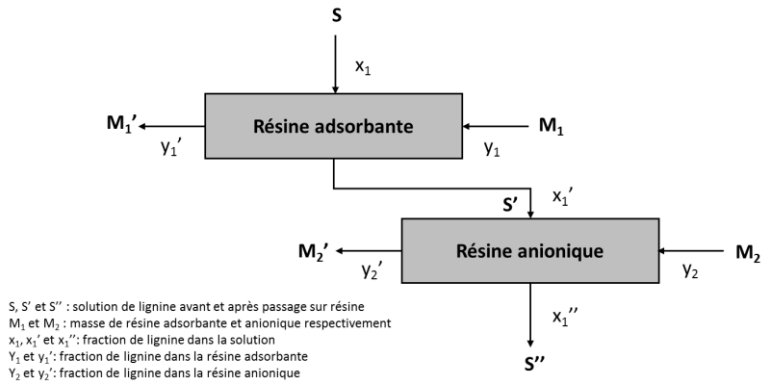


Figure IV.1-39 : association de différents types de résines pour la fixation de lignine

La démarche est illustrée par la Figure IV.1-39, deux associations ont été évaluées. Le premier essai associe un premier cycle de fixation avec la résine adsorbante FPX 66, suivi d'un second cycle de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl. Un second essai associe cette fois ci, un premier cycle de fixation avec la résine adsorbante HP 20, suivi d'un second cycle de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl.

Les résultats (Figure IV.1-40) indiquent, pour les deux essais, que les performances de fixation sont assez satisfaisantes avec près de 97% de fixation des composés initialement présents dans la solution de lignine. Il apparait également que lors du premier cycle, la résine HP 20 permet une capacité de fixation plus élevée que la résine FPX 66 (1,9 contre 1,4 mgEAG/g).

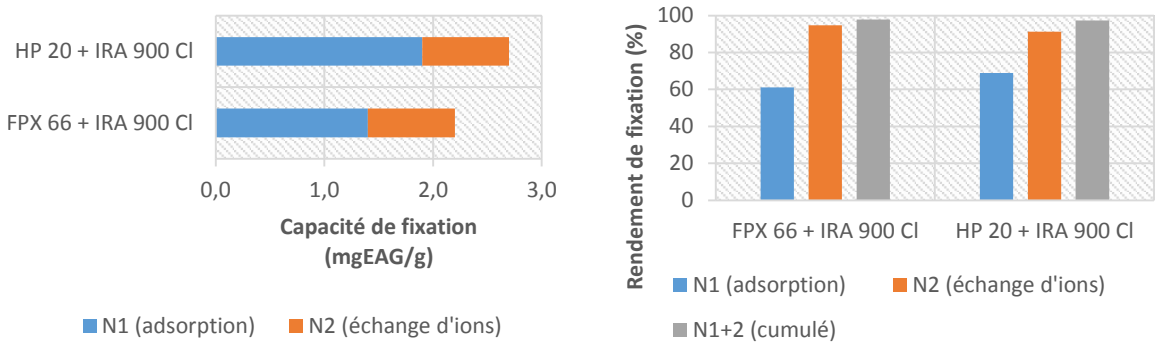


Figure IV.1-40 : influence de l'association de cycles de fixation variés sur différentes résines dans la purification d'une solution de lignine à 25°C

En considérant les difficultés à désorber les composés fixés sur la résine anionique IRA 900 Cl, la deuxième association parait plus intéressante, car la majeure partie des composés phénoliques est fixée par la résine HP 20, laquelle est plus propice à la désorption.

IV.1.9 Conclusion

L'étude des solutions mono-solutés a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre les composés phénoliques sous forme monomérique et la lignine sous forme polymérique. Il est apparu que la fixation est plus difficile et plus lente avec les composés polymériques.

L'étude des différents paramètres a permis d'identifier des conditions de fixation favorables pour les différents types de résines testés. Les résines adsorbantes sont plus efficaces à pH acide et les anioniques à pH alcalin. De même l'influence de la température, de la quantité de résine et de la plage de concentration initiale en soluté choisie a pu être mise en évidence. Un type de résine plus efficace a pu être identifié : les résines anioniques qui offrent des performances de fixations supérieures avec notamment des capacités de fixation élevées.

Le travail avec les solutions bi-solutés et multi-solutés a mis en évidence l'influence de la présence de sucres dans la fixation. Dans le cas de la résine IRA 900 Cl, la nature des sucres présents engendre des effets opposés, le xylose semble limiter la capacité de fixation alors qu'elle est améliorée en présence d'arabinose. Ces sucres semblent modifier la réactivité des acides phénoliques. Dans le cas des résines adsorbantes, l'influence des sucres est plus faible, mise à part une inhibition sur la fixation de la lignine. La présence de xylane est limitante soit par gêne stérique soit par modification de la réactivité des composés phénoliques.

Les cinétiques d'échanges sont assez lentes en général pour les espèces étudiées, l'équilibre est difficilement atteint avant 6 heures de contact et, pour la lignine en particulier, l'équilibre reste difficile à atteindre même après 24h.

Concernant les équilibres d'échange, la majorité des systèmes est correctement décrit par le modèle de Langmuir suggérant une surface d'adsorbant homogène, une adsorption monocouche et l'absence d'interaction entre les molécules. Dans certains cas, pour des systèmes très dilués, la forme « C » peut être rencontrée, suggérant une évolution linéaire de la distribution du soluté entre la solution et la résine (modèle de Henry). Enfin quelques cas, présentent une forme « H » dite de haute affinité, notamment en présence de résine anionique forte. Ceci indique que la résine présente une forte affinité pour le soluté et que la force de la liaison contractée pourrait être problématique lors des phases de désorption et de régénération de la résine. Ces hypothèses ont été confirmées lors de l'étude de la désorption, très limitée avec les résines anioniques. A l'inverse les résines adsorbantes permettent une désorption et une récupération importante des composés phénoliques fixés en présence d'éthanol à 96%.

De plus, les résultats révèlent également des différences de comportement en fonction des espèces fixées, ainsi l'acide férulique se désorbe plus facilement que l'acide coumarique. Enfin il semble que la présence de sucres facilite la récupération des solutés fixés plus particulièrement avec les résines adsorbantes.

La multiplication de cycle de fixation et de désorption sur une même résine a été évaluée. Les résultats ont montré que les performances s'améliorent avec l'augmentation de leur utilisation. Enfin l'association de cycle de fixation avec différents types de résines, semble être une solution pertinente pour garantir une fixation importante des composés phénoliques et une récupération maximales avec un passage initial sur résine adsorbante.

IV.2 Polyphénols naturels

Il a été envisagé d'étudier la fixation de composés phénoliques en système agité fermé, comme avec les solutions modèles mais à partir d'extraits issus de différentes biomasses lignocellulosiques. Ces extraits sont composés principalement de substances phénoliques (notamment de la lignine et des acides phénoliques), des sucres simples et polymériques. Dans un premier temps les travaux se sont focalisés sur des extraits de bagasse de canne à sucre. Enfin en prenant en considération les enseignements tirés de cette étude, le comportement des polyphénols issus de différentes biomasses a pu être évalué.

IV.2.1 Fixation des polyphénols présents dans des extraits de bagasse de canne à sucre

IV.2.1.1 Cinétique de fixation

IV.2.1.1.1 Comparaison de différentes résines

Cette première étude cinétique réalisée à partir d'un extrait de bagasse de canne à sucre a permis de comparer différentes résines : deux résines adsorbantes et deux résines ioniques. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10, sur une durée de 4 heures dans un système batch sous agitation magnétique. Deux extraits de bagasse de canne à sucre concentrés ont été utilisés, un premier conditionné à pH 6 avec une concentration de 3326 mgEAG/L, utilisé avec les résines adsorbantes et un second conditionné à pH 9 avec une concentration de 3305 mgEAG/L, utilisé avec les résines ioniques. Des comportements différents se dessinent (Tableau IV.2-1). Les deux résines adsorbantes (XAD 7 et XAD 16) présentent des comportements similaires avec des capacités de fixation qui varient entre 7 à 13,4 mg/g et des rendements de fixation autour de 40%.

Tableau IV.2-1 : cinétique de fixation sur un extrait de bagasse de canne à sucre

Temps de fixation (min)	5		15		30		60		120		240	
Resine	q_f	Y_f	q_f	Y_f	q_f	Y_f	q_f	Y_f	q_f	Y_f	q_f	Y_f
XAD 7 HP	7,2	21,6	8,0	23,9	8,8	26,5	10,2	30,8	11,1	33,4	13,4	40,3
XAD 16	8,6	25,7	7,6	23,0	13,8	41,6	13,1	39,4	13,4	40,2	12,6	38,0
IRA 958-Cl	7,7	23,4	9,7	29,4	5,1	15,3	7,6	23,0	8,2	24,7	11,8	35,8
A-900-OH	11,0	33,2	12,5	38,0	16,7	50,4	20,0	60,6	19,5	59,1	21,4	64,9

qf : capacité de fixation (mgEAG/g); yf:rendement de fixation (%)

La résine anionique IRA 958 Cl, présente des performances assez similaires à celles des résines adsorbantes. Enfin la résine anionique Ambersep 900 OH se démarque clairement avec une capacité qui atteint 21,4 mgEAG/g après 4 heures de fixation et un rendement de fixation de 65%.

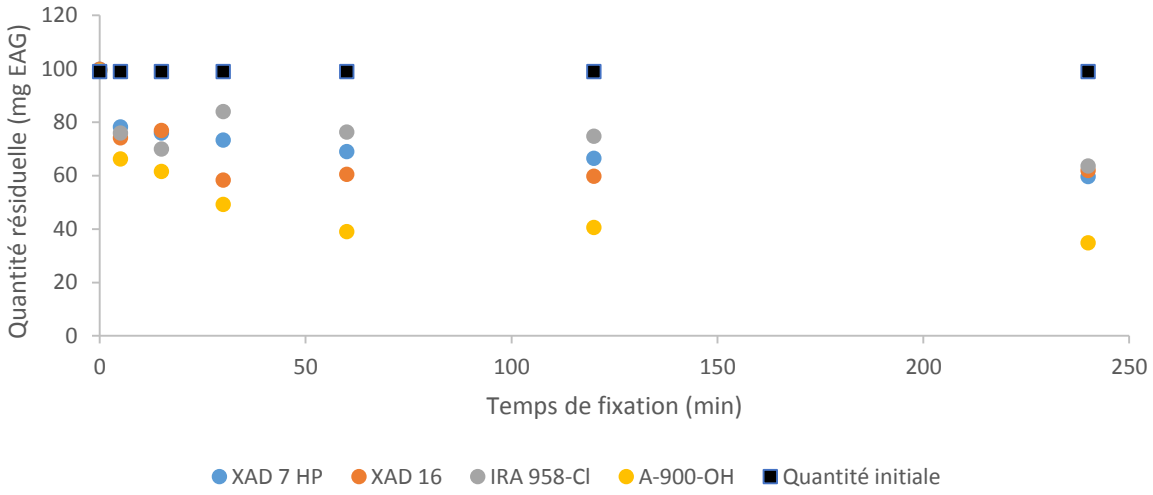


Figure IV.2-1 : évolution de la quantité de composes phénoliques rémanente dans un extrait de bagasse de canne à sucre concentré au cours du temps

La Figure IV.2-1, illustre la quantité de composés phénoliques rémanente dans l'extrait de bagasse après la phase de fixation. Dès la première heure de fixation la résine anionique Ambersep 900-OH se démarque nettement des autres en permettant de fixer près de 60% des composés initialement présents dans l'extrait.

Cette première étude a permis de vérifier que, comme pour les solutions modèles, les performances obtenues avec les résines anioniques sont plus élevées que celles permises avec les résines adsorbantes. La cinétique semble plus rapide avec les résines anioniques mais au bout de 4 heures l'équilibre n'est pas atteint. Ainsi une nouvelle étude a été réalisée sur une durée plus importante.

IV.2.1.1.2 Évaluation des résines d'échange d'ions

Une nouvelle étude a été menée en se focalisant sur les résines d'échange d'ions. Différentes résines d'échange d'ions (trois anioniques et une cationique) ont été évaluées pour le traitement d'un extrait alcalin de bagasse de canne à sucre (pH 12). La concentration initiale de l'extrait utilisé est de 1577 mgEAG/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 sur une plage de temps de 24 heures (Figure IV.2-2).

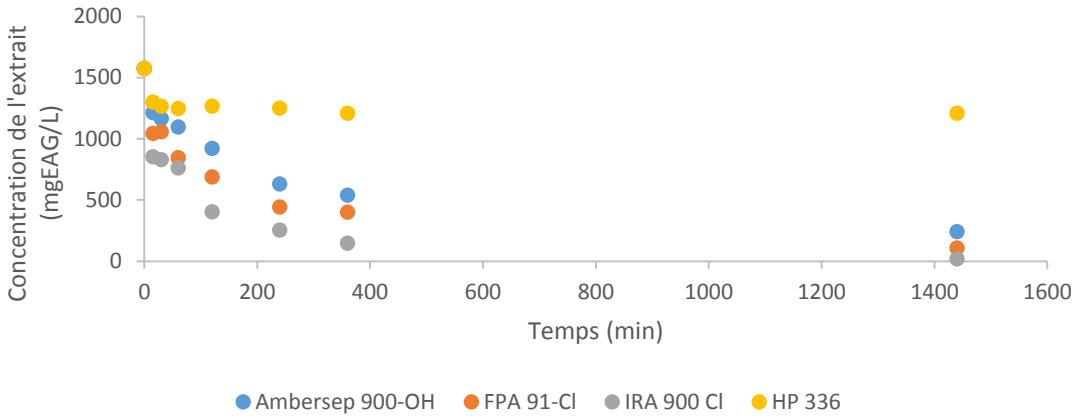


Figure IV.2-2 : évolution de la concentration en composés phénoliques totaux d'un extrait de bagasse de canne à sucre en fonction du temps avec des résines d'échange d'ions

Les trois résines anioniques testées (Ambersep 900-OH, FPA 91-Cl et IRA 900 Cl) présentent des performances de fixation qui augmentent avec le temps de contact. La résine IRA 900 Cl se distingue avec une cinétique plus rapide. Dès 15 minutes de contact, 45 % des composés initialement présents sont fixés pour atteindre plus de 90 % au bout de 6 heures. Les deux autres résines ne permettent de fixer que 75 ou 65 % pendant le même temps de contact. Enfin la résine cationique HP 336 présente des performances beaucoup plus limitées mais non négligeable avec 20 % de fixation des composés initialements présents (Tableau IV.2-2).

Tableau IV.2-2 : évolution du rendement et de la capacité de fixation en fonction du temps pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec des résines d'échange d'ions

Résine	Ambersep 900-OH		FPA 91-Cl		IRA 900-Cl		HP 336	
Temps de fixation (min)	qf	yf	qf	yf	qf	yf	qf	Yf
15	3,6	23,0	5,3	33,7	7,2	45,8	2,8	17,6
30	4,1	26,1	5,2	32,9	7,5	47,4	3,1	19,7
60	4,8	30,4	7,3	46,4	8,1	51,6	3,3	20,8
120	6,6	41,6	8,9	56,3	11,7	74,4	3,1	19,6
240	9,5	60,0	11,3	71,8	13,2	83,8	3,3	20,7
360	10,4	65,8	11,8	74,6	14,3	90,7	3,7	23,3
1440	13,4	84,7	14,7	93,2	15,6	98,8	3,7	23,2

qf : capacité de fixation (mgEAG/g) ; yf : rendement de fixation (%)

Avec l'ensemble de ces résines, l'équilibre est pratiquement atteint après 6 heures de contact. La résine anionique IRA 900 Cl, se distingue en permettant de fixer jusqu'à 90% des composés phénoliques initialement présents après 6 heures et près de 99% après 24 heures. Cette différence pourrait s'expliquer par la nature de son groupement fonctionnel, qui est un triméthyl ammonium, alors que les deux autres résines anioniques possèdent des groupements ammonium quaternaire. L'échange d'anions à partir de ce groupement pourrait être plus rapide. Du fait de ces performances

le choix de la résine IRA 900 Cl avec un temps de fixation de 6 heures pour la fixation des polyphénols de la bagasse de canne à sucre apparait pertinent pour la suite des travaux.

IV.2.1.2 Influence du pH

Cette analyse a pour objectif de mettre en évidence l'influence du pH sur les performances de fixation de différents types de résines (adsorbantes et ioniques).

La Figure IV.2-3, illustre les performances de fixation de différents types de résines adsorbantes et inoniques pour le traitement d'un extrait hémicellulosique de bagasse de canne à sucre. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 dans un système batch sous agitation magnétique. La concentration initiale de l'extrait choisi est de 2697 mgEAG/L. Trois pH différents ont été évalués (pH 2, pH 6 et pH 9). Trois résines adsorbantes ont été testées (XAD 4, XAD 7 HP et XAD 16) et deux résines anioniques (IRA 958 Cl et Ambersep 900-OH).

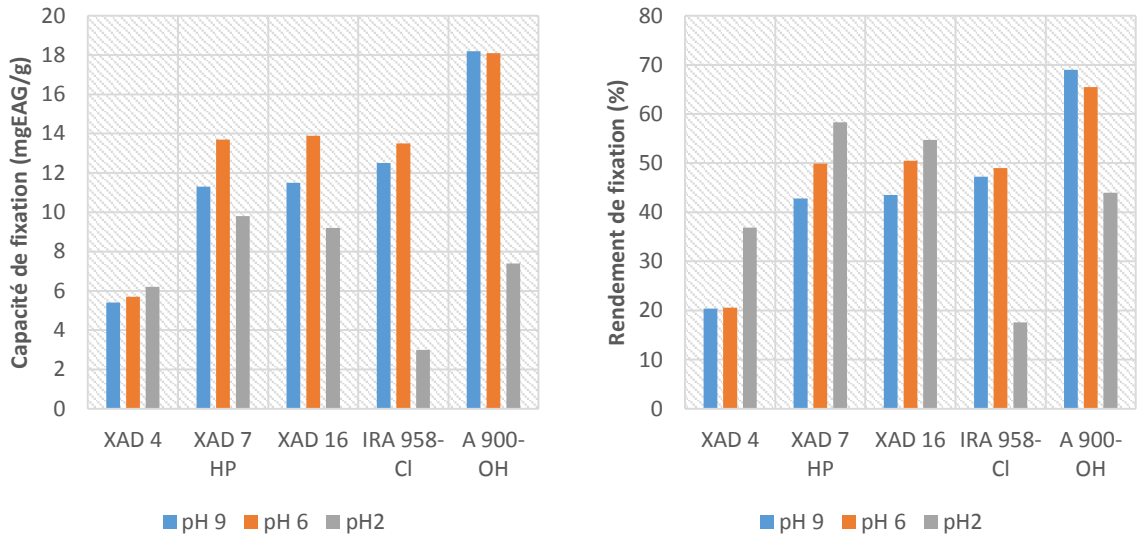


Figure IV.2-3 : influence du pH sur la capacité et le rendement de fixation de résines adsorbantes et d'échange d'ions après traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre

Les résultats montrent que le pH a un effet direct sur la capacité de fixation des différentes résines sauf pour la résine XAD 4 pour laquelle elle reste constante. La capacité de fixation de la résine XAD 7 HP atteint 13,7 mgEAG/g de résine à pH 6, elle diminue à 9,8 à pH 2 et à 11,3 à pH 9. Avec la résine Ambersep 900-OH, la capacité de fixation augmente de 7,4 mgEAG/g de résine à pH 2 (rendement 44%) à 18,2 mgEAG/g de résine à pH 9 (rendement de 69%). Ces résultats confirment que les résines d'échange d'ions sont plus efficaces, en particulier la résine Ambersep 900-OH. La différence d'efficacité entre les deux types de résines semble liée à la structure de ces résines et aux mécanismes d'échanges qu'elles empruntent. Entre les deux résines ioniques, l'affinité des composés phénoliques est moins importante avec la résine IRA 958 Cl qui possède une matrice acrylique contrairement à la résine Ambersep 900-OH qui possède une matrice en polymère de styrène. A pH acide, la capacité de la résine Ambersep 900-OH reste élevée (7,4 mgEAG/g de résine) proche des valeurs obtenues avec les résines adsorbantes.

Il apparait ainsi, comme dans l'étude des soltutions modèles, que les rendements de solutions adsorbantes sont plus importants à pH acide, alors que ceux des résines anioniques le sont à pH alcalin. Les travaux de Schwartz et Lawoko, 2010, mettent en œuvre la résine XAD-4 pour la fixation de la

lignine soluble issue d'hydrolysat de bois, avec plus de succès, en travaillant notamment avec un pH 1. Ils ont également observé que les résines absorbantes deviennent plus efficaces à pH acide. De même les travaux de Nilvebrant et al, 2001, ont montré dans une étude comparative de différents types de résines ioniques et non ioniques, que les résines anioniques fortes sont plus efficaces que les autres pour la fixation de composés phénoliques à pH alcalin (pH 10).

IV.2.1.3 Sélection des résines

Deux nouvelles études ont été menées dans le but de sélectionner une résine adsorbantes et une résine ionique pour la fixation des composés phénoliques de la bagasse de canne à sucre.

IV.2.1.3.1 Criblage des résines adsorbantes

Ce premier criblage porte spécifiquement sur l'étude des résines adsorbantes. Trois résines sont évaluées pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre : la résines XAD 7 HP, la résine FPX 66 (qui est équivalente à la résine XAD 16) et la résine DIAION HP 20. L'intérêt d'étudier ces résines malgré leurs performances plus limitées dans la fixation des composés phénoliques, réside dans leur mode de fixation. En effet les liaisons contractées sont généralement plus faibles et plus réversibles, permettant ainsi d'envisager une récupération plus aisée des molécules fixées. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 4, avec un ratio extrait/résine de 10 sur une durée de fixation de 6 heures. L'extrait de bagasse de canne à sucre choisi à une concentration de 1338 mgEAG/L, une concentration plus faible que celles des études précédentes (2697 mg EAG/L).

Tableau IV.2-3 : évaluation de différentes résines d'adsorption pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre

Resines d'adsorption	Capacité de fixation (mgEAG/g)	Rendement de fixation (%)
XAD 7 HP	5,1	38,3
FPX 66	7,0	52,6
DIAON HP 20	7,3	54,4

Conditions de fixation: durée (6h), ratio extrait/résine (10), température (25°C)

Ces résines ont été évaluées avec 10 BV d'extrait de bagasse pendant 6 heures après conditionnement à pH 4. Les résultats (Tableau IV.2-3) font ressortir deux résines, la résine FPX 66 et la résine HP 20 avec chacune plus de 50 % de fixation des composés phénoliques initialement présents et des capacités d'adsorption entre 7 et 7,3 mgEAG/g de résine. Parmi ces trois résines testées, à un pH acide, la résine XAD 7 HP semble être moins performante que les deux autres et de ce fait ne sera pas retenu.

IV.2.1.3.2 Criblage des résines ioniques

Dans le cas du traitement d'extraits alcalins avec un pH élevé, il semble plus cohérent d'utiliser des résines anioniques. Cinq autres résines ont donc été évaluées pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre : la résine anionique Ambersep 900 OH, la résine anionique IRA 900 Cl, la résine anionique FPA 91 Cl, la résine anionique IRA 958 Cl et la résine cationique HP 336**.** Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9, avec un ratio extrait/résine de 10 sur une durée de fixation de 6 heures. L'extrait de bagasse de canne à sucre choisi présente une concentration de 1335 mgEAG/L.

Tableau IV.2-4 : évaluation de différentes résines d'échange d'ions pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre

Résines d'échange d'ions	Capacité de fixation (mgEAG/g)	Rendement de fixation (%)
Ambersep 900-OH	11,6	86,9
IRA 900-Cl	11,8	88,1
FPA 91-Cl	7,8	58,7
IRA 958-Cl	7,2	53,9
HP 336	3,7	27,4

Conditions de fixation: durée (6h), ratio extrait/résine (10), température (25°C)

Parmi les 5 résines testées, deux se distinguent la résine Ambersep 900-OH et la résine IRA 900 Cl avec des rendements de fixation compris entre 85 et 90% (Tableau IV.2-4). Du fait de l'utilisation d'un extrait moins concentré les capacités de fixation observées sont plus faibles (de l'ordre de 11,8 mgEAG/g de résine) mais les rendements de fixation sont plus élevés que lors des études précédentes. Cela témoigne de l'importance de la concentration initiale de l'extrait traité.

Les résines IRA 958-Cl et FPA 91-Cl ont des performances assez semblables à celles observées avec les résines adsorbantes (entre 54 et 60 % de fixation). La résine cationique HP 336 avec moins de 30% de fixation se révèle beaucoup moins performante mais présente une efficacité non négligeable probablement liée à une fixation par une adsorption moléculaire. L'affinité avec les composés phénoliques peut être liée à la nature de sa matrice acrylique semblable à celle retrouvée sur la résine IRA 958 Cl.

Les résultats observés sont comparables à ceux obtenus avec les solutions modèles et le choix de la résine anioniques IRA 900 Cl semble justifié.

IV.2.1.4 Influence de la température

Cette étude a pour but de mettre en évidence l'influence de la température sur la fixation de composés phénoliques. Un extrait de bagasse de canne à sucre a été traité avec deux types de résines différentes : la résine adsorbante (HP 20) et la résine anionique (IRA 900 Cl). Les essais de fixation ont été réalisés avec un ratio extrait/résine de 10 sur une durée de 6 heures. L'extrait conditionné à pH 4 présente une concentration de 1081 mgEAG/L, celui conditionné à pH 9 présente une concentration de 941 mgEAG/L.

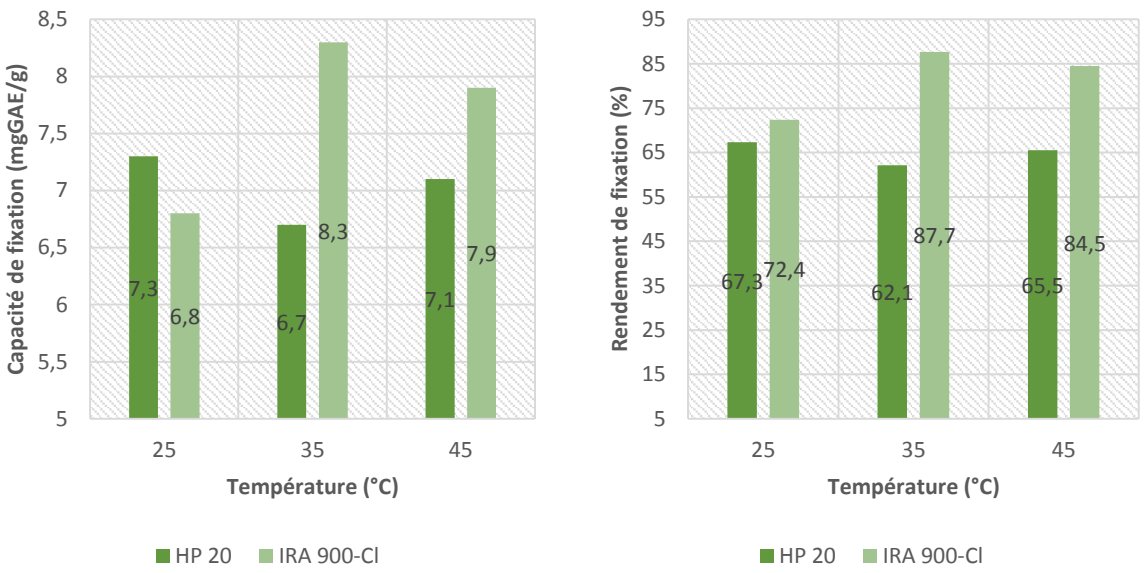


Figure IV.2-4 : suivi de la capacité et du rendement de fixation en fonction de la température pour différentes résines

Les résultats (Figure IV.2-4) révèlent que la capacité de fixation de la résine HP 20 varie peu lorsque la température augmente. Avec la résine IRA 900 Cl, l'influence de la température est plus importante, la capacité de fixation augmente en passant par un maximum à 35°C. La température peut accélérer la cinétique de fixation et ainsi améliorer l'efficacité du traitement. Ainsi, avec la résine d'adsorption une augmentation de la température ne semble pas apporter d'amélioration significative sur la fixation alors que pour la résine anionique une augmentation de 10°C améliore considérablement les performances.

IV.2.1.5 Isotherme d'équilibre

L'influence de la concentration initiale d'un extrait de bagasse sur les performances de fixation de différents types de résines est étudiée. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 et un temps de fixation de 6 heures.

Tableau IV.2-5 : influence de la concentration initiale en composés phénoliques d'un extrait de bagasse de canne à sucre sur les performances de fixation de différentes résines

Dilution de l'extrait initial	Extrait à pH 4	**FPX 66, pH 4**		**HP 20, pH 4**		Extrait à pH 9	**IRA 900 Cl, pH 9**	
	C initiale	qf	yf	qf	yf	C initiale	qf	yf
1/10	151,6	1,2	80,5	1,1	75,4	174,7	1,7	99,3
¼	260,9	2,1	78,6	2,0	75,4	298,7	2,9	98,4
½	623,0	4,8	77,6	4,6	73,2	614,8	5,5	89,1
¾	782,1	5,5	70,3	4,9	62,6	804,2	7,3	90,8
1/1	1037,1	7,9	75,8	6,1	58,5	902,0	7,9	87,1

C initiale: concentration initiale (mgEAG/L); qf : capacité de fixation (mg EAG/g) ; yf : rendement de fixation (%); condition de fixation: 6h, ratio extrait/résine (10), température 25°C

Pour l'ensemble des résines les résultats (Tableau IV.2-5) montrent que l'augmentation de la concentration s'accompagne d'une augmentation de la capacité de fixation de la résine. Ceci témoigne

du fait que les capacités maximales d'adsorption des différentes résines ne sont pas atteintes, les résines ne sont donc pas saturées.

Parmi les deux résines adsorbantes, FPX 66 présente des performances supérieures. La résine HP 20 est plus efficace que la résine FPX 66 seulement avec les solutions modèles reconstituées de lignine, mais pour la fixation de la diversité des polyphénols présents dans un extrait de bagasse la situation est inversée. La différence est d'autant plus forte que la dilution est faible, ce qui semble indiquer que la capacité maximale de la résine FPX 66 est nettement supérieure à celle de la résine HP20. L'augmentation de la concentration initiale des extraits s'accompagne d'une diminution des rendements de fixation des résines. La diminution la plus importante est observée avec la résine HP 20 (passant de 75 à 59 % de fixation), ensuite la résine FPX 66 présente une diminution plus modérée (passant de 81 à 76%).

La résine anionique présente une capacité de fixation plus élevée que les deux résines adsorbantes avec une diminution de 99 à 87% du rendement de fixation des composés initialement présents. Néanmoins la capacité de fixation de la résine FPX 66 reste proche aux fortes concentrations (7,9 mgEAG/g).

L'observation des isothermes d'équilibre (Figure IV.2-5) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser les échanges.

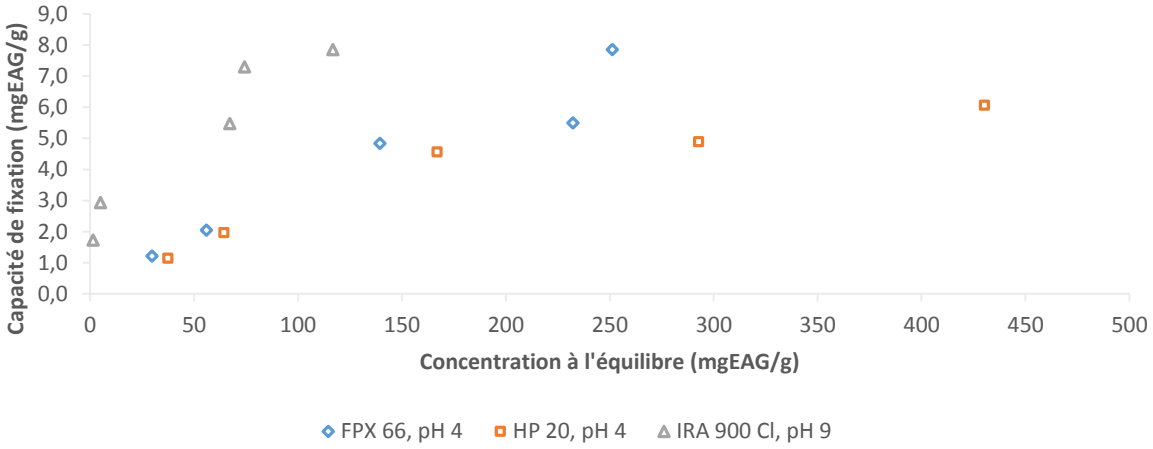


Figure IV.2-5 : isothermes d'échange d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec la résine FPX 66, la résine HP 20 et avec la résine IRA 900 Cl

L'isotherme d'équilibre obtenu avec la résine FPX 66 présente une allure plutôt linéaire et croissante, ce qui suggère une forme « C » selon la classification de Giles et al, (1974). La détermination du coefficient de distribution en fonction de la capacité de fixation présente une pente négative, ceci indique une forme de type « L » de l'isotherme (cf. **annexe 2**).

L'isotherme d'équilibre observée pour la fixation avec la résine HP 20 présente une allure de forme « L » dite de Langmuir avec un pallier non distinct. Ceci est confirmé par la détermination du coefficient de distribution qui présente une pente négative. Enfin, l'isotherme d'équilibre de l'extrait de bagasse avec la résine IRA 900 Cl pourrait faire penser à une sigmoïde, ce qui pourrait être révélateur d'un effet coopératif des différentes molécules présentes dans l'extrait pour faciliter la fixation des composés phénoliques. Finalement la représentation du coefficient de distribution, présentant une pente négative, laisse conclure que l'isotherme est de type Langmuir.

Comme pour les échanges réalisés avec les solutions synthétiques, la majorité des équilibres observés décrit le modèle de Langmuir. Cela montre que le comportement des substances phénoliques étudiées à partir des solutions modèles traduit bien celui des composés phénoliques présents dans les extraits de bagasse de canne à sucre.

IV.2.1.6 Désorption et récupération

Les résultats obtenus lors de l'étude sur des solutions modèles ont montré que la désorption à partir des résines anioniques est difficile et que de ce fait, les résines adsorbantes deviennent plus intéréssantes pour la récupération des composés fixés. La recherche d'un solvant d'élution efficace pour chaque type de résines est donc cruciale.

IV.2.1.6.1 Criblage de différents éluants

Cette étude a pour but d'évaluer différents éluants pour la désorption de résines d'adsorption et d'échange d'ions utilisées pour fixer les composés phénoliques d'un extrait de bagasse de canne à sucre alcalin très concentré (2697 mgEAG/L). Les fixations ont été réalisées à différents pH (6 et 9).

Tableau IV.2-6 : influence du système résine chargée-éluant sur la désorption et la récupération de composés phénoliques issus de la bagasse de canne à sucre

Résine	Eluant	Rendement de désorption (%)		Rendement de récupération (%)	
		Fixation pH 9	Fixation pH 6	Fixation pH 9	Fixation pH 6
XAD 4	Ethanol 96%	52,6	nd	10,7	nd
	NaOH 1M	26,6	nd	5,4	nd
	HCl 1N	7,4	nd	1,5	nd
XAD 7 HP	Ethanol 96%	37,2	58,8	15,9	26,5
	NaOH 1M	18	34,2	7,7	15,4
	HCl 1N	nd	1,9	0	0,9
XAD 16	Ethanol 96%	49,7	88,1	21,6	40,3
	NaOH 1M	10,9	42,1	4,7	19,3
	HCl 1N	1,7	nd	0,7	9,2
IRA 958-Cl	Ethanol 96%	nd	nd	nd	11,5
	NaOH 1M	16	14,5	7,5	7,2
	HCl 1N	41,6	51,3	19,6	25,3
Ambersep 900-OH	Ethanol 96%	nd	8,1	nd	5,7
	NaOH 1M	1,7	9,4	1,2	6,6
	HCl 1N	16,5	10,7	11,4	7,5

Conditions de désorption: temps de désorption (1h), ratio éluant/résine (10), température (25°C) ; nd : non détécté

La désorption est évaluée avec différents types d'éluants (acides, basiques et organiques). Le temps de désorption est maintenu fixe (1h), de même que le rapport éluant/résine chargée fixé à 10. Les résultats (Tableau IV.2-6) confirment que les résines adsorbantes désorbent préférentiellement avec un éluant organique (ici l'éthanol 96%), par rapport à un acide ou une base. Plus la fixation à lieu à un pH acide, plus la quantité fixée est importante et donc logiquement plus la quantité à désorber peut

être importante. Par exemple à pH 6, la fixation est plus importante qu'à pH 9, d'où un potentiel de molécules phénoliques à récupérer plus important.

