



HAL
open science

Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développement de nouveaux produits de traitement du bois

Xavier Duret

► **To cite this version:**

Xavier Duret. Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développement de nouveaux produits de traitement du bois. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0032 . tel-01749563

HAL Id: tel-01749563

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749563>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développement de nouveaux produits de traitement du bois

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 24 Mai 2013

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine
École Doctorale RP2E

spécialité Sciences du Bois et des Fibres

par

Xavier Duret

Composition du jury

Rapporteurs : Bernard De Jeso : Professeur, Université Bordeaux 1
Bertrand Charrier : Professeur, Université de Pau

Examineurs : Vincent Gloaguen : Professeur, Université de Limoges
Emmanuel Fredon : Maître de conférence, Université de Lorraine,
Codirecteur de thèse
Éric Masson : Responsable Recherche et Développement, CrittBois, Épinal
Codirecteur de thèse
Philippe Gérardin : Professeur, Université de Lorraine,
Directeur de thèse

Laboratoire d'Études et de Recherche sur le MATériau Bois, Campus Fibres, 27 rue Philippe Séguin 88000
Épinal, France

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit des travaux réalisés au laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois et au CRITT bois (Centre Régional d'Innovation et de Transferts Technologiques des industries du bois) dans les bâtiments du campus Fibres d'Épinal.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Philippe GÉRARDIN et mon codirecteur de thèse Emmanuel FREDON. Merci pour votre encadrement, vos conseils avisés, et la confiance accordée tout au long de ma thèse.

Merci à toute l'équipe du CRITT bois pour l'accueil au sein de l'entreprise, la confiance accordée sur les différents projets auxquels j'ai eu la chance de participer. Je tiens à remercier plus particulièrement Éric MASSON, responsable recherche et développement, pour son encadrement, et ses précieux conseils. Stéphane OHNIMUS, chef d'entreprise, pour m'avoir donné la chance d'intégrer son équipe. Philippe THIRIET, responsable industriel, pour sa bonne humeur et les projets sur lesquels nous avons travaillé ensemble.

Je remercie Monsieur Bernard DE JESO, professeur à l'Université de Bordeaux 1 et Monsieur Bertrand CHARRIER, professeur à l'Université de Pau pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur. De même, je remercie Monsieur Vincent GLOAGUEN, professeur à l'université de Limoges pour avoir accepté de faire partie du Jury en tant qu'examinateur.

Je remercie également mes collègues du bureau, Julia BESSIERES et Héloïsa RAFIDIARISON pour tous les bons moments passés au travail. Je remercie également Jérémie DAMAY pour l'aide qu'il m'a apporté pendant ces années de thèse.

Un grand merci à tous les techniciens de l'ENSTIB pour leur aide, et je remercie plus particulièrement Marie-Laure ANTOINE pour son aide indispensable tout au long de ces années de thèse.

Je remercie également le Conseil Général des Vosges et l'Association Nationale pour la Recherche et les Technologies pour leur soutien financier.

*Je dédie cette thèse
à mes parents pour leur soutien indéfectible.*

Sommaire

| | |
|--|----------|
| Liste des abréviations | xiii |
| Introduction générale | xv |
| Partie I État de l'art sur les écorces, la liquéfaction et ses applications | |
| Chapitre 1 La préservation du bois | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Les agents de dégradation du bois | 1 |
| 1.2.1 Les bactéries | 1 |
| 1.2.2 Les champignons | 2 |
| 1.2.3 Les insectes | 3 |
| 1.3 Les méthodes de préservation du bois | 3 |
| 1.3.1 Imprégnation du bois par des produits de préservation | 3 |
| 1.3.2 Les traitements thermiques du bois | 5 |
| 1.3.3 Les modifications chimiques du bois | 6 |
| 1.3.4 La préservation du bois par imprégnation et polymérisation de résines in situ | 6 |
| 1.3.5 La préservation du bois et la liquéfaction | 8 |
| 1.4 Le contexte réglementaire | 8 |
| 1.5 Conclusion | 9 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 2 Les écorces | 11 |
| 2.1 Introduction | 11 |
| 2.2 Structure anatomique des écorces | 11 |
| 2.3 La chimie des écorces | 13 |
| 2.3.1 Les extractibles | 13 |
| 2.3.2 Les hémicelluloses | 16 |
| 2.3.3 La cellulose | 16 |
| 2.3.4 La lignine | 18 |
| 2.3.5 La subérine | 20 |
| 2.4 Les applications valorisant les écorces | 23 |
| 2.4.1 Les valorisations énergétiques | 23 |
| 2.4.2 Les valorisations dans les matériaux biosourcés | 23 |
| 2.4.3 Les autres voies de valorisations | 23 |
| 2.5 Les écorces et la préservation du bois | 24 |
| 2.6 Choix de l'essence, disponibilité et intérêt | 25 |
| 2.6.1 La filière bois dans les Vosges | 25 |
| 2.6.2 Disponibilité des écorces dans les Vosges | 25 |
| 2.7 Les particularités des écorces d'épicéa (<i>Picea abies</i>) | 26 |
| 2.8 Conclusion | 27 |
| Chapitre 3 La liquéfaction de la biomasse | 29 |
| 3.1 Introduction | 29 |
| 3.2 Les différentes méthodes de liquéfaction | 29 |
| 3.2.1 La liquéfaction dans les solvants phénoliques | 29 |
| 3.2.2 La liquéfaction dans les alcools | 31 |
| 3.2.3 La liquéfaction dans l'eau | 35 |
| 3.2.4 La liquéfaction dans les liquides ioniques | 35 |
| 3.2.5 Le matériel d'étude | 37 |
| 3.2.6 Les temps de réaction | 37 |
| 3.2.7 Les réacteurs | 38 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 3.2.8 | Les catalyseurs | 38 |
| 3.3 | Chimie de la liquéfaction et réactions mises en jeu | 38 |
| 3.3.1 | Le comportement des différents constituants du bois | 39 |
| 3.3.2 | L'étude des résidus insolubles | 43 |
| 3.4 | La liquéfaction des écorces | 45 |
| 3.5 | Les applications de la liquéfaction | 45 |
| 3.5.1 | Les biocarburants | 45 |
| 3.5.2 | Les nouveaux matériaux | 46 |
| 3.6 | Conclusion | 46 |
| Chapitre 4 Les résines thermodurcissables et la liquéfaction | | 47 |
| 4.1 | Introduction | 47 |
| 4.2 | Les résines phénoliques | 47 |
| 4.2.1 | La chimie des résines phénoliques | 47 |
| 4.2.2 | Caractéristiques et applications des résines phénoliques | 50 |
| 4.2.3 | Les résines phénoliques et la liquéfaction de la biomasse | 51 |
| 4.3 | Les Autres types de résines formulées à partir de la biomasse liquéfiée | 51 |
| 4.3.1 | Les résines époxy | 51 |
| 4.3.2 | Les résines polyuréthanes | 52 |
| 4.3.3 | Les résines polyesters | 54 |
| 4.4 | Conclusion | 55 |
| <hr/> | | |
| Partie II Protocoles expérimentaux et matériels | | 57 |
| Chapitre 1 Analyse et caractérisation des écorces | | 61 |
| 1.1 | Préparation des écorces de <i>Picea abies</i> | 61 |
| 1.2 | Détermination de l'humidité des écorces de <i>Picea abies</i> | 62 |
| 1.3 | Détermination du taux d'extractibles dans les écorces de <i>Picea abies</i> | 62 |
| 1.4 | Détermination du taux de lignine de Klason dans les écorces de <i>Picea abies</i> | 63 |
| 1.5 | Détermination du taux d'holocellulose, de cellulose et d'hémicellulose | 64 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 1.6 | Détermination du taux de cendres | 64 |
| 1.7 | Détermination des phénols totaux | 64 |
| 1.8 | Le dosage du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural par HPLC | 65 |
| 1.9 | Analyse FTIR | 65 |
| 1.10 | La détermination du nombre de Stiasny | 65 |
| 1.11 | Dosage des sucres simples par HPLC ionique | 65 |
| Chapitre 2 La méthodologie des plans d'expériences | | 67 |
| 2.1 | Introduction | 67 |
| 2.2 | Le principe des plans d'expériences | 67 |
| 2.3 | Les différents types de plans d'expériences | 69 |
| 2.3.1 | Les plans factoriels complets | 69 |
| 2.3.2 | Les plans factoriels fractionnaires | 70 |
| 2.3.3 | Les plans pour surface de réponse | 70 |
| 2.3.4 | Les autres types de plans d'expériences | 70 |
| 2.3.5 | La méthodologie des plans d'expériences | 71 |
| 2.3.6 | L'expérimentation | 71 |
| 2.4 | L'analyse des résultats | 72 |
| 2.4.1 | Calcul des coefficients du modèle | 72 |
| 2.4.2 | Analyse de la variance et validité du modèle | 73 |
| 2.4.3 | Analyse de la régression | 73 |
| 2.4.4 | Détermination des facteurs significatifs | 75 |
| 2.4.5 | Les représentations graphiques | 75 |
| Chapitre 3 Les prétraitements | | 77 |
| 3.1 | Le protocole d'hydrolyse des écorces | 77 |
| 3.1.1 | Les essais d'hydrolyse sous reflux | 77 |
| 3.1.2 | Méthodologie d'optimisation de l'hydrolyse sous reflux par les plans d'expériences | 78 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 4 La liquéfaction des écorces | 79 |
| 4.1 La liquéfaction dans le phénol sous reflux | 79 |
| 4.2 La liquéfaction dans les alcools polyhydriques sous reflux | 80 |
| 4.3 La liquéfaction dans un mélange solvant phénol/eau/éthanol sous pression . . | 80 |
| Chapitre 5 Synthèse et caractérisation des résines d'imprégnation | 83 |
| 5.1 Introduction | 83 |
| 5.2 Synthèse d'une résine de type résol | 83 |
| 5.3 Le pH | 83 |
| 5.4 Les extraits secs | 83 |
| 5.5 La viscosité | 84 |
| 5.6 Le temps de gel | 84 |
| 5.7 L'analyse thermomécanique | 84 |
| 5.8 L'analyse CPG | 84 |
| Chapitre 6 L'imprégnation du bois, réticulation, et caractérisation des composites | 87 |
| 6.1 Le protocole d'imprégnation | 87 |
| 6.2 Le protocole de lessivage | 87 |
| 6.3 Détermination de l'efficacité antigonflement | 88 |
| 6.4 Le protocole pour les essais biologiques de durabilité | 88 |
| <hr/> | |
| Partie III Résultats et discussions | 91 |
| Chapitre 1 Composition chimique des écorces | 95 |
| 1.1 Introduction | 95 |
| 1.2 Analyse des extractibles | 95 |
| 1.2.1 Extraction par l'éther de pétrole | 95 |
| 1.2.2 Extraction par le toluène/éthanol (v/v, 1/2) | 98 |
| 1.2.3 Extraction par l'eau | 101 |