Pour ce qui concerne les résines d'échange d'ions, la désorption est toujours plus limitée par rapport à celle permise par les résines adsorbantes. La désorption est plus efficace avec un éluant plus acide. Ici, c'est au pH le plus alcalin que la fixation est maximale et donc la quantité à désorber est plus importante.

Les résines d'adsorption désorbent plus facilement, les composés initialement liés, de préférence avec des solvants organiques et dans ce cas le solvant choisi est l'éthanol. Pour toutes les résines adsorbantes, la désorption est plus efficace avec l'utilisation d'éthanol comme décrit dans de nombreux travaux (Couteau and Mathaly, 1996 ; Weil et al., 2002 ; Sainio et al., 2011), tandis que la désorption est faible avec de l'hydroxyde de sodium et pas efficace avec de l'acide chlorhydrique.

Pour les résines d'échange d'ions malgré des performances, lors de l'étape de fixation, supérieures à celles observées avec les résines d'adsorption, la désorption reste très limitée quel que soit le solvant d'élution utilisé. Cela témoigne de la force des liaisons contractées entre les résines et les composés phénoliques. Néanmoins les résines échangeuses d'ions semblent être plus sensibles en milieu acide.

L'ensemble de ces résultats a permis la réalisation de deux études plus ciblées, une pour évaluer différents éluants plutôt organique et alcalin pour la désorption à partir de résine adsorbantes et une autre étude plus spécifique aux résines anioniques avec l'évaluation d'éluants organique et acide.

IV.2.1.6.2 Sélection de l'éluant pour les résines adsorbantes

Cette étude focalisée sur les résines d'adsorption a pour but d'évaluer précisément la capacité de désorption de ces résines avec différents éluants. Ici, le choix a été fait de travailler avec un extrait de bagasse de canne à sucre, conditionné à pH 4, avec une concentration initiale de 1339 mgEAG/L. Dans un premier temps les composés phénoliques présents dans cet extrait, sont fixés sur les trois résines adsorbantes évaluées. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 et une durée de fixation de 6 heures.

Dans un second temps les résines chargées sont récupérées pour l'étude de la phase de désorption. Les essais de désorption ont été réalisés avec différents éluants à 25°C, avec un ratio éluant/résine chargée de 10 et une durée de désorption de 2 heures dans un système batch sous agitation.

Tableau IV.2-7 : criblage d'éluants pour la désorption de composés phénoliques fixés sur résines d'adsorption

Résine d'adsorption	**XAD 7 HP**		**FPX 66**		**HP 20**	
Eluant	**yd**	**yr**	**yd**	**yr**	**yd**	**yr**
Ethanol 20%	6,8	2,6	6,3	3,3	7,9	4,3
Ethanol 40%	10,0	3,8	10,2	5,4	16,7	9,1
Ethanol 60%	21,5	8,2	26,1	13,7	30,7	16,7
Ethanol 80%	34,5	13,2	30,0	15,8	39,5	21,5
Ethanol 96%	39,2	15,0	41,9	22,0	46,1	25,1
Ethanol /H_2O/HCl	24,3	9,3	43,4	22,8	37,5	20,4
Méthanol	51,5	19,7	47,4	24,9	52,9	28,7
Propanol	25,9	9,9	34,1	17,9	45,3	24,6
Acétone	53,2	20,4	67,4	35,4	68,6	37,3

yd : rendement de désortpion (%); yr : rendement de récupération (%);
Conditions de désorption: temps de désorption (2h), ratio éluant/résine (10), température (25°C)

Les résultats (Tableau IV.2-7) montrent que l'éthanol 96% et le méthanol se distinguent par rapport aux autres éluants. En raison de précautions plus importantes liées à l'utilisation du méthanol, l'éthanol est préféré pour la suite de l'étude. Ces résultats ont été observés dans d'autres études (Chern and Wu, 2001 ; Caetano et al, 2009).

IV.2.1.6.3 Sélection de l'éluant pour les résines d'échanges d'ions

Cette étude complémentaire sur les résines échangeuses d'ions se propose d'évaluer précisément la capacité de désorption de ces résines avec différents éluants acide et basique. Ici, le choix a été fait de travailler avec un extrait de bagasse de canne à sucre, conditionné à pH 9, avec une concentration initiale de 1335 mgEAG/L. Dans un premier temps les composés phénoliques présents dans cet extrait sont fixés sur les trois résines anioniques évaluées. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 et une durée de fixation de 6 heures.

Dans un second temps les résines chargées sont récupérées pour l'étude de la phase de désorption. Les essais de désorption ont été réalisés avec différents éluants à 25°C, avec un ratio éluant/résine chargée de 10 et une durée de désorption de 2 heures dans un système batch sous agitation.

Tableau IV.2-8 : criblage d'éluants pour la désorption de composés phénoliques fixés sur résines d'échange d'ions

Résine	**A 900-OH**		**IRA 900-Cl**		**FPA 91-Cl**		**IRA 958-Cl**	
Eluant	**yd**	**yr**	**yd**	**yr**	**yd**	**yr**	**yd**	**yr**
HCl 1N	4,9	4,3	4,6	4,0	3,5	2,1	32,3	17,4
HCl 2N	3,6	3,1	5,4	4,8	3,9	2,3	33,0	17,8
HCl 4N	nd	nd	6,5	5,7	5,6	3,3	32,7	17,6
NaOH 1M	1,3	1,1	2,3	2,0	9,7	5,7	14,0	7,5
NaOH 2M	1,1	0,9	3,4	3,0	14,6	8,6	19,5	10,5
NaOH 4M	4,2	3,6	5,5	4,9	11,6	6,8	37,2	20,1
Ethanol /H2O/HCl	**14,6**	**12,7**	**19,5**	**17,2**	**12,9**	**7,6**	**53,5**	**28,8**
mixte Ethanol/NaOH	2,9	2,5	5,5	4,8	7,2	4,2	14,4	7,7

yd : rendement de désortpion (%); yr : rendement de récupération (%);
Conditions de désorption: temps de désorption (2h), ratio éluant/résine (10), température (25°C)

Les résultats (Tableau IV.2-8) indiquent que la solution d'éthanol acidifiée présente la meilleure efficacité de désorption. Ces conclusions ont été observées dans d'autres travaux (Ou et al., 2009). Néanmoins il faut observer que les rendements de désorption restent très faibles avec pour la résine choisie une valeur maximale de 20% avec la solution d'éthanol acidifiée (H_2O/éthanol/HCl (36:60:4)). Une hypothèse envisagée est que la cinétique de désorption est très lente. Une autre résine anionique, la résine IRA 958 Cl, se distingue en permettant une désorption équivalente à celle observée avec les résines adsorbantes (53,6%) avec une récupération des composés initialement présents proche de 30%. Cette différence pourrait s'expliquer par la structure de sa matrice qui contrairement à celles des autres résines anioniques utilisées n'est pas en polymère de styrène, mais en polymère acrylique qui semble permettre de contracter des liaisons plus réversibles avec les solutés.

IV.2.1.7 Fixation en cascade

La présente étude a pour but de mettre en évidence l'intérêt d'additionner des cycles de fixation pour le traitement d'un extrait de bagasse. La démarche est illustrée par la Figure IV.2-6, ainsi un même volume d'extrait est traité 3 fois successivement sur 3 volumes de même résine conditionnée. Après chaque cycle une partie du volume initial est récupéré pour analyse et la partie restante poursuit le

processus de purification avec le ratio extrait/résine (fixé à 10 BV) qui est maintenu constant dans les cycles suivants. Chaque cycle utilise une résine neuve conditionnée.

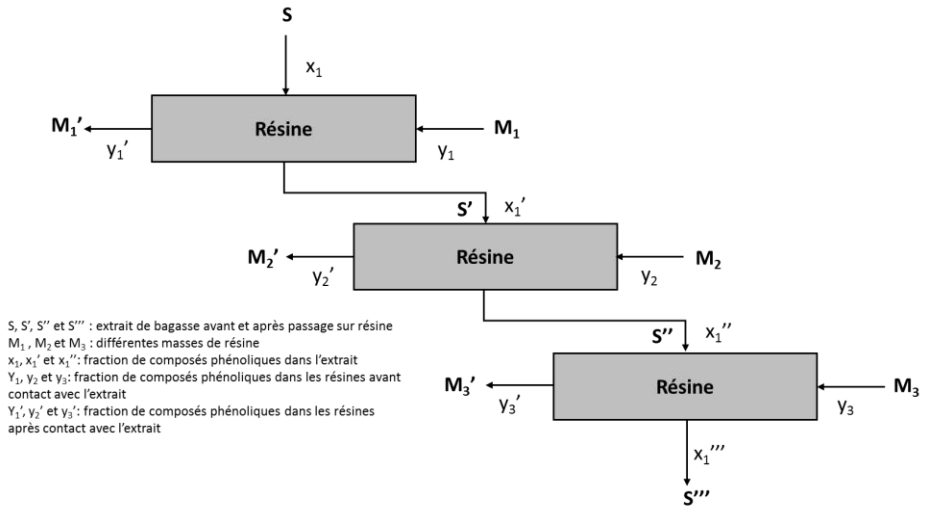


Figure IV.2-6 : fixation en cascade des polyphénols de la bagasse de canne à sucre

Les extraits de bagasse utilisés sont beaucoup plus dilués que dans les études précédentes l'extrait à pH 4 à une concentration de 555 mgEAG/L et l'extrait à pH 9 à une concentration à 568 mgEAG/L.

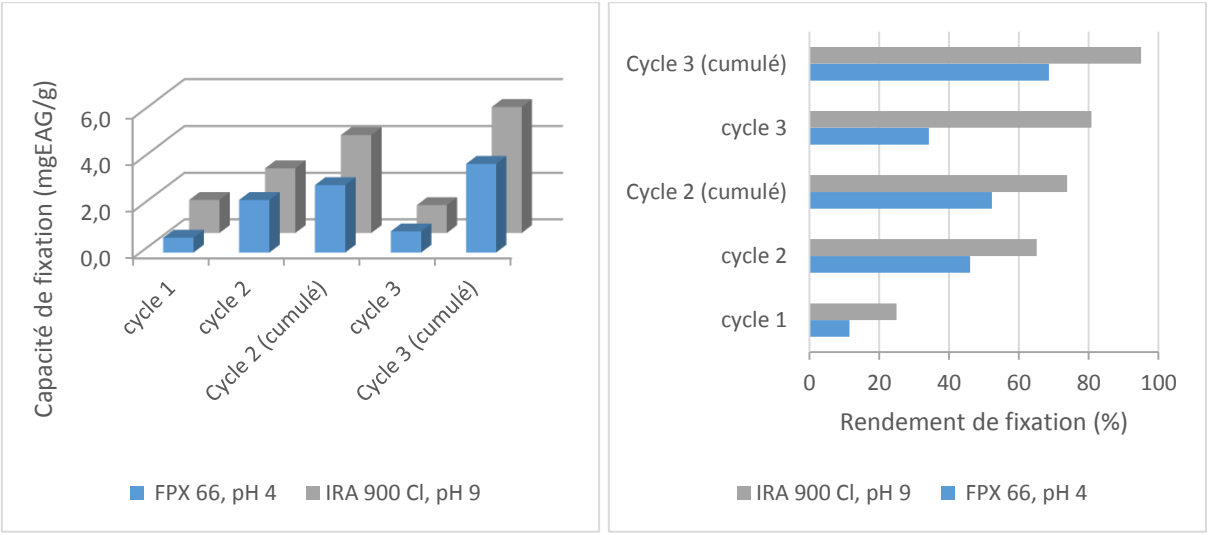


Figure IV.2-7 : influence de la succession de cycle de fixation sur la capacité et le rendement de fixation

La Figure IV.2-7, présente les résultats de cette étude réalisée sur la résine adsorbante FPX 66 et sur la résine anionique IRA 900 Cl. Après le premier cycle, les performances de fixation observées sont très limitées (par rapport aux études précédentes). Des explications possibles seraient la concentration des extraits beaucoup plus faibles ou encore une défaillance du système d'agitation qui aurait peut-être été incapable d'homogénéiser un volume trop important de résine et d'extrait.

Dès le second cycle avec un volume d'extrait et de résine réduit, les performances deviennent comparables à celles obtenues dans les études précédentes. Le rendement de fixation pour la résine adsorbante passe de 11 à 46% et, pour la résine anionique, le rendement passe de 25 à 65% de fixation. Enfin le troisième cycle permet d'améliorer la purification de manière plus marquée pour la résine

anionique (95 % de fixation) alors que pour la résine adsorbante on obtient seulement près de 70% de fixation. Il serait intéressant de reproduire l'étude avec des extraits plus concentrés.

IV.2.1.8 Association de résines

La présente étude a pour but de mettre en évidence l'intérêt d'associer différents types de résines pour la fixation de composés phénoliques. Ainsi, le choix a été fait de tester deux associations de résines pour le traitement d'un même extrait de bagasse de canne à sucre. L'extrait de bagasse présente une concentration initiale de 1028 mgEAG/L. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, avec un ratio extrait/résine de 10 sur une durée de fixation de 6 heures.

Tableau IV.2-9 : influence de l'association de cycles de fixation variés sur différentes résines dans la purification d'un extrait de bagasse de canne à sucre à 25°C

Cycle	N1 (adsorption)		N2 (échange d'ions)		N1+2 (cumulé)	
Paramètre	qf	yf	qf	yf	qf*	yf *
FPX 66 + IRA 900 Cl	7,5	73,0	2,5	88,8	10,0	97,0
HP 20 + IRA 900 Cl	6,1	59,8	3,7	91,1	9,9	96,4

qf : capacité de fixation (mgEAG/g) ; yf : rendement de fixation (%)

La démarche a été illustrée par la Figure IV.1-39, pour la fixation de la lignine. Le premier essai associe un premier cycle de fixation avec la résine adsorbante FPX 66, suivi d'un second cycle de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl. Un second essai associe un premier cycle de fixation avec la résine adsorbante HP 20, suivi d'un second cycle de fixation avec la résine anionique IRA 900 Cl.

Les résultats (Tableau IV.2-9) indiquent, pour les deux essais, des performances de fixation assez satisfaisantes, avec près de 97% de fixation des composés initialement présents dans l'extrait de bagasse.

Toutefois le rôle des différentes résines au sein des deux essais est légèrement différent. Lors de la première phase de fixation, la résine FPX 66 est plus efficace que la résine HP 20 (7,5 mgEAG/g contre 6,1 mgEAG/g). Ainsi lors du second cycle, la résine anionique est mise en contact avec une solution plus concentrée, donc les performances de fixation sont plus importantes (3,7 mgEAG/g contre 2,5 mgEAG/g).

En considérant les difficultés à désorber les composés fixés sur la résine anionique IRA 900 Cl, la première association parait plus intéressante, car la majeure partie des composés phénoliques est fixée par la résine FPX 66, laquelle est plus propice à la désorption.

Les deux résines adsorbantes testées permettent de constater que la résine FPX 66 est plus performante que la résine HP 20, pour le traitement d'un extrait de bagasse de canne à sucre, avec une composition phénolique plus complexe. Par contre les résultats sont inversés pour le traitement plus spécifique de lignine, la résine HP 20 offre alors les meilleures performances.

IV.2.2 Fixation des polyphénols présents dans différents extraits végétaux

Dans ce dernier volet, l'objectif est de pouvoir étudier le comportement de composés phénoliques issus de différentes matières végétales. L'étude sur les polyphénols de la bagasse de canne à sucre a permi d'identifier des conditions permettant de fixer ces solutés de manière efficace sur la résine anionique IRA 900 Cl. Cette résine a donc été choisie afin d'étudier le comportement des polyphénols issus de la pulpe de betterave, du son de blé et des copeaux de hêtre.

IV.2.2.1 Cinétique de fixation

Une étude est conduite afin de comparer la cinétique de fixation des composés phénoliques issus des différentes biomasses. Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9, avec un ratio extrait/résine de 10 sur une plage de temps de 24 heures.

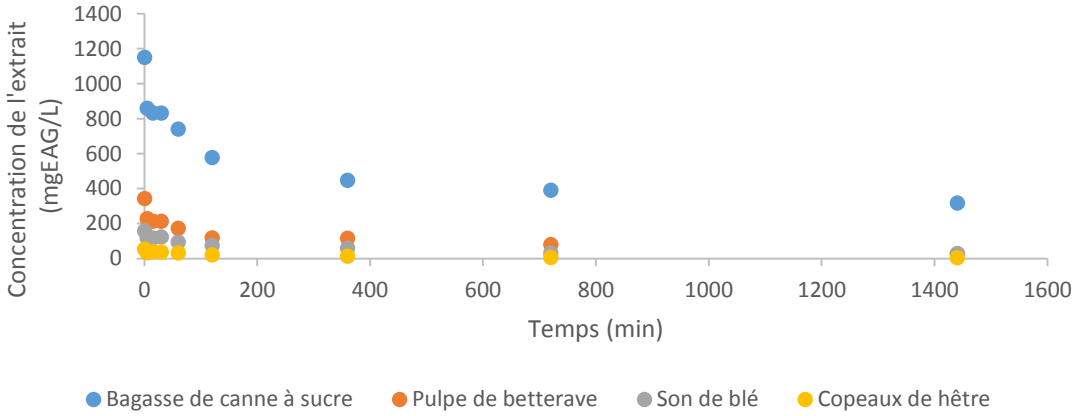


Figure IV.2-8 : suivi de la concentration en composés phénoliques totaux en fonction du temps dans différents extraits végétaux avec la résine IRA 900 Cl (pH 9, 10 BV, 25°C)

Les concentrations initiales des différents extraits de bagasse de canne à sucre, de pulpe de betterave, de son de blé et de copeaux de hêtre, sont respectivement 1151 mg EAG/L, 344 mg EAG/L, 159 mg EAG/L et 54 mg EAG/L.

Pour l'ensemble des extraits la cinétique est assez lente (Figure IV.2-8). Du fait des différences de teneur initiale en composés phénoliques, les performances diffèrent d'un extrait à l'autre. Plus la concentration initiale en composés phénoliques est élevée plus la capacité de fixation l'est également. Ainsi après 24 heures, la résine n'a été capable de fixer que 0,5 mg EAG/g à partir de l'extrait de copeaux de hêtre qui contenait très peu de composés phénoliques et jusqu'à 8,3 mgEAG/g à partir de l'extrait de bagasse de canne à sucre. Il aurait été intéressant de travailler avec des extraits présentant des concentrations en composés phénoliques totaux similaires.

Tableau IV.2-10 : évolution de la capacité et du rendement de fixation en fonction du temps lors du traitement de différents extraits végétaux avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl.

Extrait	Extrait de bagasse de canne à sucre		Extrait de pulpe de betterave		Extrait de son de blé		Extrait de hêtre	
Temps de fixation (min)	qf	yf	qf	yf	qf	yf	qf	yf
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	2,9	25,4	1,2	33,7	0,4	24,9	0,2	36,5
15	3,2	27,7	1,3	37,8	0,4	25,3	0,1	26,7
30	3,2	27,7	1,3	38,0	0,3	21,9	0,2	31,8
60	4,1	35,6	1,7	49,8	0,6	39,9	0,2	39,2
120	5,7	49,8	2,3	65,5	0,8	51,9	0,3	59,4
360	7,0	61,1	2,3	66,3	1,0	61,9	0,4	74,7
720	7,6	66,0	2,6	76,6	1,3	79,8	0,5	87,3
1440	8,3	72,3	3,2	92,4	1,3	81,6	0,5	91,6

qf: capacité de fixation (mg EAG/L); yf: rendement de fixation (%)
Conditions de fixation : durée de fixation (6h), ratio extrait/résine (10), température (25°C)

Sur l'intervale de temps choisi pour cette étude cinétique, les capacités comme les rendements de fixation augmentent avec l'augmentation du temps de contact entre la résine et les différents extraits (Tableau IV.2-10). Ceci témoigne du fait que la fixation n'est pas limitée par la saturation de la résine mais par d'autres phénomènes probablement de nature diffusionnel. Les résultats obtenus sont très comparables à ceux obtenus avec les solutions modèles de lignine.

IV.2.2.2 Isotherme d'équilibre

En vue de comparer le comportement à l'équilibre des polyphénols issus des différentes biomasses, l'influence de la concentration initiale en composés phénoliques de différents extraits végétaux a été étudiée (Tableau IV.2-11). Les essais de fixation ont été réalisés à 25°C, à pH 9, avec un ratio extrait/résine de 20 et sur une durée de fixation de 6 heures.

Tableau IV.2-11 : concentration des différents extraits végétaux avant et après l'équilibre

Dilution de l'extrait	**Extrait de bagasse de canne à sucre**		**Extait de pulpe de betterave**		**Extrait de son de blé**		**Extrait de copeaux de hêtre**	
	Co	Ceq	Co	Ceq	Co	Ceq	Co	Ceq
2/5	461,2	100,7	136,7	13,5	65,3	5,4	19,3	2,9
½	539,7	105,2	178,8	23,7	84,0	12,3	27,1	8,2
3/5	638,1	244,2	214,1	34,7	102,2	22,4	34,0	13,4
2/3	722,1	257,2	253,5	56,3	117,7	24,2	43,6	17,8
4/5	894,6	283,4	287,0	70,7	132,5	31,0	43,9	18,3
8/9	937,1	287,4	314,3	112,9	151,3	32,6	47,6	20,7
1/1	1113,7	385,7	357,6	135,7	168,2	50,6	53,8	35,0

Co: concentration initale (mgEAG/L); Ceq: concentration à l'équilibre (mgEAG/L) ;
Conditions de fixation : durée de fixation (6h), ratio extrait/résine (20), température (25°C)

Comme précédemment, les résultats (Tableau IV.2-12) indiquent que l'évolution des capacités d'adsorption reste directement proportionnelle à la concentration initiale des extraits. Ainsi, plus la teneur initiale en composés phénoliques est importante, plus la capacité de fixation est élevée. Le traitement de l'extrait de bagasse a permis de fixer jusqu'à 14,6 mg EAG/g alors que pour l'extrait de hêtre la capacité ne dépasse pas 0,5 mg EAG/g.

Tableau IV.2-12 : influence de la concentration initiale de différents extraits végétaux sur les performances de fixation de la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl (pH 9, 25°C)

Dilution de l'extrait	Bagasse de canne à sucre		Pulpe de betterave		Son de blé		Copeaux de hêtre	
	qf	Yf	qf	yf	qf	yf	qf	yf
2/5	7,2	78,2	2,5	90,1	1,2	91,7	0,3	84,9
1/2	8,7	80,5	3,1	86,8	1,4	85,4	0,4	69,7
3/5	na	Na	3,6	83,8	1,6	78,1	0,4	60,5
2/3	9,3	64,4	3,9	77,8	1,9	79,4	0,5	59,2
4/5	12,2	68,3	4,3	75,4	2,0	76,6	0,5	58,2
8/9	13,0	69,3	4,0	64,1	2,4	78,4	0,5	56,6
1/1	14,6	65,4	4,4	62,0	2,4	69,9	na	na

qf : capacité de fixation (mgEAG/g) ; yf : rendement de fixation (%) ; na: non analysé ;
Conditions de fixation : durée de fixation (6h), ratio extrait/résine (20), température (25°C)

L'évolution croissante des capacités de fixation indique que la résine n'est pas saturée. Néanmoins les rendements de fixation diminuent pour l'ensemble des extraits avec l'augmentation des concentrations initiales en soluté (Tableau IV.2-12). Ainsi cela illustre bien l'apparition d'une limitation qui perturbe le processus de fixation. Ces limitations pourraient provenir de la présence de différentes molécules comme les sucres ou les sels, qui pourraient perturber les interactions entre les polyphénols et la résine comme lors de la fixation avec les solutions multisolutés.

L'observation des isothermes d'équilibre (Figure IV.2-9) et des coefficients de distribution (cf. **annexe 2**) permet de caractériser les échanges.

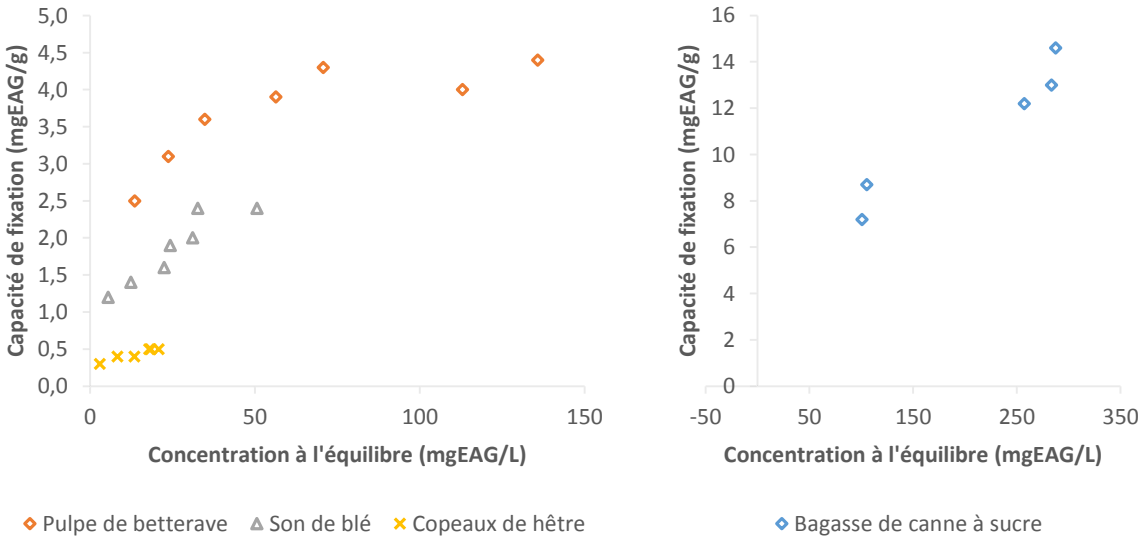


Figure IV.2-9 : isothermes d'échange à partir de différents extraits végétaux avec la résine IRA 900 Cl

La tendance est plutôt linéaire pour les quatre extraits dont la concentration en composés phénoliques est faible, même la bagasse, dont la teneur en composés phénoliques est plus élevée, présente une forme qui parait linéaire.

Les isothermes d'équilibre des composés phénoliques issus des extraits de bagasse de canne à sucre et de pulpe de betterave présentent des formes de type « L » avec des palliers perceptibles. Les représentations de Scatchard pour l'évolution du coefficient de distribution décrivent des pentes négatives caractéristiques des formes de Langmuir (cf. **annexe 2**).

Pour les isothermes des composés phénoliques issus des extraits de son de blé et de copeaux de hêtre, les allures sembles linéaires. Du fait de la faible étendue des gammes de concentrations, il semblerait qu'on soit sur les portions linéaires d'une forme de Langmuir sans plateau distinct. Les représentations des coefficients de distribution en fonction de la capacité d'adsorption confirment ces observations avec des pentes négatives pour les deux systèmes et même une évolution de type « H » traduisant une très forte affinité de la résine pour les polyphénols du bois de hêtre.

Il apparait ainsi que la majorité des systèmes peut être décrite par le modèle de Langmuir, la distribution des composés phénoliques issus de différentes matrices végétales se fait donc sur une surface homogène en monocouche sur des sites de fixation énergétiquement identiques.

IV.2.2.3 Conclusion

Les essais de purification réalisés sur des extraits de végétaux confirment les tendances observées avec les solutions modèles. Les résines anioniques restent plus efficaces que les résines adsorbantes. Les résines adsorbantes ne peuvent être utilisées directement sur un extrait alcalin, une acidification est indispensable afin de permettre une fixation efficace. Les résines anioniques restent efficaces sur une plus large gamme de pH, mais privilégient des conditions alcalines.

La résine anionique choisie (IRA 900 Cl) permet une purification efficace des extraits hémicellulosiques, avec une élimination des composés phénoliques initialement présents pouvant atteindre plus de 90% sur un seul cycle de fixation de 6 heures, dans le cas par exemple de la bagasse de canne à sucre.

Les performances varient légèrement en fonction de la nature et de la concentration initiale de l'extrait, ainsi des concentrations initiales en composés phénoliques autour de 200-300 mg EAG/L permettent d'atteindre plus de 97% de fixation pour des extraits de bagasse ou de pulpe. Alors que pour des extraits de son de blé et surtout de copeaux de hêtre, pour atteindre les mêmes performances, les extraits doivent être plus dilués. Ces différences sont liées à la nature des composés phénoliques et des milieux dans lesquels ils se trouvent, qui provoquent des comportements différents lors de la phase de fixation.

L'association en série de différentes résines (une adsorbante suivi d'une anionique) est une solution qui permet d'améliorer fortement la fixation des composés phénoliques et qui présente l'avantage de faciliter la désorption et la récupération des composés fixés. Ainsi plus de 97% des composés initialement présents dans un extrait de bagasse de concentration initiale de près de 1000 mg EAG/L ont pu être fixés sur deux cycles successifs. Cette solution apparait plus avantageuse que la multiplication de cycles avec des résines identiques.

Toutes ces caractéristiques ont permis de proposer deux schémas de fractionnement (cf. **annexe 1**) adaptés aux spécificités des différentes biomasses. Ainsi, le fractionnement des biomasses fortement

ligneuses pourrait se faire avec une phase d'extraction par traitement alcalin en configuration contacteur-imprégnateur, suivi d'une séparation liquide/solide via un décanteur centrifuge, une étape de concentration et d'élimination des composés minéraux par ultrafiltration et diafiltration. Enfin pour la fixation des composés phénoliques présents dans le rétentat le passage à travers deux résines anioniques en série.

Pour le fractionnement des biomasses faiblement ligneuses, la phase d'extraction pourrait se faire par traitement hydrothermique en configuration contacteur-imprégnateur, suivi d'une séparation liquide/solide via un décanteur centrifuge, une étape de concentration par ultrafiltration. Enfin pour la fixation des composés phénoliques présents dans le rétentat le passage à travers une résine adorbante associée à une résine anionique en série.

Au niveau de la désorption et de la régénération, les résines adsorbantes permettent généralement de désorber près de la moitié des composés fixés en un cycle de désorption de deux heures avec l'éthanol 96% comme éluant. Pour les résines anioniques qui sont les plus performantes pour la fixation des composés phénoliques (IRA 900 Cl ou Ambersep 900 OH), la désorption reste très limitée, avec en moyenne moins de 20 % de désorption des composés fixés, sur la même durée, avec de l'éthanol acidifié comme éluant. Ces faibles performances laissent transparaître la force des liaisons entre les solutés et la matrice en polystyrène des résines anioniques. La résine IRA 958 Cl avec une matrice en polymère d'acrylate et non en polystyrène, présente des performances de fixation inférieures, qui sont compensées par des performances de désorption plus élevées. Ainsi, au final elle permet la récupération d'une quantité plus importante de composés phénoliques.

La classification des isothermes d'équilibre de Giles (1974), ainsi que les hypothèses de Hinz (2001) liées aux coefficients de distribution, ont permis de caractériser les différents échanges. La détermination des isothermes d'équilibre a permis d'identifier et de comparer le comportement des composés phénoliques dans différents systèmes. Comme dans l'étude des solutions modèles, la majorité des systèmes peut être convenablement décrite par le modèle de Langmuir. Cependant même si le modèle est confirmé, des différences transparaissent en fonction des systèmes qui témoignent d'une saturation plus ou moins importante de la résine en fonction de la composition de l'extrait.

La fixation des polyphénols présents dans l'extrait de copeaux de hêtre a été réalisée à partir d'un extrait avec une concentration faible en composés phénoliques avec probablement, du fait de la structure et de la composition du hêtre, une présence limitée de molécules interférentes. L'évolution de l'isotherme est alors de forme linéaire et croissante, et l'affinité pour la résine est importante.

La fixation des polyphénols des extraits de bagasse, comme celle de la pulpe, parait plus complexe du fait d'une concentration initiale en polyphénols plus importante qui semble permettre de se rapprocher plus rapidement de la saturation de la résine. La présence plus importante de molécules interférentes, comme les sucres ou les sels, pourrait également perturber la fixation. Ces conclusions permettent seulement d'identifier le mode de fixation des solutés qui semblent se faire en monocouche, sur une surface d'adsorbant homogène qui se remplit progressivement.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des différents modèles cinétiques et d'équilibres. La validation des modèles et l'identification de leurs paramètres spécifiques permettra d'apporter plus de précision sur le comportement des polyphénols lors de la fixation. La détermination de ces paramètres devrait permettre de modéliser la fixation des composés phénoliques dans différents systèmes.

Chapitre V : Modélisation

Etude de la cinétique et des comportements à l'équilibre de la fixation de polyphénols à partir de solutions modèles et d'extraits hémicellulosiques de végétaux

V.1 Etude cinétique 233
V.2 Etude de l'équilibre 252

V.1 Etude cinétique

L'étude de la cinétique de fixation des solutés a pour objectif la compréhension des étapes nécessaires au transport des entités du centre de la solution jusqu'au site actif dans la résine. Elle est généralement réalisée par l'utilisation de modèles descriptifs qui permettent à la fois de caractériser les mécanismes et de calculer les paramètres permettant la modélisation. Cette étape est importante car elle doit permettre l'identification des paramètres limitants l'efficacité de fixation et participe donc à la définition des conditions opératoires optimales.

V.1.1 Modèles

V.1.1.1 Description

Le mécanisme d'échange peut être résumé en deux étapes :

- La diffusion des entités jusqu'au site actif
- La chimisorption ou réaction d'échange chimique

Dans le cas des résines ioniques, le phénomène limitant est souvent la diffusion car la réaction d'échange entre deux ions sur le site est très rapide. Deux types de limitation par diffusion se distinguent (Figure V.1-1) :

- La diffusion dans un film liquide stagnant autour du grain de résine, c'est la diffusion dans le film
- La diffusion dans la particule, à l'intérieur du grain, c'est la diffusion interne ou intra particulaire

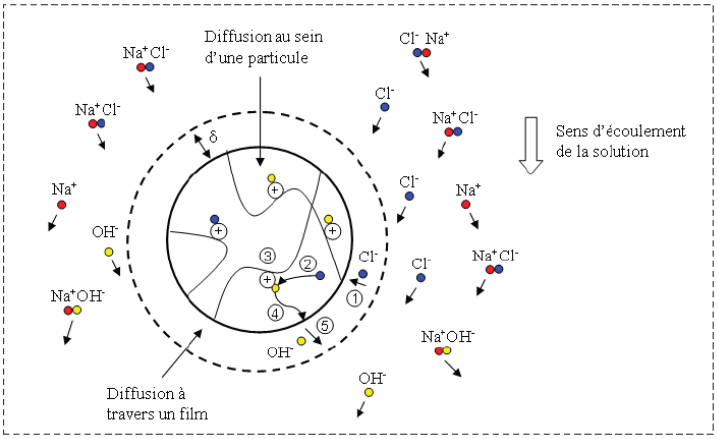


Figure V.1-1 : représentation des étapes de la cinétique d'échanges dans le cas d'un échange ionique (DE DARDEL, 1998)

C'est deux phénomènes de diffusion se déroulent en série dans un échange (Figure V.1-2). Il est important d'identifier l'étape la plus lente car c'est elle qui déterminera la cinétique globale de l'échange.

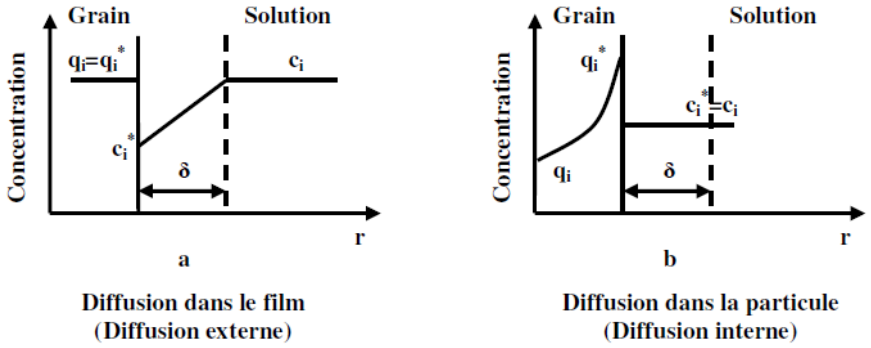


Figure V.1-2 : deux types de limitation par la diffusion : a : diffusion dans le film est prépondérante ; b : diffusion dans la particule est prépondérante

L'étape la plus lente de ce processus cinétique est celle qui va conditionner la vitesse du processus de fixation. Ainsi, la détermination de cette étape limitante permet de caractériser la cinétique, de mieux comprendre la limitation et donc de proposer des solutions pour améliorer l'efficacité du système.

Généralement la détermination des coefficients de diffusion permet d'identifier le phénomène limitant l'efficacité de la fixation. Les modèles les plus couramment utilisés pour déterminer les mécanismes qui contrôlent la fixation peuvent être regroupés en deux catégorie (Ho and McKay, 2000):

- Ceux qui considèrent que l'adsorption est principalement commandée par le transfert de masse (diffusion de surface, diffusion dans les pores, etc.).
- Ceux qui considèrent que l'adsorption est régie par des phénomènes de surface.

V.1.1.2 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

Dans ce modèle, le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant serait lié à la capacité d'adsorption. La force motrice du transfert est le gradient de concentration dans la résine, entre la concentration à l'instant t et la concentration maximale à l'équilibre.

Le modèle est représenté par l'équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

La loi de vitesse après application de la condition initiale $q_t = 0$ à $t=0$, permet après intégration d'obtenir l'équation linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

$$\log(q_e - q_t) = f(t)$$

Avec q_e et q_t : quantité de soluté adsorbée sur un gramme d'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg/g)

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour une cinétique d'ordre 1 (1/min)

Le modèle du pseudo-premier ordre, qui peut être écrit après une linéarisation de l'équation de Lagergren, considère un équilibre réversible des solutés entre la phase liquide et la phase solide. Le

modèle du pseudo-premier ordre peut convenir à de nombreuses situations d'adsorption différentes pour des systèmes proches de l'équilibre.

V.1.1.3 Modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho et Mac Kay)

Le modèle du pseudo second ordre (Ho and McKay, 1999) est représenté par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Après intégration, on trouve l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e^2}} + \frac{t}{q_e}$$

$$\frac{1}{q_t} = f(t)$$

Avec k_2 : constante de vitesse d'ordre 2 (g/(mg.min))

Ce modèle est plus complet, puisqu'il pondère les valeurs loin de l'équilibre avec celle proche de l'équilibre. Il est donc applicable sur l'ensemble du domaine de fonctionnement des opérations chromatographiques.

V.1.1.4 Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Elovich and Larionov, 1962) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que le nombre de sites d'adsorption augmente avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches. Mais ce modèle est principalement utilisé pour caractériser les phénomènes de chimisorption.

Le modèle est représenté par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

Après intégration, on trouve l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t$$

Avec
α : vitesse d'adsorption initiale (mg/(g.min))
β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg)

V.1.1.5 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

L'approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuie sur des travaux de Weber (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la capacité de fixation (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{id}).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

Avec : **k_{id}**, constante de diffusion intraparticule en (mg. $min^{1/2}$/g) et **C** constante liée à l'épaisseur de la couche limite autour de l'adsorbant. Lorsque la diffusion intra-particulaire est le phénomène limitant, le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est linéaire. Si le tracé passe par l'origine on considère que la cinétique est uniquement liée à cette diffusion.

Remarque :

Certains auteurs préconisent l'utilisation du modèle de Boyd (Boyd et al., 1947) pour mettre en évidence la contribution de la diffusion intra-particulaire dans l'adsorption d'un soluté.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

$$B_t = -0{,}4977 - \mathrm{Ln}(1-F)$$

Avec : **F**, représentant la fraction de soluté adsorbée à un instant t ; q_e et q_t la quantité de soluté adsorbée après l'équilibre et après un instant t, et B_t est une fonction mathématique de F.

Le tracé de B_t en fonction du temps permet d'identifier le mécanisme qui contrôle la diffusion. Ainsi si le tracé est linéaire et passe par l'origine la diffusion dans le film est l'étape limitante.

Le Tableau V.1-1 répertorie des exemples de travaux dans lesquels la cinétique de fixation des différents composés phénoliques est modélisée, soit par des modèles cinétiques, soit par des modèles de diffusion. Il apparait que pour la fixation de composés phénoliques sur des résines, le modèle le plus souvent retrouvé pour décrire la cinétique est le modèle du pseudo-second ordre (Fierro et al., 2008).

Tableau V.1-1 : exemple de modèle cinétique appliqué à l'adsorption de composés phénoliques (Soto et al, 2010)

Modèle cinétique dominant	Soluté	Adsorbant	Références
Pseudo premier ordre	phenol	charbon actif	Mohanty et al., 2008a; 2008b
	polyphénol modèle de la pomme	résines polymeriques hyper-réticulé	Kammerer et al., 2010
Pseudo second ordre	modèle phénolique	résine macroporeuse	Zhang et al., 2006
	modèle phénolique	résine acrylique	Pan et al., 2008
	modèle phénolique	résines polymeriques hyper-réticulé	Huang, 2009
	catechol and resorcinol	résines	Huang et al., 2009
	modèle phénolique	résines SDB et acrylique	Pompeu et al., 2010
Elovich	modèle phénolique	charbon actif	Tseng et al., 2006

Modèle de diffusion dominant	Soluté	Adsorbant	Références
diffusion intra particulaire	phenol et acide salicylique	résine hyper-réticulé	WANG et al., 2004
	composés colorés	charbon actif	Arslanog˘lu et al., 2005
	Phenols	fibre de charbon actif	Liu et al., 2010a,2010b
diffusion dans le film	modèle phénolique	adsorbant carboné	Ioannou and Simitzis, 2009
	modèle phénolique	zéolites	Sprynskyy et al., 2009

V.1.2 Cinétique sur des solutions modèles

Les résultats des différentes études cinétiques réalisées à partir des solutions modèles sont utilisés pour la détermination des paramètres relatifs aux différents modèles cinétiques. L'objectif est d'identifier les modèles cinétiques représentatifs des différents systèmes en fonction de la nature du soluté, du type de résine et de la présence ou non de sucres. L'acquisition des paramètres des modèles identifiés permettra de modéliser la cinétique de fixation des différents systèmes.

V.1.2.1 Cinétique de fixation de l'acide coumarique

V.1.2.1.1 Comparaison des résines

Dans un premier temps, une étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de l'acide coumarique. Cela a permis la comparaison de la cinétique de fixation de l'acide coumarique après un traitement sur une résine adsorbante (FPX 66) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) (Figure V.1-3). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution d'acide coumarique de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C.

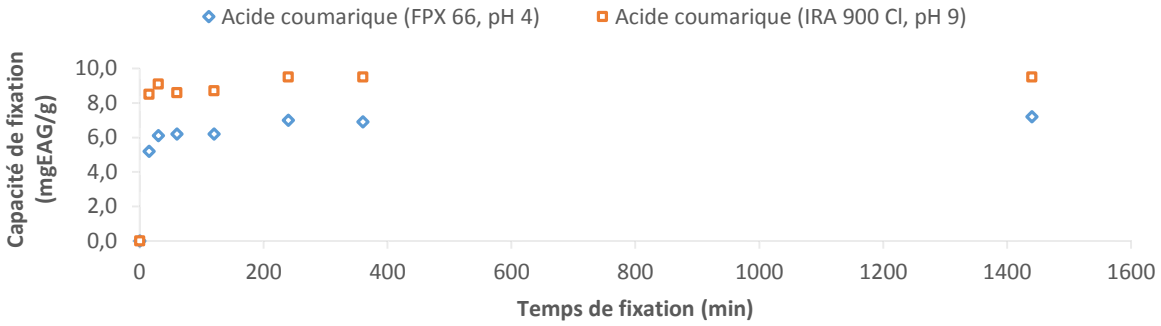


Figure V.1-3 : évolution de la capacité de fixation de l'acide coumarique en fonction du temps pour la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl

Dans un premier temps, les modèles de Boyd et de diffusion externe ont été évalués (cf. **annexe 4**) mais aucune corrélation ne se dégage. La diffusion externe ne constitue donc pas l'étape la plus limitante.

Le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour les deux systèmes car il présente la meilleure corrélation (Tableau V.1-2). La cinétique dépend donc essentiellement de la réaction de sorption des solutés sur la phase solide des résines adsorbantes. La comparaison des constantes cinétiques indique que la vitesse de fixation est plus rapide avec la résine IRA 900 Cl. De plus elle permet une capacité de fixation plus élevée (9,6 contre 7,3 mg EAG/g). La détermination des paramètres des différents modèles cinétiques a été obtenue par régression linéaire (cf. **annexe 5**).

Tableau V.1-2 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de l'acide coumarique avec la résine FPX 66 et la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	FPX 66	IRA 900-Cl
	Paramètres	Acide coumarique (1 g/L)	Acide coumarique (1 g/L)
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	2,30	2,05
	k_1 (1/min)	0,007	0,000
	R^2	0,6775	0,204
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**7,26**	**9,55**
	k_2 (g/(mg.min))	**12,95**	**1,27**
	R^2	**0,9998**	**0,9999**
Elovich	α (mg/g/min)	5,62	3,08E+14
	β (g/mg)	1,07	4,37
	R^2	0,8075	0,6074
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,118	0,028
	C	4,129	8,662
	R^2	0,3716	0,5192

V.1.2.1.2 Influence de la présence de sucres

Pour la suite de l'étude cinétique sur l'acide coumarique, le choix a été fait de poursuivre avec la résine anionique IRA 900 Cl, du fait de sa capacité de fixation plus importante.

L'étude cinétique se propose d'évaluer l'influence de la présence de sucres sur la fixation de l'acide coumarique (Figure V.1-4). Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre la comparaison de la fixation sur résines anioniques de l'acide coumarique, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes d'acide coumarique avec une concentration de 0,5 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L). Ces sucres ont été choisis, car ce sont les principaux composants des hémicelluloses extraites à partir des différentes biomasses du projet Pentoval. Lors de l'obtention des extraits hémicellulosiques l'arabinose peut être présent, co-extrait avec le xylose lors de l'hydrolyse des arabinoxylanes dans le cas du son de blé ou de la bagasse de canne à sucre, ou simplement extrait lors de l'hydrolyse des arabinanes dans le cas de la pulpe de betterave. Les expériences ont été réalisées à 25°C, avec un ratio solution/résine de 10 et sur une durée de 24 heures.

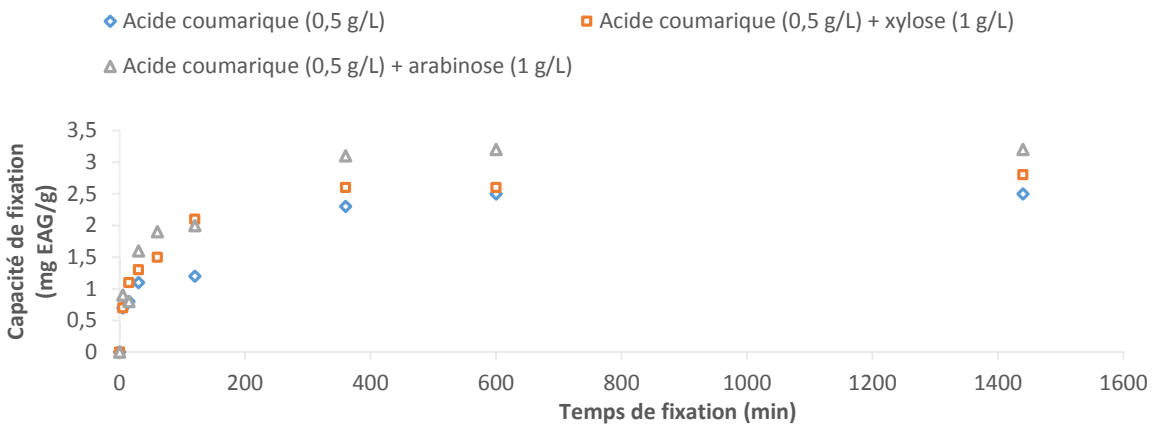


Figure V.1-4 : évolution de la capacité de fixation de l'acide coumarique en fonction du temps en présence ou en absence de sucres avec la résine IRA 900 Cl

Les modèles de Boyd et de diffusion externe ont été évalués (cf. **annexe 4**) avec une corrélation élevée mais sans passer par l'origine. La diffusion externe ne constitue donc pas l'étape la plus limitante.

Le modèle du pseudo second ordre présente la meilleure corrélation pour l'ensemble des systèmes en présence (Tableau V.1-3). L'observation des constantes de vitesse du pseudo second ordre indique que la présence de sucres permet d'accélérer la cinétique. De plus il semble que la présence de sucres permet d'avoir une capacité maximale de fixation supérieure. En présence d'arabinose la capacité maximale de fixation est de 3,3 mg EAG/g alors qu'elle n'est que de 2,6 mg EAG/g en absence de sucres. Il semble ainsi que la présence de sucres favorise la fixation.

Tableau V.1-3 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de l'acide coumarique en présence ou en absence de sucres avec la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900-Cl		
	Paramètres	Acide coumarique	Acide coumarique + xylose	Acide coumarique + arabinose
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	2,08	2,05	2,74
	k_1 (1/min)	0,006	0,007	0,0104
	R^2	0,9535	0,9599	0,9906
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**2,58**	**2,84**	**3,25**
	k_2 (g/(mg.min))	**661,9**	**316,6**	**398,7**
	R^2	**0,9931**	**0,9986**	**0,9985**
Elovich	α (mg/g/min)	0,26	0,43	0,39
	β (g/mg)	2,66	2,48	2,07
	R^2	0,9073	0,9677	0,9343
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,058	0,058	0,069
	C	0,721	1,043	1,109
	R^2	0,8440	0,8036	0,7831

acide coumarique (0,5 g/L), xylose (1g/L) et arabinose (1 g/L)

Ces observations laissent supposer un effet coopératif de l'arabinose avec l'acide phénolique pour faciliter la fixation sur la résine anionique. Des études menées sur d'autres composés phénoliques permettront de savoir si cet effet est lié aux propriétés de l'acide coumarique, ou s'il peut être retrouvé avec d'autres formes de molécules phénoliques.

V.1.2.2 Cinétique de fixation de l'acide férulique

V.1.2.2.1 Comparaison des résines

Cette étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de l'acide férulique. Cela a permis la comparaison de la cinétique de fixation de l'acide férulique après un traitement sur une résine adsorbante (FPX 66) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) (Figure V.1-5). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution d'acide férulique de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C.

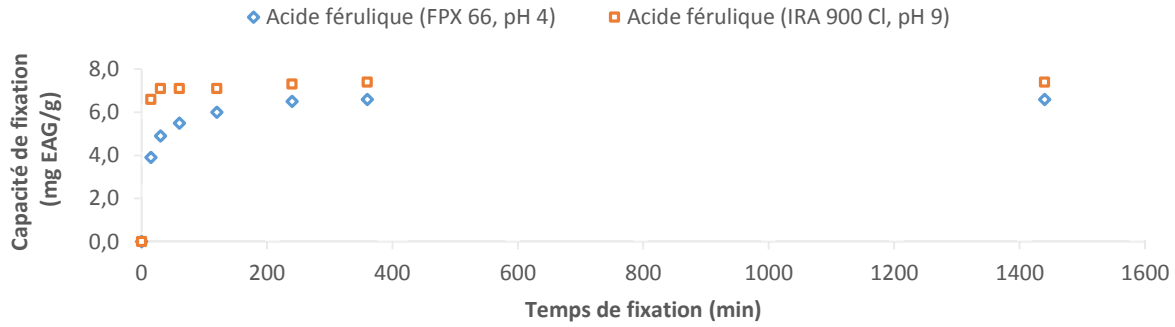


Figure V.1-5 : évolution de la capacité de fixation de l'acide férulique en fonction du temps pour la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl

Les modèles de Boyd et de diffusion externe ont été évalués (cf. **annexe 4**), la régression linéaire est élevée ($R^2 > 0,98$) mais la droite ne passe pas par l'origine. La cinétique de fixation ne semble donc pas uniquement limitée par le transfert externe.

Comme pour l'acide coumarique, le modèle le plus approprié est celui du pseudo second ordre pour les deux systèmes (Tableau V.1-4). L'analyse des constantes du pseudo-second ordre, indique que la vitesse de fixation est plus rapide avec la résine anionique. De plus la capacité maximale de fixation est également supérieure (7,4 mg EAG/g contre 6,6 mg EAG/g). La sélection de cette résine est donc justifiée.

Tableau V.1-4 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de l'acide férulique avec la résine FPX 66 et la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	FPX 66	IRA 900-Cl
	Paramètres	Acide férulique (1 g/L)	Acide férulique (1 g/L)
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	3,34	1,32
	k_1 (1/min)	0,0130	0,0132
	R^2	0,9587	0,8036
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**6,59**	**7,42**
	k_2 (g/(mg.min))	**8,33**	**0,65**
	R^2	**0,9999**	**0,9999**
Elovich	α (mg/g/min)	2,9	1,25E+16
	β (g/mg)	1,07	6,12
	R^2	0,8834	0,7598
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,122	0,018
	C	3,451	6,886
	R^2	0,4366	0,5076

V.1.2.2.2 Influence de la présence de sucres

L'influence de la présence de sucres sur la fixation de l'acide férulique (Figure V.1-6) est évaluée. Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre la comparaison de la fixation sur résines anioniques de l'acide férulique, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes d'acide férulique avec une concentration de 1 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L).

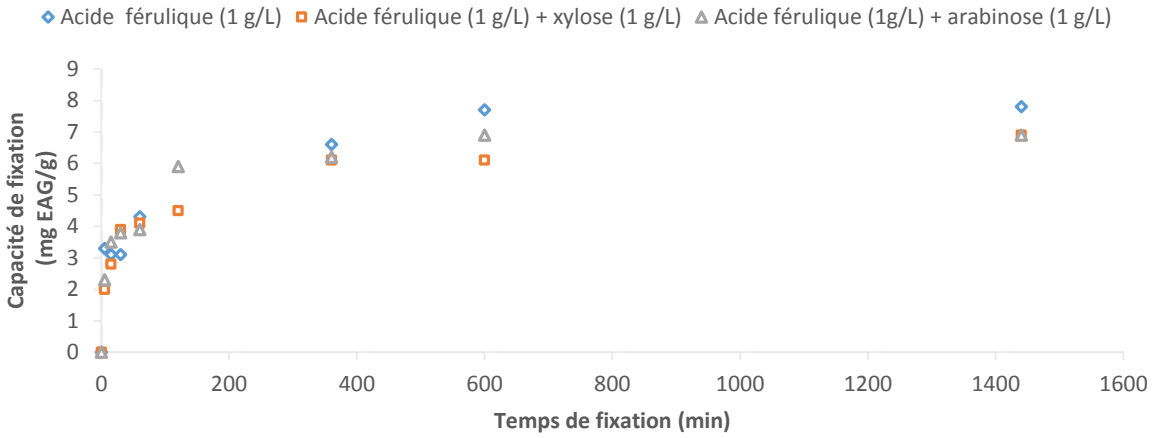


Figure V.1-6 : évolution de la capacité de fixation de l'acide férulique en fonction du temps en présence ou en absence de sucre avec la résine IRA 900 Cl

L'ensemble des systèmes est correctement décrit par le modèle du pseudo-second ordre (Tableau V.1-5). L'observation des constantes cinétiques laisse entrevoir des comportements différents en fonction du type de sucres. En présence de xylose la cinétique semble ralentie, alors qu'en présence d'arabinose elle semble s'accélérer. Le xylose pourrait entrer en compétition avec l'acide férulique et limiter ainsi la fixation. L'arabinose au contraire pourrait faciliter la fixation. Cela pourrait également traduire une affinité de la résine pour le xylose qu'elle ne présente pas pour l'arabinose.

Enfin la présence de sucre semble limiter la capacité maximale de fixation de la résine, qui passe de 7,9 mg EAG/g en absence de sucre à 6,9 et 7,1 mg EAg/g en présence de xylose et d'arabinose respectivement.

Tableau V.1-5 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de l'acide férulique en présence ou en absence de sucre avec la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900-Cl		
	Paramètres	Acide férulique	Acide férulique + xylose	Acide férulique + arabinose
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	5,90	4,63	4,39
	k_1 (1/min)	0,0065	0,005	0,0068
	R^2	0,946	0,9072	0,9322
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**7,89**	**6,93**	**7,05**
	k_2 (g/(mg.min))	**111,6**	**154,8**	**97,7**
	R^2	**0,9978**	**0,9971**	**0,9992**
Elovich	α (mg/g/min)	2,03	1,68	2,56
	β (g/mg)	1,02	1,13	1,13
	R^2	0,9018	0,9833	0,9386
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,153	0,128	0,125
	C	2,918	2,768	3,192
	R^2	0,8840	0,8456	0,7612

acide férulique (1 g/L), xylose (1g/L), arabinose (1 g/L)

V.1.2.3 Cinétique de fixation de la lignine

V.1.2.3.1 Comparaison des résines

Cette étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer l'influence du type de résine sur la cinétique de fixation de la lignine. Cela a permis la comparaison de la cinétique de fixation de la lignine après un traitement sur une résine adsorbante (HP 20) et une résine d'échange d'ions (IRA 900 Cl) (Figure V.1-7). Les essais ont été réalisés à partir d'une solution de lignine de concentration 1 g/L, avec un ratio solution/résine de 10, à une température de 25°C.

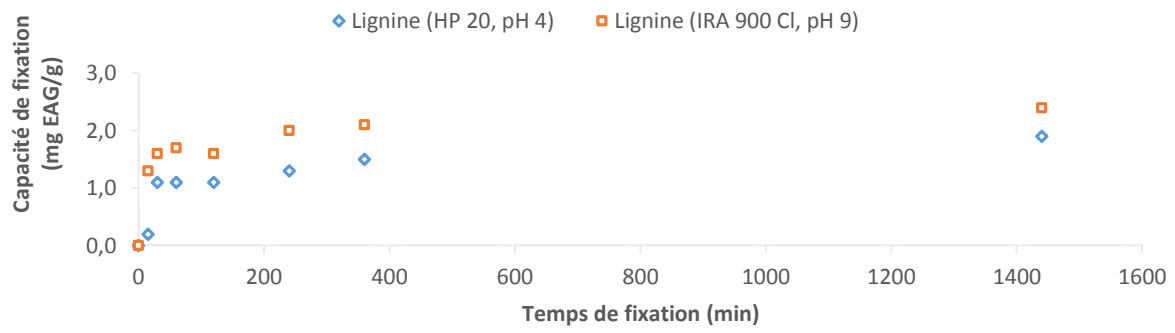


Figure V.1-7 : évolution de la capacité de fixation de la lignine en fonction du temps pour la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl

Les modèles de Boyd et de diffusion externe ont été évalués (cf. **annexe 4**) mais aucune corrélation ne se dégage. La diffusion externe ne constitue donc pas l'étape la plus limitante.

Tableau V.1-6 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de la lignine avec la résine FPX 66 et la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	HP 20	IRA 900-Cl
	Paramètres	Lignine (1 g/L)	Lignine (1 g/L)
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	1,16	1,00
	k_1 (1/min)	0,0020	0,0022
	R^2	0,9263	0,8688
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**1,93**	**2,38**
	k_2 (g/(mg.min))	**2669**	**310**
	R^2	**0,9899**	**0,9983**
Elovich	α (mg/g/min)	0,18	6,95
	β (g/mg)	3,74	4,56
	R^2	0,8944	0,9365
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,044	0,028
	C	0,461	1,411
	R^2	0,7051	0,8499

Comme pour les acides phénoliques, la fixation de la lignine est correctement décrite par le modèle du pseudo-second ordre pour les deux systèmes (Tableau V.1-6). La vitesse de fixation est plus rapide avec la résine anionique. De plus cette résine permet une capacité maximale de fixation plus élevée (2,4 mg EAG/g contre 1,9 mg EAG/g). L'utilisation de cette résine est donc justifiée pour la fixation de la lignine.

V.1.2.3.2 Influence de la présence de sucres

L'influence de la présence de sucres sur la fixation de la lignine (Figure V.1-8) est évaluée. Pour cela des essais ont été réalisés afin de permettre la comparaison de la fixation sur résines anioniques de la lignine, avec ou sans la présence de sucres. Trois solutions différentes de lignine avec une concentration de 0,5 g/L ont été réalisées, la première sans sucre, une seconde avec du xylose (1 g/L) et une troisième avec de l'arabinose (1 g/L).

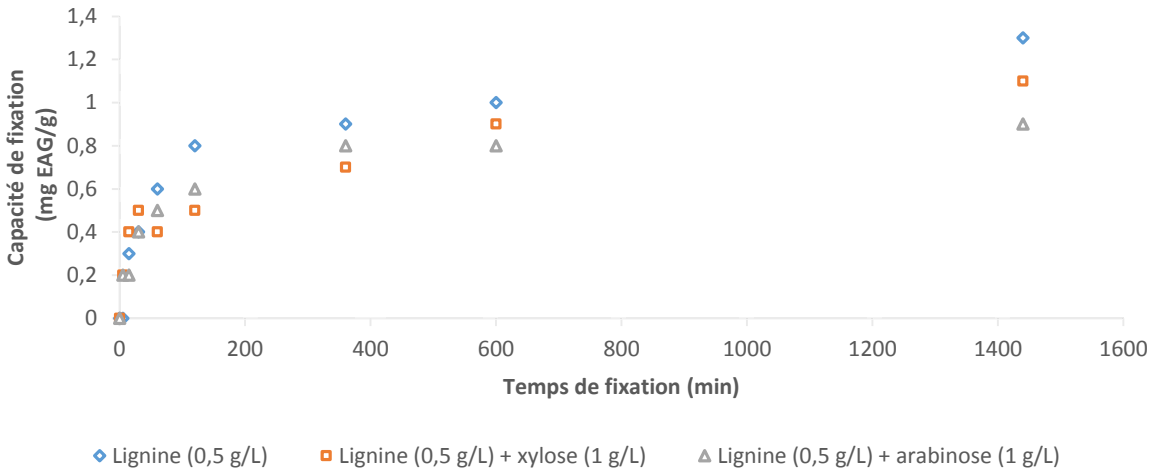


Figure V.1-8 : évolution de la capacité de fixation de la lignine en fonction du temps en présence ou en absence de sucre avec la résine IRA 900 Cl

En présence ou en absence de sucres le modèle du pseudo-second ordre est toujours celui qui décrit le mieux la cinétique (Tableau V.1-7). Il apparait également que la présence de sucre limite la capacité maximale de fixation de la résine qui passe de 1,3 mg EAG/g en absence de sucre à 0,9 mg EAG/g en présence d'arabinose. Malgré cela la présence d'arabinose semble améliorer la cinétique en permettant une vitesse de fixation plus élevée. Au contraire la présence de xylose semble ralentir l'échange. Comme lors de l'étude de l'acide férulique, la nature des sucres présents semble engendrer des comportements différents.

Tableau V.1-7 : paramètres des différents modèles cinétiques pour la fixation de la lignine en présence ou en absence de sucre avec la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900-Cl		
	Paramètres	Lignine	Lignine + xylose	Lignine + arabinose
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	0,98	0,84	0,66
	k_1 (1/min)	0,0025	0,002	0,0065
	R^2	0,8247	0,9249	0,9787
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**1,31**	**1,12**	**0,88**
	k_2 (g/(mg.min))	**4157,5**	**5241,2**	**1796,7**
	R^2	**0,9866**	**0,9768**	**0,9993**
Elovich	α (mg/g/min)	0,06	0,16	0,08
	β (g/mg)	4,8	6,46	7,4
	R^2	0,9752	0,8966	0,9774
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,027	0,024	0,019
	C	0,347	0,262	0,28
	R^2	0,8962	0,9697	0,7962

Lignine (0,5 g/L), xylose (1g/L), arabinose (1 g/L)

V.1.2.4 Cinétique de fixation d'un mélange de polyphénols

Dans ce dernier exemple sur des solutions modèles, les cinétiques (Figure V.1-9) sont réalisées à partir de trois solutions multi-solutés avec dans chacune un mélange d'acide coumarique (0,5 g/L), d'acide férulique (1 g/L) et de lignine (1 g/L) avec pour chacune un sucre différent ajouté dans les mêmes concentrations (1 g/L), soit un ose (du xylose ou de l'arabinose) soit un polysaccharide (du xylane).

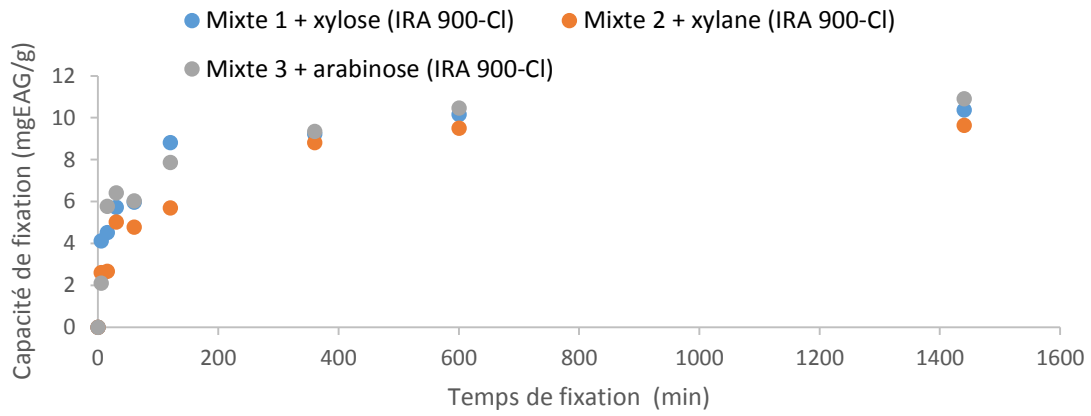


Figure V.1-9 : cinétique de fixation sur des solutions multi-solutés avec la résine IRA 900 Cl, pH 9, 25°C

Les résultats montrent une cinétique similaire pour les trois solutions, la fixation maximale est obtenue après 600 minutes de contact.

La régression des modèles de Boyd et de la diffusion externe montre une bonne corrélation lorsque le xylane est introduit, et qui pourrait limiter le transfert externe (cf. **annexe 4**). Le modèle est particulièrement validé pour les temps les plus longs. Au début, la cinétique ne semble pas limitée par la diffusion externe.

Pour les autres mélanges, la diffusion externe ne joue aucun rôle. Les autres modèles ont donc été étudiés. Le Tableau V.1-8 répertorie les paramètres spécifiques des différents modèles évalués. Les résultats montrent que c'est toujours le modèle du pseudo second-ordre qui permet la meilleure description de la cinétique.

Tableau V.1-8 : détermination des paramètres des différents modèles cinétiques pour des solutions multi-solutés avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900-Cl		
	Paramètres	Mixte 1 + xylose	Mixte 2 + xylane	Mixte 3 + arabinose
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	6,21	7,63	6,90
	k_1 (1/min)	0,0056	0,0065	0,0046
	R^2	0,9207	0,9866	0,9302
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**10,54**	**9,96**	**11,1**
	k_2 (g/(mg.min))	**70,8**	**205,8**	**116,4**
	R^2	**0,9992**	**0,9978**	**0,9986**
Elovich	α (mg/g/min)	4,48	1,07	2,49
	β (g/mg)	0,78	0,69	0,69
	R^2	0,9356	0,9352	0,9416
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,183	0,213	0,206
	C	4,815	3,116	4,496
	R^2	0,7843	0,8333	0,7645

Dans les mêmes conditions, la cinétique est plus rapide et favorable en présence de monosaccharides, qu'en présence de polysaccharides. La présence de xylane ralentit clairement le processus de fixation sur la résine. Ces différences peuvent s'expliquer par l'encombrement plus important que peuvent engendrer les molécules de xylane qui présentent une masse moléculaire élevée (36400 Da). Alors que les monomères de xylose et d'arabinose qui possèdent une masse moléculaire plus faible (150 Da) devraient être moins encombrants pour l'accessibilité des molécules phénoliques à leurs sites de fixation sur la résine. Des répercussions peuvent être observées sur la capacité maximale de fixation de la résine qui diminue en passant de de 11,1 mg EAG/g en présence d'arabinose à 10 mg EAG/g en présence de xylane.

V.1.2.5 Conclusion sur les solutions modèles

La totalité des systèmes est corectement décrite par le modèle du pseudo second ordre. Dans la littérature, le plus souvent le modèle le plus approrié pour modéliser le comportement cinétiques des composés phénoliques est le modèle du pseudo-second ordre (Fierro et al., 2008 ; Caqueret et al., 2012).

Les expériences réalisées ont permis de comparer deux types de résines et pour l'ensemble des composés phénoliques, la cinétique est plus rapide avec la résine anionique. L'influence de la présence de sucres a également pu être évaluée. Il est apparu qu'en fonction de la nature du sucre, son influence sur la cinétique est différente. En présence d'arabinose, dans la majorité des systèmes, la fixation se déroule plus rapidement. A l'inverse, en présence de xylose ou de xylane, la fixation semble perturbée, et la cinétique est plus lente. Le xylose pourrait présenter une affinité avec la résine et le xylane pourrait engendrer une gêne stérique qui perturberait l'échange entre les molécules phénoliques et la résine.

V.1.3 Cinétiques sur des polyphénols naturels

Il est maintenant proposé d'étudier la cinétique de fixation de polyphénols présents dans des extraits naturels de végétaux. Les résultats des études cinétiques sont donc utilisés pour identifier les modèles

cinétiques correspondants à chaque système. La détermination des paramètres des modèles validés permettra de modéliser la cinétique de fixation des polyphénols issus des différentes biomasses étudiées.

V.1.3.1 Cinétique de fixation de polyphénols issus de la bagasse de canne à sucre

Dans ce premier exemple, l'étude cinétique (Figure V.1-10) se focalise sur le traitement d'un extrait hémicellulosique alcalin de bagasse de canne à sucre sur différentes résines d'échange d'ions.