| | | |
|---|--|------------|
| 1.2.4 | Composition phénolique des différentes fractions d'extractibles | 103 |
| 1.3 | Analyse des composants insolubles des écorces | 105 |
| 1.3.1 | Le taux de lignine | 105 |
| 1.3.2 | Le taux d'holocellulose | 106 |
| 1.4 | Effets d'une extraction à l'hydroxyde de sodium sur la composition chimique des écorces | 107 |
| 1.5 | Le potentiel des extractibles phénoliques dans la formulation des résines ther- modurcissables | 109 |
| 1.6 | Conclusion | 110 |
| Chapitre 2 Optimisation de la teneur en composés phénoliques des écorces par hydrolyse acide | | 111 |
| 2.1 | Introduction | 111 |
| 2.2 | Hydrolyse des écorces sous reflux | 112 |
| 2.2.1 | Détermination des facteurs les plus influents sur l'hydrolyse sous re- flux des écorces de <i>Picea abies</i> par un plan d'expériences de criblage . | 112 |
| 2.2.2 | Interprétation des résultats du plan d'expériences | 113 |
| 2.2.3 | Optimisation de l'hydrolyse sous reflux des écorces de <i>Picea abies</i> par la méthode des surfaces de réponse | 120 |
| 2.3 | Conclusion | 132 |
| Chapitre 3 Optimisation de la liquéfaction des écorces | | 133 |
| 3.1 | Introduction | 133 |
| 3.2 | La liquéfaction dans le phénol sous reflux | 133 |
| 3.2.1 | Caractérisation des produits de la liquéfaction sous reflux | 134 |
| 3.3 | La liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression | 140 |
| 3.3.1 | Optimisation de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression | 140 |
| 3.3.2 | Caractérisation des écorces liquéfiées dans un mélange phénol/eau/- éthanol sous pression | 158 |
| 3.4 | La liquéfaction dans les alcools polyhydriques | 160 |
| 3.4.1 | Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans l'éthylène glycol | 161 |
| 3.4.2 | Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans le polyéthylène glycol 400 | 161 |
| 3.5 | Conclusion | 164 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre 4 Obtention d'une résine thermodurcissable | 167 |
| 4.1 Introduction | 167 |
| 4.2 Caractérisation des résines formulées à partir d'écorces liquéfiées dans le phénol sous reflux | 167 |
| 4.3 Caractérisation des produits de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/-éthanol en tant que résine | 172 |
| 4.4 Conclusion | 173 |
| Chapitre 5 Imprégnation du bois et caractérisation | 175 |
| 5.1 Introduction | 175 |
| 5.2 Discussion sur les taux d'imprégnation obtenus | 176 |
| 5.3 Lixiviation du bois imprégné | 176 |
| 5.4 Stabilité dimensionnelle apportée par les résines d'imprégnation | 178 |
| 5.5 Durabilité du bois imprégné vis-à-vis des champignons de dégradation du bois | 179 |
| 5.6 Conclusion | 183 |
| Conclusion générale | 185 |
| Table des figures | 187 |
| Liste des tableaux | 193 |
| Publications | 195 |
| Bibliographie | 223 |

Liste des abréviations

| | |
|--|---|
| ACQ : Composé quaternaire de cuivre aminé | PEG : Polyéthylène glycol |
| ACZA : Cuivre amoniacal, arséniate de zinc | PET : Polyéthylène téréphtalate |
| ASE : Anti swelling efficiency | PF : Phénol/formaldéhyde |
| ASTM : American society for testing and material | pH : Potentiel hydrogène |
| | PLA : Acide polylactique |
| CA : Cuivre, arsenic | PM : Perte de masse (%) |
| CBA : Composé de type azole de cuivre et de bore | PMDI : Poly-diisocyanate de diphénylméthylène |
| CCA : Cuivre, chrome, arsenic | REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals |
| Cp : Centipoise | RMN : Résonance magnétique nucléaire |
| CPG : Chromatographie par perméation de gel | rpm : Rotation par minute |
| CuHDO : Chromate de cuivre, citrate de cuivre | S : Gonflement (%) |
| | Tg : Température de transition vitreuse |
| DGEBA : Diglycidyl éther de bisphénol A | TI : Taux d'imprégnation (%) |
| DGEEG : Diglycidyl éther d'éthylène glycol | TL : Taux de lessivage (%) |
| DMF : N,N-diméthylformamide | TMA : Analyse thermomécanique |
| DMP : Néopentyle glycol | TMP : Triméthylolpropane |
| EC : Carbonate d'éthylène | TP : Types de produits |
| EG : Ethylène glycol | TPR : Taux de polymère résiduel (%) |
| | UF : Urée/formaldéhyde |
| FTIR : Fourier transform infrared spectroscopy | UV : Ultraviolet |
| | |
| GIPEBLOR : Groupement interprofessionnel de promotion de l'économie du bois en Lorraine | |
| | |
| H : Taux d'humidité (%) | |
| HPLC : High performance liquid chromatography | |
| | |
| L : Rendement de liquéfaction (%) | |
| | |
| MF : Mélamine formaldéhyde | |
| MPa : Méga Pascal | |
| MW : Molecular weight | |
| | |
| PCP : Pentachlorophénol | |

Introduction générale

La valorisation du bois représente une opportunité majeure tant sur le plan économique que écologique. De nouveaux développements pour la filière bois permettent une croissance économique, la création de nouveaux emplois, et la diminution de l’empreinte écologique de l’homme. La mise au point de nouveaux produits ou matériaux issus de la biomasse suscite actuellement un intérêt de plus en plus important du fait de la diminution des ressources fossiles. Par comparaison aux valorisations chimiques des coproduits de l’agriculture, la chimie du bois est encore très émergente. Deux approches sont possibles sur les thèmes du bois et de la chimie : le bois-chimie qui consiste à l’utiliser comme source pour les industries chimiques, et la chimie pour le bois qui consiste à utiliser la chimie pour améliorer les propriétés du bois et étendre ses applications ([rapport PIPAM, 2012](#)). Nous proposons l’utilisation des coproduits de la filière comme sources de produits chimiques appliqués aux traitements du bois dans le but d’améliorer sa durabilité et sa stabilité dimensionnelle. Ainsi, notre projet s’inscrit dans ces deux approches bois-chimie différentes, mais complémentaires.

Dans ce contexte, les procédés de liquéfaction de la biomasse végétale connaissent un regain d’intérêt du fait des nombreuses applications dans le domaine des matériaux ou de l’énergie auxquelles ils peuvent conduire. La liquéfaction consiste en une solvolysse de la biomasse sous forme de fines particules conduisant à une fragmentation chimique des biopolymères végétaux. Les fragments phénoliques issus de la lignine, ainsi solubilisés, peuvent servir de précurseurs pour la formulation de nouvelles résines pour la fabrication de mousses ou d’adhésifs. Le bois est jusqu’à présent la matière végétale la plus étudiée pour la liquéfaction, du fait de son abondance, de sa disponibilité, et surtout de la quantité importante de lignine qu’il renferme (20-30 %). En revanche, il existe beaucoup moins de travaux effectués sur les écorces, produits connexes des industries du bois. Actuellement utilisées comme combustible de faible qualité, elles pourraient avantageusement être employées à l’élaboration de produits à plus haute valeur ajoutée.

L’objectif de nos travaux de recherche est la formulation de résines d’imprégnation therm durcissables à partir des produits de la liquéfaction des écorces d’épicéa. Ces résines sont destinées à l’imprégnation de bois massif pour augmenter sa durabilité et sa stabilité dimensionnelle. Les analyses de la composition chimique des écorces ont montré l’intérêt des écorces dans la synthèse de telles résines. Néanmoins, la présence de polysaccharides peut impacter négativement les propriétés des résines therm durcissables. Un prétraitement à l’étape de liquéfaction a été élaboré avec pour objectif d’optimiser la proportion de composés phénoliques dans les écorces via une hydrolyse acide des polysaccharides.

Les composites obtenus sont caractérisés par la mesure du taux d’imprégnation, du taux de polymère dans le bois suite au durcissement, la lixiviation par l’eau, la stabilité dimensionnelle conférée au bois, et la durabilité vis-à-vis des champignons lignivores.

Parmi les enjeux importants à l’horizon 2050, la préservation de la santé humaine et de

l'environnement, ainsi que le développement d'une économie verte sont mis en avant ([ADEME, 2012](#)). Dans les industries de la chimie, le volume de matières renouvelables utilisé est actuellement de 7 à 8 %, l'objectif pour 2017 étant de passer à un volume de 15 % ([Latioule, 2010](#)). Les traitements envisagés ouvrent de nouvelles voies vers le développement de méthodes de préservation plus respectueuses de l'environnement que l'imprégnation de créosote ou de formulations multisels utilisées jusqu'à présent et en voie d'interdiction du fait de leur trop forte toxicité.

Première partie

État de l'art sur les écorces, la liquéfaction et ses applications

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 1 La préservation du bois | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Les agents de dégradation du bois | 1 |
| 1.2.1 Les bactéries | 1 |
| 1.2.2 Les champignons | 2 |
| 1.2.3 Les insectes | 3 |
| 1.3 Les méthodes de préservation du bois | 3 |
| 1.3.1 Imprégnation du bois par des produits de préservation | 3 |
| 1.3.2 Les traitements thermiques du bois | 5 |
| 1.3.3 Les modifications chimiques du bois | 6 |
| 1.3.4 La préservation du bois par imprégnation et polymérisation de résines in situ | 6 |
| 1.3.5 La préservation du bois et la liquéfaction | 8 |
| 1.4 Le contexte réglementaire | 8 |
| 1.5 Conclusion | 9 |
| | |
| Chapitre 2 Les écorces | 11 |
| 2.1 Introduction | 11 |
| 2.2 Structure anatomique des écorces | 11 |
| 2.3 La chimie des écorces | 13 |
| 2.3.1 Les extractibles | 13 |
| 2.3.2 Les hémicelluloses | 16 |
| 2.3.3 La cellulose | 16 |
| 2.3.4 La lignine | 18 |
| 2.3.5 La subérine | 20 |
| 2.4 Les applications valorisant les écorces | 23 |
| 2.4.1 Les valorisations énergétiques | 23 |
| 2.4.2 Les valorisations dans les matériaux biosourcés | 23 |
| 2.4.3 Les autres voies de valorisations | 23 |
| 2.5 Les écorces et la préservation du bois | 24 |
| 2.6 Choix de l'essence, disponibilité et intérêt | 25 |
| 2.6.1 La filière bois dans les Vosges | 25 |
| 2.6.2 Disponibilité des écorces dans les Vosges | 25 |
| 2.7 Les particularités des écorces d'épicéa (<i>Picea abies</i>) | 26 |
| 2.8 Conclusion | 27 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 3 La liquéfaction de la biomasse | 29 |
| 3.1 Introduction | 29 |
| 3.2 Les différentes méthodes de liquéfaction | 29 |
| 3.2.1 La liquéfaction dans les solvants phénoliques | 29 |
| 3.2.2 La liquéfaction dans les alcools | 31 |
| 3.2.3 La liquéfaction dans l'eau | 35 |
| 3.2.4 La liquéfaction dans les liquides ioniques | 35 |
| 3.2.5 Le matériel d'étude | 37 |
| 3.2.6 Les temps de réaction | 37 |
| 3.2.7 Les réacteurs | 38 |
| 3.2.8 Les catalyseurs | 38 |
| 3.3 Chimie de la liquéfaction et réactions mises en jeu | 38 |
| 3.3.1 Le comportement des différents constituants du bois | 39 |
| 3.3.2 L'étude des résidus insolubles | 43 |
| 3.4 La liquéfaction des écorces | 45 |
| 3.5 Les applications de la liquéfaction | 45 |
| 3.5.1 Les biocarburants | 45 |
| 3.5.2 Les nouveaux matériaux | 46 |
| 3.6 Conclusion | 46 |
| | |
| Chapitre 4 Les résines thermodurcissables et la liquéfaction | 47 |
| 4.1 Introduction | 47 |
| 4.2 Les résines phénoliques | 47 |
| 4.2.1 La chimie des résines phénoliques | 47 |
| 4.2.2 Caractéristiques et applications des résines phénoliques | 50 |
| 4.2.3 Les résines phénoliques et la liquéfaction de la biomasse | 51 |
| 4.3 Les Autres types de résines formulées à partir de la biomasse liquéfiée | 51 |
| 4.3.1 Les résines époxy | 51 |
| 4.3.2 Les résines polyuréthanes | 52 |
| 4.3.3 Les résines polyesters | 54 |
| 4.4 Conclusion | 55 |

La préservation du bois

1.1 Introduction

Préserver le bois contre les ravages des insectes, des champignons et du temps est un challenge que l'homme s'efforce de relever depuis longtemps. Dans ce sens, de nombreuses techniques de préservation, et de nombreux produits ont été inventés. Une réglementation a été mise en place afin de contrôler les produits de préservation et leur mise en œuvre. Certains produits jugés trop nocifs pour la santé ou pour l'environnement ne peuvent plus être utilisés. Actuellement, des techniques de préservation alternatives sont étudiées, les alternatives non-biocides sont privilégiées. L'imprégnation de résines thermodurcissables dans le bois, et leur polymérisation in situ est une technique de préservation et de stabilisation dimensionnelle du bois. L'utilisation des produits de la liquéfaction pour la synthèse de résines et l'imprégnation du bois est une technique intéressante pour réduire l'impact environnemental de telles résines d'imprégnation.