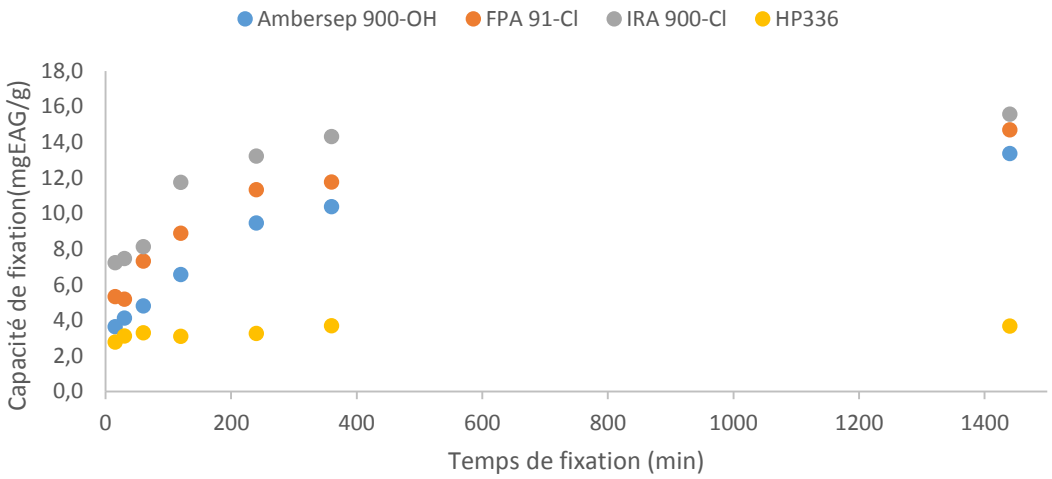


Figure V.1-10 : cinétique de fixation sur un extrait de bagasse de canne à sucre (pH 12) avec des résines d'échange d'ions, 25°C

Le profil cinétique est similaire pour les trois résines anioniques (Ambersep 900-OH, FPA 91-Cl et IRA 900 Cl). Le temps pour atteindre l'état stationnaire est également très proche, aux environs de 400 minutes. Avec la résine cationique (HP 336), l'état stationnaire est atteint plus rapidement avec une capacité de fixation limitée qui ne dépasse pas 4 mg EAG/g.

Dans un premier temps, la détermination des modèles de Boyd et de la diffusion externe (cf. **annexe 4**) permet de vérifier l'impact de cette étape de transfert dans le processus de fixation des composés phénoliques présents dans l'extrait de bagasse de canne à sucre. Les régressions linéaires de ces deux modèles montrent que la diffusion externe limite l'efficacité de la fixation, principalement dans les temps finaux. Dans les temps initiaux, ces deux modèles ne sont plus concordants. Ce résultat est similaire à celui obtenu avec le mélange de composés phénoliques avec du xylane. Cette limitation serait due à la présence des hémicelluloses qui ralentissent le transfert des composés phénoliques. La corrélation est particulièrement élevée avec la résine IRA 900 Cl.

Tableau V.1-9 : paramètres des différents modèles cinétiques pour un extrait hémicellulosique de bagasse de canne à sucre (pH 12) avec des résines d'échange d'ions

Modèles	Résine	Ambersep 900-OH	FPA 91-Cl	IRA 900-Cl	HP 336
	Paramètres	Extrait de bagasse de canne à sucre, pH 12			
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	**10,73**	11,54	7,61	0,48
	k_1 (1/min)	**0,0039**	0,0051	0,0041	0,0021
	R^2	**0,9989**	0,9931	0,9889	0,5185
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**14,18**	**15,27**	**15,97**	**3,69**
	k_2 (g/(mg.min))	**736,1**	**315,7**	**103,2**	**40,9**
	R^2	**0,9953**	**0,9975**	**0,9994**	**0,9995**
Elovich	α (mg/g/min)	0,5	1,1	3,1	77767,5
	β (g/mg)	0,43	0,44	0,47	5,44
	R^2	0,9605	0,9742	0,9281	0,7792
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,298	0,284	0,259	0,022
	C	3,192	5,136	7,377	2,944
	R^2	0,9029	0,8719	0,7641	0,6495

Le Tableau V.1-9 répertorie les paramètres spécifiques relatifs aux différents modèles cinétiques évalués. L'observation du comportement des résines d'échange d'ions révèle que le modèle du pseudo second ordre est celui qui correspond le mieux aux cinétiques mises en œuvre.

Les capacités maximales de fixation sont assez similaires pour les résines anioniques (entre 14 et 16 mg EAG/g) avec un léger avantage pour les résines sous forme chlorure (IRA 900 Cl et FPA 91 Cl).

L'analyse des constantes cinétiques du pseudo second ordre révèle des différences importantes dans le comportement des résines (Tableau V.1-9). Ainsi la constante cinétique du pseudo second ordre de la résine IRA 900 Cl, est trois et sept fois plus petite que celles des résines FPA 91 Cl et Ambersep 900 OH respectivement. Le transfert est donc beaucoup plus rapide avec la résine IRA 900 Cl. Contrairement aux autres résines anioniques, sa matrice est constituée d'un groupement fonctionnel triméthyl ammonium et non ammonium quaternaire, pouvant lui permettre d'échanger plus rapidement ces ions chlorures avec les solutés présents dans l'extrait.

Remarque : Bien que le modèle du pseudo premier ordre présente un coefficient de corrélation plus élevé que celui du pseudo second ordre pour la cinétique de fixation réalisée avec la résine Ambersep 900-OH, il s'avère que le ratio entre la capacité d'adsorption théorique et la capacité d'adsorption expérimentale est très éloigné de l'unité (0,80), par rapport à celui observé pour le modèle du pseudo second ordre. De ce fait le modèle du pseudo second ordre est celui qui représente le mieux cette cinétique.

V.1.3.2 Cinétique de fixation de polyphénols issus de différentes biomasses lignocellulosiques

Dans ce dernier exemple l'étude se focalise sur la cinétique de fixation (Figure V.1-11) de différents extraits hémicellulosiques alcalins éprouvés sur la résine anionique IRA 900 Cl après ajustement à pH 9.

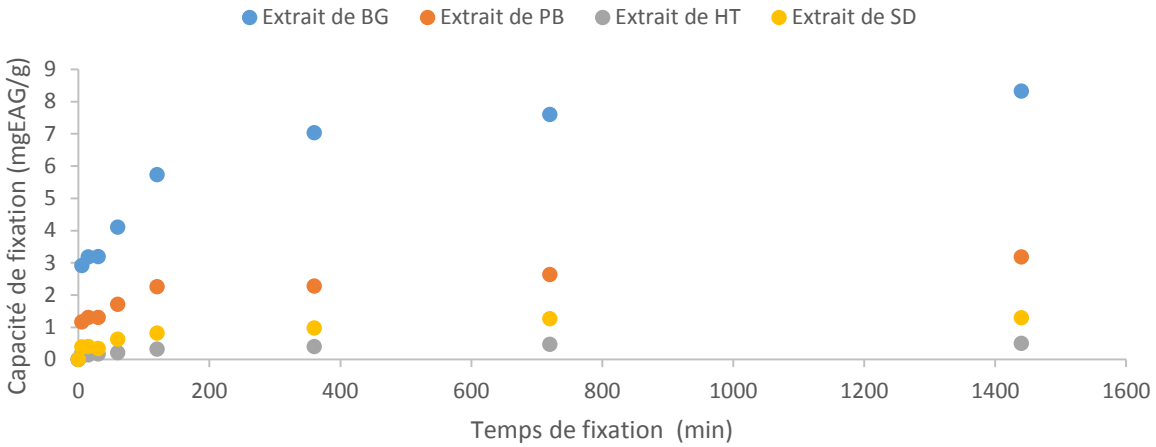


Figure V.1-11 : suivi de la capacité de fixation en fonction du temps de polyphénols issus de différents extraits végétaux avec la résine IRA 900 Cl, pH9, 25°C

La teneur en composés phénoliques est très différente selon le type d'extraits mais l'allure des cinétiques est très similaire. La quantité fixée augmente avec le temps de manière quasi linéaire pendant 120 minutes, puis la vitesse de fixation décroit. La capacité maximale semble être atteinte après plus de 400 minutes de contact. La linéarisation à partir des modèles de Boyd et de la diffusion externe (cf. **annexe 4**) montre que la diffusion externe ne semble devenir limitante que lorsque l'équilibre de fixation est pratiquement atteint, excepté pour l'extrait de pulpe de betterave, peut-être parce que la concentration en composés phénoliques est faible.

Tableau V.1-10 : paramètres des différents modèles cinétiques pour différents extraits hémicellulosique de végétaux (pH 9) avec la résine d'échange d'ions IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900-Cl (pH 9)			
	Paramètres	bagasse de canne à sucre	pulpe de betterave	son de blé	Copeaux de hêtre
Pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	5,37	1,93	1,03	0,36
	k_1 (1/min)	0,0031	0,0019	0,0047	0,0039
	R^2	0,9014	0,7544	0,9589	0,9707
Pseudo second ordre	**q_e (mg/g)**	**8,46**	**3,17**	**1,34**	**0,51**
	k_2 (g/(mg.min))	**270,8**	**990,5**	**3005,7**	**6435,1**
	R^2	**0,9974**	**0,9877**	**0,9948**	**0,997**
Elovich	α (mg/g/min)	1,48	0,97	0,12	0,07
	β (g/mg)	0,92	2,80	5,32	14,89
	R^2	0,9398	0,9308	0,9116	0,8729
Diffusion intraparticulaire	k_i (mg. $min^{1/2}$/g)	0,164	0,055	0,029	0,011
	C	2,925	1,198	0,356	0,154
	R^2	0,8972	0,9184	0,8969	0,8918

Le Tableau V.1-10 répertorie les paramètres spécifiques aux différents modèles évalués. L'observation des coefficients de corrélation des différentes régressions linéaires semble désigner le modèle du pseudo second ordre comme le plus approprié pour représenter la cinétique d'échange.

Les capacités d'adsorption restent proportionnelles à la teneur initiale en composés phénoliques dans les différents extraits. Ainsi l'extrait de bagasse de canne à sucre qui présente la teneur initiale la plus élevée, est celui qui va induire la capacité fixation maximale la plus élevée (8,5 mg EAG/g) avec la résine IRA 900 Cl. Suivent ensuite par ordre décroissant, l'extrait de pulpe de betterave (avec 3,2 mg EAG/g), puis l'extrait de son de blé (avec 1,3 mg EAG/g) et enfin l'extrait de copeaux de hêtre (avec seulement 0,5 mg EAG/g).

Les constantes de vitesse du pseudo-second ordre sont également proportionnelles à la teneur initiale en composés phénoliques, ainsi plus les extraits présentent une teneur initiale en composés phénoliques élevée, plus la cinétique de fixation est rapide. Ainsi, les polyphénols de la bagasse de canne à sucre et de la pulpe de betterave, se fixent plus rapidement que ceux du son de blé et des copeaux de hêtre. Ceci confirme l'intérêt de travailler avec des extraits les plus concentrés possibles et justifierait l'ajout d'une étape de concentration en amont, tel que par exemple, une ultrafiltration (Jacquemin et al., 2012, Zeitoun et al., 2011). Ce résultat confirme également que la vitesse de fixation ne dépend pas uniquement de la réaction mais aussi de la vitesse de transfert qui est liée au gradient de concentration.

V.1.3.3 Conclusion sur les polyphénols naturels

La diffusion externe semble constituer une étape très limitante dans le processus de fixation des composés phénoliques uniquement lorsque le processus se rapproche de l'équilibre. Si elle ne peut être toujours identifiée comme l'étape la plus limitante, elle reste toutefois très impactantes dans la majorité des systèmes étudiés. Pour ce qui concerne les phénomènes cinétiques à la surface des résines, le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser l'ensemble des cinétiques réalisées que ce soit avec des solutions modèles ou des extraits de végétaux, et que ce soit sur des résines adsorbantes ou sur des résines d'échange d'ions.

V.2 Etude de l'équilibre

Dans ce second volet, l'intérêt est porté sur l'étude des isothermes d'équilibre. Ceci afin d'appréhender les mécanismes d'échange qui régissent la fixation des différentes molécules phénoliques étudiées sur les résines chromatographiques choisies. Comme pour le volet concernant l'étude cinétique, dans un premier temps l'étude se focalisera sur des solutions modèles mono-solutés. Ensuite les solutions phénoliques deviendront plus complexes après l'ajout de sucres pour l'étude de solutions bi-solutés. Enfin pour finir, les dernières études se consacreront aux comportements d'extraits végétaux issus de différentes biomasses (bagasse de canne à sucre, pulpe de betterave, son de blé et copeaux de hêtre).

V.2.1 Modèles

Les principaux modèles d'équilibre rencontrés dans la littérature peuvent être classés en fonction du nombre de paramètres présents dans leurs équations, ainsi on retrouve :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich);
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corridan, Jossens, Kislev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim);
- les modèles à quatre paramètres ou plus par exemple dans Hamdaoui and Naffrechoux, 2007: (Weber-van Vliet, Fritz-Schluender, Baudu)
- les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire

De nombreux modèles d'adsorption ont été développés basés sur une approche de surface ou sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. A partir de ces modèles, le calcul de la capacité maximale d'adsorption peut être effectué. Les plus couramment utilisés sont ceux élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin ou encore Redlich-Peterson.

V.2.1.1 Modèle de Henry

Ce modèle implique que l'on est en présence d'un système où le soluté est présent à très faible concentration dans son milieu. A faible concentration, la quantité adsorbée (q) croît linéairement avec la concentration (c) :

$$q_e = K_H . c_e$$

Avec :

c_e : concentration de soluté dans la phase liquide (quantité par unité de volume)
q_e : concentration en soluté dans la phase solide à l'équilibre (quantité par unité de poids ou volume)
K_H : constante de Henry

La relation de Henry devrait être valable pour tout type de système adsorbat/adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.

V.2.1.2 Modèle de Langmuir

V.2.1.2.1 Description

Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) est l'un des plus utilisé. Ce modèle implique que l'adsorption se produit en une seule couche, sur des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle suppose que :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption maximale (q_m).
- Les molécules sont adsorbées sur un nombre de sites fixé et parfaitement défini.
- Une seule molécule est adsorbée pour un site donné (adsorption monocouche).
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.
- L'adsorption est réversible.

L'équation du modèle est la suivante :

$$q_e = \frac{K_L.c.q_m}{1+K_L.c}$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)
- q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de surface adsorbée (mg/g) indépendante de la température et constante
- K_L : constante de Langmuir, (L/mg)
- c : concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide (mg/L)

V.2.1.2.2 Linéarisation du modèle de Langmuir :

Deux possibilités :

- soit la linéarisation

Dans la littérature, différentes formes linéaires de l'isotherme de Langmuir peuvent être retrouvées. Les deux plus importantes sont :

Langmuir de « type I »

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L.c.q_m}\right)$$

- $\frac{1}{q} = f(\frac{1}{c})$ qui va avoir pour pente, $\frac{1}{q_m.K_L}$ et pour ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$

Langmuir de « type II »

$$\frac{c}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{c}{q_m}\right)$$

Avec q_e et q_m (mg/g) ; C en mg/L et la constante K_L (L/mg)

- Soit la méthode de Scatchard
  - $\frac{q_e}{c} = f(q_e)$

Si la cinétique suit la loi de Langmuir, il est possible d'obtenir une droite d'origine $q_m.K_L$ et de pente ($-K_L$). Si l'isotherme n'est pas de type de Langmuir, il est possible d'obtenir un tracé hyperbolique qui démontrera une adsorption hétérogène sur plusieurs sites à la fois ou un tracé en forme de cloche, qui se rencontre en présence d'agrégats de forte concentration en soluté, ou en présence de système favorisant les interactions hydrophobes.

Remarque :

Le facteur R_L, appelé facteur de séparation ou de retard, est souvent rencontré dans le cas de l'isotherme de Langmuir pour qualifier l'adsorption (Hall et al., 1966).

Son expression est la suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.C_0}$$

Ainsi quand R_L :

- ✓ $R_L=0$, l'adsorption est dite irréversible
- ✓ $0< R_L<1$, l'adsorption est dite favorable
- ✓ $R_L=1$, l'adsorption est dite linéaire
- ✓ $R_L>1$, l'adsorption est dite défavorable

Le modèle de Langmuir, décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression (concentration) infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions (faibles concentrations). Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

V.2.1.3 Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich and Neumann, 1909) est l'un des plus communément utilisé. Il peut s'appliquer à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle offre la particularité de permettre de déterminer l'hétérogénéité de la surface d'un adsorbant. Il s'applique pour des concentrations élevées dans les phases liquide et solide.

Ce modèle suppose que :

- un changement de concentration à la surface est nécessaire pour permettre un équilibre thermodynamique entre les deux phases,
- seules les surfaces hétérogènes avec une adsorption immobile sont concernées.

L'équation du modèle est la suivante :

$$q_e = K_F.c^{1/n}$$

Avec :

- K_F : constante de Freundlich, coefficient dépendant de la température, peut être considéré comme une capacité d'adsorption (en $(mg^{(1-n)\cdot}L^n)/g$)

- 1/n : représente le degré d'hétérogénéité de la surface d'adsorption et est relié à l'intensité de l'adsorption
- qe : capacité de fixation (mg/g)
- c : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

Remarque : contrairement au modèle de Langmuir, ce modèle ne suit pas la loi de Henry pour les faibles concentrations.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de $\mathbf{q_e}$ en fonction de **c** :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution (K_d) en fonction de la capacité de fixation (q_e) :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_F + \left(\frac{(n-1)}{n}\right) (\log q_e)$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/L et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $mg^{(1-n)} \cdot L^n/g$. En accord avec (Halsey, 1952), la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n}$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n (0,1 < n < 0,5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5 < n < 1) ou faible (n > 1). Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C, le modèle deviendrait similaire à celui de Henry.

Tableau V.2-1 : exemples d'équilibres représentés par les modèles de Langmuir et de Freundlich (d'après Soto et al, 2010)

Modèle	soluté	adsorbant	références
Langmuir	lignine, tannin	charbon actif	Mohan and Karthikeyan, 1997
	modèle phénolique	résines styrene-divinilbenzene (SDVB)	Ku and Lee, 2000
	composés colorés sombres	résines SDVB	Gökmen and Serpen, 2002
	modèle phénolique	résines anioniques fortement basiques	Ku et al., 2005
	polyphenols de betterave	charbon actif	Caqueret et al., 2008
	modèle phénolique	résines polymériques (non ionique et ionique)	Caetano et al., 2009
Freundlich	modèle phénolique	boues activées, cendres et charbon actif	Aksu and Yener, 1999
	modèle phénolique	résines polymeriques	Ku and Lee, 2000
	composés colorés sombres	résines SDVB	Li et al., 2001, 2002 ; Pan et al., 2005
	modèle phénolique	résines macroporeuses	Mohanty et al., 2005
	modèle de flavonoïde	résines anionique fortement basique	Scordino et al., 2003
	modèle phénolique	résines en polymères méthacryliques ; acrylique; SDVB; SDVB sulfoné	Coutinho et al., 2004
	modèle phénolique	résines polymeriques hyper-réticulé	Ku et al., 2005
	dérivés de la lignine	charbon actif	Fu et al., 2005
	vanilline et flavonoides	Résines	Silva et al., 2007

Le Tableau V.2-1 répertorie quelques exemples d'études d'équilibre mettant en œuvre les modèles de Langmuir ou de Freundlich. Les deux modèles permettent de représenter une grande diversité de couples soluté/adsorbant.

V.2.1.4 Modèle de Dubinin Radushkevich

Ce modèle, s'est inspiré du modèle de Dubinin- Polanyi qui se base sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Cette approche considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat (q) est uniquement une fonction du potentiel de ce champ ε:

La proposition de Dubinin-redushkevich est la suivante:

$$q_e = q_m \exp^{-K_{DR}\varepsilon^2}$$

Avec q_m: capacité d'adsorption (ou volume maximal adsorbable) (mg/g)

$$\varepsilon = \mathrm{RTLn}(1 + \frac{1}{C_e})$$

K_{DR}: constante liée à l'énergie d'adsorption ou énergie libre moyenne (mol^2/kJ^2)

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$$

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Le modèle suppose donc que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

Après linéarisation l'équation devient :

$$\mathrm{Ln}\ q_e = \ln q_m - K_{DR}\varepsilon^2$$

Les constantes q_m et K_{DR} peuvent être déterminées après le tracé de Ln(q_e) en fonction de ε^2. A partir de la constante K_{DR}, il est possible de calculer l'énergie libre moyenne (E en kJ/mol) de l'adsorption.

La détermination de l'énergie d'adsorption permet d'estimer le type de processus d'adsorption mis en œuvre. Ainsi, la physisorption peut être envisagée pour les valeurs les plus faibles, l'échange d'ions pour des valeurs plus importantes et enfin les valeurs les plus élevées permettent d'identifier généralement un phénomène de chimisorption. La valeur d'énergie rapportée pour la physisorption serait de 1 à 7 kJ/mol, pour l'échange d'ions de 8 à 15 kJ/mol et pour la chimisorption supérieure à 16 kJ/mol.

V.2.1.5 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Il considère que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (Toth, 1971).

Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbants. Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b}.\mathrm{Ln}(A.c)$$

où $q_e = B.\mathrm{Ln}(A) + B.\mathrm{Ln}(c)$

Avec $B = \frac{RT}{b}$

q_e (mg/g) et **c** (mg/L) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration à l'équilibre. En outre T est la température (K), R est la constante des gaz (8,314 J /mol/K). La constante B est liée à la chaleur d'adsorption.

Le modèle a été adapté pour les cas d'adsorption en phase liquide (Hinz, 2001) en tracant q_e en fonction de Ln c

$$\frac{qe}{qm} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln\ (K_T.c)$$

Avec :

ΔQ, variation d'énergie d'adsorption (en J/mol)
K_T, constante de Temkin (en L/mg)

Ce tracé permet de déterminer $B_T = \frac{qmRT}{\Delta Q}$, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ.

Le Tableau V.2-2 recense quelques exemples mettant en œuvre les modèles d'équilibre de Temkin ou Dubinin Radushkevich, pour caractériser l'équilibre suite à la fixation de différentes solutions de composés phénoliques.

Tableau V.2-2 : exemples d'équilibres représentés par les modèles de Temkin et Dubinin-Radushkevich (adapté de Soto et al, 2010)

Modèle	soluté	adsorbant	références
Temkin	composés colorés sombres	charbon actif	Arslanog˘lu et al. (2005)
	modèle phénolique	charbon actif	(Hamdaoui and Naffrechoux, 2007a ; 2007b)
Dubinin–Radushkevich	modèle phénolique	charbon actif	(Stoeckli et al., 2001)
	modèle phénolique	charbon actif	(Mourao et al., 2006)

V.2.2 Etude de l'équilibre sur des solutions modèles

La réalisation des isothermes d'équilibres doit permettre l'identification des modèles d'équilibre caractéristiques des différents systèmes étudiés. La détermination des paramètres relatifs aux modèles d'équilibre identifiés et validés permettra de modéliser la fixation des substances phénoliques dans des milieux plus ou moins complexes.

V.2.2.1 Equilibre de l'acide coumarique

L'étude de l'équilibre de l'acide coumarique en absence de sucre, en présence de xylose ou d'arabinose avec la résine anionique IRA 900 Cl a permis de calculer les paramètres des principaux modèles d'équilibre. La détermination des paramètres des différents modèles d'équilibre a été obtenue par régression linéaire (cf. **annexe 6**). L'influence de la présence de sucres sur l'équilibre peut alors être discutée. Le Tableau V.2-3 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibre qui ont été évalués.

Tableau V.2-3 : paramètres des modèles d'équilibre pour la fixation de l'acide coumarique avec la résine IRA 900 Cl (pH 9, 25 °C)

Modèles	Paramètres	Acide coumarique	Acide coumarique + xylose	Acide coumarique + arabinose
Langmuir	**q_m (mg/g)**	2,36	2,54	3,99
	K_L (L/mg)	0,74	0,17	3,94
	R^2	0,9935	0,9903	0,9946
	R_L	0,0063	0,0263	0,0011
	APE (%)	8,20	4,04	1,71
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)}.L^n$)/g**	1,09	0,59	1,98
	1/n	0,2	0,3	0,4
	R^2	0,6130	0,8471	0,9842
	APE (%)	10,15	5,15	1,80
Dubinin Radushkevich	**q_m (mg/g)**	2,34	2,18	3,09
	E (J /mol)	45511	7181	1717523
	R^2	0,9505	0,9814	0,9717
Temkin	**K_T (L/mg)**	12,46	0,78	8,43
	R^2	0,6467	0,8837	0,9868
	APE (%)	9,63	4;70	1,59

La fixation de l'acide coumarique en présence ou en absence de sucre est correctement décrite par le modèle de Langmuir. Pour les trois systèmes, les facteurs de séparation (R_L) sont trés inférieurs à 1 et proche de zéro, la fixation est donc favorable et presque irréversible. La détermination des écarts moyens (APE : *average pourcentage error*), indique que le système en présence d'arabinose est le plus correctement modélisé par le modèle de Langmuir, avec un pourcentage d'erreur de 1,71% entre la capacité de fixation expérimentale et la capacité de fixation théorique calculée. Le système est également bien représenté par le modèle de Temkin. Le système en absence de sucre est celui qui présence l'écart moyen le plus élevé (8,20%), suggérant une complexité plus importante du système qui serait moins prédictible.

Enfin le modèle de Langmuir, propose des capacités maximales de fixation plus élevées en présence de sucres, plus particulièrement en présence d'arabinose (3,99 mgEAG/g). Ces observation ont

également été relevées lors de l'étude cinétique sur l'acide coumarique (Tableau V.1-3), ainsi les capacités maximales de fixation proposées par le modèle cinétique du pseudo second ordre montrait déjà qu'en présence d'arabinose la capacité de fixation est plus importante (2,7 mg EAG/g contre 2,1 mg EAG/g). Il semble que la présence d'arabinose permettrait d'améliorer la capacité de fixation de la résine pour l'acide coumarique.

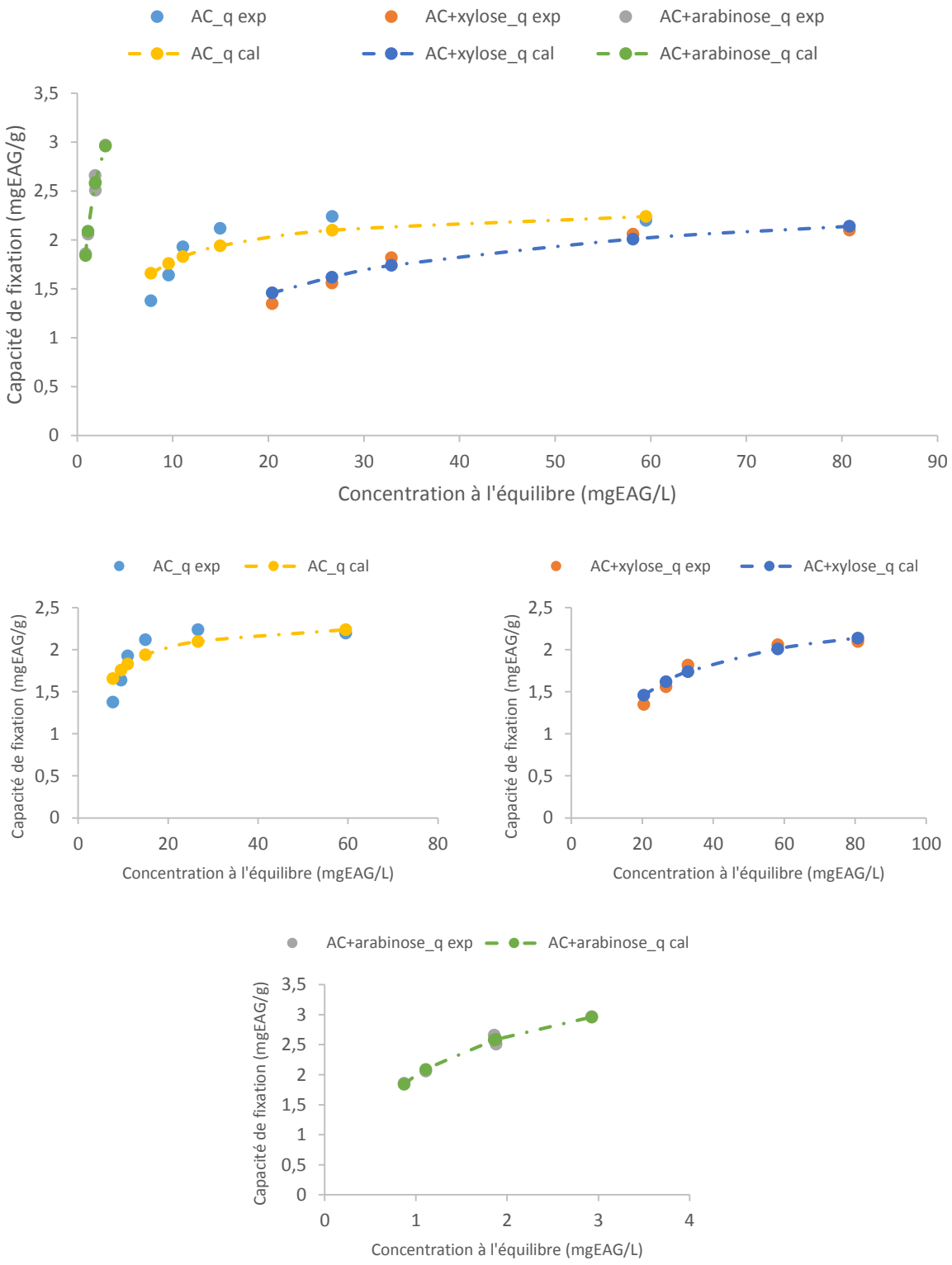


Figure V.2-1 : isothermes d'équilibre de l'acide coumarique avec la résine la résine anionique IRA 900 Cl

La Figure V.2-1 présente les isothermes d'équilibre des différents systèmes impliquant l'acide coumarique. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser correctement l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée, le système en absence de sucre présentant la déviation la plus importante.

V.2.2.2 Equilibre de l'acide férulique

L'étude de l'équilibre de l'acide férulique en absence de sucre, en présence de xylose ou d'arabinose avec la résine anionique IRA 900 Cl a permis de calculer les paramètres des principaux modèles d'équilibre. L'influence de la présence de sucres sur l'équilibre peut alors être discutée. Le Tableau V.2-4 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués.

Tableau V.2-4 : paramètres des modèles d'équilibre pour la fixation de l'acide férulique avec la résine IRA 900 Cl (pH 9)

Modèles	Paramètres	Acide férulique	Acide férulique + xylose	Acide férulique + arabinose
Langmuir	**q_m (mg/g)**	7,01	5,85	6,59
	K_L (L/mg)	0,13	0,09	22,98
	R^2	0,9398	0,948	0,9992
	R_L	0,0156	0,0231	0,0001
	APE (%)	5,80	3,62	3,03
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)}.L^n$)/g**	0,67	0,51	4,31
	1/n	0,41	0,42	0,19
	R^2	0,9381	0,9416	0,8874
	APE (%)	4,15	3,21	6,2
Dubinin Radushkevich	**q_m (mg/g)**	4,9	4,3	6,3
	E (J /mol)	2168	1012	5757708
	R^2	0,8397	0,8605	0,9967
Temkin	**K_T (L/mg)**	0,17	0,11	174,51
	R^2	0,9173	0,9105	0,9201
	APE (%)	5,37	3,51	10,98

Les isothermes d'équilibre concernant la fixation de l'acide férulique semblent toutes être correctement décrites par le modèle de Langmuir, du fait des coefficients de corrélation proche de l'unité. Pour les systèmes en présence de xylose ou en absence de sucres, la corrélation est également bonne avec le modèle de Freundlich. L'analyse des écarts moyens, indique, que pour ces deux systèmes, le modèle de Freundlich présente les écarts les plus faibles, c'est donc celui qui représente le mieux les équilibres d'échange entre l'acide férulique et la résine anionique. Ceci pourrait suggérer une hétérogénéité à la surface de la résine, une adsorption multicouche ou encore des interactions possibles entre les molécules de soluté. Bien qu'ils soient correctement décrit par le modèle de Freundlich, les deux systèmes présentent un facteur d'hétérogénéité faible (1/n~0,4), marquant ainsi, une faible hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Du fait de cette faible hétérogénéité, les équilibres présentent des caractéristiques assez proches de celles du modèle de Langmuir (surface homogène, adsorption monocouche).

Le système en présence d'arabinose présente un comportement différent, qui n'est correctement décrit que par le modèle de Langmuir. Ceci confirme ainsi la différence de comportement en fonction de la nature du sucre présent.

La comparaison des capacités maximales de fixation proposées par le modèle de Langmuir, indique que cette capacité est plus importante en absence de sucres (7,0 mgEAG/g), elle diminue légèrement en présence d'arabinose (6,6 mgEAG/g) et de manière plus marquée en présence de xylose (5,9 mgEAG/g). Ces tendances sont assez similaires à celles observées lors de l'étude cinétique sur les mêmes solutions (cf. Tableau V.1-5), le modèle du pseudo second ordre proposait des capacités maximales de fixation plus importantes en absence de sucres (7,9 mgEAG/g), légèrement inférieures en présence d'arabinose (7,0 mgEAG/g) et de xylose (6,9 mgEAG). Comme envisagé précédemment, il semble que la présence d'arabinose ne permettent pas d'améliorer la capacité maximale de fixation mais permet toutefois d'accélérer la cinétique de fixation.

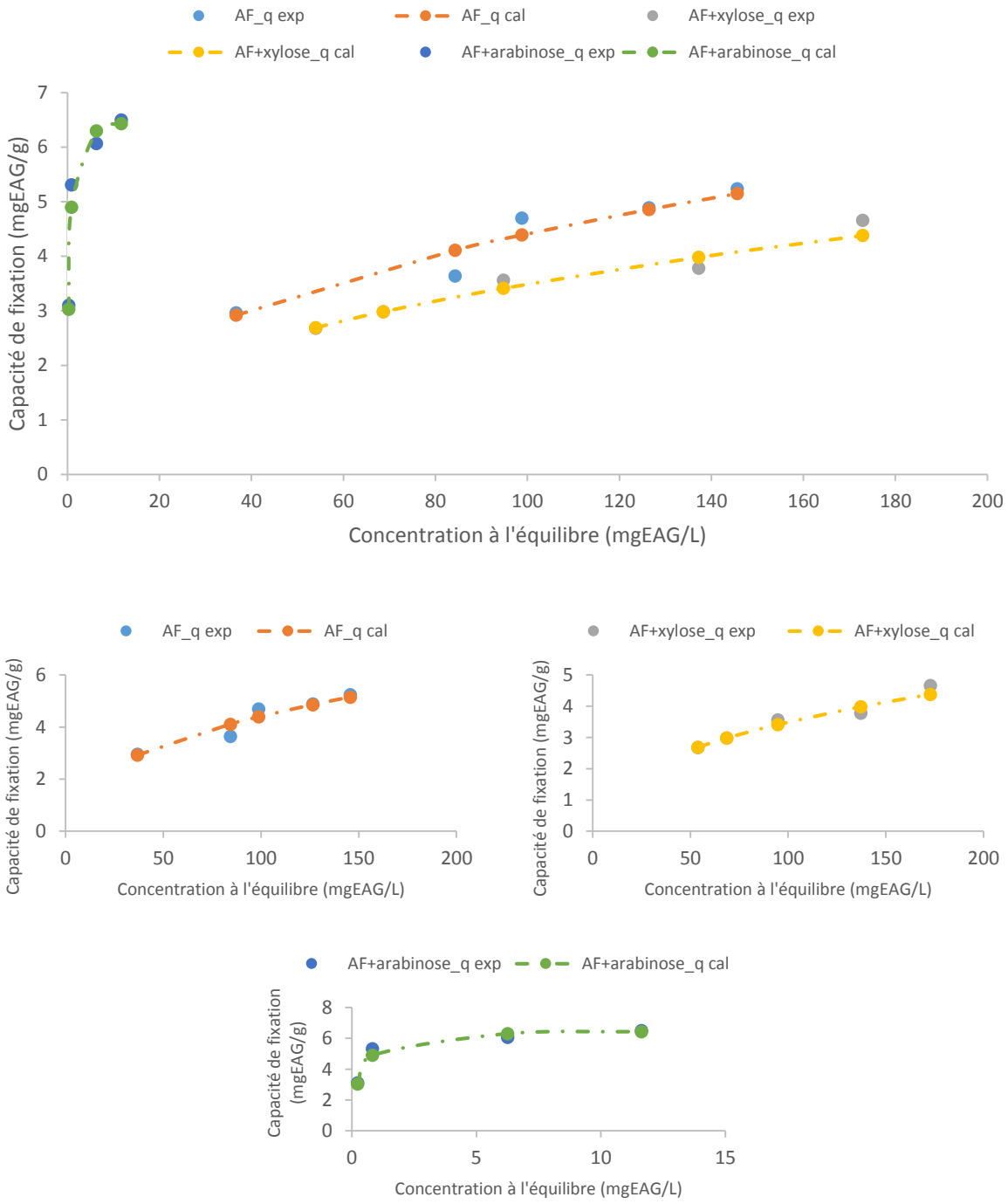


Figure V.2-2 : isothermes d'équilibre de l'acide férulique avec la résine la résine anionique IRA 900 Cl

La Figure V.2-2 présente les isothermes d'équilibre des différents systèmes impliquant l'acide férulique. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser correctement l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée. Comme pour l'étude sur l'acide coumarique, les écarts les plus importants sont observés pour le système en absence de sucres.