1.2 Les agents de dégradation du bois

Les agents de dégradation du matériau bois sont classés dans deux catégories. Les agents abiotiques regroupent les attaques physiques et chimiques telles que l'action du soleil, de l'eau, du feu. Les agents biotiques regroupent les êtres vivants responsables de la dégradation du bois (les bactéries, les champignons, les insectes). Le bois est relativement peu sensible aux agents de dégradation abiotiques. En effet, les rayons UV n'auront des conséquences que sur l'esthétisme (couleur), le bois est peu sensible à l'érosion. Le seul agent abiotique capable de dégrader directement le bois est le feu. L'eau est néanmoins, un agent abiotique indispensable pour le développement de certains agents biotiques comme les bactéries et les champignons, les effets directs de l'eau sur le bois sont principalement liés aux variations dimensionnelles du matériau (fentes, déformation). Les agents biologiques sont donc les principaux acteurs de la dégradation du bois.

1.2.1 Les bactéries

Les bactéries anaérobies se retrouvent dans les bois saturés d'eau. L'action des bactéries est très lente en comparaison de celles des champignons. Elles creusent des galeries dans la paroi S2 des cellules du bois.

1.2.2 Les champignons

Les champignons sont présents partout dans la nature. Leur méthode de reproduction est très efficace, elle permet la libération de millions de spores très résistantes aux conditions extérieures, disséminées dans la nature par le vent et même certains insectes. Avec les bactéries, ils sont très importants dans l'écosystème des forêts. En dégradant le bois issu des arbres morts ils permettent le renouvellement des forêts et des sols. Les champignons sont constitués de cellules formant un filament très fin, l'ensemble des filaments constitue le mycélium. Ces filaments très fins (1 μm) sont capables de passer par les ponctuations des cellules du bois, ils produisent des enzymes capables de dégrader les molécules du bois (lignine et cellulose). Néanmoins, les champignons ne peuvent vivre que pour des humidités du bois supérieur à 20 %. Ils préfèrent les milieux acides, ils ont besoin d'oxygène, et la température optimale est de 25 à 30 °C. Les champignons du bois peuvent être classés en deux catégories distinctes, les champignons lignicoles et les champignons lignivores

Les champignons lignicoles

Les champignons lignicoles se nourrissent des molécules de réserves présentes dans le bois, ils ne possèdent pas les enzymes capables de dégrader les composés structuraux du bois tels que la lignine et la cellulose. La plupart du temps, ils sont responsables de coloration qui n'a d'impact que sur l'esthétique du bois. Ils n'engendrent pas de détérioration des propriétés mécaniques.

Les champignons lignivores

Les champignons lignivores possèdent toutes les enzymes capables d'hydrolyser les composants structuraux du bois. Le bois attaqué perd de sa résistance mécanique jusqu'à la ruine de l'ouvrage. Les champignons lignivores sont composés des pourritures brunes ou cubiques, des pourritures blanches ou fibreuses, et les pourritures molles.

Pourritures brunes ou cubiques Ces pourritures attaquent principalement la cellulose. Le bois attaqué prend une couleur brune et se craquèle en nombreux petits cubes d'où le nom de ces pourritures. Les champignons formant ces pourritures sont des basidiomycètes. Les mérules, les coniophores, les lenzites font partie de cette catégorie.

Pourritures blanches ou fibreuses Le bois attaqué par ces pourritures devient blanc avec un aspect fibreux. Les champignons pour ce type de moisissures sont des basidiomycètes. Ils sont capables d'hydrolyser la lignine et la cellulose tel que *Coriolus versicolor*.

Pourritures molles Le bois attaqué devient noire, en séchant ils se forment des cubes plus petits que ceux formés par une pourriture cubique. Les champignons sont des ascomycètes, ils nécessitent une humidité plus importante, ces champignons apprécient la présence de sels minéraux. Pour toutes ces raisons, ces champignons sont souvent rencontrés sur des éléments en contact avec le sol (poteaux). *Chaetomium globosum* est le principal agent de la pourriture molle.

La meilleure méthode de lutte contre les champignons reste la prévention constructive. Les champignons nécessitent des conditions très particulières pour leur développement. Ces conditions peuvent être évitées avec une bonne réflexion sur la mise en œuvre du matériau bois. Ainsi, cette prévention repose sur deux principes fondamentaux :

- l'eau ne doit pas pénétrer dans le bois,

- si l'eau pénètre le bois, elle doit être évacuée très vite.

Ainsi, certaines précautions doivent être prises. Il faut protéger le bois de bout qui est plus apte à absorber l'eau, car les fibres du bois sont coupées, éviter les pièges à eau (surface plane, assemblage), éviter les contacts directs avec le sol, etc (Trouy-Triboulot et Triboulot, 2012).

Une autre méthode permettant de protéger le bois est de maintenir son taux d'humidité supérieur à 80 % privant le champignon de l'oxygène, il ne peut pas se développer dans le bois. L'immersion dans l'eau de mer n'est pas possible en raison d'autres risques biologiques tels que les mollusques.

1.2.3 Les insectes

Les attaques des insectes xylophages peuvent causer des désordres très importants. Les insectes xylophages peuvent être classés en trois groupes :

- les coléoptères (lyctus, scolytes, capricorne, vrillettes etc.)
- les termites (impact important sur les bois d'œuvres en France)
- les hyménoptères (fourmis, abeille charpentière, sirex)

Les coléoptères xylophages les plus connus en France sont ceux de la famille des Scolytidés (scolytes), des Cérambycidés (capricornes), des Anobiidés (vrillettes) et des Lyctidés (lyctus) (Trouy-Triboulot et Triboulot, 2012). La majeure partie de leur vie, ces insectes vivent sous forme larvaire. Les larves creusent des galeries dans le bois, responsables de la diminution de ses caractéristiques mécaniques. Les coléoptères suivants sont responsables de la plupart des désordres.

Les termites sont des insectes sociaux comme les abeilles et les fourmis. Avec le capricorne, ils sont responsables de la plupart des dégradations du bois d'œuvre en France. Ils se nourrissent de la cellulose qu'ils dégradent à l'aide de microorganismes avec lesquels ils vivent en symbiose.

1.3 Les méthodes de préservation du bois

Le bois n'est pas un matériau imputrescible. Suivant l'environnement, il sera sensible aux agressions biologiques (champignons, insectes) et aux agressions physiques (eau, UV). Les conditions de mise en œuvre, l'essence, et un traitement de préservation adéquate sont nécessaires afin de garantir une sécurité et une durée de vie conforme à un ouvrage en bois. Différentes techniques de préservation peuvent être mises en œuvre pour garantir cette durabilité. L'imprégnation du bois par des produits de préservation, les traitements thermiques du bois, les traitements de modification chimique du bois. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux traitements par imprégnation. Un traitement de préservation du bois par imprégnation comporte un produit de préservation et le procédé adapté aux caractéristiques du produit.

1.3.1 Imprégnation du bois par des produits de préservation

Les différents types de produit de préservation

Les produits de préservation peuvent être divisés en trois catégories en fonction des particularités chimiques de la formulation : les sels hydrosolubles, les émulsions aqueuses, les solutions organiques, et les produits huileux. Les produits de préservation peuvent également être divisés en deux catégories en fonction de leurs activités : les produits biostatiques qui empêchent le bois d'être attaqué sans tuer l'agent biologique, et les produits biocides qui tuent l'agent biologique.

Les sels hydrosolubles Les sels hydrosolubles se présentent sous la forme de poudre à dissoudre dans l'eau ou directement sous forme de solution aqueuse. Il existe les traitements non fixant pour une utilisation à l'abri de l'eau (généralement à base de fluor ou de bore) et les traitements fixant (souvent à base de combinaisons de chrome, cuivre) couplés à d'autres composés (bore, arsenic, phosphore, fluor, etc.) ou à base de cuivre et de biocide organique en milieu aminé.

Les formulations les plus utilisées sont celles à base de chrome, de cuivre et d'arsenic, plus connues sous le nom de CCA. Les formulations au CCA sont très résistantes au lessivage en raison d'un accrochage chimique des sels minéraux qui est accéléré par la chaleur, les CCA sont imprégnés par vide pression en autoclave, ils peuvent couvrir toutes les classes d'emploi et plus particulièrement les classes 3 et 4. Les CCA posent le problème du recyclage en fin de vie des bois traités. En raison de leur nocivité, et de leur impact environnemental fort, les CCA ont été peu à peu interdits depuis les années 1990. En France, depuis 2004, les CCA sont restreints à des usages professionnels et industriels tels que : les poteaux électriques, les bois de structure des bâtiments agricoles et industriels, etc.

Il existe des produits sans chrome ni arsenic à base de sels de bore, de cuivres, et de molécules organiques. Ils couvrent une classe de risque 4 et sont principalement utilisés en France pour l'aménagement des aires de jeux pour enfants. Ils sont souvent à base d'éthyloamine (écotoxiques pour de nombreux organismes aquatiques) additionnées de cobiocides à faible toxicité pour les mammifères. Par exemple, l'ACQ (composé quaternaire de cuivre aminé) et le CBA (composé de type azole de cuivre et de bore), utilisés en Europe et au Japon depuis de nombreuses années. L'ACQ se fixe moins bien dans le bois, il est moins stable que le CCA. De plus, nous manquons de recul sur ces produits de préservation.

Parmi les autres produits à base de cuivre peuvent être cités les produits CuHDO (chromate de cuivre, citrate de cuivre) et les produits ACZA (Cuivre ammoniacal, zinc arséniate). Le traitement à base de CuHDO est une alternative aux traitements CCA, ACQ et CA (cuivre arsenic) en Europe, aux États-Unis et au Canada. ACZA est employé le plus souvent pour des applications marines.

Une technologie récente, et qui se développe rapidement aux États-Unis et en Europe est la micronisation. Les sels de cuivre sont broyés en microparticules puis mis en suspension dans l'eau. Les sels ne sont pas solubilisés dans des solvants comme pour l'ACQ ou le CA. La taille des particules employées se situe entre 1 et 700 nm avec une moyenne à 300 nm.

L'acide borique, les oxydes d'acide borique et les sels sont efficaces dans la préservation du bois. Les traitements à base de borate ont une faible toxicité pour l'homme. Ils ne contiennent pas de cuivre ou d'autres métaux lourds. Malheureusement, les borates ne se fixent pas dans le bois, ils sont très facilement lessivables par l'eau. Les classes de risques qu'ils couvrent sont limitées, car ils ne peuvent être utilisés ni pour des applications sous la pluie, ni en contact avec l'eau ou le sol.

Les produits en phase solvant ou hydrodispersables Les composés de types azole de cuivre sont similaires aux formulations de sels d'ammonium quaternaire de cuivre. La dissolution du cuivre est augmentée par un azole, comme le tébuconazole. Ils peuvent être utilisés à des taux de rétention inférieurs à ceux requis pour des formulations ACQ. Ces produits sont de plus en plus présents sous leur forme hydrodispersable. La phase solvant est sous forme de microgouttelettes en suspension dans l'eau. Le pentachlorophénol (PCP) est un biocide qui subit de plus en plus de restriction. Parmi les composés organiques les plus utilisés, on peut citer les

pyréthroïdes (perméthrine, cyperméthrine), et les composés de la famille triazoles (azaconazole, tébuconazole, propiconazole). Une résine est souvent incorporée aux finitions pour permettre une meilleure fixation des composés (fixation physique). La phase solvant présente l'avantage d'une meilleure pénétration du produit dans le bois.

Les produits huileux Le produit huileux le plus connu dans la préservation du bois est la créosote. Elle est issue de la distillation de la houille entre 100 et 500 °C. En raison d'une toxicité très importante, la créosote est interdite sauf par dérogations spéciales pour des usages industriels très particuliers. Elle est appliquée par vide pression en autoclave, un système de chauffage permet d'abaisser la viscosité lors de l'imprégnation.