V.2.2.3 Equilibre de la lignine

V.2.2.3.1 Comparaison des résines

Cette étude a été réalisée sur des solutions mono-soluté de lignine sur une résine adsorbante et sur une résine d'échange d'ions. L'influence du type de résine sur l'équilibre peut alors être discutée. Le Tableau V.2-5 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibre qui ont été évalués.

Tableau V.2-5 : paramètres des modèles d'équilibre pour la fixation de la lignine avec la résine HP 20 et la résine IRA 900 Cl

Modèles	**Résine**	DIAION HP 20	IRA 900 Cl
Langmuir	**q_m (mg/g)**	4,10	10,02
	K_L (L/mg)	4,73	0,10
	R^2	0,9565	0,9929
	R_L	0,0012	0,0528
	APE (%)	12,04	4,17
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)} \cdot L^n$)/g**	2,02	0,12
	1/n	0,53	0,85
	R^2	0,8538	0,9931
	APE (%)	15,35	3,23
Temkin	**K_T (L/mg)**	17,26	0,15
	R^2	0,9121	0,9495
	APE (%)	11,86	8,57

L'observation des coefficients de corrélation indique qu'avec la résine HP 20, le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux l'équilibre. Avec la résine anionique, les modèles de Langmuir et de Freundlich présentent tous deux des coefficients de corrélation élevés. L'analyse des écarts moyens, désigne le modèle de Temkin comme celui qui présente le plus faible écart avec les résultats expérimentaux (APE : 11,1%) pour la résine HP 20. Le modèle de Temkin sous-entend une fixation qui évolue en fonction du remplissage des sites de fixation. Ainsi, les sites les plus attractifs se remplissent préferentiellement, et l'affinité deviendrait moins intense pour les sites suivants.

Pour le système avec la résine IRA 900 Cl, c'est le modèle de Freundlich qui permet de s'approcher au plus près des résultats expérimentaux (APE : 3,2%) suggérant ainsi une surface de fixation hétérogène. Avec un facteur d'hétérogénéité proche de l'unité (1/n ~0,85), la fixation de la lignine sur cette résine apparait plus complexe. Toutes ces observations confirment la différence de comportement entre les acides phénoliques et la lignine.

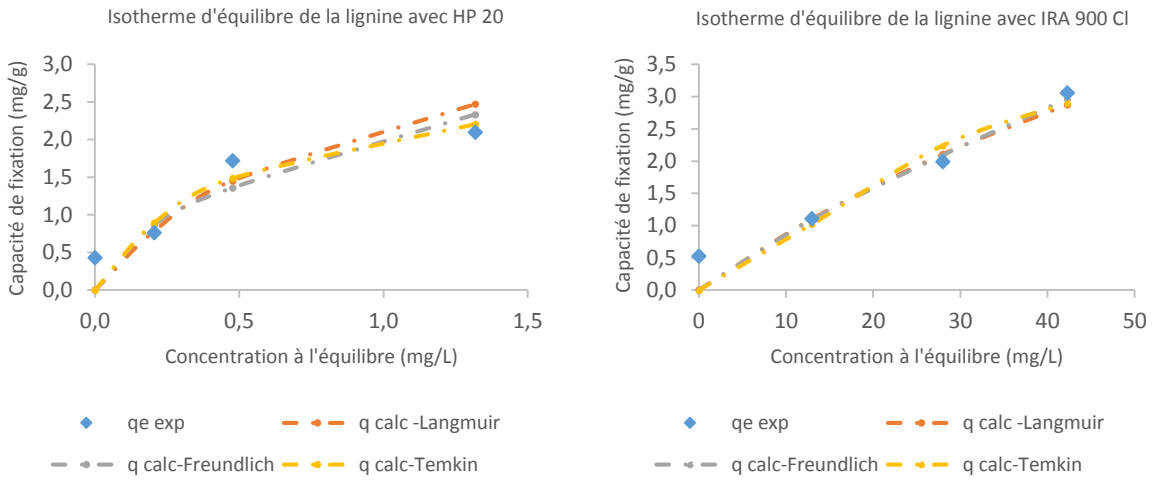


Figure V.2-3 : isothermes d'équilibres de la lignine avec la résine adsorbante HP 20 et la résine anionique IRA 900 Cl

La Figure V.2-3 présente les isothermes d'équilibre des différents systèmes impliquant la lignine. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser correctement l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée. Les écarts les plus faibles sont observés pour le système avec la résine anionique IRA 900 Cl.

V.2.2.3.2 Influence de la présence de sucres avec la résine IRA 900 Cl

Dans cet exemple, l'équilibre de la lignine en présence de xylose ou de xylane avec la résine anionique IRA 900 Cl est étudié. L'influence de la présence de sucres sur l'équilibre peut alors être discutée. Le Tableau V.2-6 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués.

Tableau V.2-6 : paramètres des modèles d'équilibre pour l'adsorption de la lignine en présence de sucre avec la résine IRA 900 Cl (pH 9)

Modèles	**Résine**	IRA 900 Cl	
	Paramètres	**Lignine + xylose**	**Lignine + xylane**
Langmuir	**q_m (mg/g)**	4,62	1,63
	K_L (L/mg)	0,02	0,01
	R^2	0,6465	0,7988
	R_L	0,143	0,184
	APE (%)	17,40	21,67
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)}.L^n$)/g**	0,01	0
	1/n	1,44	1,9
	R^2	0,9369	0,801
	APE (%)	14,67	18,76
Temkin	**K_T (L/mg)**	0,04	0,03
	R^2	0,9925	0,8524
	APE (%)	6,48	21,03

En fonction de la nature des sucres présents les comportements à l'équilibre sont différents. En présence de xylose, la fixation est correctement décrite par le modèle de Temkin, avec un coefficient

de corrélation très élevé et l'ecart moyen le plus faible (6,5%). Le comportement est donc similaire à celui de la lignine en absence de sucre. Il apparait ainsi que, contrairement à ce qui avait pu être observé pour la fixation des acides phénoliques, le xylose ne perturbe pas la fixation de la lignine sur la résine IRA 900 Cl.

En présence de xylane, les coefficients de corrélation observés pour les différents modèles sont tous faibles (<0,9). Le modèle de Freundlich semble être celui qui permet d'approcher au plus près les résultats expérimentaux avec un écart moyen de 18,8%. Il apparait ainsi que le xylane modifie fortement le comportement de la lignine et la fixation devient plus difficile à modéliser.

Comme évoqué précédemment, la masse molaire importante du xylane (36 400 Da) présent en quantité importante pourrait induire des interactions avec la lignine, ou simplement obstruer l'accessibilité aux sites de fixation.

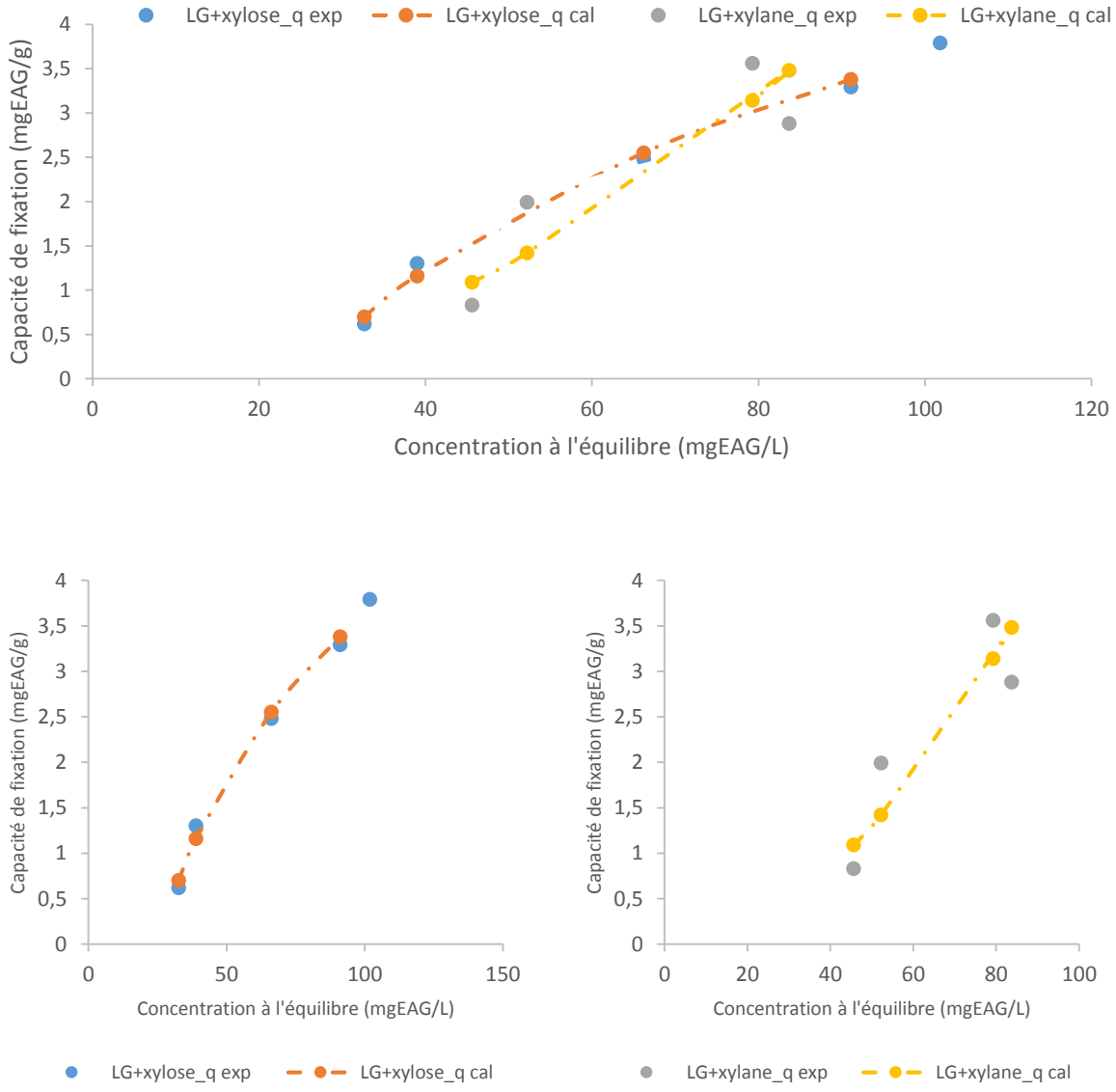


Figure V.2-4 : isothermes d'équilibre de la lignine en présence de sucres avec la résine anionique IRA 900 Cl

La Figure V.2-4 présente les isothermes d'équilibre des différents systèmes impliquant la lignine. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée. Le système en présence de xylose est

correctement modélisé, contrairement au système en présence de xylane, où l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est important.

V.2.2.3.3 Influence de la présence de sucre avec la résine DIAION HP 20

Dans cet exemple, l'équilibre de la lignine en présence de xylose ou de xylane avec la résine adsorbante DIAION HP 20 est étudié. L'influence de la présence de sucres sur l'équilibre peut alors être discutée. Le Tableau V.2-7 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués.

Tableau V.2-7 : paramètres des modèles d'équilibre pour l'adsorption de la lignine en présence de sucre avec la résine DIAON HP 20

Modèles	**Résine**	DIAION HP20	
	Paramètres	**Lignine + xylose**	**Lignine + xylane**
Langmuir	**q_m (mg/g)**	20,57	12,45
	K_L (L/mg)	0,0192	0,034
	R^2	0,9452	0,9837
	R_L	0,05	0,028
	APE (%)	10,16	3,60
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)}\cdot L^n$)/g**	0,06	0,31
	1/n	0,75	0,5
	R^2	0,8817	0,9434
	APE (%)	11,10	6,10
Temkin	**K_T (L/mg)**	0,01	0,03
	R^2	0,7959	0,9656
	APE (%)	8,91	3,96

L'influence de la présence de sucres, avec la résine adsorbante HP 20, induit également des comportements différents en fonction de la nature des sucres présents. En présence de xylose, les coefficients de corrélation présentent le modèle de Langmuir comme le plus approprié. Cependant la détermination des écarts moyens, désigne le modèle de Temkin comme le plus proche des résultats expérimentaux, malgré un faible coefficient de corrélation. En présence de xylane, le modèle qui représente le mieux l'équilibre est également celui de Langmuir, avec un coefficient de corrélation élevé et l'écart moyen le plus faible (APE : 3,6%).

La comparaison des paramètres de Langmuir, pour les deux systèmes, montre que les facteurs de séparation sont inférieurs à 1, la fixation est donc favorable. En présence de xylose, la capacité de fixation maximale proposée par le modèle peut atteindre 20,6 mgEAG/g alors qu'en présence de xylane elle reste limitée à 12,5 mgEAG/g, traduisant ainsi une gêne importante induite par la présence de xylane, pour la fixation de la lignine sur la résine HP 20.

Enfin, il apparait également que le système en présence de xylane est plus prédictible avec la résine HP 20, avec un écart moyen très faible (3,6%), alors qu'avec la résine anionique, la modélisation est plus approximative avec un écart moyen plus élevé (APE : 18,8%).

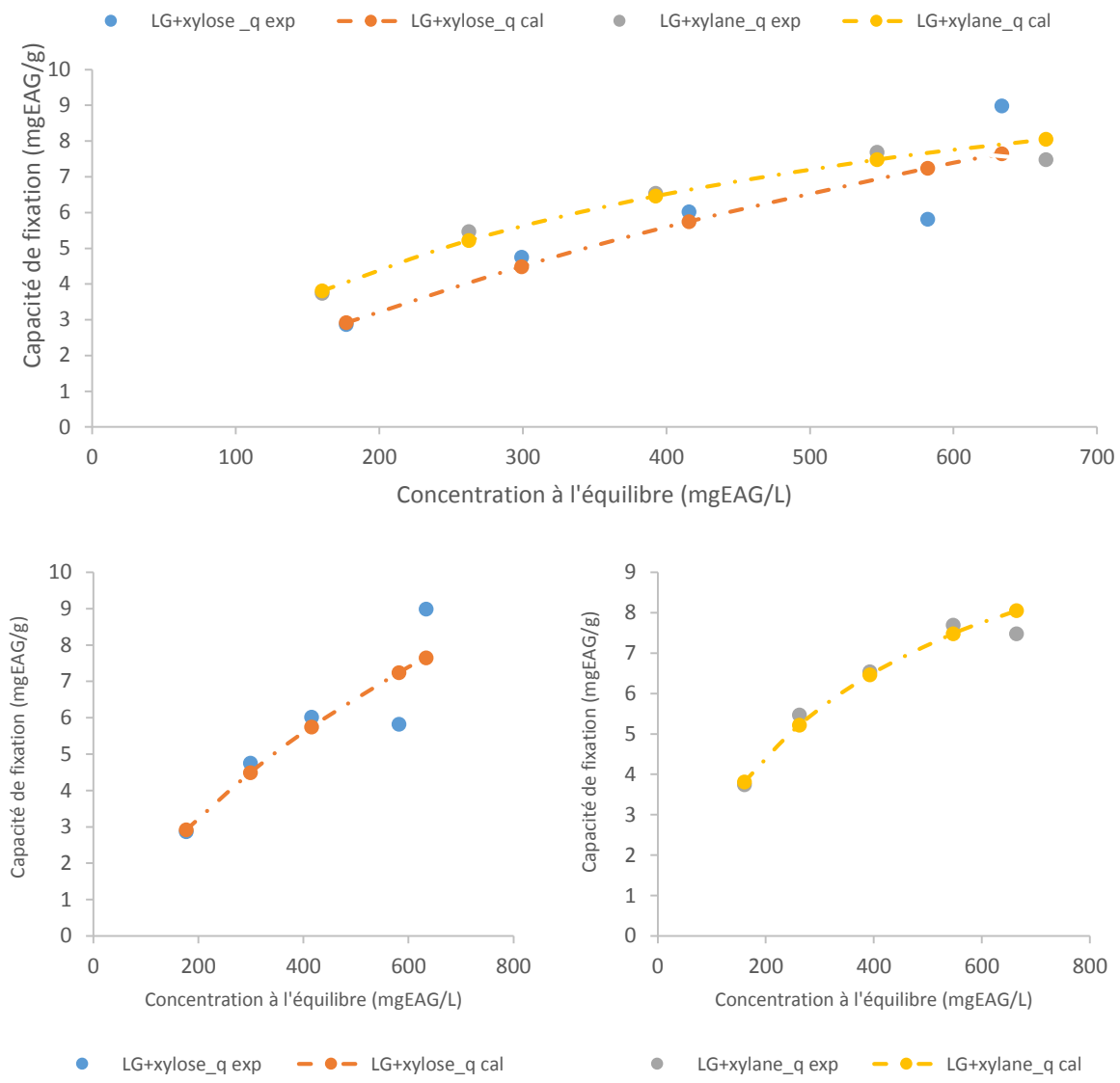


Figure V.2-5 : isothermes d'équilibre de la lignine en présence de sucres avec la résine adsorbante HP 20

La Figure V.2-5 présente les isothermes d'équilibre des différents systèmes impliquant la lignine. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser correctement l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée. Les écarts les plus faibles sont observés pour le système en présence de xylane.

V.2.2.4 Conclusion

Les conclusions émises à partir du tracé des isothermes d'équilibre, en fonction de la classification de Giles et al. (1974), ont été confirmées pour la majorité des systèmes. Ainsi, les systèmes impliquant des acides phénoliques, en absence ou en présence de sucres, sont correctement décrits par le modèle de Langmuir. Toutefois dans certains cas le modèle de Freundlich, présente également des corrélations élevées qui peuvent se traduire par des écarts moyens plus faibles avec cependant des facteurs d'hétérogénéité assez faibles.

Pour la fixation de la lignine, avec la résine anionique, l'analyse des isothermes d'équilibre avait identifiée des formes de type « S », sigmoïdale, suggérant alors une fixation multicouche. Ces conclusions ont été confirmées par la validation des modèles de Freundlich et de Temkin. Ces modèles d'équilibre impliquent des surfaces de fixation moins homogènes et des changements de comportement en fonction du remplissage des sites de fixation.

Dans la majorité des systèmes étudiés, l'équilibre peut être modélisé de façon satisfaisante. La présence de xylane semble complexifier les mécanismes en présence de résines anioniques, alors qu'en présence de résines adsorbantes le comportement reste correctement prédictible.

V.2.3 Etude de l'équilibre sur des extraits végétaux

Après avoir évalué l'équilibre d'échange de composés phénoliques issus de solutions modèles, l'attention est portée à présent à l'étude des composés phénoliques présents dans différents extraits de végétaux.

V.2.3.1 Equilibre des polyphénols de la bagasse de canne à sucre

V.2.3.1.1 Fixation sur résines adsorbantes

Pour commencer, l'équilibre d'échange de composés phénoliques présents dans un extrait de bagasse de canne à sucre est étudié et leurs comportements sur des résines adsorbantes est analysé. Deux résines sont évaluées, la résine FPX 66 et la résine HP20. Le Tableau V.2-8 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués

Tableau V.2-8 : paramètres des modèles d'équilibre pour l'adsorption des polyphénols issus d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec la résine FPX 66 et la résine HP 20

Modèles	Résines d'adsorption	FPX 66	HP 20
Langmuir	**q_m (mg/g)**	31,52	9,51
	K_L (L/mg)	0,03	0,04
	R^2	0,1553	0,9482
	R_L	0,048	0,043
	APE (%)	18,52	6,48
Freundlich	**K_F ($mg^{(1-n)} \cdot L^n$)/g**	0,06	0,11
	1/n	0,86	0,68
	R^2	0,9368	0,9529
	APE (%)	17,30	11,62
Temkin	**K_T (L/mg)**	0,04	0,05
	R^2	0,8453	0,9781
	APE (%)	32,42	6,68

Ces deux résines diffèrent essentiellement par leur taille de particule et leur surface d'échange, qui sont légèrement inférieures pour la résine HP 20 (0,5 mm et 600 m^2/g contre 0,7 mm et 700 m^2/g). Les conclusions tirées des précédentes comparaisons, ont montré que la résine HP 20 est plus efficace pour la fixation spécifique de la lignine, alors que la résine FPX 66 est plus efficace en présence de la diversité des polyphénols issus de la bagasse de canne à sucre.

L'observation des coefficients de corrélation indique que seul le modèle de Freundlich est approprié pour le système impliquant la résine FPX 66. Le facteur d'hétérogénéité (1/n) présente une valeur assez proche de 1 mais inférieur (0,86), ce qui témoigne de l'absence d'effet coopératif. Cependant cette valeur plus élevée pourrait suggérer l'apparition d'une hétérogénéité dans la surface de la résine. Cette valeur pourrait être liée au fait que l'extrait contient des composés phénoliques variés qui peuvent se fixer sur des sites différents et selon des mécanismes distincts. Néanmoins, l'écart moyen important (APE : 17,3%), traduit un équilibre difficile à modéliser.

Pour le système avec la résine HP 20, la majorité des modèles présente une corrélation élevée. L'analyse des écarts moyens désigne le modèle de Langmuir comme le plus proche des résultats expérimentaux (APE : 6,5%). Ainsi, comme lors de la fixation de la lignine avec cette même résine, l'équilibre présente les caractéristiques du modèle de Langmuir, avec une fixation en monocouche, sur une surface homogène et sur des sites de fixation identiques.

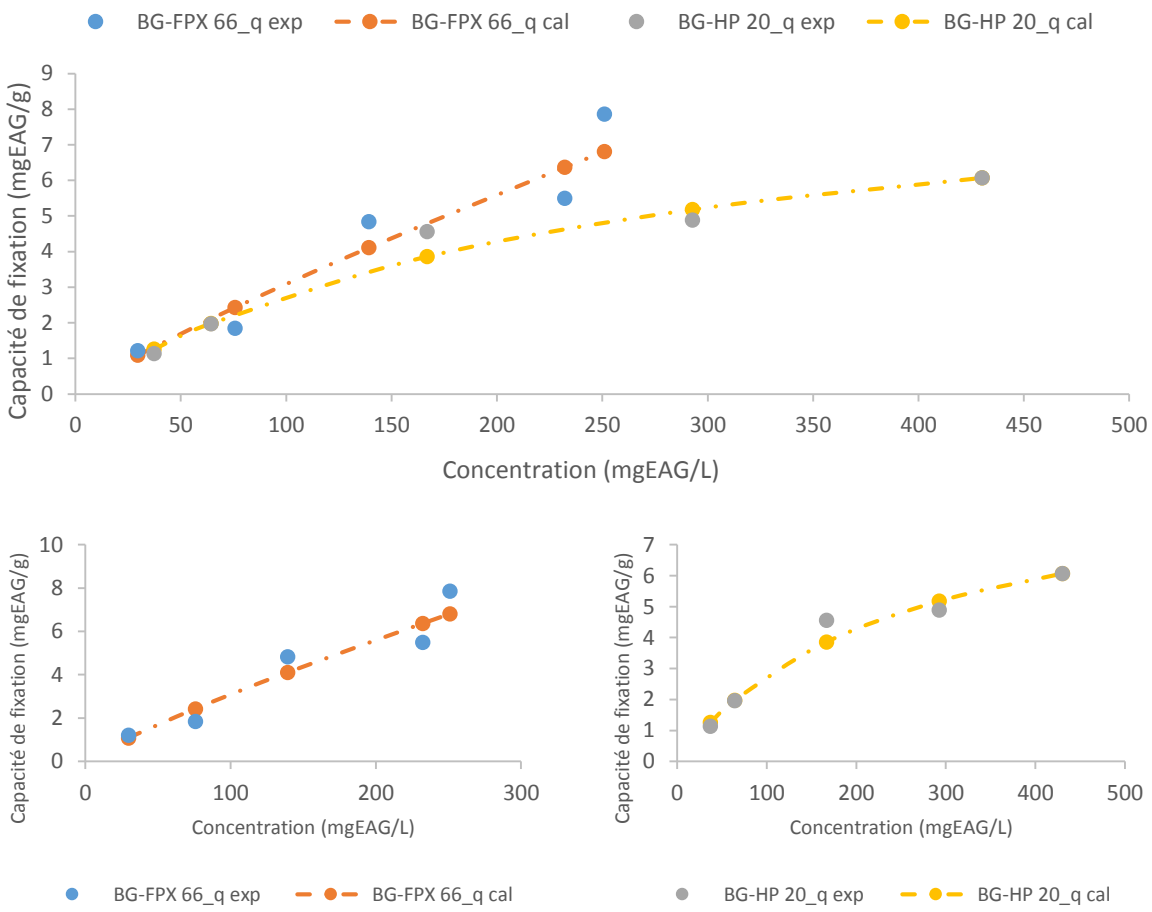


Figure V.2-6 : isothermes d'équilibre des polyphénols issus d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec la résine adsorbante FPX 66 et avec la résine adsorbante HP 20

La Figure V.2-6 présente les isothermes d'équilibre des polyphénols de la bagasse avec différentes résines adsorbantes. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser l'évolution de la capacité de fixation dans la gamme de concentration considérée. Le système avec la résine HP 20 est correctement modélisé, contrairement au système avec la résine FPX 66, où l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est plus important.

V.2.3.1.2 Fixation sur résines ioniques

Dans un second temps, l'attention est portée sur l'équilibre d'échange de composés phénoliques présents dans un extrait de bagasse de canne à sucre et de leur comportement sur la résine anionique IRA 900 Cl. Deux ratios extrait/résine ont été testés, un premier avec 10 volumes d'extrait pour un volume de résine (10 BV), et un second avec 20 volumes d'extrait pour un volume de résine (20 BV). Le Tableau V.2-9 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués

Tableau V.2-9 : paramètres des modèles d'équilibre pour l'adsorption des polyphénols issus d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900 Cl	
	Volume d'extrait de bagasse	10 BV	20 BV
Langmuir	q_m (mg/g)	13,09	18,42
	K_L (L/mg)	0,17	0,13
	R^2	0,9950	0,8335
	R_L	0,009	0,010
	APE (%)	5,93	9,37
Freundlich	K_F ($mg^{(1-n)} \cdot L^n$)/g	0,33	1,27
	1/n	0,69	0,40
	R^2	0,9762	0,8057
	APE (%)	7,70	9,54
Temkin	K_T (L/mg)	0,16	0,07
	R^2	0,9468	0,7943
	APE (%)	7,34	9,44

L'étude de l'équilibre avec la résine anionique IRA 900 Cl avec différents volumes d'extrait sur la même quantité de résine montre que le modèle de Langmuir permet de décrire convenablement l'échange. En effet les coefficients de corrélation sont les plus élevés et les écarts moyens sont les plus faibles (APE : 5,5 et 6,2% pour 10 et 20 BV respectivement). L'observation des facteurs de séparation indique que la fixation est favorable et proche de l'irréversibilité.

L'augmentation du volume d'extrait de 10 à 20 BV, engendre une augmentation de la capacité de fixation maximale proposée par le modèle de Langmuir, qui passe de 13,1 à 18,4 mgEAG/g. Ceci confirme l'influence importante de la quantité initiale de composés phénoliques sur la capacité de fixation de la résine.

La Figure V.2-7, illustre l'évolution des isothermes d'équilibre pour les deux systèmes. Il apparait ainsi, une continuité dans l'évolution de l'isotherme entre les gammes de concentration les plus faibles et les gammes de concentration les plus élevées dessinant ainsi une seule isotherme de type Langmuir. Les paramètres obtenus par le modèle de Langmuir ont permis de modéliser l'évolution de la capacité

de fixation dans toute la gamme de concentration considérée. Le système avec 10 BV d'extrait est correctement modélisé, pour le système avec 20 BV, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est plus important.

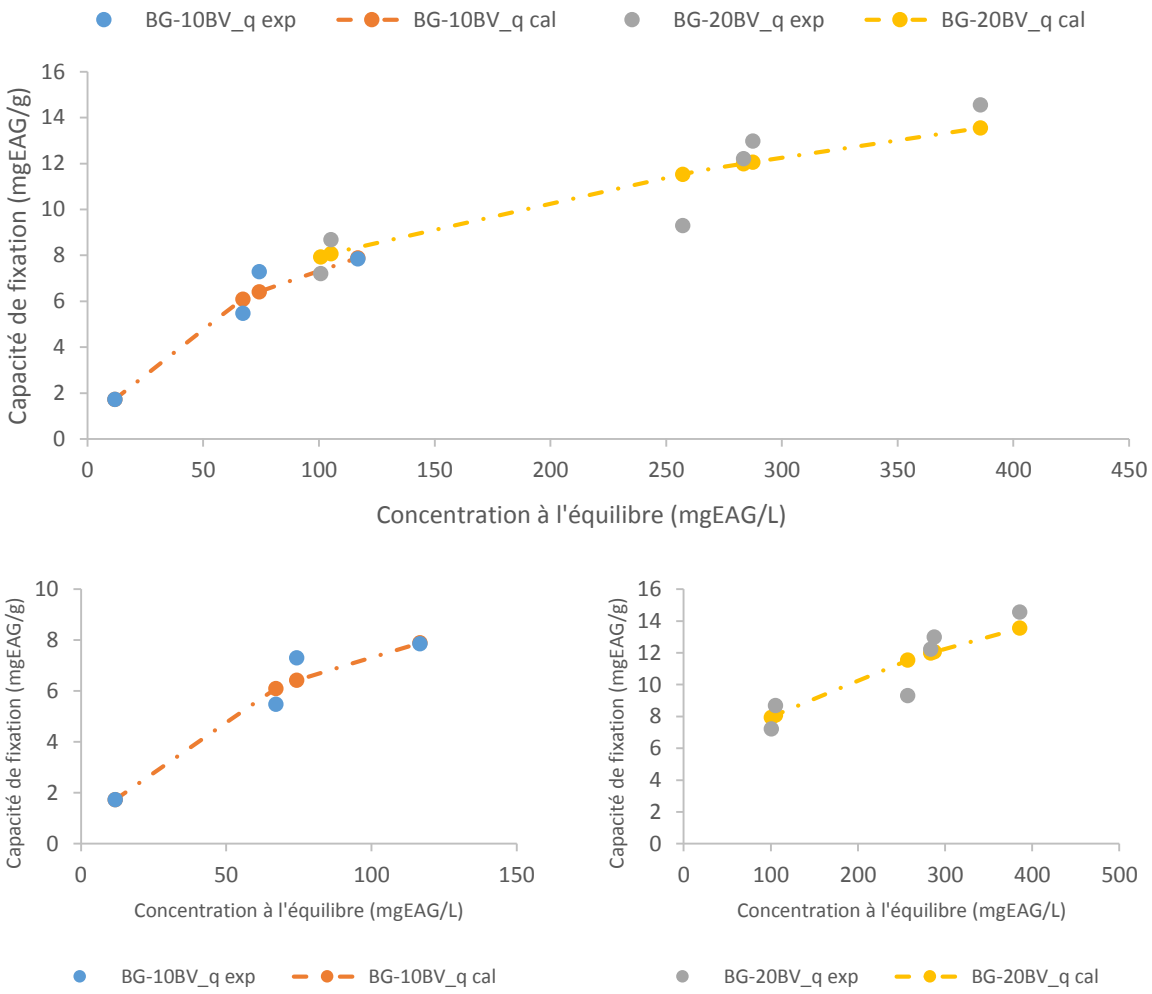


Figure V.2-7 : isothermes d'équilibres des polyphénols issus d'un extrait de bagasse de canne à sucre avec la résine anionique IRA 900 Cl

Par rapport aux observations précédentes, il apparait que la composition des polyphénols des extraits de bagasse, engendre un comportement avec la résine IRA 900 Cl qui est similaire à celui des acides phénoliques et non à celui de la lignine. Bien que la lignine soit présente en grande quantité dans la composition de la bagasse, il semble qu'elle n'interfère pas sur le comportement à l'équilibre. La quantité d'acide coumarique est plus importante que celle d'acide férulique dans la bagasse de canne à sucre, de même, les hémicelluloses de la bagasse sont des arabinoglucuronoxylanes, les xyloses sont donc majoritairement présents par rapport aux arabinoses. Tous ces éléments pourraient expliquer le comportement des polyphénols de la bagasse qui est très similaire à celui de l'acide coumarique en présence de xylose.

V.2.3.2 Equilibre des polyphénols de différentes biomasses lignocellulosiques

Une dernière étude a été réalisée avec la résine anionique (IRA 900 Cl) qui a été choisie pour être éprouvée sur des extraits végétaux de différentes natures, des extraits de pulpe de betterave, de son de blé et de copeaux de hêtre. L'étude de l'équilibre des polyphénols issus de ces différentes biomasses a été réalisée. L'influence de la matrice végétale sur l'équilibre pourra être discutée. Lors des essais de fixation, l'équilibre est étudié avec un ratio extrait/résine de 20 (soit 20 BV). Le Tableau V.2-10 répertorie les principaux paramètres des modèles d'équilibres qui ont été évalués.

Tableau V.2-10 : paramètres des modèles d'équilibre pour la fixation de polyphénols issus de différents extraits de végétaux avec la résine IRA 900 Cl

Modèles	Résine	IRA 900 Cl		
	Extrait	Pulpe de betterave	Son de blé	Copeaux de hêtre
Langmuir	q_m (mg/g)	4,69	2,85	0,64
	K_L (L/mg)	0,42	0,25	0,14
	R^2	0,9925	0,9419	0,9525
	R_L	0,009	0,033	0,160
	APE (%)	3,41	9,02	8,93
Freundlich	K_F ($mg^{(1-n)}.L^n$)/g	1,46	0,65	0,23
	1/n	0,23	0,33	0,26
	R^2	0,8756	0,8965	0,8858
	APE (%)	6,28	5,34	5,81
Dubinin Radushkevich	q_m (mg/g)	4,13	2	0,49
	E (J /mol)	14093	77629	308851
	R^2	0,9040	0,6217	0,6174
Temkin	K_T (L/mg)	2,09	1,24	5,11
	R^2	0,893	0,8469	0,8485
	APE (%)	4,97	7,32	6,83

L'observation des coefficients de corrélation désigne le modèle de Langmuir commme le plus approprié pour l'ensemble des systèmes.

Pour le système impliquant les polyphénols de la pulpe de betterave, ceci est confirmé, par la détermination des écarts moyens, qui sont les plus faibles (APE : 3,4%). De plus, le facteur de séparation indique que la fixation est favorable. Le comportement est également proche de celui des acides phénoliques. Compte tenu de la composition de la pulpe de betterave, il n'est pas étonnant que le comportement observé se rapproche de celui de l'acide férulique en présence d'arabinose. En effet la pulpe de betterave contient plus d'acide férulique que d'acide coumarique et très peu de lignine par rapport aux autres biomasses. De plus la présence d'arabinanes est très largement prépondérante à celle des xylanes. Les informations acquises lors de l'étude sur les solutions modèles se révèlent pertinentes. Caqueret et al., 2008, ont égalment identifié le modèle de Langmuir pour représenter l'équilibre de polyphénols issus de vinasse de betterave.

Pour les systèmes impliquant les polyphénols du son de blé et des copeaux de hêtre, l'analyse des écarts moyens désigne le modèle de Freundlich comme le plus approprié pour représenter l'équilibre avec des écarts moyens de 5,3 et 5,8% pour le son de blé et les copeaux de hêtre respectivement.