Ces dernières années, la réglementation s'est renforcée afin de limiter l'utilisation de certains biocides jugés trop néfastes pour la santé et pour l'environnement. Afin de répondre aux exigences industrielles, des recherches sur des méthodes alternatives de préservation doivent être entreprises.

Les méthodes d'imprégnation du bois

Les méthodes d'imprégnation du bois sont multiples. La plus simple des méthodes est le badigeonnage qui consiste à appliquer le produit au pinceau. Ensuite, le trempage permet une application plus homogène. Ces deux méthodes sont des traitements superficiels du bois. Des traitements plus lourds à mettre en œuvre permettent une imprégnation en profondeur des produits de préservation. Plusieurs procédés différents existent :

Par trempage diffusion Le bois avec une humidité supérieure à 50 % est trempé dans une solution de préservation à base de sels hydrosolubles. Ensuite, le bois est stocké à l'abri pendant 10 jours pour permettre aux ions de diffuser dans le bois (migration des ions du milieu aqueux le plus concentré vers le milieu le moins concentré). Cette méthode d'imprégnation est réservée pour les produits lessivables comme le bore et pour des classes d'emploi 1 et 2.

Le procédé chaud-froid le bois est chauffé à 80 °C pendant 1 à 2 heures. L'air contenu dans les cellules du bois se dilate. Le bois est immergé dans le liquide de préservation froid. La chute de température provoque la contraction du gaz et l'aspiration du produit dans les cellules du bois. Ce traitement permet d'atteindre les classes d'emploi 1-2 voire 3.

Les procédés autoclaves On distingue les procédés à cellules pleines qui font intervenir un vide, et les procédés à cellules vides qui ne nécessitent pas de vide initial. Le procédé vide pression permet une imprégnation optimale dans toutes les zones des bois imprégnables.

Au stade de la recherche, des nouveaux procédés sont mis en œuvre tels que l'imprégnation sous CO₂ supercritique (forte pression) ou encore l'imprégnation axiale qui consiste à imprégner des grumes complètes. Le produit de préservation est imprégné sous pression à l'extrémité de la grume, il migre à travers la grume et ressort à l'autre extrémité.

1.3.2 Les traitements thermiques du bois

Un des procédés de préservation du bois qui s'est fortement développé ces 20 dernières années est le traitement thermique du bois. Ce traitement consiste à chauffer le bois sous une atmosphère contrôlée. Le bois ainsi traité devient plus résistant à l'humidité, plus foncé, et surtout plus

résistant vis-à-vis des champignons et des insectes. De nombreux procédés existent qui se font à une température de 180 °C à 230 °C. Certains traitements thermiques se font dans un bain d'huile. La structure chimique du bois est modifiée, des réactions de condensation entrent en jeu (lignine), une partie des polysaccharides sont dégradés (principalement les hémicelluloses).

1.3.3 Les modifications chimiques du bois

Des modifications chimiques font intervenir un réactif qui va agir sur les principales fonctions du bois et lui conférer des propriétés de durabilité supérieures. Le plus souvent, les fonctions visées sont les groupements hydroxyles. La modification chimique du bois la plus connue est l'acétylation du bois (1). L'acétylation est réalisée à partir d'anhydride acétique. Le bois traité subit un gain de masse jusqu'à 20 %. Une résistance aux champignons suffisante est atteinte à partir d'un gain de masse de 18-20 %. Cette technique a été étudiée depuis les années 1950 (Rowell, 2005). Cette modification chimique du bois estérifie les fonctions hydroxyles du bois avec production d'acide acétique. Le gain de masse du bois traité est directement corrélé au nombre de fonction hydroxyle ayant réagi.

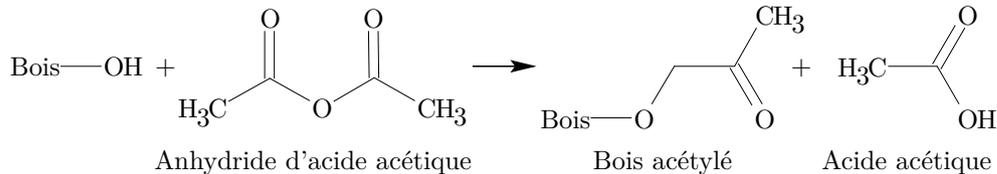


FIGURE 1 – Acétylation du bois

De nombreuses autres méthodes ont été appliquées sur le bois. L'estérification peut-être réalisée avec d'autres anhydrides tels que l'anhydride phtalique. Les chlorures d'acides carboxyliques ont également été étudiés, mais la réaction produit de l'acide chlorhydrique qui impacte négativement les propriétés mécaniques du bois traité. Les isocyanates peuvent aussi réagir avec les fonctions hydroxyles du bois et former des esters azotés. Le bois traité est très stable dimensionnellement. De nombreux autres traitements du bois sont possibles tels que les réactions avec le formaldéhyde (formation d'acétals), la réaction avec les fonctions époxy, la méthylation. L'humidité joue un rôle très important dans ces réactions. En effet, si les fonctions hydroxyles du bois réagissent alors il y a de fortes chances que les réactions se fassent aussi avec les molécules d'eau. Le rendement de la réaction sur le bois est donc directement lié au taux d'humidité du bois.

Les propriétés les plus importantes conférées au bois par ce type de traitement est une stabilité dimensionnelle plus importante, une durabilité accrue vis-à-vis des attaques biologiques, et un bois traité moins hydrophile. Les propriétés mécaniques sont modifiées différemment suivant le type de traitement appliqué. Ainsi, un bois acétylé perd en résistance mécanique tandis qu'un bois traité par un isocyanate ou une résine époxy possède des propriétés mécaniques supérieures (Rowell, 2005).

1.3.4 La préservation du bois par imprégnation et polymérisation de résines in situ

La préservation du bois par imprégnation de résines et polymérisation in situ est une alternative non-biocide intéressante. Les résines thermodurcissables sont aptes à protéger le bois par

la mise en place d'une barrière résistante aux attaques biologiques. D'autre part, le durcissement de la résine permet de figer en partie le bois, et de le rendre plus stable dimensionnellement. Différentes études ont été réalisées pour juger de la faisabilité d'une telle méthode de préservation. Les résines thermodurcissables les plus couramment étudiées sont les résines phénoliques et les résines urée formaldéhyde. [Shams et Yano \(2011\)](#) ont étudié l'imprégnation de résines phénoliques de différents poids moléculaires. Les gains de masse du bois de cèdre du Japon traité sont dépendants de la viscosité du mélange. Les éprouvettes de bois sont immergées dans une solution aqueuse ou de méthanol de résines phénoliques sous vide pendant 12 heures. Les gains de masse obtenus vont de 17 % à 39 % pour des résines phénoliques de type novolaque dont les masses moléculaires vont de 279 à 3251 g.mol⁻¹. Les résines diluées dans un mélange de méthanol possèdent les gains de masse les plus faibles, elles correspondent également aux résines de forte masse moléculaire. Cependant, une résine aqueuse de forte masse moléculaire apporte un gain de masse de l'éprouvette de bois imprégnée supérieur. Les éprouvettes de bois subissent également un gain en volume suite aux traitements d'imprégnation de la résine. Le gonflement du bois par la résine d'imprégnation permet une stabilité dimensionnelle plus importante du bois. De nombreuses études ont porté sur l'imprégnation du bois par des résines phénoliques avec dans certains cas une densification du bois par compression ([Deka et Saika, 2000](#); [Furuno et al., 2004](#); [Shams et al., 2006](#); [Shams et Yano, 2011](#); [Gabrielli et Kamke, 2010](#)).

Des études ont également porté sur l'utilisation d'huile de pyrolyse dans la synthèse de résine phénolique et leur imprégnation dans le bois ([Mourant et al., 2007](#)). L'huile de pyrolyse est obtenue à partir d'un mélange d'écorce de différentes essences (*Abies balsamea*, *Picea glauca*, *Larix laricina*). L'imprégnation est réalisée sur des éprouvettes d'aubier de Pin blanc et de hêtre américain en présence d'agent de préservation (sels métalliques). Les pertes de masse observées suite aux tests de résistance fongique montrent de très bons résultats avec des pertes de masses inférieures à 10 % et pour les meilleurs essais inférieures à 5 %. Néanmoins, les résines contenant des quantités d'huile de pyrolyse supérieures à 50 % sont moins efficaces. Le traitement apporte une résistance aux attaques fongiques équivalente aux traitements CCA (Cuivre, Chrome, Arsenic).

D'autres types de résines ont été étudiées comme les résines urée formaldéhyde ([Deka et Saika, 2000](#)) et les résines mélamine-formaldéhyde ([Deka et Saika, 2000](#); [Gindl et al., 2003](#)). La comparaison des différents types de résines montre une résistance mécanique plus importante pour les bois imprégnés de résine phénol/formaldéhyde (PF), puis de résine mélamine/formaldéhyde (MF) et enfin de résine urée/formaldéhyde (UF). Les gains de masse suite aux traitements sont très proches pour les trois types de résines. Les éprouvettes de bois traitées montrent également une résistance plus ou moins importante vis-à-vis des termites. Cette résistance est expliquée par une humidité moins importante du bois traité qui n'est pas propice à l'attaque des termites.

[Zhenhua et Doong \(2007\)](#) ont imprégné des éprouvettes de peuplier avec une résine polyuréthane pour les mousses. La résine est diluée dans l'acétone à 20 % pour permettre son imprégnation dans le bois. L'acétone dégrade la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du bois. Néanmoins, l'imprégnation de la résine bloque les sites hydroxyyles et renforce la structure du bois ce qui améliore la stabilité dimensionnelle et les propriétés mécaniques du bois tandis qu'un traitement par le PMDI pur n'améliore que la stabilité dimensionnelle du bois traité. La durabilité n'est pas traitée dans cette étude.

[Mamhoud et al. \(2001\)](#) ont étudié l'imprégnation du bois de Pin blanc par des résines polyesters. Les résines polyesters sont facilement imprégnables dans le bois, les taux de rétention sont de 103 à 143 %. La présence de la résine permet une absorption d'eau plus faible, et donc une

stabilisation dimensionnelle plus importante. Cependant, les résultats montrent une efficacité antigonflement du traitement (ASE = anti swelling efficiency) de 13 (absence de brome) à 48 % (10 % de brome dans la résine).

Kim *et al.* (2008) ont étudié l'imprégnation du bois par différents polymères avec pour objectifs d'améliorer les propriétés mécaniques du bois en compression. Les produits d'imprégnation sont du polyéthylène glycol, des huiles, et des résines époxy. Les résines époxy sont plus difficiles à mettre en œuvre, car elles ne permettent pas les longs procédés d'imprégnation en raison d'une durée de vie en pot courte (quelques minutes à quelques dizaines de minutes). Pour les applications visées, le polyéthylène glycol donne de bons résultats.

Le kebondy est un composite obtenu par polymérisation de l'alcool furfurylique dans le bois. C'est un produit commercial qui possède de très intéressantes propriétés de durabilité et de stabilité dimensionnelle (réduction de 50 % des variations dimensionnelles par rapport au bois non traité). Néanmoins, le bois traité est plus cassant, il est moins approprié pour le clouage, le vissage, et le collage.

1.3.5 La préservation du bois et la liquéfaction

Humar *et al.* (2011) ont étudié la préservation du bois par l'imprégnation des produits de liquéfaction du bois dans le diéthylène glycol. Ils mettent en évidence la faible efficacité des produits de liquéfaction dans le diéthylène glycol vis-à-vis de la résistance aux champignons, même lorsque le bois liquéfié a été traité aux CCA (cuivre, chrome, arsenic). Néanmoins, les pertes de masse suite à l'attaque des champignons sont réduites par le traitement d'imprégnation ce qui indique une activité bioactive de ces produits de liquéfaction. D'autre part, le lessivage d'un bois traité aux CCA est moins important s'il a été imprégné par les produits de liquéfaction dans l'éthylène glycol. L'étude conclut qu'il est difficilement concevable d'appliquer directement les produits de la liquéfaction dans l'éthylène glycol en tant que produits de préservation, mais ils pourraient servir à fixer les produits de préservation inorganiques.