Toutefois l'observation des facteurs d'hétérogénéité pour les deux systèmes (1/n~0,3) indique que la fixation est presque homogène, et qu'elle est proche des caractéristiques du modèle de Langmuir. L'apparition de cette hétérogénéité pourrait s'expliquer par la présence plus importante de lignine dans la composition de ces deux biomasses. De plus ces deux biomasses sont également constituées de xylanes et d'arabinoxylanes. Ainsi, cela pourrait expliquer pourquoi leur comportement est proche de celui de la lignine en présence de xylanes, représenté également par le modèle de Freundlich.

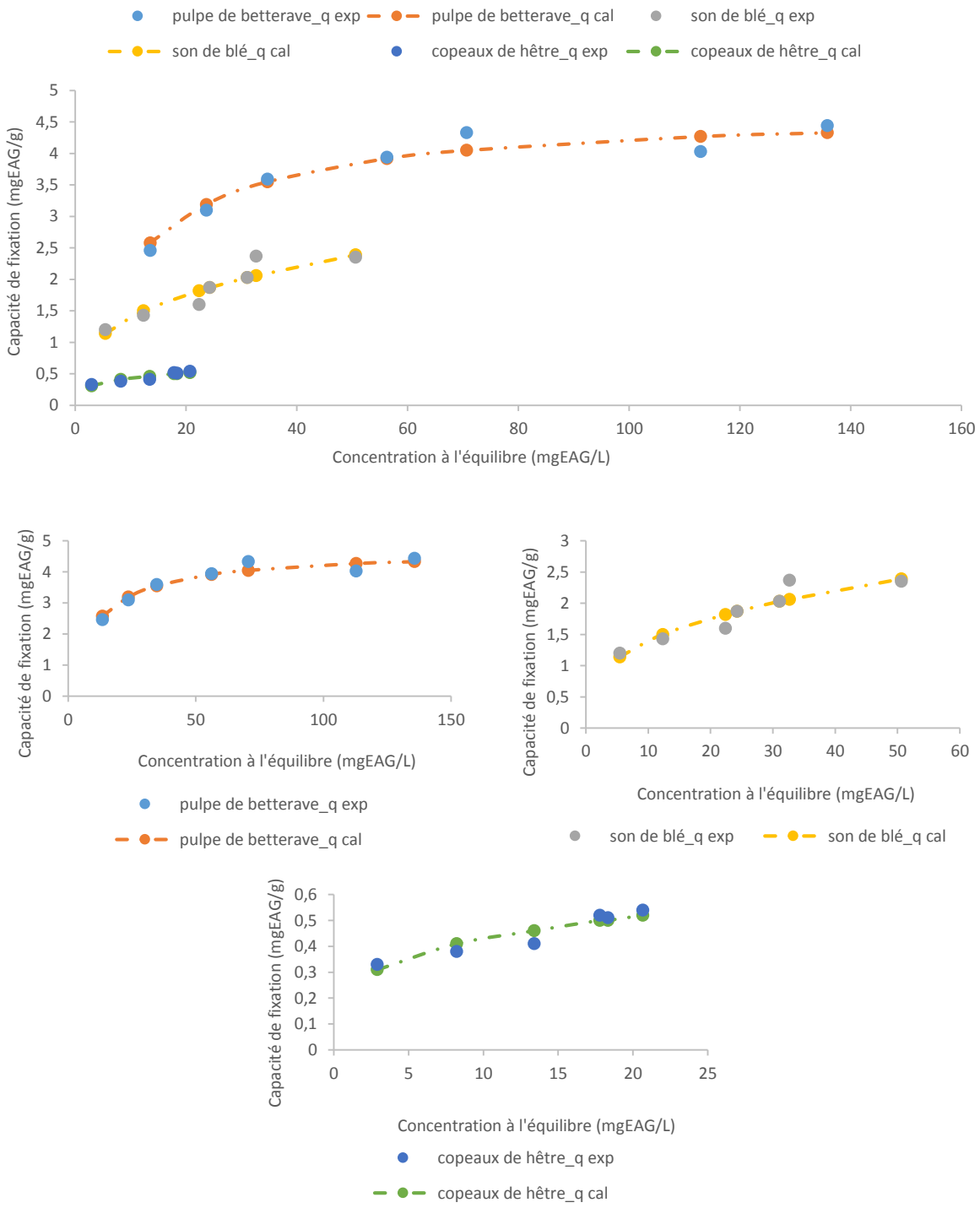


Figure V.2-8 : isothermes d'équilibre des polyphénols issus de différents extrait de végétaux avec la résine anionique IRA 900 Cl

La Figure V.2-8 présente les isothermes d'équilibre des polphénols présents dans les différents extraits végétaux avec la résine IRA 900 Cl. Les paramètres obtenus par les modèles identifiés ont permis de modéliser correctement l'évolution de la capacité de fixation avec des écarts moyens inférieurs à 6% pour l'ensemble des systèmes.

V.2.3.3 Conclusion

Les différents essais réalisés ont permis de comparer des résines adsorbantes et des résines anioniques pour la fixation des polyphénols naturels. Les résines anioniques offrent une efficacité de fixation nettement supérieure à celle permise par les résines adsorbantes, néanmoins elles contractent des liaisons très fortes qui peuvent devenir irréversibles. L'efficacité de la fixation est directement proportionnelle aux teneurs initiales des solutions ou des extraits à traiter. Plus ces teneurs sont élevées plus la capacité effective de fixation des résines est élevée.

L'étude des équilibres d'échange avec des extraits de végétaux a mis en évidence que l'ensemble des comportements observés, que ce soit en présence de résines adsorbante ou de résines d'échange d'ions, peut être représenté soit par le modèle de Langmuir, soit par le modèle de Freundlich.

La majorité des systèmes étudiés est correctement décrite par le modèle de Langmuir, traduisant donc une fixation homogène en monocouche sur des sites énergétiquement identiques. Dans certains cas, le modèle de Freundlich peut présenter un écart moyen plus faible que celui de Langmuir. Cependant le plus souvent les facteurs d'hétérogénéité sont assez faibles et laissent supposer des surfaces d'échange assez homogènes et une adsorption qui serait plutôt monocouche.

La fixation des polyphénols issus des différentes biomasses se fait essentiellement de façon homogène. Il semble y avoir un remplissage progressif des sites disponibles et, plus ces sites tendent à être occupés, plus cela peut induire des changements de comportement dans l'équilibre d'échange.

Enfin, il est apparut qu'en fonction de la structure et de la composition des différentes biomasses, il est possible d'estimer la quantité et la répartition des solutés présents dans les extraits et d'évaluer alors leur comportement à l'équilibre à partir de solutions modèles. Ainsi, les infomations acquisent à partir de l'étude des comportements des composés phénoliques présents dans les solutions modèles permettent de comprendre le comportement des polyphénols présents dans les extraits végétaux.

Conclusion générale

Les travaux menés tout au long de cette thèse ont pour but d'ouvrir de nouvelles voies de valorisation des coproduits de l'agro-industrie et des résidus forestiers. Le projet pentoval, dans lequel s'inscrit cette thèse a permis de se concentrer sur une valorisation spécifique des pentoses, pour améliorer le schéma de bioraffinerie existant. Pour cela, le défi est d'identifier des stratégies de fractionnement, permettant l'extraction et la purification des hémicelluloses.

Ainsi, la technologie bi-vis a été choisie du fait de sa versatilité et de sa capacité de traitement en continu et à grande échelle. En effet, elle présente l'avantage de permettre le fractionnement de l'ensemble des biomasses du projet et l'évaluation de plusieurs paramètres d'extraction.

Une répartition des tâches entre les différents partenaires du projet, a permis de se focaliser sur l'extraction de sucres sous forme polymérique, en mettant en œuvre des conditions dites « douces ». Ainsi, cela s'est traduit par l'application de conditions hydrothermiques avec l'eau comme solvant, utilisée à haute température, ou encore par l'utilisation d'hydroxyde de sodium faiblement concentré. Du fait de la présence d'impuretés dans les extraits hémicellulosiques issus de l'extrusion, la chromatographie sur résine a été choisie pour la purification des sucres.

Dans un premier temps les quatre biomasses sélectionnées (bagasse de canne à sucre, copeaux de hêtre, son de blé et pulpe de betterave) ont été caractérisées, puis leurs caractéristiques ont été prises en compte pour construire la stratégie de fractionnement.

Au niveau de l'extraction les configurations possibles en extrusion bi-vis dépendent des caractéristiques des biomasses. Ainsi, en s'appuyant sur les travaux antérieurs sur des biomasses similaires, des profils de vis ont pu être établis. Les biomasses les plus ligneuses (bagasse de canne à sucre et copeaux de hêtre) ont pu être évaluées suivant deux types de configuration d'extrudeuse : la configuration extracteur et la configuration contacteur-imprégnateur. Les biomasses les moins ligneuses (son de blé, pulpe de betterave) du fait de leurs caractéristiques, ont pu être évaluées uniquement en configuration contacteur-imprégnateur sans séparation liquide/solide au niveau de l'extrudeuse.

Une première étude d'extraction par extrusion bi-vis, réalisée spécifiquement sur la bagasse de canne à sucre a permis d'évaluer toutes les potentialités de cette technologie pour le fractionnement d'une biomasse lignocellulosique modèle. L'influence des principaux paramètres de l'extrusion sur l'extraction des pentoses a pu être évaluée. Les résultats ont révélé que l'extraction en conditions hydrothermiques est limitée, et que c'est en configuration extracteur que les résultats sont les plus élevés. Ils montrent également que l'effet chimique ne peut être compensé par les effets mécaniques et thermiques. Ainsi, en conditions alcalines, la configuration contacteur-imprégnateur offre les meilleurs rendements d'extraction en pentose, avec notamment le profil de vis mixte (Pf4_M), lequel autorise les temps de séjour les plus élevés.

Un plan d'expériences de type Dohlert sur deux paramètres a été réalisé pour étudier plus spécifiquement les potentialités d'extraction en conditions hydrothermiques sur la bagasse de canne à sucre et identifier l'influence du temps de contact et du ratio L/S sur l'extraction des hémicelluloses. Les essais réalisés en réacteur fermé sous pression, montrent que le temps de contact est un paramètre important, et qu'il ne peut être inférieur à trente minutes pour permettre une extraction efficace. Les résultats révèlent également une différence de sensibilité en fonction de la nature des

sucres, ainsi, l'extraction des xyloses ne semble pas être affectée par les variations du ratio L/S alors que pour les arabinoses, l'influence est plus importante. Il a également été possible de mettre en évidence la co-extraction importante de composés phénoliques et la faible influence de la granulométrie de la bagasse sur l'extraction. En outre, des essais complémentaires ont permis d'évaluer les différentes biomasses du projet sur les points optimaux identifiés par le plan d'expériences. Le son de blé apparait comme le candidat le plus approprié pour l'extraction des arabinoxylanes dans ces conditions.

Un dernier volet concerne l'influence de la matrice végétale sur l'extraction des hémicelluloses en extrusion bi-vis. Différentes configurations, différents profils et différentes conditions ont été appliqués sur l'ensemble des biomasses. Les résultats révèlent qu'en conditions hydrothermiques, la configuration extracteur est la plus appropriée pour le fractionnement des biomasses les plus ligneuses (bagasse de canne à sucre et copeaux de hêtre), alors qu'en conditions alcalines c'est la configuration contacteur-imprégnateur qui reste la plus efficace.

Pour le son de blé comme pour la pulpe de betterave, les profils de vis ainsi que les rapports liquide/solide adoptés lors de la phase d'extrusion ont une influence importante sur l'extraction. L'application de faibles ratios L/S lors de l'extrusion permet d'augmenter l'effet mécanique sur le son de blé et améliore considérablement l'extraction. Pour la pulpe de betterave, du fait de sa teneur importante en arabinose, l'extraction est plus importante avec des rapports L/S plus élevés. En conditions hydrothermiques, ce sont ces deux matières et plus spécialement le son de blé qui offrent les meilleurs rendements d'extraction, confirmant ainsi les tendances observées lors de l'étude en réacteur discontinu. Pour l'ensemble des biomasses, les rendements d'extraction en pentoses sont faibles, du fait de la faible sévérité des traitements et des temps de séjour en extrusion trop courts. Face à toutes les matrices végétales, l'effet chimique induit par l'application de conditions alcalines douces reste plus efficace que les effets thermo-mécaniques.

Au niveau des travaux de purification, le principal objectif est l'élimination des impuretés phénoliques qui accompagnent systématiquement l'extraction des hémicelluloses. La chromatographie sur résine a été choisie pour fixer ces impuretés. Dans le but d'optimiser et comprendre le comportement des composés phénoliques lors de la phase de fixation, des essais ont été entrepris dans un premier temps sur des solutions modèles, puis sur les différents extraits de végétaux issus de l'extrusion.

Les essais de purification réalisés sur des solutions modèles ont permis d'étudier de nombreux paramètres indépendamment et d'évaluer ainsi leur influence afin de pouvoir optimiser la stratégie de purification. L'étude des solutions mono-solutés a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre les composés phénoliques sous forme monomériques et la lignine sous forme polymérique. La fixation s'avère plus difficile avec les composés polymériques.

En outre, la nature des résines utilisées influence énormément la fixation. Les résines anioniques offrent des performances de fixations supérieures à celle des résines adsorbantes, avec des capacités de fixation plus élevées. Les résines adsorbantes sont plus efficaces à pH acide et les anioniques à pH alcalin. De même l'influence de la température, de la quantité de résine et de la gamme de concentrations initiales choisie a pu être mise en évidence. Le travail avec les solutions bi-solutés et multi-solutés a mis en évidence l'influence de la présence de sucres sur la fixation. En fonction de la nature des sucres, l'influence est différentes, la présence d'arabinose est généralement bénéfique par contre en présence de xylose ou de xylane des limitations se manifestent.

Les essais de purification entrepris sur des extraits de végétaux confirment les tendances observées avec les solutions modèles. Les résines anioniques restent plus efficaces que les résines adsorbantes. Les résines adsorbantes ne peuvent être utilisées directement sur un extrait alcalin, une acidification

est indispensable afin de permettre une fixation efficace. Les résines anioniques restent efficaces sur une plus large gamme de pH, mais privilégient des conditions alcalines.

Les résines anioniques permettent une purification efficace des extraits hémicellulosiques, avec une élimination des composés phénoliques initialement présents pouvant atteindre plus de 90% sur un seul cycle de fixation de 6 heures. L'efficacité de la fixation est directement proportionnelle aux teneurs initiales des solutions ou des extraits à traiter. Plus ces teneurs sont élevées plus la capacité effective de fixation des résines peut être importante.

Les performances varient légèrement en fonction de la nature et de la concentration initiale de l'extrait, ainsi des concentrations initiales en composés phénoliques autour de 200-300 mg EAG/L permettent d'atteindre plus de 97% de fixation pour des extraits de bagasse ou de pulpe. Alors que pour des extraits de son de blé et surtout de copeaux de hêtre, pour atteindre les mêmes performances, les extraits doivent être plus dilués. Ces différences liées à la nature des composés phénoliques et des milieux dans lesquels ils se trouvent, provoquent des comportements différents lors de la phase de fixation.

L'association en série de différentes résines (une adsorbante suivi d'une anionique) est une solution qui permet d'améliorer fortement la fixation des composés phénoliques et qui présente l'avantage de faciliter la désorption et la récupération des composés fixés. Ainsi plus de 97% des composés initialement présents dans un extrait de bagasse de concentration initiale de près 1000 mg EAG/L ont pu être fixés sur deux cycles successifs.

Au niveau de la désorption et de la régénération, les résines adsorbantes pemettent généralement de désorber près de la moitié des composés fixés en un cycle de désorption de deux heures avec l'éthanol 96% comme éluant. Avec les résines anioniques les plus performantes pour la fixation des composés phénoliques (IRA 900 Cl ou Ambersep 900 OH), la désorption est très limitée, avec en moyenne moins de 20 % de désorption des composés fixés, sur la même durée, avec de l'éthanol acidifié comme éluant. Ces faibles performances laissent transparaître la force des liaisons entre les solutés et les résines anioniques.

Les études cinétiques et les études d'équilibre ont permis d'identifier, comprendre et modéliser les phénomènes mis en jeu lors des phases de fixation sur résine chromatographiques. L'étude sur les solutions modèles montre que les cinétiques d'échanges sont assez lentes. En générale pour les espèces étudiées, l'équilibre est difficilement atteint avant 6 heures de contact, et pour la lignine en particulier l'équilibre reste difficile à atteindre même après 24h.

La diffusion externe semble constituer une étape très limitante dans le processus de fixation des composés phénoliques uniquement lorsque le processus se rapproche de l'équilibre. Si elle ne peut être toujours identifiée comme l'étape la plus limitante, elle reste toutefois très impactante dans la majorité des systèmes étudiés. Pour ce qui concerne les phénomènes cinétiques à la surface des résines, le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser l'ensemble des cinétiques réalisées, que ce soit avec des solutions modèles ou des extraits de végétaux, sur des résines adsorbantes ou sur des résines d'échange d'ions.

Les expériences réalisées ont permis de comparer deux types de résines, et pour l'ensemble des composés phénoliques, la cinétique est plus rapide avec la résine anionique. L'influence de la présence de sucres a également pu être évaluée. Il est apparu qu'en fonction de la nature du sucre, son influence sur la cinétique est différente. En présence d'arabinose, dans la majorité des systèmes, la fixation se déroule plus rapidement. A l'inverse, en présence de xylose ou de xylane, la fixation semble perturbée, et la cinétique est plus lente. Le xylose pourrait présenter une affinité avec la résine, et le xylane

pourrait engendrer une gêne stérique qui perturberait l'échange entre les molécules phénoliques et la résine.

Les conclusions émises à partir du tracé des isothermes d'équilibre, en fonction de la classification de Giles et al. (1974), ont été confirmées pour la majorité des systèmes. Ainsi, les systèmes impliquant des acides phénoliques, en absence ou en présence de sucres, sont correctement décrits par le modèle de Langmuir. Toutefois dans certains cas le modèle de Freundlich présente également des corrélations élevées qui peuvent se traduire par des écarts moyens plus faibles avec cependant des facteurs d'hétérogénéité assez faibles.

Pour la fixation de la lignine, avec la résine anionique, l'analyse des isothermes d'équilibre a permis d'identifier des formes de type « S », sigmoïdale, suggérant alors une fixation multicouche. Ces conclusions ont été confirmées par la validation des modèles de Freundlich et de Temkin. Ces modèles d'équilibre impliquent des surfaces de fixation moins homogènes et des changements de comportement en fonction du remplissage des sites de fixation. Dans la majorité des systèmes, l'équilibre peut être modélisé de façon satisfaisante. La présence de xylane semble complexifier l'équilibre en présence de résines anioniques, alors qu'en présence de résines adsorbantes le comportement devient plus prédictible.

Les différents essais réalisés ont permis de comparer des résines adsorbantes à des résines anioniques pour la fixation des polyphénols naturels. Les résines anioniques offrent une efficacité de fixation nettement supérieure à celle permise par les résines adsorbantes, néanmoins elle contracte des liaisons très fortes qui peuvent devenir irréversibles. L'efficacité de la fixation est directement proportionnelle aux teneurs initiales des solutions ou des extraits à traiter. Plus ces teneurs sont élevées plus la capacité effective de fixation des résines peut approcher la capacité maximale de fixation.

L'étude des équilibre d'échange avec des extraits de végétaux a mis en évidence que l'ensemble des comportements observés, que ce soit en présence de résines adsorbantse ou de résines d'échange d'ions, peut être représenté soit par le modèle de Langmuir, soit par le modèle de Freundlich. La majorité des sytème est correctement décrit par le modèle de Langmuir, traduisant donc une fixation homogène en monocouche sur des sites énergétiquement identiques. Dans certains cas, le modèle de Freundlich peut présenter un écart moyen plus faible que celui de Langmuir. Cependant le plus souvent les facteurs d'hétérogénéité sont assez faibles et laisse supposer des surfaces d'échange assez homogènes, et une adsorption qui serait monocouche.

La fixation des polyphénols issus des différentes biomasse se fait essentiellement de façon homogène. Il semble y avoir un remplissage progressif des sites disponibles, et plus ces sites tendent à être occupés, plus cela peut induire des changement de comportement dans l'équilibre d'échange.

Enfin, il est apparut qu'en fonction de la structure et de la composition des différentes biomasses, il est possible d'estimer la quantité et la répartition des solutés présents dans les extraits et d'évaluer alors leur comportement à l'équilibre à partir de solutions modèles. Ainsi, les infomations acquisent à partir de l'étude des comportements des composés phénoliques présents dans les solutions modèles permettent de comprendre le comportement des polyphénols présents dans les extraits végétaux.

Perspectives

Les perspectives à donner à ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord concernant l'extraction des hémicelluloses, il serait intéressant de vérifier que l'augmentation de la sévérité des traitements en extrusion bi-vis permet d'améliorer les rendements d'extraction. Cela permettrait également d'identifier le seuil à partir duquel cela devient préjudiciable à la qualité des pentoses extraits. Le temps de contact étant le principal facteur limitant l'extraction, il pourrait être envisagé de l'augmenter en récupérant les résidus solides de matières végétales en sortie d'extrusion et en les réintroduisant dans l'extrudeuse. Il serait alors possible d'identifier le nombre de cycle nécessaire à partir duquel l'extraction deviendrait satisfaisante. Une autre alternative serait d'associer deux types de traitement afin de permettre une extraction efficace en conditions douces, la biomasse serait prétraitée dans un premier temps en conditions hydrothermiques en configuration contacteur-imprégnateur, puis dans un second temps les extrudats obtenues pourraient être traités en conditions alcalines douces en configuration extracteur pour les biomasses les plus ligneuses ou dans la même configuration pour les autres.

En vue de pouvoir estimer les propriétés fonctionnelles des polymères extraits, des travaux de caractérisation plus importants devraient être entrepris. De même il serait intéressant d'évaluer des voies de valorisation pour les résidus cellulosiques récupérés en sortie d'extrusion. La réalisation d'agromatériaux apparait comme une alternative intéressante.

Pour ce qui concerne les travaux de purification l'étude entreprise sur des solutions modèles s'est révélée très riche en enseignements. Il serait intéressant de poursuivre sur l'influence de la présence de sucre, avec des sucres de différentes natures, notamment des sucres sous formes polymériques par exemples des arabinanes, des manannes, des pectines ou de l'amidon. Ceci permettrait de comprendre le comportement de polyphénols présents dans une diversité plus importante de biomasse. Il semble également nécessaire d'améliorer le suivi analytique, en suivant chaque espèce présente spécifiquement par HPLC, avec la problématique de devoir hydrolyser les sucres polymériques, avant de pouvoir les analyser sous formes de monomères.

De nouveaux efforts doivent être menés afin d'améliorer les conditions de désorption et de régénération des résines anioniques. Enfin, de nouveaux adsorbants pourraient être évalués, comme les zéolithes très prometteurs, ou encore les adsorbants non conventionnels moins coûteux qui apparaissent comme des alternatives intéressantes aux résines chromatographiques.

Dans l'objectif d'améliorer la compréhension du comportement des polyphénols présents dans les extraits de végétaux, il serait intéressant de travailler avec des extraits présentant des teneurs en composés phénoliques similaires. Il faudrait alors ajouter une étape de concentration ou de dilution avant la phase de fixation sur résine. Cela permettrait alors, d'analyser l'effet des matrices végétales et des différents types de polyphénols dans les mêmes conditions. Le passage sur colonne, avec la fixation des différentes espèces en dynamique apparait comme la suite logique à donner à ces travaux en vue d'une application industrielle.

Enfin en vue de compléter les informations acquises à partir de l'exploitation des différents modèles, il serait intéressant d'étendre les gammes de concentration de façon à pouvoir prédire le comportement des résines sur un domaine plus important.

Références Bibliographiques

Abburi, K. (2003). Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin. J. Hazard. Mater. *105*, 143–156.

Abdillahi, H. (2014). Propriétes barrière et mécaniques d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosources et biodégradables. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique , Toulouse.

Acosta-Estrada, B.A., Gutiérrez-Uribe, J.A., and Serna-Saldívar, S.O. (2014). Bound phenolics in foods, a review. Food Chem. *152*, 46–55.

Aehle, E., Raynaud-Le Grandic, S., Ralainirina, R., Baltora-Rosset, S., Mesnard, F., Prouillet, C., Mazière, J.-C., and Fliniaux, M.-A. (2004). Development and evaluation of an enriched natural antioxidant preparation obtained from aqueous spinach (Spinacia oleracea) extracts by an adsorption procedure. Food Chem. *86*, 579–585.

Aguedo, M., Fougnies, C., Dermience, M., and Richel, A. (2014). Extraction by three processes of arabinoxylans from wheat bran and characterization of the fractions obtained. Carbohydr. Polym. *105*, 317–324.

Aksu, Z., and Yener, J. (1999). The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: comparison with granular activated carbon. J. Environ. Sci. Health Part A *34*, 1777–1796.

Alfani, F., Gallifuoco, A., Saporosi, A., Spera, A., and Cantarella, M. (2000). Comparison of SHF and SSF processes for the bioconversion of steam-exploded wheat straw. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. *25*, 184–192.

Andersson, A., Persson, T., Zacchi, G., Stålbrand, H., and Jönsson, A.-S. (2007). Comparison of diafiltration and size-exclusion chromatography to recover hemicelluloses from process water from thermomechanical pulping of spruce. Appl. Biochem. Biotechnol. *137-140*, 971–983.

Arafat, H.A., Franz, M., and Pinto, N.G. (1999). Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon. Langmuir *15*, 5997–6003.

Arkell, A., Krawczyk, H., and Jönsson, A.-S. (2013). Influence of heat pretreatment on ultrafiltration of a solution containing hemicelluloses extracted from wheat bran. Sep. Purif. Technol. *119*, 46–50.

Arnason, J.T., Gale, J., Conilh de Beyssac, B., Sen, A., Miller, S.S., Philogene, B.J.R., Lambert, J.D.H., Fulcher, R.G., Serratos, A., and Mihm, J. (1992). Role of phenolics in resistance of maize grain to the stored grain insects, Prostephanus truncatus (Horn) and Sitophilus zeamais (Motsch.). J. Stored Prod. Res. *28*, 119–126.

Arslanogˇlu, F.N., Kar, F., and Arslan, N. (2005). Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon. J. Food Eng. *71*, 156–163.

Atsushi, K., Azuma, J., and Koshijima, T. (1984). Lignin-Carbohydrate Complexes and Phenolic Acids in Bagasse. Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood *38*, 141–149.

Avellar, B.K., and Glasser, W.G. (1998). Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. Biomass Bioenergy *14*, 205–218.

Baker, R.W. (2000). Membrane technology (Wiley Online Library).

Ballesteros, I., Negro, M.J., Oliva, J.M., Cabañas, A., Manzanares, P., and Ballesteros, M. (2006). Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw. In Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, (Springer), pp. 496–508.

Barberousse, H., Roiseux, O., Robert, C., Paquot, M., Deroanne, C., and Blecker, C. (2008). Analytical methodologies for quantification of ferulic acid and its oligomers. J. Sci. Food Agric. *88*, 1494–1511.

Barnoud, F. (1980). La cellulose. 66–86.

Basile, A., Jiménez-Carmona, M.M., and Clifford, A.A. (1998). Extraction of rosemary by superheated water. J. Agric. Food Chem. *46*, 5205–5209.

Bataillon, M., Mathaly, P., Cardinali, A.-P.N., and Duchiron, F. (1998). Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale. Ind. Crops Prod. *8*, 37–43.

van Bemmelen, J.M. (1888). Premier Mémoire. Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas *7*, 37–68.

Benoit, I., Navarro, D., Marnet, N., Rakotomanomana, N., Lesage-Meessen, L., Sigoillot, J.-C., Asther, M., and Asther, M. (2006). Feruloyl esterases as a tool for the release of phenolic compounds from agro-industrial by-products. Carbohydr. Res. *341*, 1820–1827.

Bento, L.S.M. (1997). Ion exchange resins for sugar liquors decolourization. In Proceedings of SIT Conference, Montreal, Canada. Symposium A: Sugar Colour,.

Bílik, V., Kramar, A., and Slovak, A. (1979). Isolation of arabinose from a mixture of arabinose and xylose via their Np-nitrophenylglycosylamines. Chem. Pap. *33*, 641–644.

Björkman, A. (1956). Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. Sven. Papperstidning *59*, 477–485.

Bjorkman, A. (1957). Lignin and Lignin-Carbohydrate Complexes. Ind. Eng. Chem. *49*, 1395–1398.

Bodirlau, R., Teaca, C.A., and Spiridon, I. (2008). Chemical modification of beech wood: Effect on thermal stability. BioResources *3*, 789–800.

Boussarsar, H. (2008). Application de traitements thermique et enzymatique de solubilisation et saccharification de la fraction hémicellulosique en vue de la valorisation de la bagasse de canne à sucre. Université de Reims Champagne-Ardenne.

Boussarsar, H., Rogé, B., and Mathlouthi, M. (2009). Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. Bioresour. Technol. *100*, 6537–6542.

Bouvier, J.-M., and Campanella, O.H. (2014). Extrusion Processing Technology : food and non-food biomaterials (Chichester , Wiley).

Boyd, G.E., Adamson, A.W., and Myres, L.S. (1947). Kinetics of ionic exchange adsorption processes. J Am Chem Soc *69*, 2836–2848.

Brault, J. (2013). Développement d'un procédé innovant de dégradation enzymatique des parois végétales pour la production de bioéthanol seconde génération. Thèse de doctorat.

Brunow, G., Lundquist, K., and Gellerstedt, G. (1999). Lignin. In Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, P.D.E. Sjöström, and P.D.R. Alén, eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 77–124.

Budrat, P., and Shotipruk, A. (2008). Extraction of phenolic compounds from fruits of bitter melon (Momordica charantia) with subcritical water extraction and antioxidant activities of these extracts. Chiang Mai J Sci *13*, 123–130.

Bunzel, M. (2010). Chemistry and occurrence of hydroxycinnamate oligomers. Phytochem. Rev. *9*, 47–64.

Bunzel, M., Ralph, J., Marita, J.M., Hatfield, R.D., and Steinhart, H. (2001). Diferulates as structural components in soluble and insoluble cereal dietary fibre. J. Sci. Food Agric. *81*, 653–660.

Buranov, A.U., and Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. Ind. Crops Prod. *28*, 237–259.

Caetano, M., Valderrama, C., Farran, A., and Cortina, J.L. (2009). Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. J. Colloid Interface Sci. *338*, 402–409.

Canilha, L., Chandel, A.K., Suzane dos Santos Milessi, T., Antunes, F.A.F., Luiz da Costa Freitas, W., das Graças Almeida Felipe, M., and da Silva, S.S. (2012). Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation. J. Biomed. Biotechnol. *2012*, 1–15.

Caqueret, V., Bostyn, S., Cagnon, B., and Fauduet, H. (2008). Purification of sugar beet vinasse–adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons. Bioresour. Technol. *99*, 5814–5821.

Caqueret, V., Cagnon, B., Bostyn, S., and Fauduet, H. (2012). Removal of dark coloured and polyphenolic compounds of sugar beet vinasse by adsorption onto activated carbons: Application to a crosscurrent adsorption process. Can. J. Chem. Eng. *90*, 403–411.

Cara, C., Ruiz, E., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M.J., and Castro, E. (2008). Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. Fuel *87*, 692–700.

Carillon, T. (1987). Valorisation d'hydrolysats de matière végétale : procédé de séparation du D-xylose et du D-mannose. [S.l.] , [s.n.].

Carmona, M., Lucas, A.D., Valverde, J.L., Velasco, B., and Rodríguez, J.F. (2006). Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. Chem. Eng. J. *117*, 155–160.

Carvalheiro, F., Duarte, L.C., and Gírio, F.M. (2008). Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments.

Celhay, C. (2013). Fractionnement de coproduits de pin maritime (Pinus pinaster) et de peuplier (Populus tremula) pour l'obtention d'extraits polyphénoliques à activité antioxydante : procédé d'extraction aqueuse en extracteur bi- vis et étude des conditions subcritiques. Toulouse, INPT.

Chabrat, E. (2012). Développement de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivis de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique, Toulouse.

Chang, V.S., Nagwani, M., Kim, C.-H., and Holtzapple, M.T. (2001). Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass. Appl. Biochem. Biotechnol. *94*, 1–28.

Chao Liu, E. van der H. (2013). Alkaline twin-screw extrusion pretreatment for fermentable sugar production. Biotechnol. Biofuels *6*, 97.

Chen, W.-H., Tu, Y.-J., and Sheen, H.-K. (2011). Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. Appl. Energy *88*, 2726–2734.

Chern, J.-M., and Wu, C.-Y. (2001). Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol. Water Res. *35*, 4159–4165.

Chesson, A., Provan, G.J., Russell, W., Scobbie, L., Chabbert, B., and Monties, B. (1997). Characterisation of Lignin from Parenchyma and Sclerenchyma Cell Walls of the Maize Internode. J. Sci. Food Agric. *73*, 10–16.

Clasen, C., and Kulicke, W.-M. (2001). Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. Prog. Polym. Sci. *26*, 1839–1919.

Clifford, A., and Clifford, T. (1999). Fundamentals of supercritical fluids (Oxford University Press).

Colas, D. (2012). Etude de la bioraffinerie des plantes vertes : Application au fractionnement des protéines de luzerne par extrusion bi-vis et chromatographie hydrophobe. Toulouse, INP Toulouse.

Collin, S., Crouzet, J., and francophonie, A. universitaire de la (2011). Polyphénols et procédés: Transformation des polyphénols au travers des procédés appliqués à l'agro-alimentaire (Lavoisier).

Cordova, J., Nemmaoui, M., Ismaïli-Alaoui, M., Morin, A., Roussos, S., Raimbault, M., and Benjilali, B. (1998). Lipase production by solid state fermentation of olive cake and sugar cane bagasse. J. Mol. Catal. B Enzym. *5*, 75–78.

Couteau, D., and Mathaly, P. (1997). Purification of ferulic acid by adsorption after enzymic release from a sugar-beet pulp extract. Ind. Crops Prod. *6*, 237–252.

Coutinho, M.R., Quadri, M.B., Moreira, R., and Quadri, M.G.N. (2004). Partial purification of anthocyanins from Brassica oleracea (red cabbage). Sep. Sci. Technol. *39*, 3769–3782.

Crini, G., and Badot, P.-M. (2010). Sorption Process and Pollution - Conventional and non-conventionnal sorbents for pollutant removal from wastewaters (Presses Universitaires de Franche-Comté).

Dale, B.E., Weaver, J., and Byers, F.M. (1999). Extrusion processing for ammonia fiber explosion (AFEX). Appl. Biochem. Biotechnol. *77*, 35–45.

Damiot, M. (1998). Procédé d'extraction-blanchiment appliqué au fractionnement de la pulpe de betterave: étude des propriétés rhéologiques et adhésives des polysaccharides pariétaux non cellulosiques. Toulouse, INPT.

De Castro, M.L., Jimenez-Carmona, M.M., and Fernandez-Perez, V. (1999). Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. TrAC Trends Anal. Chem. *18*, 708–716.

Dence, C.W. (1992). The Determination of Lignin. In Methods in Lignin Chemistry, D.S.Y. Lin, and P.E.D.C.W. Dence, eds. (Springer Berlin Heidelberg), pp. 33–61.

De Vrije, T.D., De Haas, G.G., Tan, G.B., Keijsers, E.R.P., and Claassen, P.A.M. (2002). Pretreatment of Miscanthus for hydrogen production by Thermotoga elfii. Int. J. Hydrog. Energy *27*, 1381–1390.

Ebringerová, A. (2005). Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses. Macromol. Symp. *232*, 1–12.