1.4 Le contexte réglementaire

Le contexte réglementaire a changé depuis ces dernières années avec la directive biocide et l'application du règlement REACH. Suite à cette législation, l'ensemble des produits chimiques et plus particulièrement les produits biocides doivent être évalués avant la mise sur le marché.

Un produit biocide est destiné à détruire, repousser, contrôler ou rendre inoffensif des organismes nuisibles par une action chimique ou biologique. Il existe 23 types de produits (TP) biocides repartis en 4 grandes familles. Les désinfectants (TP1 à 5), les produits de protection (TP 6 à 13), les produits antiparasites (TP 14 à 19), les autres produits biocides (TP 20 à 23). Les produits biocides sont destinés à avoir une action la plupart du temps nocive sur le vivant. Ces produits sont donc dangereux, ils doivent faire la preuve d'une efficacité justifiant suffisamment leur utilisation. L'échange de produits dans l'Europe impose une harmonisation de la réglementation au niveau communautaire. La directive biocide 98/8/CE a été mise en place en février 1998 pour répondre à la nécessité d'encadrer la mise sur le marché de ces produits. Ainsi, un produit biocide ne peut plus être mis sur le marché s'il n'a pas été évalué et autorisé.

La procédure d'autorisation se fait en deux étapes. La première étape a été de lister l'ensemble des produits actifs autorisés sur le marché communautaire. Ensuite, le produit doit avoir

une autorisation de mise sur le marché national. L'évaluation du produit se fait par rapport aux dangers, à l'exposition qui impacte directement les risques vis-à-vis de l'homme, de l'environnement, et des animaux. L'efficacité du produit est étudiée en fonction des risques. À l'issue de cette évaluation, le produit est autorisé ou interdit.

Chaque biocide correspond à un type de produit relatif à des applications particulières. Ainsi, les produits de préservation du bois sont dans les types de produits 8. Plusieurs produits dans cette catégorie soumis à l'évaluation ont été acceptés tels que l'acide borique, les oxydes de cuivre, la créosote, etc. De nombreux produits sont encore en cours d'évaluation, mais peu ont été interdits. Néanmoins, de nombreuses restrictions existent en fonction des applications pour lesquelles le produit de préservation est destiné, ainsi la créosote ne peut être employée que dans de rares cas.

1.5 Conclusion

La liquéfaction de la biomasse n'a été que peu étudiée pour la préservation du bois. Néanmoins, les techniques de préservation qui consistent à imprégner une résine thermodurcissable dans le bois donnent de bons résultats. La liquéfaction permet facilement d'obtenir des résines thermodurcissables de types époxy, polyuréthane, et polyester. Les résines phénoliques sont les plus étudiées, elles sont également très efficaces pour la préservation et la stabilisation dimensionnelle du bois. La mise en œuvre de telles résines synthétisées à partir de la liquéfaction de la biomasse pour l'imprégnation et la polymérisation afin d'apporter des caractères de durabilité et de stabilité dimensionnelle semble réalisable.

2

Les écorces

2.1 Introduction

L'écorce provient de tissus spécifiques de l'arbre. Sa principale fonction est de protéger l'arbre contre les attaques biologiques (champignons, insectes), mais aussi contre les agents physiques et chimiques de la dégradation du bois (soleil, température, eau). Son rôle, très différent de celui du bois, lui confère une structure particulière par rapport à ce dernier, même si leur composition chimique est de la même nature. Ses propriétés naturelles, comme la résistance biologique, et sa teneur importante en lignine et tanins offrent des perspectives intéressantes dans la formulation de nouvelles résines thermodurcissables pour la préservation, et la stabilisation dimensionnelle du bois à partir des procédés de liquéfaction.

Une première partie présente la biologie des écorces, sa structure et son origine. Une seconde partie aborde la chimie des composants de l'écorce et ensuite plus spécifiquement l'écorce d'épicéa (*Picea abies*). Finalement, le choix de l'essence, sa disponibilité et ses applications actuelles sont également abordés.

2.2 Structure anatomique des écorces

L'écorce est produite dès les premiers stades de croissance de l'arbre. Les structures primaires sont mises en place par le méristème apical lors de la croissance en longueur avec la formation du périoderme, du cortex et du phloème primaire. Ensuite, la formation du cambium et du phellogène permet la croissance en largeur avec la mise en place des structures secondaires de l'écorce. Le phloème primaire se retrouve dans la partie externe de l'écorce poussé par le phloème secondaire. Rapidement, les structures primaires ne sont plus visibles. L'écorce mature (structure secondaire) est constituée par le phloème secondaire, mais aussi par le périoderme nouvellement formé, un groupe de tissus comprenant le phellogène qui génère le phelloderme vers l'intérieur, et le suber ou liège vers l'extérieur (présent dans toutes les écorces et de façon très importante dans le chêne-liège). Les cellules les plus à l'extérieur meurent progressivement au cours de la croissance de l'arbre. De nouvelles assises subéro-phellogéniques peuvent apparaître dans le phloème secondaire, c'est ainsi que de grandes plaques d'écorces peuvent se détacher. Généralement, l'écorce est divisée en deux zones : l'écorce externe, constituée essentiellement de cellules mortes, et toutes les cellules encore vivantes du phloème constituant l'écorce interne (Nhguele, 2008). Cependant, les règles botaniques sont différentes selon les pays. Ainsi, en botanique française,

l'écorce n'est pas constituée d'écorce interne et externe. Le phloème est un tissu particulier n'appartenant pas à l'écorce. À l'opposé, dans la botanique anglophone, le phloème est constitutif de l'écorce, et forme l'écorce interne (figure 2). L'analyse des écorces se fait sur les deux zones de

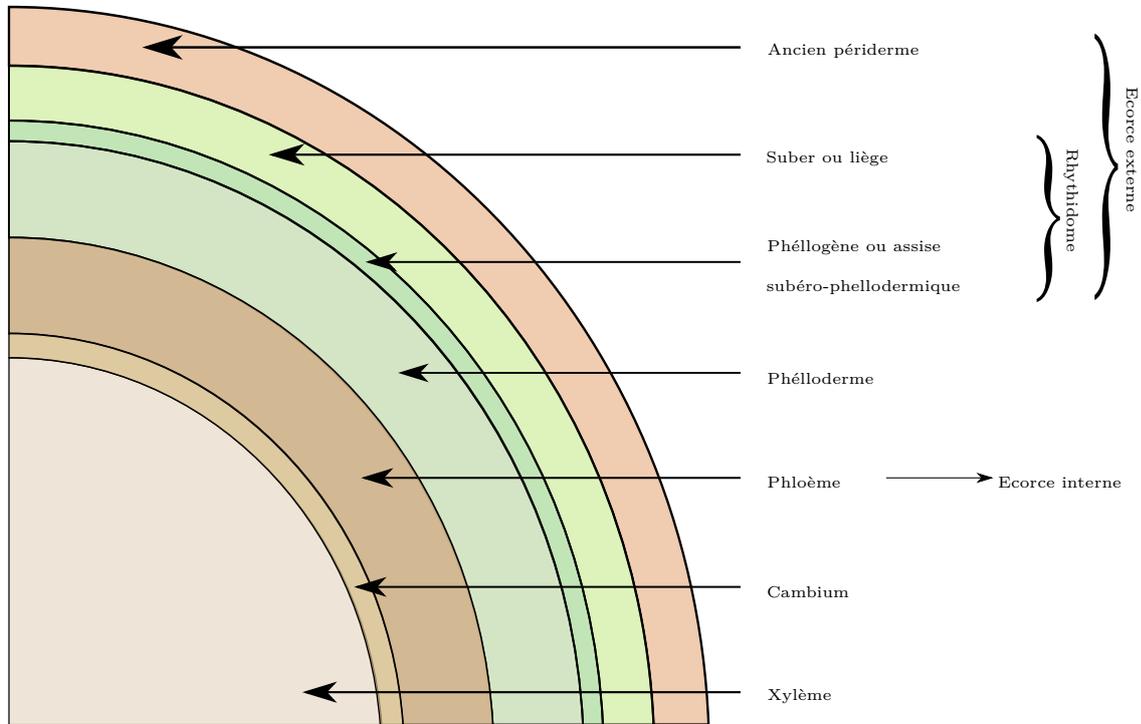


FIGURE 2 – Coupe transversale d'un tronc d'arbre

manière le plus souvent indistincte en raison d'une utilisation de la matière brute. Cependant, dans le but de caractériser précisément les écorces, il peut être intéressant d'analyser l'écorce externe et l'écorce interne séparément (figure 3).



FIGURE 3 – Écorces interne et externe d'épicéa (*Picea abies*)

2.3 La chimie des écorces

La composition des écorces est variable selon l'essence. D'une façon générale, les écorces possèdent plus de lignine et d'extractibles, moins de polysaccharides que le bois (tableau 1), (Nhguele, 2008). Les différents composants du bois se retrouvent dans les écorces. Néanmoins,

Tableau 1 – Composition chimique de l'écorce et du bois (Nhguele, 2008)

| | Résineux | | Feuillus | |
|-----------------|----------|--------|----------|--------|
| | Bois | Écorce | Bois | Écorce |
| Lignine | 25-30 | 45-55 | 18-25 | 40-50 |
| Polysaccharides | 66-72 | 30-48 | 74-80 | 32-45 |
| Extractibles | 2-9 | 2-25 | 2-5 | 2-10 |
| Cendres | 0.2-0.6 | <20 | 0.2-0.6 | <20 |

* : exprimé en pourcentage de la masse anhydre

les concentrations relatives des différents composants des écorces sont différentes. L'écorce est souvent plus riche en extractibles que le bois de la même espèce. De plus, au sein d'une même espèce, l'écorce peut présenter des différences dans la composition chimique en fonction de la partie d'écorce analysée (écorce interne ou externe), de son âge, du peuplement étudié. De nombreux paramètres modifient la composition de l'écorce. Le périderme du rhytidome semble particulièrement concentré en cires et matières grasses alors que le phloème secondaire est plus riche en extractibles solubles dans l'alcool et dans l'eau. Il semblerait également que les tanins condensés se retrouvent plus dans le rhytidome alors que les tanins hydrolysables seraient davantage dans le phloème secondaire et le cambium. Les composants dits non-extractibles sont les polysaccharides (tels que la cellulose, les hémicelluloses et des substances pectiques), les polymères phénoliques (tanins de haut poids moléculaire, la lignine) et également des polyesters (subérine et cutine). La composition de l'écorce interne constituée du phloème est différente de celle de l'écorce externe qui possède une proportion plus élevée de lignine et de subérine. L'écorce est plus acide que le bois en raison d'une plus grande proportion de groupement acide, tel que les acides phénoliques par exemple. Les écorces renferment de nombreux extractibles dont les principaux sont : les alcaloïdes, les terpénoïdes, les glucosides, les saponines, les esters, les acides gras, les stéroïdes, les graisses, les résines et les polyphénols.

Il convient d'être prudent sur les analyses chimiques effectuées sur les écorces. Les techniques d'analyse classiques appliquées au bois donnent souvent des renseignements erronés en raison de la présence de subérine et de tanins de très hautes masses moléculaires que l'on ne retrouve presque jamais dans le bois. Leur extraction, avant toute analyse plus poussée est nécessaire pour l'étude des écorces.

2.3.1 Les extractibles

Les extractibles peuvent être fractionnés par des extractions successives dans des solvants de polarité croissante tels que l'éther de pétrole, l'éthanol, le mélange toluène/éthanol, l'acétone et l'eau. Ensuite, l'éthanol et l'eau vont dissoudre les composants relativement polaires tels que les flavonoïdes, des composés phénoliques, des glucosides, des tanins condensés, des sucres, etc.

Les extractibles lipophiles

Les cires, les résines, les lipides, les acides gras, les phytostérols et les terpènes sont principalement extraits par les solvants non ou peu polaires. Les substances lipophiles sont principalement représentées par les cires et les résines. L'extraction des cires par l'hexane des écorces de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*) permet d'obtenir des stérols, soit principalement deux composés, le systérol et le camperstérol, qui estérifiés, produisent des acides gras, des acides saturés et des acides oléiques. Des alcools estérifiés et des acides féruliques sont également retrouvés dans cette même fraction. Une extraction à l'éther de pétrole des écorces du cèdre du Liban (*Cedrus libani*) permet d'obtenir des acides gras, des acides résiniques et d'autres substances non saponifiables. Les acides saturés sont principalement des acides gras comme dans la plupart des cires des conifères. Les terpènes sont composés d'unité isoprène (figure 4), un monoterpène est composé de deux unités, un diterpène de quatre unités et ainsi de suite (figure 5). Leur principal intérêt est leur application dans la médecine. Le taxol par exemple est un diterpène utilisé dans le traitement du cancer. Des diterpénoïdes de types daphnanes ont également été identifiés dans l'écorce de *Wikstroemia retusa* (figure 6). Ils seraient responsables de la très bonne tenue dans le temps du papier produit à partir de cet arbre probablement en raison de ses constituants qui préviennent des attaques des insectes (Kokki, 2001).

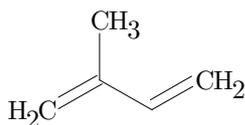


FIGURE 4 – Structure de l'isoprène

Les extractibles phénoliques

Les extractibles phénoliques possèdent de nombreuses propriétés qui leur valent une bonne place dans l'industrie agroalimentaire, la cosmétique et la pharmacologie pour leurs propriétés anti-inflammatoires, antiallergiques, antivirales, antioxydantes, piègeur de radicaux libres libérés par l'organisme souvent en réponse à un stress. D'autre part, la propriété de condensation des tanins condensés sur le formaldéhyde et d'autocondensation permet également leur utilisation dans la formulation d'adhésifs biosourcés. Les extractibles polyphénoliques se classent en deux catégories : les composés flavonoïdes et les non-flavonoïdes. La première catégorie comprend les flavanones, les flavanols, les flavones, les anthocyanes, les leuco-anthocyanes et les tanins condensés (figure 7). Les tanins sont classés en deux catégories, les tanins hydrolysables constitués d'acides galliques ou éllagiques et d'un glucose (ou dérivés), et les tanins condensés issus de la polymérisation de flavonoïdes.

Les autres extractibles

Les écorces contiennent d'autres classes de molécules. Les sucres simples comme le glucose sont présents, ils participent au métabolisme de la plante et sont présents dans la sève élaborée circulant dans le phloème (écorce interne). Les écorces possèdent des polysaccharides de réserve présents sous la forme d'amidon, ou d'hémicelluloses facilement extractibles. De nombreuses autres molécules sont présentes en quantité moindre telles que des protéines. Ces molécules ne

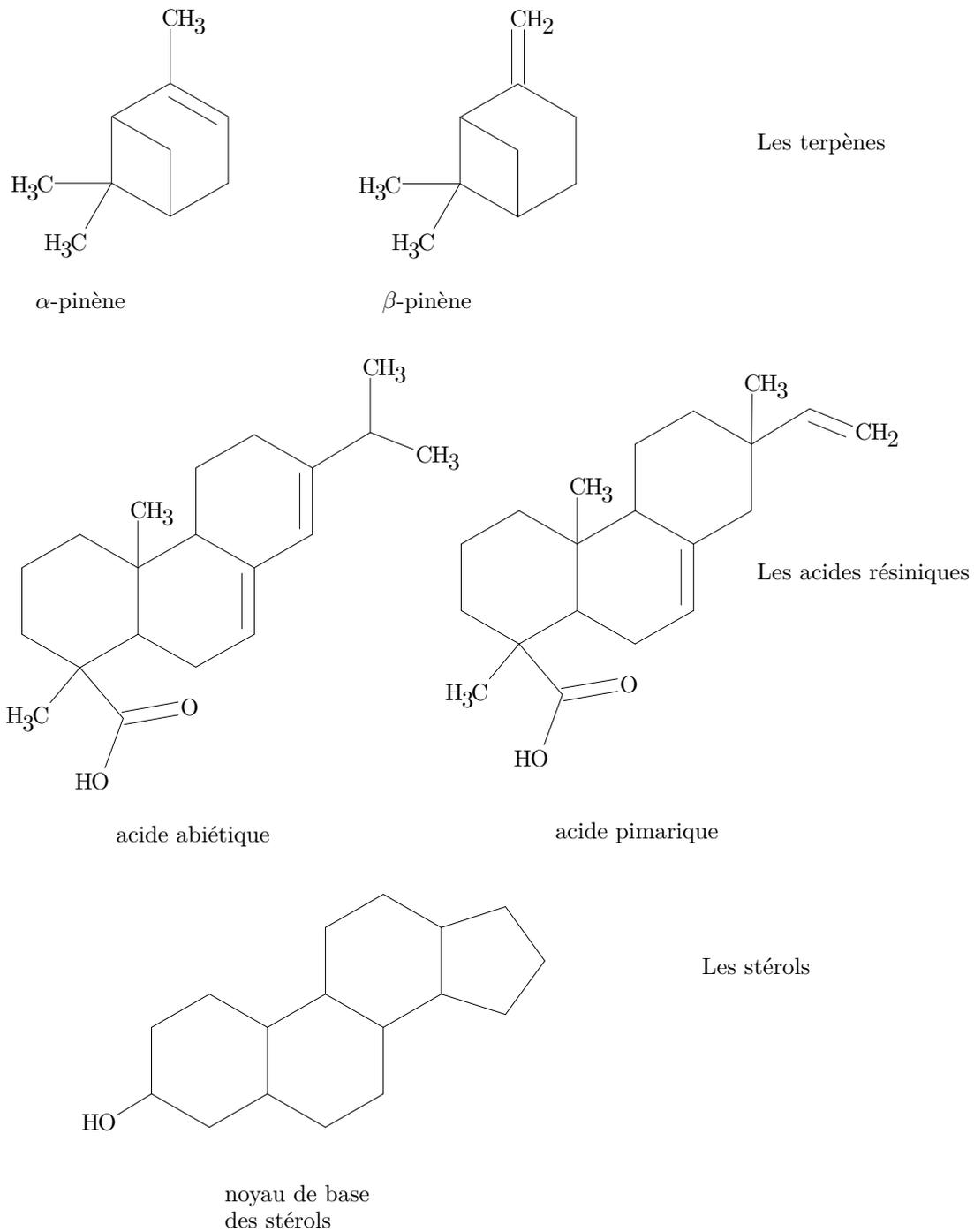


FIGURE 5 – Structure des principaux extractibles lipophiles

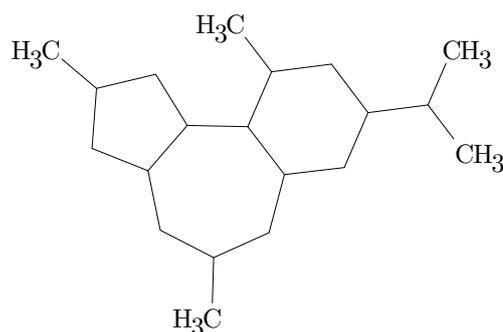


FIGURE 6 – Structure des daphnanes

sont quantitativement pas importantes, mais sont indispensables de par les fonctions qu'elles accomplissent.

2.3.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont présentes aussi bien dans le bois que dans les écorces. Ce sont des polysaccharides constitués d'un squelette principal qui peut-être ramifié. Tous les sucres simples présents dans le bois, ou les écorces sont constitutifs des hémicelluloses : le glucose, le xylane, le mannose, l'arabinose, le galactose, ainsi que les acides uroniques (figure 8). Cependant, le type d'hémicelluloses majoritaire diffère entre le bois et les écorces, et entre les feuillus et les résineux (figure 9). Ainsi, les hémicelluloses majoritaires des écorces de résineux sont les galactoglucomannanes alors que pour les feuillus ce sont les arabino-4-O-méthylglucuronoxylanes. Les xylanes et les mannanes des écorces sont généralement les mêmes que pour le bois (Rowell, 2005). Les xylanes sont composés d'unité xylose reliées entre elles par une liaison $\beta(1\rightarrow4)$. D'autres hémicelluloses ont été identifiées en quantité minoritaire. Une part significative des hémicelluloses peut être extraite lors de l'extraction des tanins par une solution alcaline. Cette solubilité est responsable d'erreur sur les mesures effectuées pour l'analyse chimique du bois ou des écorces.

2.3.3 La cellulose

La cellulose est un polymère constitué d'unités de cellobiose, elle-même constituée de deux β -D-glucopyranoses reliés par une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ dans leur conformation chaise (figure 10) ce qui lui donne une structure linéaire. La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Il existe différentes organisations cristallines de la cellulose. La cellulose I est une cellulose cristalline naturellement présente dans le bois et les écorces (d'autres types de celluloses peuvent être produites suite à des traitements chimiques). La cellulose des écorces présente la même structure que la cellulose du bois, néanmoins son degré de polymérisation est moins important (très dépendant des méthodes d'extractions employées) et présente une polydispersité plus élevée. La cristallinité de la cellulose contenue dans les écorces est également plus faible que pour la cellulose du bois. La cellulose des écorces est plus sensible aux procédures d'extraction et d'isolation que la cellulose du bois (Rowell, 2005; Dietrich et Gerd, 1983; Jabbar et Timell, 1960; Huang *et al.*, 2011). Il en résulte une dégradation de la cellulose et une sous-estimation de sa teneur. Cette cristallinité joue un rôle très important dans l'extraction et les réactions chimiques, car elle détermine l'accessibilité de la cellulose par les réactifs. Une isolation parfaite de la cellulose nécessite des conditions sévères. Néanmoins, la purification de la cellulose