El Hage, R., Chrusciel, L., Desharnais, L., and Brosse, N. (2010). Effect of autohydrolysis of Miscanthus x giganteus on lignin structure and organosolv delignification. Bioresour. Technol. *101*, 9321–9329.

Elovich, S.Y., and Larionov, O.G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. *11*, 198–203.

Evon, P. (2008). Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis : étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Thèse imprimée. Institut national polytechnique, Toulouse.

Fatehi, P., Ryan, J., and Ni, Y. (2013). Adsorption of lignocelluloses of model pre-hydrolysis liquor on activated carbon. Bioresour. Technol. *131*, 308–314.

Faye, M. (2010). Nouveau procédé de fractionnement de la graine de Neem (Azadirachta Indica A. Jussi) sénégalais : production d'un bio-pesticide d'huile et de tourteau. Thèse imprimée. Institut national polytechnique, Toulouse et Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., and Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Microporous Mesoporous Mater. *111*, 276–284.

Freundlich, H., and Neumann, W. (1909). On the adsorption of dyeing materials. Z Phys Chem-Stoch Ve *67*, 538–550.

Friese, H. (1971). Fabrication de xylose.

Fu, B., Liu, J., Li, H., Li, L., Lee, F.S., and Wang, X. (2005). The application of macroporous resins in the separation of licorice flavonoids and glycyrrhizic acid. J. Chromatogr. A *1089*, 18–24.

Gamon, G. (2013). Incorporation de fibres végétales dans des matrices thermoplastiques biosourcées et biodégradables par extrusion bi-vis pour la production de matériaux biocomposites moulés par injection. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique, Toulouse.

García Agudo, J.A., García Cubero, M.T., Benito, G.G., and Miranda, M.P. (2002). Removal of coloured compounds from sugar solutions by adsorption onto anionic resins: equilibrium and kinetic study. Sep. Purif. Technol. *29*, 199–205.

Garrote, G., Domínguez, H., and Parajó, J.C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz Als Roh- Werkst. *57*, 191–202.

Gasche (1972). Process for producing xylose.

Gaset, A., Peyrat, E., Pluquet, V., and Rigal, L. (2000). Matériau à base de matière végétale issue de plantes céréalières et procédé d'obtention.

Gellerstedt, F., and Gatenholm, P. (1999). Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups. Cellulose *6*, 103–121.

Gellerstedt, G., and Henriksson, G. (2008). Lignins: major sources, structure and properties (Amsterdam, the Netherlands: Elsevier).

Geneau, C. (2006). Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bivis et injection moulage de tourteau de tournesol. Thèse imprimée. Institut national polytechnique, Toulouse.

Giles, C.H., Smith, D., and Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J. Colloid Interface Sci. *47*, 755–765.

Gökmen, V., and Serpen, A. (2002). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. J. Food Eng. *53*, 221–227.

Graf, E. (1992). Antioxidant potential of ferulic acid. Free Radic. Biol. Med. *13*, 435–448.

Grohmann, Manthey, J.A., Cameron, R.G., and Buslig, B.S. (1999). Purification of citrus peel juice and molasses. J. Agric. Food Chem. *47*, 4859–4867.

Guillon, F., and Thibault, J.F. (1988). Further characterization of acid-and alkali-soluble pectins from sugar beet pulp. Lebensm.-Wiss. Technol. Food Sci. Technol.

Guimarães, J.L., Frollini, E., Da Silva, C.G., Wypych, F., and Satyanarayana, K.G. (2009). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. Ind. Crops Prod. *30*, 407–415.

Guzman, J.F.-B., Moreno, A.H., Gutierrez, G.R., Arcos, R.R., Araujo, A.J., and Bejarano, R.G. (2005). Method for obtaining purified hydroxytyrosol from products and by-products derived from the olive tree (Google Patents).

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., and Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fundam. *5*, 212–223.

Halsey, G.D. (1952). The role of surface heterogeneity in adsorption. Adv. Catal. *4*, 259–269.

Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. (2007a). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. J. Hazard. Mater. *147*, 401–411.

Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. (2007b). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. J. Hazard. Mater. *147*, 381–394.

Harris, P.J., and Stone, B.A. (2008). Chemistry and Molecular Organization of Plant Cell Walls. In Biomass Recalcitrance, M.E.H.P. Scientist, ed. (Blackwell Publishing Ltd.), pp. 61–93.

Hartley, R.D. (1981). Chemical constitution, properties and processing of lignocellulosic wastes in relation to nutritional quality for animals. Agric. Environ. *6*, 91–113.

Hartley, R.D. (1984). The agrochemicals handbook. c. 400pp.

Hartonen, K., Parshintsev, J., Sandberg, K., Bergelin, E., Nisula, L., and Riekkola, M.-L. (2007). Isolation of flavonoids from aspen knotwood by pressurized hot water extraction and comparison with other extraction techniques. Talanta *74*, 32–38.

Hatfield, R.D., Jung, H.-J.G., Ralph, J., Buxton, D.R., and Weimer, P.J. (1994). A comparison of the insoluble residues produced by the Klason lignin and acid detergent lignin procedures. J. Sci. Food Agric. *65*, 51–58.

Hatfield, R.D., Ralph, J., and Grabber, J.H. (1999). Cell wall cross-linking by ferulates and diferulates in grasses[1]. J. Sci. Food Agric. *79*, 403–407.

Hendriks, A., and Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. *100*, 10–18.

Herbert, L., and Kurt, S. (1971). Process for the production of xylose (Google Patents).

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma *99*, 225–243.

Ho, Y.-S., and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. *34*, 451–465.

Ho, Y.-S., and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Res. *34*, 735–742.

Hoareau, W., Trindade, W.G., Siegmund, B., Castellan, A., and Frollini, E. (2004). Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. Polym. Degrad. Stab. *86*, 567–576.

Huang, J. (2009). Treatment of phenol and p-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent. J. Hazard. Mater. *168*, 1028–1034.

Huang, H.M., Johanning, G.L., and O'Dell, B.L. (1986). Phenolic acid content of food plants and possible nutritional implications. J. Agric. Food Chem. *34*, 48–51.

Huang, J., Huang, K., and Yan, C. (2009). Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution. J. Hazard. Mater. *167*, 69–74.

Ibanez, E., Kubátová, A., Señoráns, F.J., Cavero, S., Reglero, G., and Hawthorne, S.B. (2003). Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants. J. Agric. Food Chem. *51*, 375–382.

Iiyama, K., Lam, T., and Stone, B.A. (1994). Covalent Cross-Links in the Cell Wall. Plant Physiol. *104*, 315–320.

Ioannou, Z., and Simitzis, J. (2009). Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. J. Hazard. Mater. *171*, 954–964.

Itoh, H., Wada, M., Honda, Y., Kuwahara, M., and Watanabe, T. (2003). Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. J. Biotechnol. *103*, 273–280.

Izydorczyk, M.S., and Biliaderis, C.G. (1995). Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. Carbohydr. Polym. *28*, 33–48.

Jacquemin, L. (2013). Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote. Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. Toulouse , INP Toulouse.

Jacquemin, L., Zeitoun, R., Sablayrolles, C., Pontalier, P.-Y., and Rigal, L. (2012). Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran. Process Biochem. *47*, 373–380.

Jaffe, G., Szkrybalo, W., and Weinert, P. (1974). Process for producing xylose (Google Patents).

Jeffries, T.W. (1991). Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. In Physiology of Biodegradative Microorganisms, C. Ratledge, ed. (Springer Netherlands), pp. 163–176.

Jiménez, L., Angulo, V., Ramos, E., De la Torre, M.J., and Ferrer, J.L. (2006). Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. Ind. Crops Prod. *23*, 122–130.

Jönsson, A.-S., Nordin, A.-K., and Wallberg, O. (2008). Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. Chem. Eng. Res. Des. *86*, 1271–1280.

Jorda, J. (2003). Étude du procédé d'extraction alcaline et de purification des pectines de pulpe de betterave : étude des propriétés chimiques et physico-chimiques. Thèse imprimée. Institut national polytechnique.

Joseleau, J.P. (1980). Les hémicelluloses. 87–121.

Ju, Z.Y., and Howard, L.R. (2003). Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. J. Agric. Food Chem. *51*, 5207–5213.

Juang, R.-S., and Shiau, J.-Y. (1999). Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. J. Hazard. Mater. *70*, 171–183.

Kačuráková, M., Capek, P., Sasinková, V., Wellner, N., and Ebringerová, A. (2000). FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. Carbohydr. Polym. *43*, 195–203.

Kammerer, D.R., Carle, R., Stanley, R.A., and Saleh, Z.S. (2010). Pilot-Scale Resin Adsorption as a Means To Recover and Fractionate Apple Polyphenols†. J. Agric. Food Chem. *58*, 6787–6796.

Kartika, I.A. (2005). Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol. Thèse imprimée. Institut national polytechnique.

Kennedy, J.F., and Paterson, M. (1989). Bioconversion of wood and cellulosic materials. In Cellulosic Utilization [Proceedings of International Conference on Cellulosics Utilization in the New Future], pp. 203–212.

Kerfai, S. (2011). Etude d'un procédé chromatographique d'échange d'ions pour la séparation de la ribulose 1,5-diphosphate carboxylase (Rubisco) dans le cadre de la valorisation d'un sous produit agricole (Toulouse, INSA).

Keshwani, D.R., and Cheng, J.J. (2010). Modeling changes in biomass composition during microwave-based alkali pretreatment of switchgrass. Biotechnol. Bioeng. *105*, 88–97.

Kessoum, M., Caqueret, V., Chedeville, O., Cagnon, B., Bostyn, S., and Porte, C. Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif.

Kilpeläinen, P.O., Hautala, S.S., Byman, O.O., Tanner, L.J., Korpinen, R.I., Lillandt, M.K., Pranovich, A.V., Kitunen, V.H., Willför, S.M., and Ilvesniemi, H.S. (2014). Pressurized hot water flow-through extraction system scale up from the laboratory to the pilot scale. Green Chem. *16*, 3186–3194.

Kim, K.H., and Hong, J. (2001). Supercritical CO 2 pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. Bioresour. Technol. *77*, 139–144.

Kim, K.-H., Tsao, R., Yang, R., and Cui, S.W. (2006). Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions. Food Chem. *95*, 466–473.

King, J.W., and Grabiel, R.D. (2007). Isolation of polyphenolic compounds from fruits or vegetables utilizing sub-critical water extraction (Google Patents).

Klinke, H.B., Ahring, B.K., Schmidt, A.S., and Thomsen, A.B. (2002). Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. Bioresour. Technol. *82*, 15–26.

Koivula, E., Kallioinen, M., Sainio, T., Antón, E., Luque, S., and Mänttäri, M. (2013). Enhanced membrane filtration of wood hydrolysates for hemicelluloses recovery by pretreatment with polymeric adsorbents. Bioresour. Technol. *143*, 275–281.

Koller, F., Frey, R., and Flury, R. (2001). Device and process for adsorption or chemisorption of gaseous constituents from a gas flow (Google Patents).

Kootstra, A.M.J., Beeftink, H.H., Scott, E.L., and Sanders, J.P. (2009). Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw. Biochem. Eng. J. *46*, 126–131.

Koshijima, T., and Watanabe, T. (2003). Association Between Lignin and Carbohydrates in Wood and Other Plant Tissues (Springer Science & Business Media).

Košíková, B., Hricovíni, M., and Cosentino, C. (1999). Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (Fagus sylvatica) during drying processes. Wood Sci. Technol. *33*, 373–380.

Krawczyk, H., Arkell, A., and Jönsson, A.-S. (2011). Membrane performance during ultrafiltration of a high-viscosity solution containing hemicelluloses from wheat bran. Sep. Purif. Technol. *83*, 144–150.

Krawczyk, H., Arkell, A., and Jonsson, A.-S. (2013). Impact of prefiltration on membrane performance during isolation of hemicelluloses extracted from wheat bran. Sep. Purif. Technol. *116*, 192–198.

Ku, Y., and Lee, K.-C. (2000). Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin. J. Hazard. Mater. *80*, 59–68.

Ku, Y., Lee, K., and Wang, W. (2005). Removal of Phenols from Aqueous Solutions by Purolite A-510 Resin. Sep. Sci. Technol. *39*, 911–923.

Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., and Stroeve, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Ind. Eng. Chem. Res. *48*, 3713–3729.

L, C.R., R, G.K., W, H.F., and A, J.F. (1972). Processes for preparing mannose and mannose derivatives.

Lacaze-Dufaure, C. (1998). Fractionnement du tournesol oléique : expression et transformations chimiques des triglycérides de graines en esters lubrifiants et adjuvants en réacteur conventionnel et réacteur bi-vis. Institut national polytechnique.

Laforest, V., Bourgois, J., and Hausler, R. (2006). Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides. Tech. Ing. Génie Procédés.

Lam, T.B.T., Kadoya, K., and Iiyama, K. (2001). Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the β-position, in grass cell walls. Phytochemistry *57*, 987–992.

Lamsal, B., Yoo, J., Brijwani, K., and Alavi, S. (2010). Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol. Biomass Bioenergy *34*, 1703–1710.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. *40*, 1361–1403.

Larsson, S., Reimann, A., Nilvebrant, N.O., and Jönsson, L.J. (1999). Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of spruce. (Humana Press), pp. 91–103.

Laser, M., Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal Jr., M.J., and Lynd, L.R. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. Bioresour. Technol. *81*, 33–44.

Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., and Dale, B.E. (2005). Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. Appl. Biochem. Biotechnol. *124*, 1081–1099.

Lawther, J.M., Sun, R., and Banks, W.B. (1995). Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw. J. Agric. Food Chem. *43*, 667–675.

Lee, S.-H., Inoue, S., Teramoto, Y., and Endo, T. (2010). Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process II: effect of hot-compressed water treatment. Bioresour. Technol. *101*, 9645–9649.

Lehto, J.T., and Alén, R.J. (2012). Purification of hardwood-derived autohydrolysates. BioResources *7*, 1813–1823.

Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z., Long, C., and Li, W. (2001). Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4. React. Funct. Polym. *49*, 225–233.

Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z., and Liu, F. (2002). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. Chemosphere *47*, 981–989.

Li, C., Knierim, B., Manisseri, C., Arora, R., Scheller, H.V., Auer, M., Vogel, K.P., Simmons, B.A., and Singh, S. (2010). Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. Bioresour. Technol. *101*, 4900–4906.

Li, Q., He, Y.-C., Xian, M., Jun, G., Xu, X., Yang, J.-M., and Li, L.-Z. (2009). Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment. Bioresour. Technol. *100*, 3570–3575.

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. Appl. Geochem. *22*, 249–275.

Liu, R.H. (2007). Whole grain phytochemicals and health. J. Cereal Sci. *46*, 207–219.

Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., and Li, N. (2010a). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. Chem. Eng. J. *157*, 348–356.

Liu, T., Cao, Y., and Zhao, M. (2010b). Extraction optimization, purification and antioxidant activity of procyanidins from hawthorn (C. pinnatifida Bge. var. major) fruits. Food Chem. *119*, 1656–1662.

Liu, X., Fatehi, P., and Ni, Y. (2012). Removal of inhibitors from pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process using adsorption and flocculation processes. Bioresour. Technol. *116*, 492–496.

Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., and Cansell, F. (2010). Supercritical water for environmental technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. *85*, 583–589.

Magro, C. (1995). Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bivis. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

Manolas, C. (1993). Fractionnement du sorgho à fibre. Extraction et caractérisation des hémicelluloses de la moelle. Etude des matériaux composites. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

Marechal, 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 imprimée. Institut national polytechnique.

Maréchal P., Jorda J., Pontalier P.-Y., and Rigal L. (2003). Twin Screw Extrusion and Ultrafiltration for Xylan Production from Wheat Straw and Bran. In Hemicelluloses: Science and Technology, (American Chemical Society), pp. 38–51.

Markessini, E., Roffael, E., and Rigal, L. (1997). Panels from annual plant fibers bonded with urea-formaldehyde resins. In Proceedings 31th International Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman, pp. 147–160.

Marshall, W.L., and Franck, E.U. (1981). Ion product of water substance, 0–1000° C, 1–10,000 bars new international formulation and its background. J. Phys. Chem. Ref. Data *10*, 295–304.

Martelli, F.G. (1983). Twin-screw extruders: a basic understanding (Van Nostrand Reinhold Company).

Martin, C., Alriksson, B., Sjöde, A., Nilvebrant, N.-O., and Jönsson, L.J. (2007). Dilute Sulfuric Acid Pretreatment of Agricultural and Agro-Industrial Residues for Ethanol Production. In Applied Biochemistry and Biotecnology, J.R. Mielenz, K.T. Klasson, W.S. Adney, and J.D. McMillan, eds. (Humana Press), pp. 339–352.

Micard, V., Renard, C., and Thibault, J.-F. (1996). Enzymatic saccharification of sugar-beet pulp. Enzyme Microb. Technol. *19*, 162–170.

Miller, S., and Hester, R. (2007). Concentrated acid conversion of pine softwood to sugars. Part I: Use of a twin-screw reactor for hydrolysis pretreatment. Chem. Eng. Commun. *194*, 85–102.

Mohan, S.V., and Karthikeyan, J. (1997). Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. Environ. Pollut. *97*, 183–187.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., and Biswas, M.N. (2005). Preparation and characterization of activated carbons from Terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. *44*, 4128–4138.

Mohanty, K., Das, D., and Biswas, M.N. (2008a). Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon. Sep. Purif. Technol. *58*, 311–319.

Mohanty, K., Das, D., and Biswas, M.N. (2008b). Utilization of Arachis hypogaea hull, an agricultural waste for the production of activated carbons to remove phenol from aqueous solutions. J. Environ. Sci. Health Part B *43*, 452–463.

Montané, D., Nabarlatz, D., Martorell, A., Torné-Fernández, V., and Fierro, V. (2006). Removal of Lignin and Associated Impurities from Xylo-oligosaccharides by Activated Carbon Adsorption. Ind. Eng. Chem. Res. *45*, 2294–2302.

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., and Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. *96*, 673–686.

Mourao, P.A.M., Carrott, P.J.M., and Carrott, M.R. (2006). Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. Carbon *44*, 2422–2429.

Mulder, M. (1996). Polarisation phenomena and membrane fouling. In Basic Principles of Membrane Technology, (Springer), pp. 416–464.

Mulder, M.H.V. (1991). Thermodynamic principles of pervaporation. In Pervaporation Membrane Separation Processes, (Elsevier Amsterdam),.

Nabarlatz, D., Ebringerová, A., and Montané, D. (2007). Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. Carbohydr. Polym. *69*, 20–28.

N'diaye, S. (1996). Fractionnement de la matière végétale : mise au point d'un procédé thermo-mécano-chimique et modélisation du fonctionnement du réacteur bi-vis. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

N'diaye, S., and Rigal, L. Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor : correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase. Bioresour. Technol. *75*, 13–18.

Nenonene, A. (2009). Élaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique , Toulouse Université de Lomé . Faculté des Sciences (FDS) , Togo.

Niketas, P., and Spalt, H. (1973). Production of crystalline xylose.

Nilvebrant, N.-O., Reimann, A., Larsson, S., and Jönsson, L.J. (2001). Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins. Appl. Biochem. Biotechnol. *91-93*, 35–49.

Nobile, L. (1971). Procédé pour obtenir du xylose et xylitol de matière cellulosique de rebut.

Okojie, N.F., and Sargent, D. (1991). Alkaline diffusion. In Proceedings of the Sugar Processing Research Conference (USA),.

Oliva, J.M., Sáez, F., Ballesteros, I., González, A., Negro, M.J., Manzanares, P., and Ballesteros, M. (2003). Effect of lignocellulosic degradation compounds from steam explosion pretreatment on ethanol fermentation by thermotolerant yeast Kluyveromyces marxianus. In Biotechnology for Fuels and Chemicals, (Springer), pp. 141–153.

Ou, S., Luo, Y., Xue, F., Huang, C., Zhang, N., and Liu, Z. (2007). Seperation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography. J. Food Eng. *78*, 1298–1304.

Ou, S.Y., Luo, Y.L., Huang, C.H., and Jackson, M. (2009). Production of coumaric acid from sugarcane bagasse. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. *10*, 253–259.

Overend, R.P., Chornet, E., and Gascoigne, J.A. (1987). Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments [and Discussion]. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. *321*, 523–536.

Palm, M., and Zacchi, G. (2004). Separation of hemicellulosic oligomers from steam-treated spruce wood using gel filtration. Sep. Purif. Technol. *36*, 191–201.

Palmqvist, E., and Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. Bioresour. Technol. *74*, 17–24.

Palonen, H., Thomsen, A.B., Tenkanen, M., Schmidt, A.S., and Viikari, L. (2004). Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic hydrolysis of softwood. Appl. Biochem. Biotechnol. *117*, 1–17.

Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Zhang, Q., Zhang, Q., and Zheng, S. (2008). Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer. J. Hazard. Mater. *157*, 293–299.

Pan, B.C., Zhang, X., Zhang, W.M., Zheng, J.Z., Pan, B.J., Chen, J.L., and Zhang, Q.X. (2005). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution onto a macroporous polymer and its aminated derivative: isotherm analysis. J. Hazard. Mater. *121*, 233–241.

Panayiotou, C. (2005). Correction to the article: Fluid Phase Equilibria 131 (1997) 21–35, entitled "Solubility parameter revisited: an equation-of-state approach for its estimation." Fluid Phase Equilibria *236*, 267.

Papatheofanous, M.G., Billa, E., Koullas, D.P., Monties, B., and Koukios, E.G. (1995). Two-stage acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures. Bioresour. Technol. *54*, 305–310.

Park, N., Kim, H.-Y., Koo, B.-W., Yeo, H., and Choi, I.-G. (2010). Organosolv pretreatment with various catalysts for enhancing enzymatic hydrolysis of pitch pine (Pinus rigida). Bioresour. Technol. *101*, 7046–7053.

Peng, F., Peng, P., Xu, F., and Sun, R.-C. (2012). Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. Biotechnol. Adv. *30*, 879–903.

Pérez, J.A., González, A., Oliva, J.M., Ballesteros, I., and Manzanares, P. (2007). Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. J. Chem. Technol. Biotechnol. *82*, 929–938.

Persson, T., and Jönsson, A.-S. (2010). Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water—Influence of operating conditions. Chem. Eng. Res. Des. *88*, 1548–1554.

Petersen, M.Ø., Larsen, J., and Thomsen, M.H. (2009). Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. Biomass Bioenergy *33*, 834–840.

Petit-conil, M. (1999). j6900 Procédés papetiers - Fabrication des pâtes.

Pompeu, D.R., Moura, F.G., Silva, E.M., and Rogez, H. (2010). Equilibria, kinetics, and mechanisms for the adsorption of four classes of phenolic compounds onto synthetic resins. Sep. Sci. Technol. *45*, 700–709.

Popa, V.I. (1998). Enzymatic hydrolysis of hemicelluloses and cellulose. Polysacch. Struct. Divers. Funct. Versatility 969–1007.

Prat, L. (1998). Modélisation d'un réacteur thermo-mécano-chimique bi-vis utilisé en fractionnement de la matière végétale. Thèse imprimée. Institut national polytechnique.

Qi, J., Li, Z., Guo, Y., and Xu, H. (2004). Adsorption of phenolic compounds on micro- and mesoporous rice husk-based active carbons. Mater. Chem. Phys. *87*, 96–101.

Ralet, M.-C., Thibault, J.-F., Hallaet, J., Vandamme, E., and Van Loo, J. (1990). Caractéristiques des pectines obtenues par l'action de Geotrichum penicillatum sur des pulpes de betterave. Sci. Aliments *10*, 865–876.

Rangsriwong, P., Rangkadilok, N., Satayavivad, J., Goto, M., and Shotipruk, A. (2009). Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from Terminalia chebula Retz. fruits. Sep. Purif. Technol. *66*, 51–56.

Raynal-Ioualalen, R. (1996). Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

Rocha, M.V.P., Rodrigues, T.H.S., de Macedo, G.R., and Gonçalves, L.R. (2009). Enzymatic hydrolysis and fermentation of pretreated cashew apple bagasse with alkali and diluted sulfuric acid for bioethanol production. Appl. Biochem. Biotechnol. *155*, 104–114.

Rouilly, A. (2002). Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique : étude du fractionnement, de la transformation et de la mise en forme par extrusion et par injection-moulage de la pulpe de betterave et du tourteau de tournesol. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

Rowell, R.M., Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., and Jacobson, R.E. (1997). Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. Lignocellul.-Plast. Compos. 23–51.

Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes (John Wiley & Sons).

Saake, B., and Lehnen, R. (2000). Lignin. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA),.

Saha, B.C., and Cotta, M.A. (2007). Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol. Enzyme Microb. Technol. *41*, 528–532.

Saha, B.C., and Cotta, M.A. (2008). Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol. Biomass Bioenergy *32*, 971–977.

Sainio, T., Turku, I., and Heinonen, J. (2011). Adsorptive removal of fermentation inhibitors from concentrated acid hydrolyzates of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. *102*, 6048–6057.

Sainio, T., Kallioinen, M., Nakari, O., and Mänttäri, M. (2013). Production and recovery of monosaccharides from lignocellulose hot water extracts in a pulp mill biorefinery. Bioresour. Technol. *135*, 730–737.

Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. Biotechnol. Adv. *27*, 185–194.

San Miguel Bento, L. Regeneration of decolorizing ion exchange resins : a new approach. Zuckerindustrie *122*, 304–310.

Sasaki, M., and Goto, M. (2008). Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. Chem. Eng. Process. Process Intensif. *47*, 1609–1619.

Sasaki, M., Adschiri, T., and Arai, K. (2003). Fractionation of sugarcane bagasse by hydrothermal treatment. Bioresour. Technol. *86*, 301–304.

Schacht, C., Zetzl, C., and Brunner, G. (2008). From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. J. Supercrit. Fluids *46*, 299–321.

Schlesinger, R., Götzinger, G., Sixta, H., Friedl, A., and Harasek, M. (2006). Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors. Desalination *192*, 303–314.

Schwartz, T.J., and Lawoko, M. (2010). Removal of acid-soluble lignin from biomass extracts using amberlite xad-4 resin. BioResources *5*, 2337–2347.

Scordino, M., Di Mauro, A., Passerini, A., and Maccarone, E. (2003). Adsorption of flavonoids on resins: hesperidin. J. Agric. Food Chem. *51*, 6998–7004.

Serpen, A., Ataç, B., and Gökmen, V. (2007). Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. J. Food Eng. *82*, 342–350.

Shen, J., Kaur, I., Baktash, M.M., He, Z., and Ni, Y. (2013). A combined process of activated carbon adsorption, ion exchange resin treatment and membrane concentration for recovery of dissolved organics in pre-hydrolysis liquor of the kraft-based dissolving pulp production process. Bioresour. Technol. *127*, 59–65.

Shi, J., Sharma-Shivappa, R.R., Chinn, M., and Howell, N. (2009). Effect of microbial pretreatment on enzymatic hydrolysis and fermentation of cotton stalks for ethanol production. Biomass Bioenergy *33*, 88–96.

Silva, E.M., Pompeu, D.R., Larondelle, Y., and Rogez, H. (2007). Optimisation of the adsorption of polyphenols from Inga edulis leaves on macroporous resins using an experimental design methodology. Sep. Purif. Technol. *53*, 274–280.

da Silva, A.S., Sobral Teixeira, R.S., Oliveira, R. de, Santana, V., de Barros, R. da R.O., Antonieta, M., and da Silva Bo, E.P. (2013). Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production. In Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization, A. Chandel, ed. (InTech),.

Sluiter, A. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass (NREL/TP-510-42618 NREL Laboratory Analytical Procedure. National Renewable Energy Laboratory, Golden. http://www. nrel. gov/biomass/pdfs/42618. pdf).

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., and Templeton, D. (2006). Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. Natl. Renew. Energy Lab. Gold. CO.

Soto, M.L., Moure, A., Domínguez, H., and Parajó, J.C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. J. Food Eng. *105*, 1–27.

Spagnuolo, M., Crecchio, C., Pizzigallo, M.D.R., and Ruggiero, P. (1999). Fractionation of sugar beet pulp into pectin, cellulose, and arabinose by arabinases combined with ultrafiltration. Biotechnol. Bioeng. *64*, 685–691.

Spiridon, I., and Popa, V.I. (2008). Hemicelluloses: major sources, properties and applications. Monomers Polym. Compos. Renew. Resour. *1*, 289.

Sprynskyy, M., Ligor, T., Lebedynets, M., and Buszewski, B. (2009). Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite. J. Hazard. Mater. *169*, 847–854.

Sriti, J., Msaada, K., Talou, T., Faye, M., Kartika, I.A., and Marzouk, B. (2012). Extraction of coriander oil by twin-screw extruder: Screw configuration and operating conditions effect. Ind. Crops Prod. *40*, 355–360.

Stevanovic, T., and Perrin, D. (2009). Chimie du bois (Lausanne , Presses polytechniques et universitaires romandes).

Stoeckli, F., López-Ramón, M.V., and Moreno-Castilla, C. (2001). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin-Astakhov equation. Langmuir *17*, 3301–3306.

Sukhbaatar, B., Kim, M., Steele, P., and Ingram, L. (2014). Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. Carbohydr. Polym. *101*, 196–202.

Sun, L.-M., and Meunier, F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Tech. Ing. Génie Procédés *2*, J2730. 1–J2730. 16.

Sun, R., and Tomkinson, J. (2002). Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw. Ultrason. Sonochem. *9*, 85–93.

Sun, Y., and Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresour. Technol. *83*, 1–11.

Sun, J.., Sun, X.., Sun, R.., and Su, Y.. (2004). Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. Carbohydr. Polym. *56*, 195–204.

Swennen, K., Courtin, C.M., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., and Delcour, J.A. (2005). Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxylooligosaccharides with different structures. Carbohydr. Polym. *62*, 283–292.

Taherzadeh, M.J., and Karimi, K. (2007). ACID-BASED HYDROLYSIS PROCESSES FOR ETHANOL FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIALS: A REVIEW. BioResources *2*, 472–499.

Taherzadeh, M.J., and Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. Int. J. Mol. Sci. *9*, 1621–1651.

Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J.M., and Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. Bioresour. Technol. *98*, 1655–1663.

Thiel, A., Tippkötter, N., Suck, K., Sohling, U., Ruf, F., and Ulber, R. (2013). New zeolite adsorbents for downstream processing of polyphenols from renewable resources. Eng. Life Sci. *13*, 239–246.

Thomsen, M.H., Thygesen, A., and Thomsen, A.B. (2008). Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. Bioresour. Technol. *99*, 4221–4228.

Timell, T.E. (1967). Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. Wood Sci. Technol. *1*, 45–70.

Toledano, A., García, A., Mondragon, I., and Labidi, J. (2010). Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. Sep. Purif. Technol. *71*, 38–43.

Toth, J. (1971). State equations of the solid-gas interface layers. Acta Chim Acad Sci Hung. *69*, 311–328.

Tseng, R.-L., Tseng, S.-K., and Wu, F.-C. (2006). Preparation of high surface area carbons from Corncob with KOH etching plus CO 2 gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. *279*, 69–78.

Vandenbossche, V. (1998). Fractionnement des tiges et capitules de tournesol : hydrodistillation d'une huile essentielle odorante, extraction et modification chimique de pectines, et mise en forme d'agromatériaux biodégradables. Thèse imprimée. Institut national polytechnique , Toulouse.

Vandenbossche, V., Doumeng, C., and Rigal, L. (2014). Thermomechanical and Thermo-mechano-chemical Pretreatment of Wheat Straw using a Twin-screw Extruder. BioResources *9*, 1519–1538.

Vegas, R., Luque, S., Alvarez, J.R., Alonso, J.L., Domínguez, H., and Parajó, J.C. (2006). Membrane-Assisted Processing of Xylooligosaccharide-Containing Liquors. J. Agric. Food Chem. *54*, 5430–5436.

Vegas, R., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C., Alvarez, J.R., and Luque, S. (2008). Evaluation of ultra- and nanofiltration for refining soluble products from rice husk xylan. Bioresour. Technol. *99*, 5341–5351.

Verma, M.P.A. (2003). A thermodynamic assessment of dissociation constant of water. In Proceedings 28th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California,.

Vogel, M. (1990). Alternative utilisation of sugar beet pulp. In Technical Conference-British Sugar Plc., (British Sugar plc),.

Wang, X., Zhao, J., Xia, S., Li, A., and Chen, L. (2004). Adsorption mechanism of phenolic compounds from aqueous solution on hypercrosslinked polymeric adsorbent. J. Environ. Sci. *16*, 919–924.

Wang, X., Li, H., Cao, Y., and Tang, Q. (2011). Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). Bioresour. Technol. *102*, 7959–7965.

Watanabe, T., Kaizu, S., and Koshijima, T. (1986). Binding sites of carbohydrate moieties toward Lignin in "Lignin-Carbohydrate Complex" from *Pinus densiflora* Wood. Chem. Lett. *15*, 1871–1874.

Weber, W.J. (1963). Asce, Jr JM and Morris, JC, Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. In Journal of Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, pp. 31–59.

Weil, J.R., Dien, B., Bothast, R., Hendrickson, R., Mosier, N.S., and Ladisch, M.R. (2002). Removal of Fermentation Inhibitors Formed during Pretreatment of Biomass by Polymeric Adsorbents. Ind. Eng. Chem. Res. *41*, 6132–6138.

Westerberg, N., Sunner, H., Gunnar, H., Mikaela, H., Martin, L., and Rasmuson, A. (2012). Separation of galactoglucomannans, lignin and lignin-carbohydrate complexes from hot-water-extracted Norway spruce by cross-flow filtration and adsorption chromatography. BioResources *7*, 4501–4516.

Wyman, C. (1996). Handbook on bioethanol: production and utilization (CRC press).

Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., and Lee, Y.Y. (2005). Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. Bioresour. Technol. *96*, 1959–1966.

Xu, F., Sun, R.-C., Sun, J.-X., Liu, C.-F., He, B.-H., and Fan, J.-S. (2005). Determination of cell wall ferulic and p-coumaric acids in sugarcane bagasse. Anal. Chim. Acta *552*, 207–217.

Yachmenev, V., Condon, B., Klasson, T., and Lambert, A. (2009). Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound. J. Biobased Mater. Bioenergy *3*, 25–31.

Yang, R.T. (1987). Gas separation by adsorption processes (Butterworth-Heinemann).

Yoo, J., Alavi, S., Vadlani, P., and Amanor-Boadu, V. (2011). Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. Bioresour. Technol. *102*, 7583–7590.

Yu, Q., Zhuang, X., Lv, S., He, M., Zhang, Y., Yuan, Z., Qi, W., Wang, Q., Wang, W., and Tan, X. (2013). Liquid hot water pretreatment of sugarcane bagasse and its comparison with chemical pretreatment methods for the sugar recovery and structural changes. Bioresour. Technol. *129*, 592–598.

Zakzeski, J., Bruijnincx, P.C.A., Jongerius, A.L., and Weckhuysen, B.M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. Chem. Rev. *110*, 3552–3599.

Zeitoun, R. (2011). Procédés de fractionnement de la matière végétale : application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé. Institut national polytechnique , Toulouse.

Zeitoun, R., Pontalier, P.Y., Marechal, P., and Rigal, L. (2010). Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance. Bioresour. Technol. *101*, 9348–9354.

Zhang, S., Xu, Y., and Hanna, M.A. (2012a). Pretreatment of corn stover with twin-screw extrusion followed by enzymatic saccharification. Appl. Biochem. Biotechnol. *166*, 458–469.

Zhang, S., Keshwani, D.R., Xu, Y., and Hanna, M.A. (2012b). Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification. Ind. Crops Prod. *37*, 352–357.

Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., and Zhang, Q. (2006). Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution. J. Hazard. Mater. *137*, 1115–1122.

Zhao, J., Ou, S., Ding, S., Wang, Y., and Wang, Y. (2011). Effect of activated charcoal treatment of alkaline hydrolysates from sugarcane bagasse on purification of p-coumaric acid. Chem. Eng. Res. Des. *89*, 2176–2181.