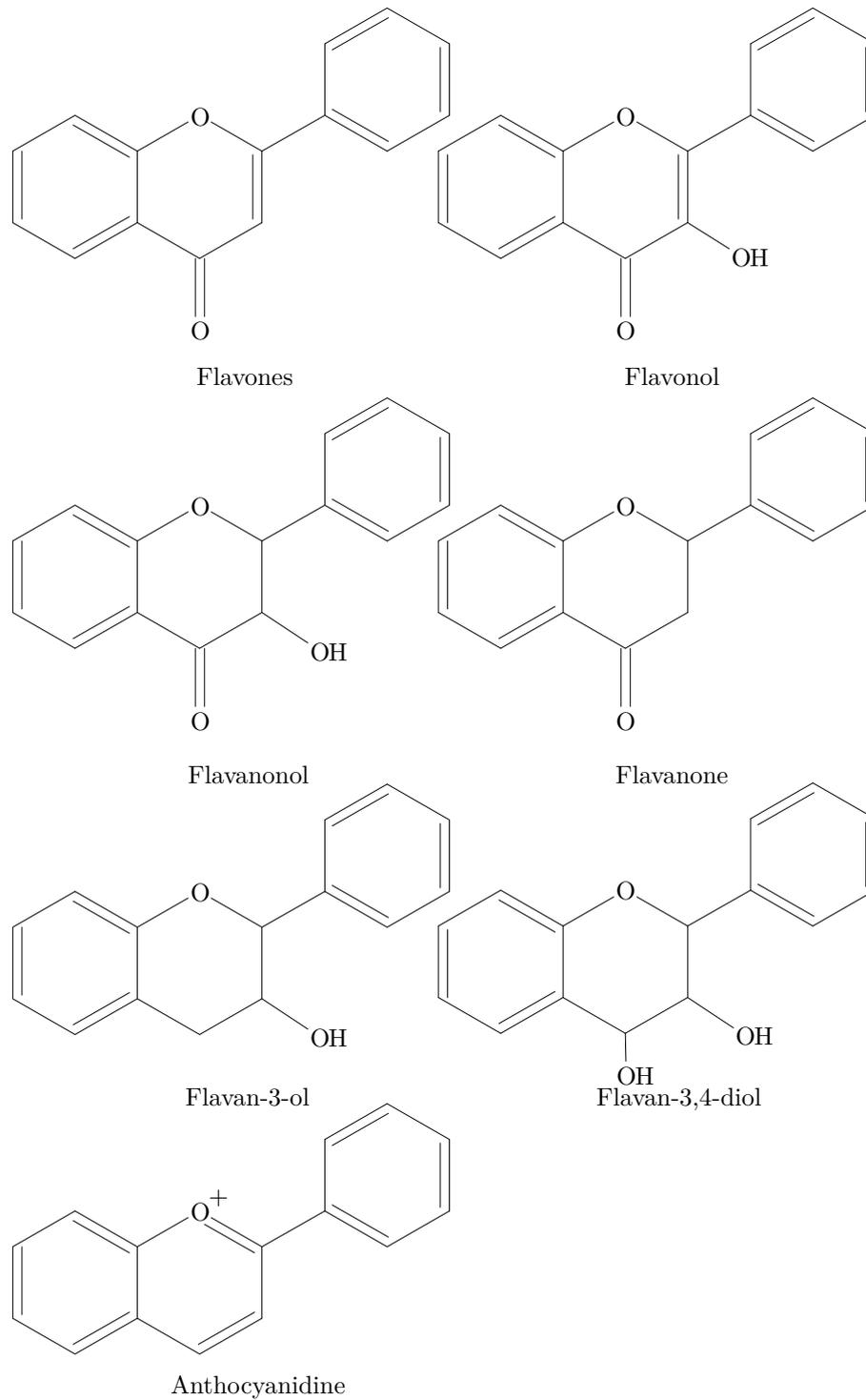


FIGURE 7 – Structure des principaux extractibles phénoliques

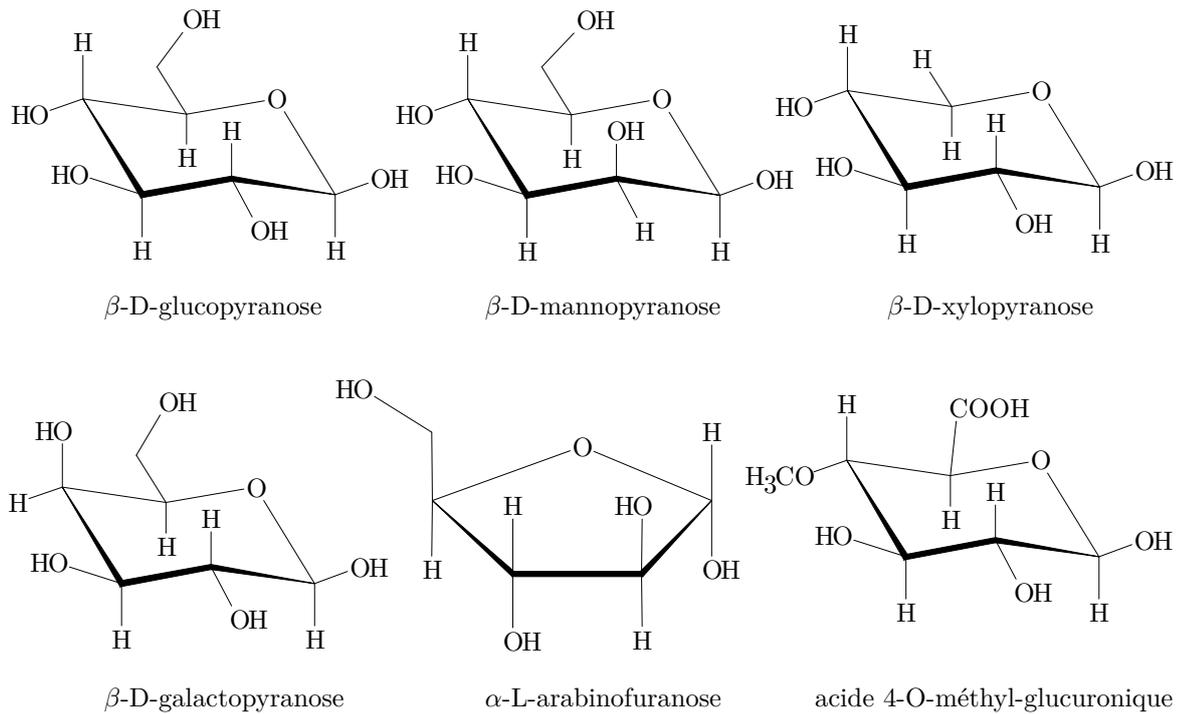


FIGURE 8 – Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses

des écorces est plus difficile en raison de la présence de composés propres aux écorces (tanins très condensés, subérine). Le taux de cellulose présent dans les écorces est variable, elle peut-être de 16 à 41% en fonction des essences et des méthodes d'extraction. L'écorce externe présente généralement un taux de cellulose inférieur à l'écorce interne.

2.3.4 La lignine

La lignine est un polymère naturel amorphe. Elle est formée principalement d'unités phénylpropane reliées par des liaisons C-O-C et C-C. Les précurseurs des monomères constitutifs de la lignine sont les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (figure 11). L'alcool coumarylique est un précurseur mineur de la lignine des feuillus et des résineux. L'alcool coniférylique est le précurseur principal de la lignine des résineux. Les alcools coniférylique et sinapylique sont les précurseurs principaux de la lignine des feuillus. La lignine possède une teneur en groupement méthoxy variable. Chez les résineux, la proportion de groupement methoxy est de 15-16 %, et de 21 % chez les feuillus. Contrairement à la cellulose, la lignine n'est pas constituée d'un seul et unique monomère répété, mais possède plusieurs unités phénoliques substituées. Toutes les lignines sont constituées par l'arrangement de trois unités phénoliques : guaiacyl, syringyl et p-hydroxyphényl. Il existe de nombreuses lignines dont la structure est variable, et fonction des espèces étudiées. La lignine des résineux provenant du même précurseur est nommée lignine guaiacyl. La lignine des feuillus est un copolymère d'unités guaiacyls et syringyls (figure 12).

La teneur en lignine dans les écorces varie en fonction des méthodes d'extraction, et des essences étudiées. Cette teneur est souvent surestimée en raison de la présence de tanins condensés, et de subérine résistante à l'hydrolyse. La teneur en lignine peut être divisée par deux dans les écorces de pin après une extraction alcaline. L'écorce interne est moins riche en lignine

que l'écorce externe. La composition élémentaire, et les groupes fonctionnels de la lignine des écorces sont semblables à celle du bois. Néanmoins, il a été observé une proportion de groupe $-OCH_3$ plus faible dans la lignine d'écorce de peuplier que dans le bois, et un rapport de groupes OH phénoliques sur les groupes $-OCH_3$ plus important. Malgré des rapports différents entre les constituants du bois, aucune différence structurale n'a été observée (Rowell, 2005). Huang *et al.* (2011) ont observé les mêmes caractéristiques chez la lignine d'écorce de pin loblolly par une analyse ^{13}C -RMN (résonance magnétique nucléaire). Ils observent également que la lignine d'écorce de pin loblolly présente moins de liaison β -O-4 (figure 12), et plus de cycle aromatique que le bois de la même essence. La masse moléculaire des lignines de l'écorce possède un degré de polymérisation supérieur au bois (près de 45-50 % supérieur), la polydispersité est également plus importante pour la lignine des écorces que pour celle du bois de pin loblolly (50% supérieur). Pour le bois comme pour l'écorce, les unités guaiacyls sont prédominantes chez le pin loblolly.

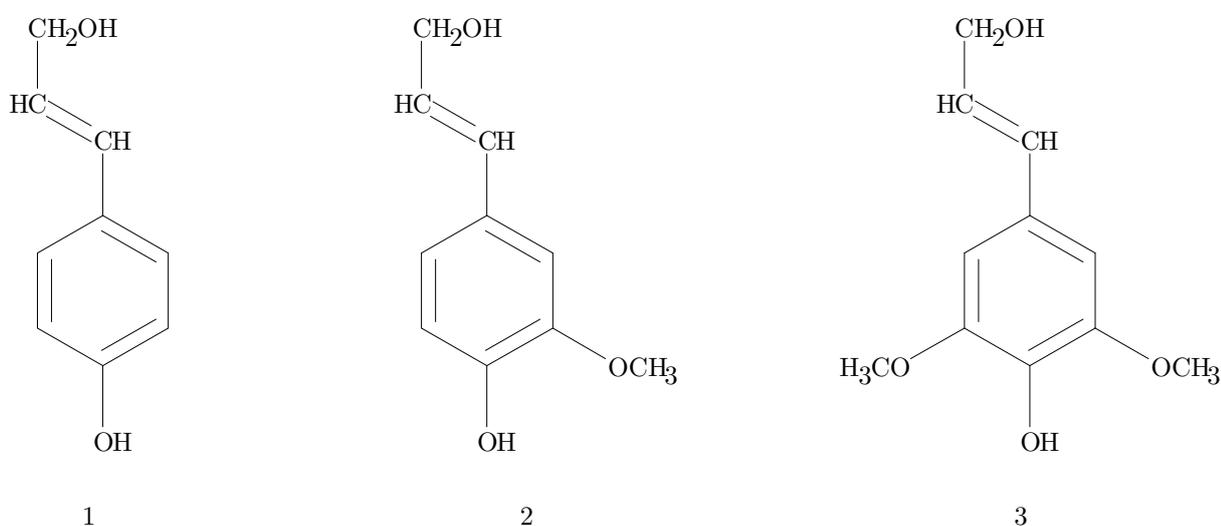


FIGURE 11 – Structure des précurseurs de la lignine : (1) alcool p-coumarylique, (2) alcool coniférylique and (3) alcool sinapylique

2.3.5 La subérine

La subérine, un polymère lipidique naturel, est le composant le plus abondant dans les cellules du suber (liège). Elle joue un rôle de protection thermique et hydrique pour l'arbre. La composition de la subérine pour le cèdre du Liban est majoritairement des acides dibasiques et hydroxyacides monobasiques tels que l'acide hexadecane-1,16-dioïque et l'acide 16-hydroxyhexadecanoïque. La structure de cette subérine diffère de celle du pin ou de l'épicéa par la nature des acides insaturés qui la composent. Le pin et l'épicéa possèdent des monomères de subérine principalement constitués d'acide insaturé en 18 carbones (l'acide hydroxyoctadécanoïque et l'acide octadécanedioïque). D'autres composants sont présents en petite quantité comme des alcools primaires à longue chaîne de carbone, des acides alcanoniques et des acides féruliques (figure 13), (Matzke et Riederer, 1991; Graça et Santos, 2007; Pereira, 1988; Cordeiro *et al.*, 1998). L'extraction de la subérine n'est pas facile et elle nécessite l'utilisation d'une action chimique. La subérine peut être extraite des écorces par un mélange eau/dioxane puis une purification de chaque fraction. La lignine étant soluble dans ce mélange, il est nécessaire de