Zhao, X., Cheng, K., and Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. Appl. Microbiol. Biotechnol. *82*, 815–827.

Zheng, J., and Rehmann, L. (2014). Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. Int. J. Mol. Sci. *15*, 18967–18984.

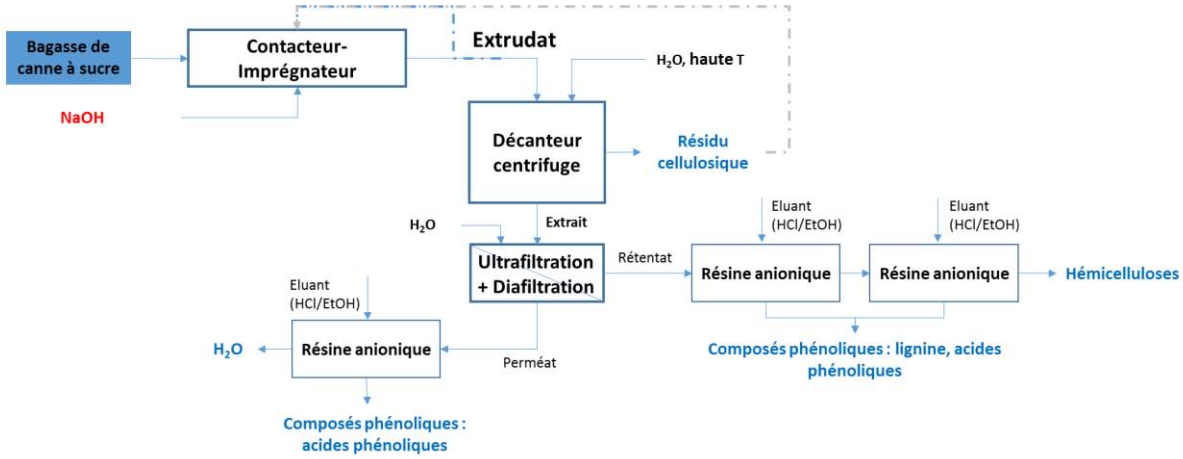
Zheng, Y., Pan, Z., and Zhang, R. (2009). Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. Int. J. Agric. Biol. Eng. *2*, 51–68.

Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Wang, C., Yu, F., Jin, S., Ding, Y., Chi, R., Liao, J., and Zhang, Y. (2006). Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw. Biosyst. Eng. *93*, 279–283.

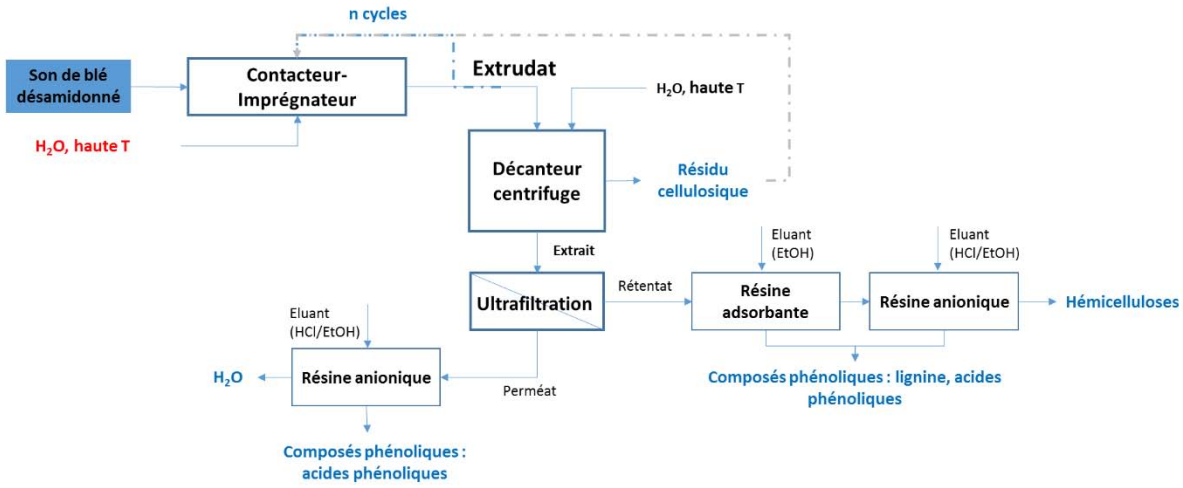
Annexes

Annexe 1 : proposition de schémas de fractionnement pour les différentes biomasses

Annexe 1a : fractionnement d'une biomasse fortement ligneuse (la bagasse de canne à sucre)

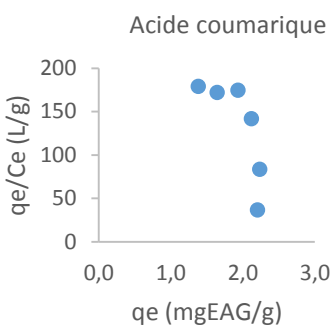


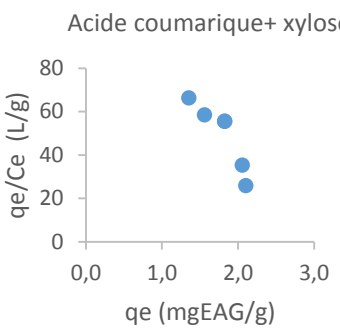
Annexe 1b : fractionnement d'une biomasse faiblement ligneuse (le son de blé)

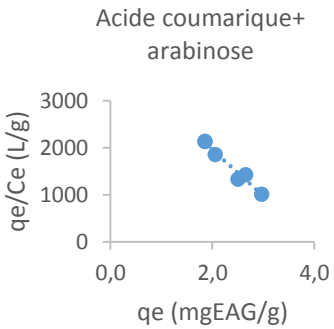


Annexe 2 : coefficient de distribution en fonction de la capacité de fixation

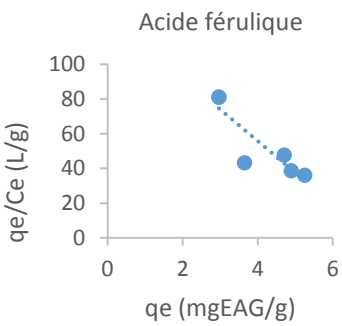
- **acide coumarique en équilibre avec la résine IRA 900 Cl**

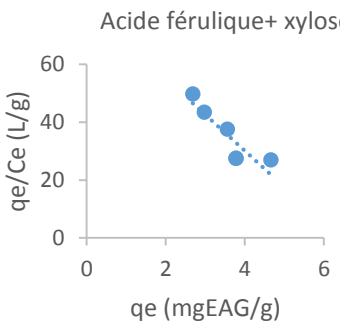


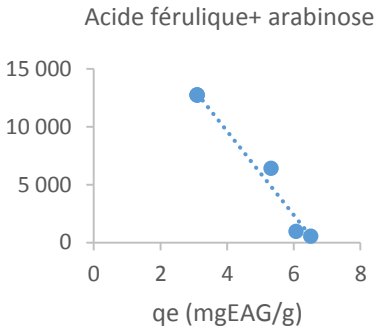




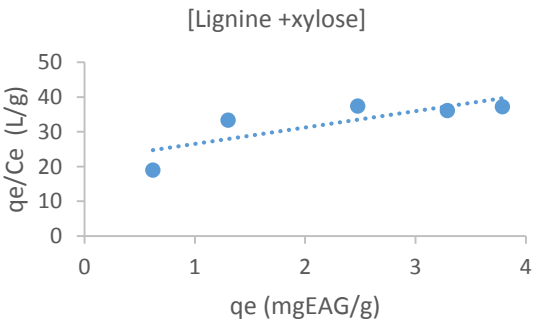
- **acide férulique en équilibre avec la résine IRA 900 Cl**

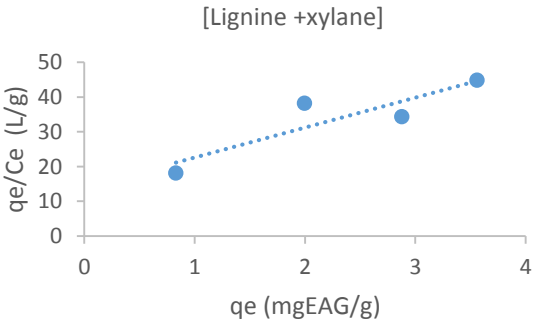




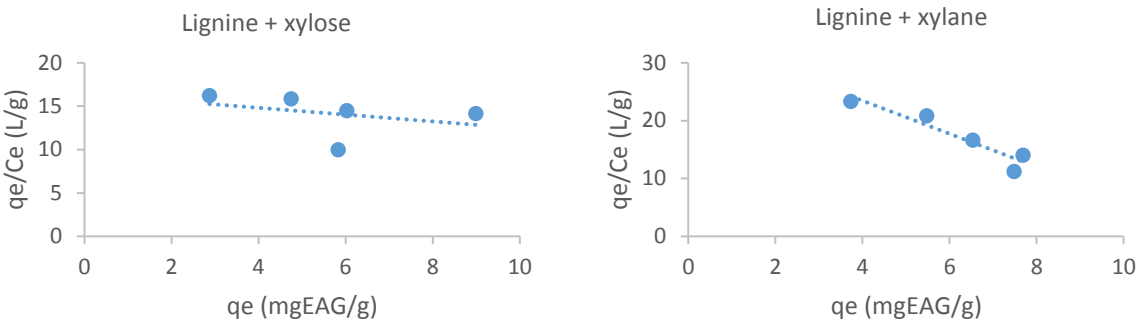


- **lignine en présence de xylose ou de xylane en équilibre avec la résine IRA 900 Cl**

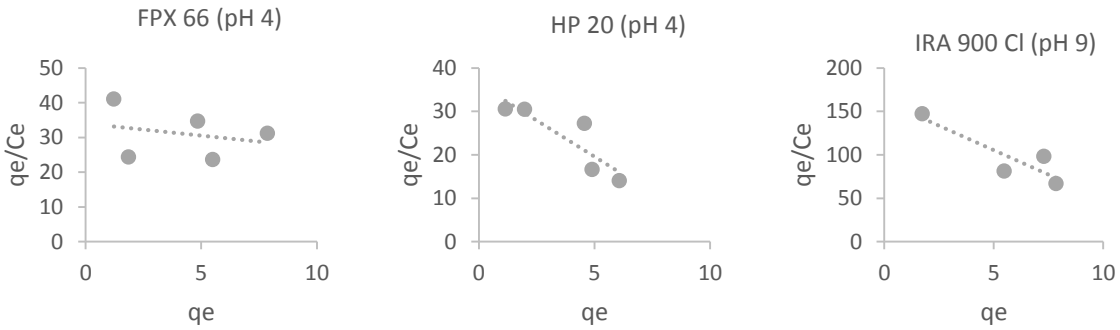




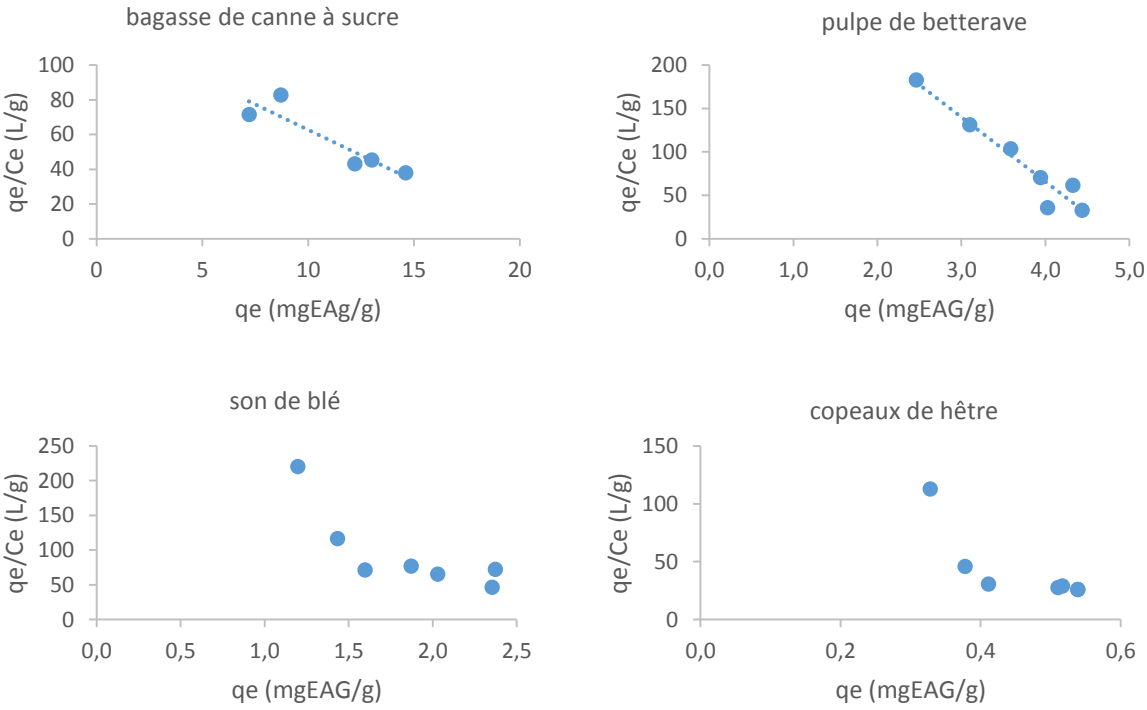
- **lignine en présence de xylose ou de xylane en équilibre avec la résine HP 20**



- **Polphénols de bagasse de canne à sucre en équilibre avec les résines adsorbantes FPX 66 et HP 20 et la résine anionique IRA 900 Cl**



- **Polphénols de différentes biomasses en équilibre avec les résines adsorbantes FPX 66 et HP 20 et la résine anionique IRA 900 Cl**



Annexe 3 : évaluation de l'affinité du xylose avec les résines

- **Affinité du xylose avec la résine anionique IRA 900 Cl**

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'affinité du xylose avec la résine anionique. IRA 900 Cl. Plusieurs solutions de xylose à différentes concentrations ont été mises en contact avec la résine pendant 6 heures à 25°C. La gamme de concentration des solutions de xylose varie de 2 à 10 g/L.

Tableau A1: suivi du xylose avant et après passage sur la résine IRA 900 Cl

Solution de xylose	Concentration moyenne (g eq xylose/L)		Quantité initiale (mg)	Quantité rémanente (mg)	Quantité fixée (mg)	Rendement de fixation (%)
	avant fixation	après fixation				
2 g/L	1,8	1,6	17,6	16,3	1,3	7,1
4 g/L	3,7	3,0	36,5	29,6	6,8	18,7
6 g/L	5,5	5,3	55,2	52,7	2,5	4,5
8 g/L	8,0	6,8	80,2	68,3	11,9	14,8
10 g/L	10	9,2	100,3	91,6	8,6	8,6

Les résultats obtenus montrent que le xylose présente bien une affinité pour la résine anionique. En fonction des concentrations en xylose des solutions étudiées, les rendements de fixation en xylose varient de 4 à 19 %.

- **Affinité du xylose en présence de lignine**

La même expérience a été renouvelée avec cette fois ci l'introduction de lignine dans l'ensemble des solutions de xylose étudiées.

Tableau A2 : suivi du xylose présent dans une solution de lignine avant et après passage sur la résine IRA 900 Cl

Solution bi-soluté (lignine +xylose)	Concentration (g eq xylose/L)		Quantité initiale (mg)	Quantité rémanente (mg)	Quantité fixée (mg)	Rendement de fixation
	avant fixation	après fixation				
Lignine (2 g/L) + xylose (2 g/L)	2,7	2,1	26,6	20,5	6,1	23,1%
Lignine (2 g/L) + xylose (4 g/L)	4,4	3,3	43,6	33,4	10,2	23,4%
Lignine (2 g/L) + xylose (6 g/L)	6,8	5,8	67,9	58,1	9,8	14,4%
Lignine (2 g/L) + xylose (8 g/L)	8,6	7,9	86,3	78,7	7,6	8,9%
Lignine (2 g/L) + xylose (10 g/L)	11,3	9,8	113,4	97,6	15,9	14,0%

Les rendements de fixation varient de 9 à 23% en fonction des concentrations en xylose. Il apparait que la présence de lignine, facilite la fixation de xylose par la résine. Le xylose pourrait réagir avec la lignine et rester lié à elle lorsque le polymère est fixé par la résine.

- **Affinité du xylose en fonction de la température et du type de résine**

Cette nouvelle expérience a été réalisée sur des solutions de xylose (2 g/L) en présence de lignine (2 g/L). L'objectif est d'évaluer l'influence de la température sur l'affinité entre le xylose et la résine pour deux types de résines. Les essais de fixation ont été réalisés à trois températures différentes (25, 35 et 45°C), avec la résine adsorbante HP 20 et la résine anionique IRA 900 Cl, le ratio solution/résine est de 10 et la durée de fixation est de 6 heures.

Tableau A3 : évolution de la quantité de xylose restée en solution et fixée sur résine après passage sur différentes résines à différentes température

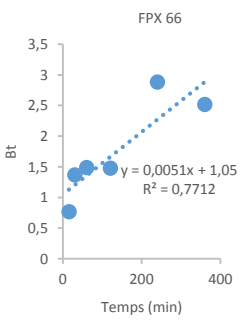
Lignine (2 g/L) + xylose (2 g/L)	Quantité initiale (mg)	Quantité rémanente (mg)	Quantité fixée (mg)	Capacité de fixation (mg/g)	Rendement de fixation (%)
HP 20_25°C	26,3	20,8	5,4	5,4	20,6
HP 20_35°C	26,3	17,9	8,4	8,4	31,9
HP 20_45°C	26,3	20,5	5,8	5,8	22,0
IRA 900 Cl_25°C	25,7	19,7	6,1	6,1	23,6
IRA 900 Cl_35°C	25,7	19,9	5,9	5,9	22,8
IRA 900 Cl_45°C	25,7	20,2	5,5	5,5	21,4

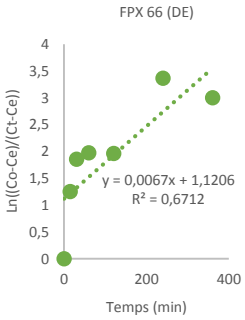
La température et le type de résine ne semble pas avoir une influence particulière sur la fixation du xylose. Ainsi sur l'ensemble des essais en moyenne 20% du xylose initialement présent est fixé, et la capacité de fixation est comprise entre 5 et 6 mg xylose/g de résine.

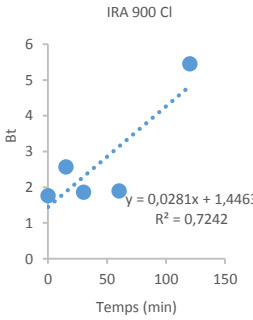
Ces résultats confirment l'hypothèse d'une compétition entre le xylose et les composés phénoliques pour la fixation sur les résines anioniques.

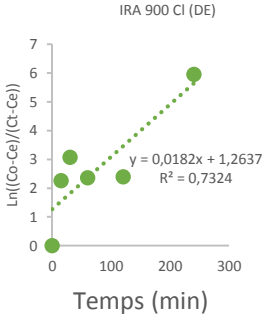
Annexe 4 : diffusion externe et modèle de Boyd

- **Acide coumarique avec une résine adsorbante et une résine anionique**

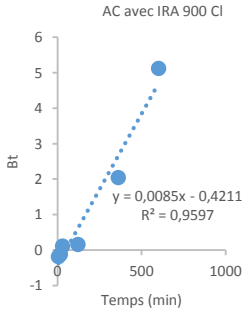


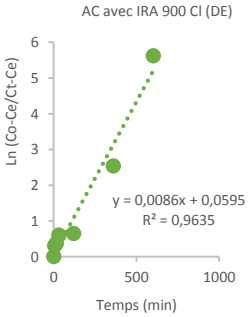


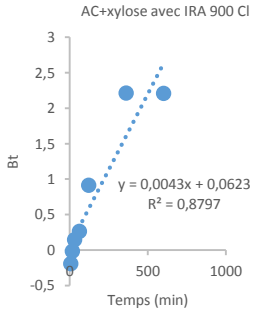


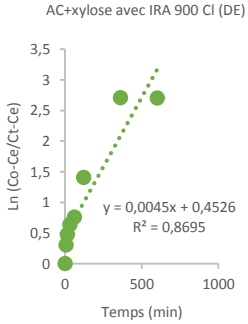


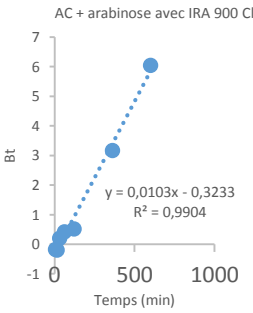
- **Acide coumarique avec une résine anionique**

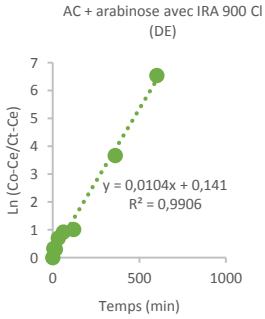




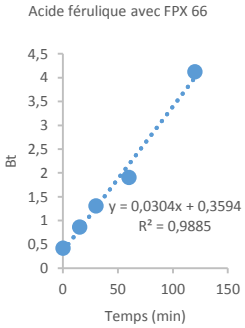


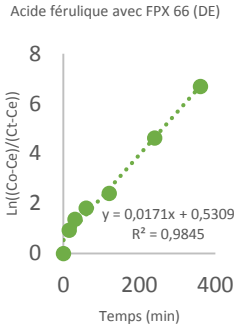


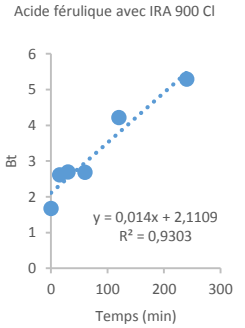


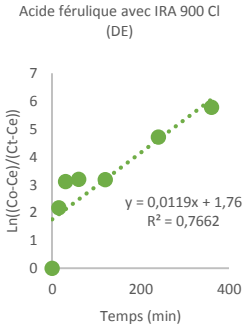


- **Acide férulique avec une résine adsorbante et une résine anionique**

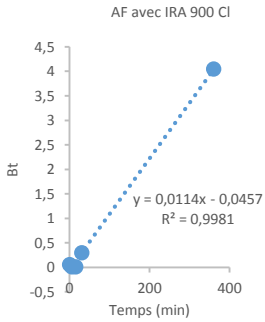


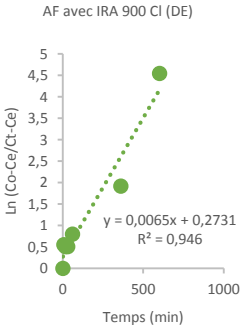


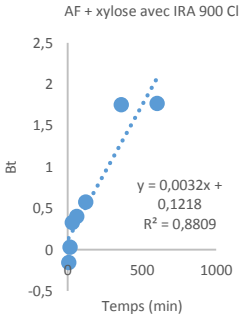


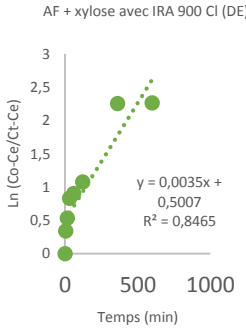


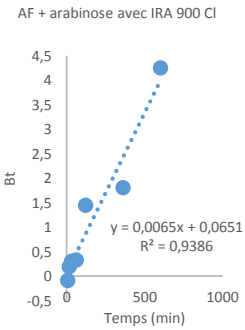
- **Acide férulique avec une résine anionique**

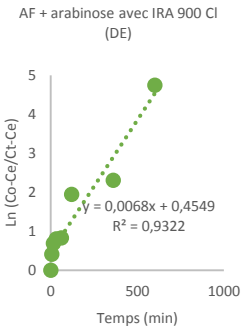




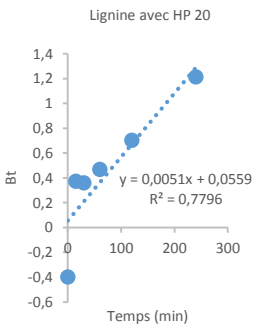


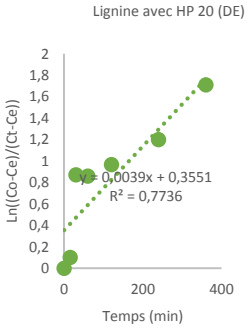


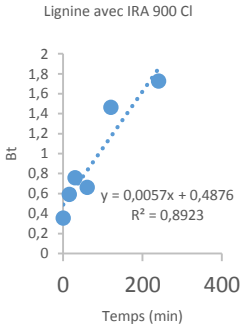


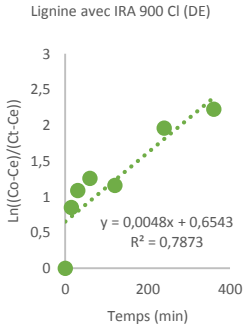


- **Lignine avec une résine adsorbante et une résine anionique**

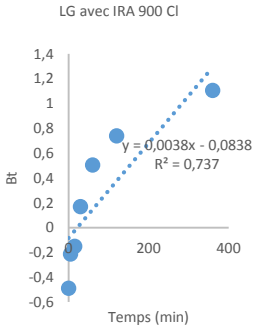


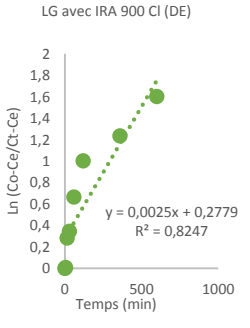


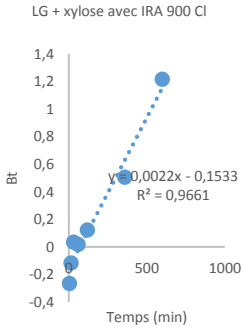


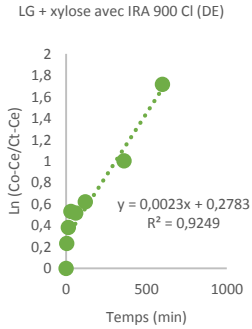


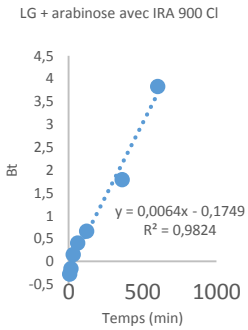
- **Lignine avec une résine anionique**

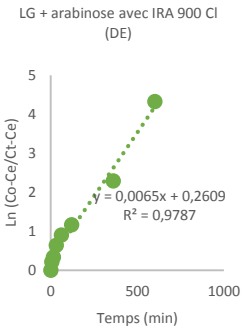




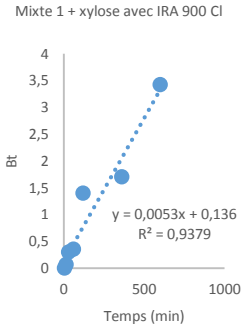


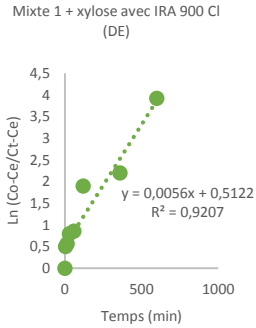


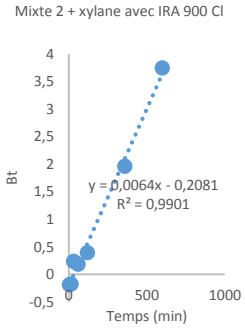


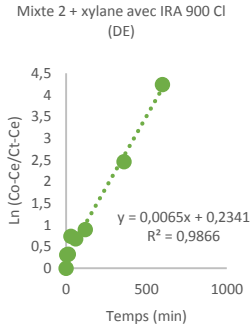


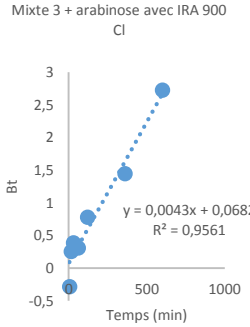
- **Mélange multisoluté avec une résine anionique**

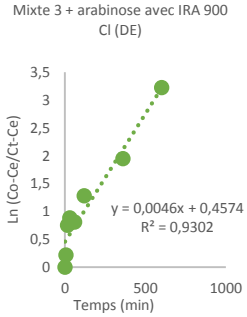




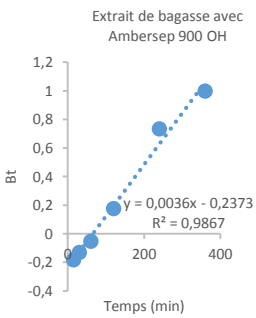


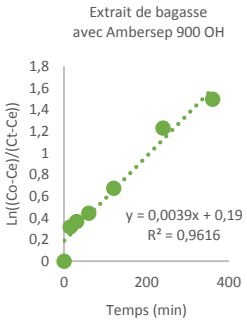


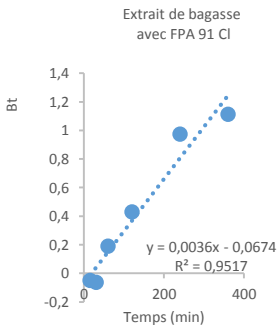


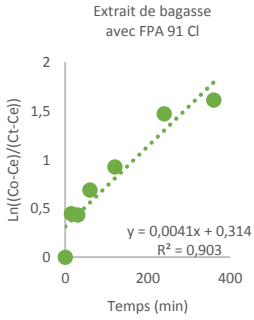


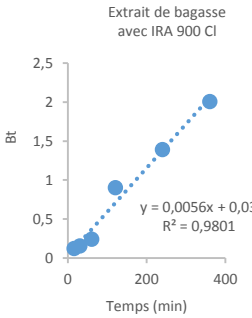
- **Polyphénols de la bagasse de canne à sucres avec des résines d'échanges d'ions**

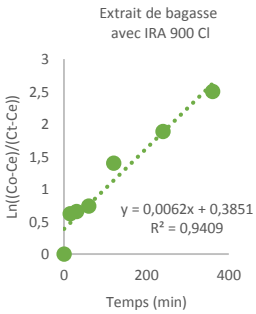


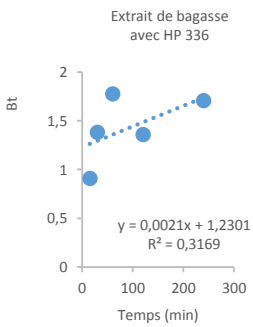


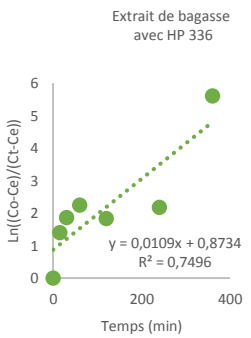




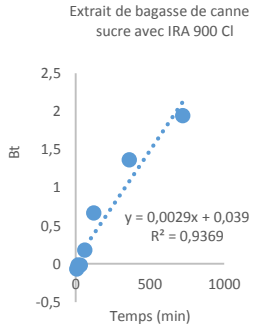


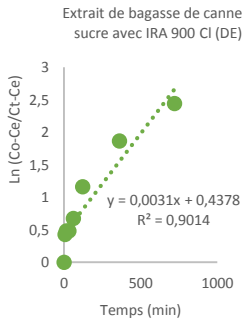


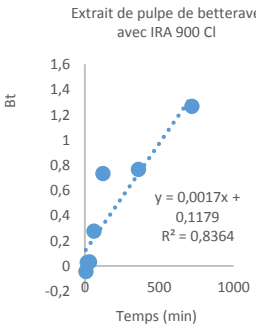


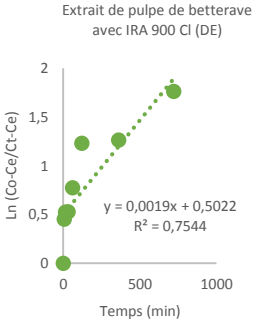


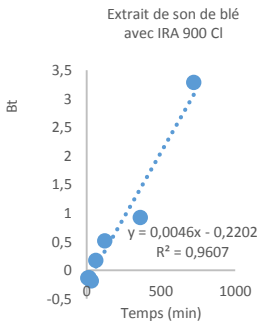
- **Polyphénols de différentes biomasses avec une résine anionique**

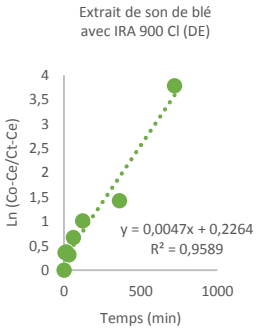


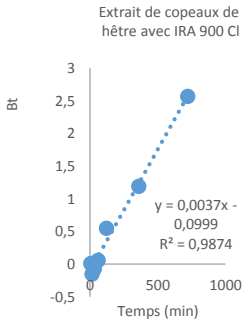


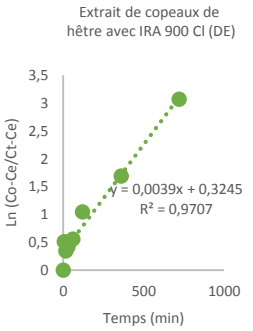






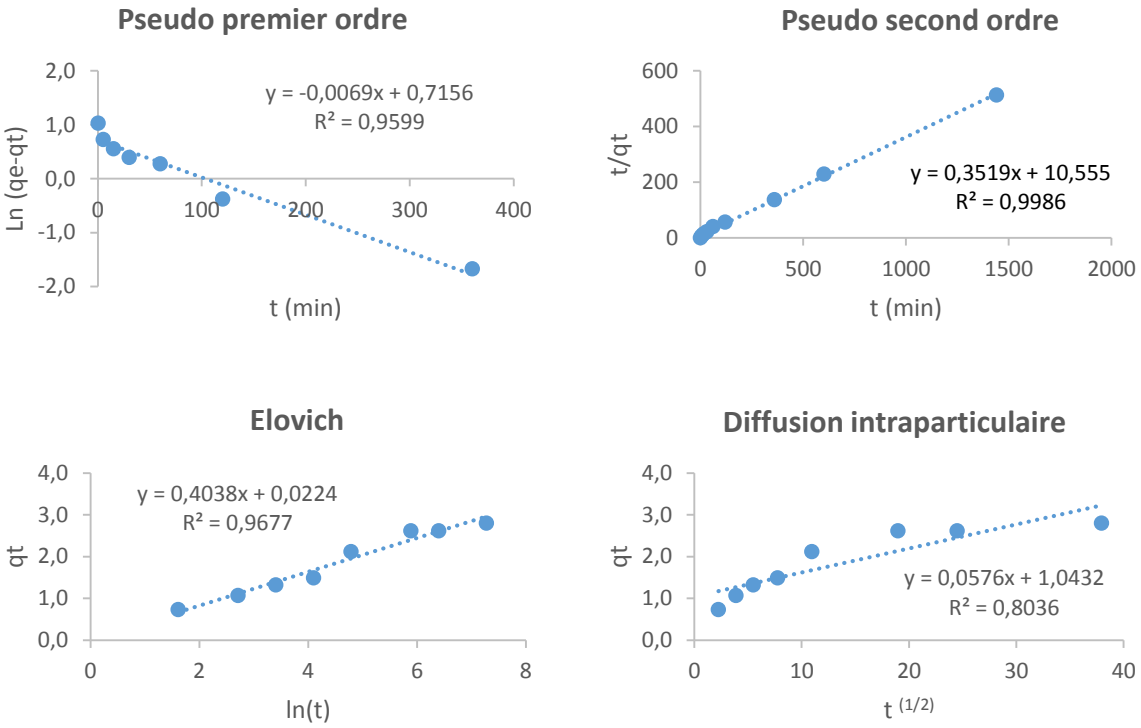






Annexe 5 : régressions linéaires pour les modèles cinétiques

Exemple : acide coumarique en présence de xylose avec la résine IRA 900 Cl



Annexe 6 : régressions linéaires pour les modèles d'équilibre

- Exemple : solution d'acide coumarique en présence d'arabinose avec la résine IRA 900 Cl