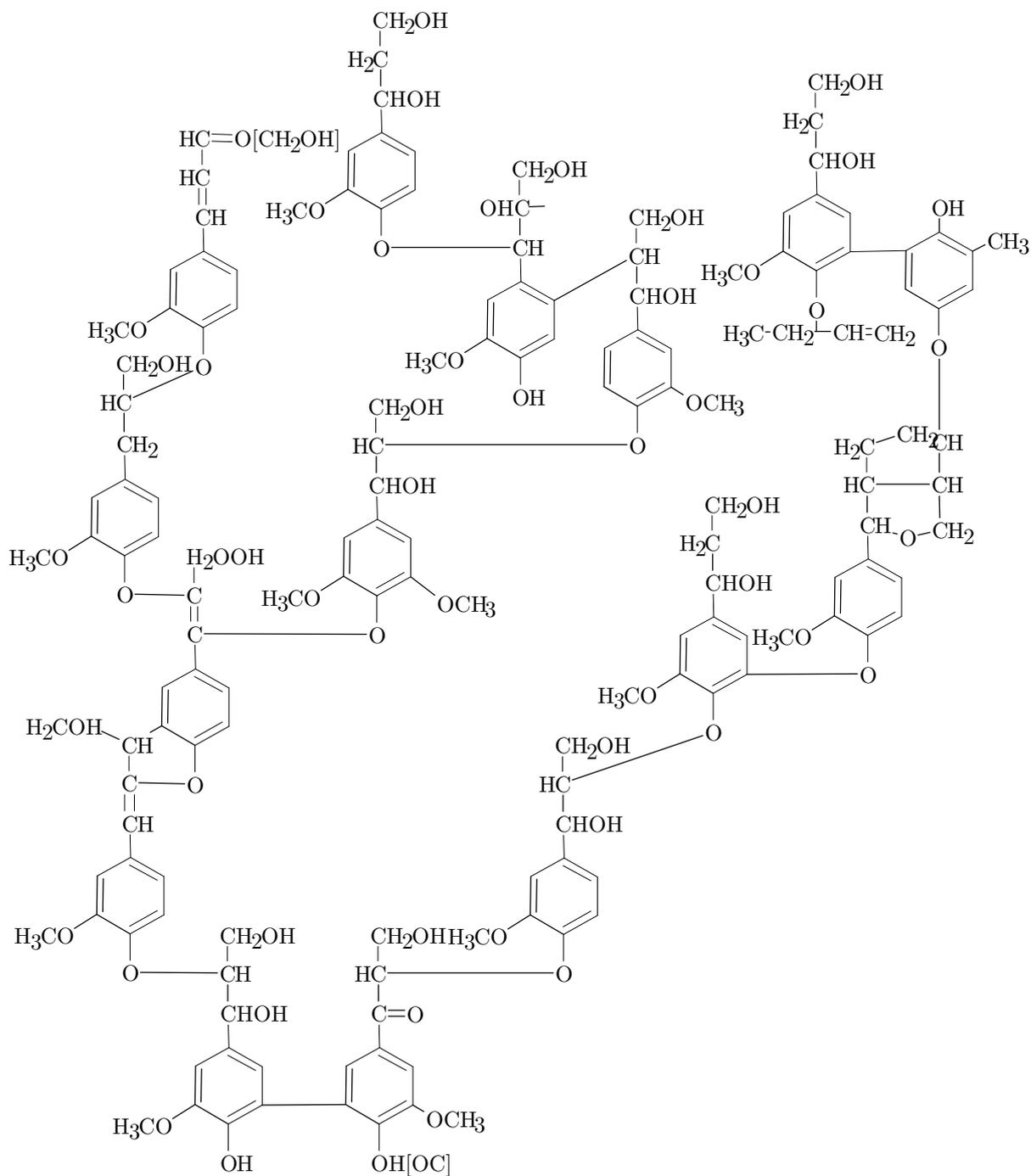


FIGURE 12 – Structure partielle de la lignine (Rowell, 2005)

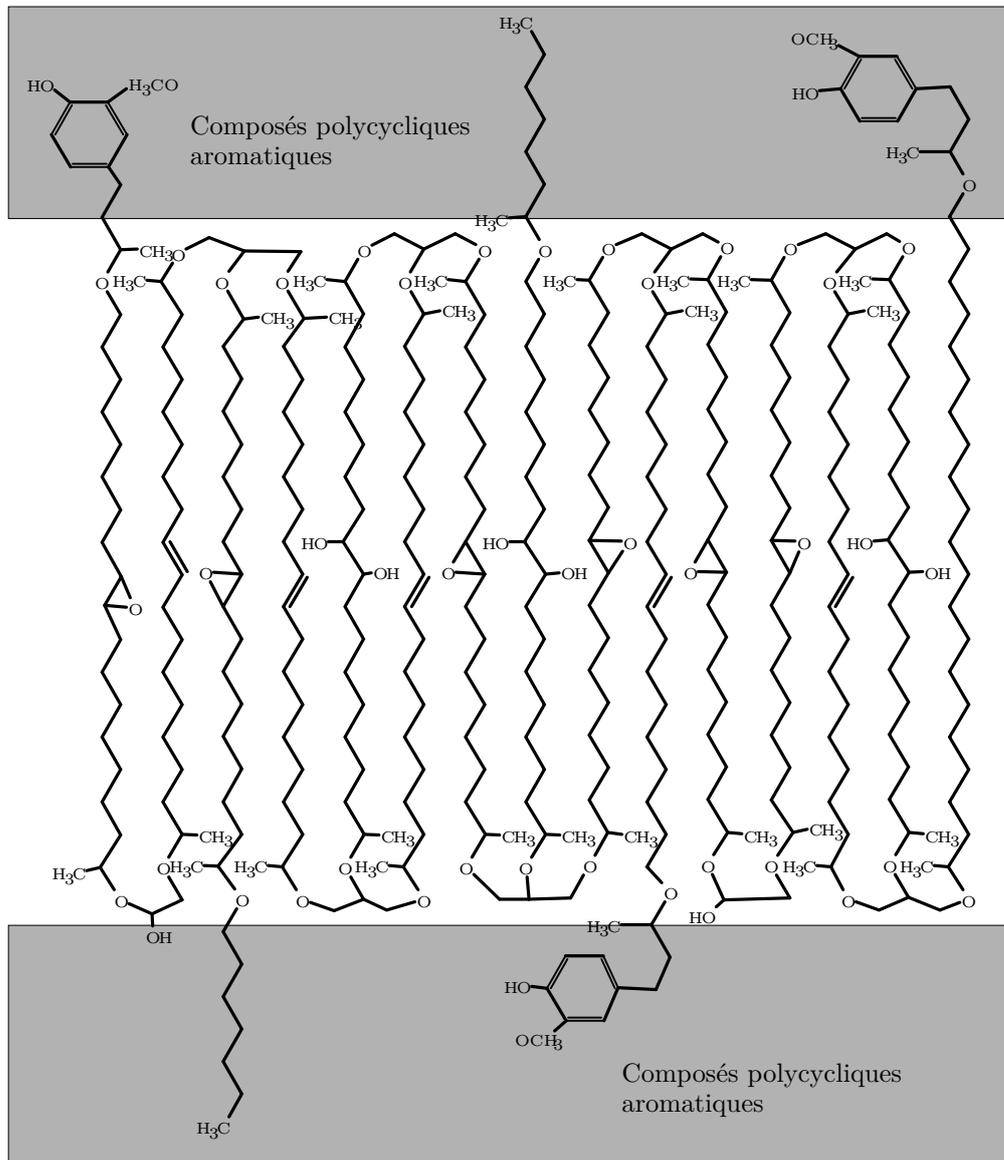


FIGURE 13 – Modèle de la structure macromoléculaire de la subérine proposée par Graça et Santos (2007)

procédé à une délignification préalable à l'extraction de la subérine. Le modèle le plus répandu de la subérine est basé sur un polymère de glycérol (figure 13).

2.4 Les applications valorisant les écorces

2.4.1 Les valorisations énergétiques

L'écorce est utilisée principalement pour la production d'énergie calorifique (alimentation des chaudières, chauffage des séchoirs à bois et des usines) et électrique (cogénération). Les écorces servent aussi à la fabrication des briquettes. L'utilisation de l'écorce comme combustible a comme inconvénient majeur sa teneur en humidité et son taux de cendres élevés variable en fonction des espèces, des saisons et des modes de manutention des billes. Ceci a un effet direct sur la quantité d'énergie produite, ainsi que sur le rendement des installations de chauffage.

2.4.2 Les valorisations dans les matériaux biosourcés

Les écorces ont souvent été étudiées pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Ainsi, de nombreuses recherches portent sur leur extraction, leur utilisation dans la fabrication de résines et leurs applications en tant qu'adhésifs pour le bois (panneaux de particules). De plus, de récentes recherches montrent qu'il est possible de formuler des résines à base de tanins pour la fabrication de composites à renfort fibres (Zhu *et al.*, 2012). Les dernières innovations sont la fabrication de mousses à base de tanins (Tondi *et al.*, 2008). Les écorces ont aussi été étudiées pour une utilisation en tant que particules dans les panneaux de particules (Nhguele, 2008). Certaines essences particulières produisent une écorce très fibreuse utilisée en tant qu'isolant. Le chêne-liège possède une écorce particulière qui peut-être utilisée dans de nombreux domaines (isolation thermique et acoustique, bouchon, panneaux). La subérine présente en très forte quantité apporte de bonnes propriétés d'isolation et d'étanchéité.

2.4.3 Les autres voies de valorisations

En agriculture, l'écorce sert à l'amendement et à la fertilisation des sols, comme paillis pour réduire l'apparition de mauvaises herbes, l'évaporation de l'eau et l'érosion du sol de surface.

L'écorce séchée et déchiquetée a un plus grand pouvoir de rétention des liquides et d'absorption des odeurs que le bois, ce qui permet de maintenir les animaux d'élevage plus secs et propres.

L'écorce est aussi utilisée pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. Les produits extractibles présents dans l'écorce sont en général, les mêmes que ceux que l'on trouve dans le bois. Toutefois, ils y sont présents en quantité plus importante. Les principaux produits d'extraction sont les tanins, utilisés pour le tannage du cuir, les cires, les huiles essentielles, les résines, les gommes et divers autres composés organiques utilisables dans les industries agroalimentaires et pharmaceutique (Nhguele, 2008; Kokki, 2001).

Les extractibles des écorces sont couramment utilisés en pharmacologie, de nombreuses molécules sont bioactives et interviennent dans des traitements notamment contre le cancer comme certains terpènes (taxol), (figure 2), (Kokki, 2001).

Tableau 2 – Différentes utilisations d'écorces de diverses origines dans la médecine orientale (Kokki, 2001)

| Espèces | Origine* | Action | Composés identifiés |
|--|----------|--|--|
| Lycium chinense | rb | Anti-inflammatoire, antipyrétique, tonique | Bétaïne |
| Fraxinus japonica | b | Antiphlogistique, hémostatique | Aesculine et autres coumarines |
| Acanthopanax giraldii, A. gracilistylus, A. spinosum | b, rb | Dermatite, analgésique, tonique | Lignans dont le syringaresinol diglucoside |
| Punica granatum | b, rb | Antiparasite | Pelletierine et ellagitannins |
| Rhus vernicijua | e | Emménagogue, vermicide, antitussif | Urusiols |
| Melia azedarach | b | vermicide | Sugiol, nimbiol, nimbine, rnelianone |
| Phellodendron chinense, P. amurense | b | Stomachique, hémostatique | Berberine, palmatine, et d'autres alcaloïdes |
| Albizzia julibrissin | b | Tonique, analeptique, antitussif, analgésique, contre les contusions et les fractures | Acide acacique et saponine |
| Eucommia rclmoides | b | Tonique, analgésique, sédatif | Gutta-percha |
| Paeonia suffruticosa | rb | Antiphlogistique, antipyrétique, sédatif, hematocatharsis | Paeoniflorin |
| Cinnamomum cassia, C. loureirii | b | Aromatique stomachique, carminative, hémostatique, antipyrétique, sédatif | Cinnamaldehyde, cinnamyl acétate, etc. |
| Magnolia obovata, M. ofJicinalis | b | Hémostatique, diurétique, expectoration | Monoterpènes, P-eudesmol, magnolol, and magnocurarine |
| Morus alba, M. bombycis | rb | Antiphlogistique diurétique, laxatif, antitussif, expectoration | Scopoletine, umberlliféone, moran A |

* : b, rb, et e signifie respectivement écorce, écorce de racine, et exsudat.

Les écorces ont également été étudiées pour l'adsorption de métaux lourds. Elles permettent le traitement des effluents industriels par de nouvelles techniques de séparation de faibles coûts. Ces techniques favorisent la valorisation de la biomasse, mais aussi participent à la protection de l'environnement, de la santé, et des ressources en eau (Martin-Dupont *et al.*, 2002, 2006).

2.5 Les écorces et la préservation du bois

Il est logique que les écorces possèdent une activité biologique et notamment contre les champignons. Il a été mis en évidence que des composés inhibent la croissance de mycètes et des bactéries dont certains sont pathogènes pour l'homme d'où l'intérêt entre autres propriétés de leur utilisation en médecine. Ce sont principalement les polyphénols, dont les tanins, qui sont responsables de cette propriété. D'ailleurs, un système de préservation du bois par des tanins est réalisable. Son efficacité est renforcée par une complexation avec des ions cuivre. Les meilleurs résultats ont été obtenus par un premier traitement au sulfite des écorces suivi par un traitement au dichlore de cuivre (CuCl_2). L'efficacité du produit est équivalente aux pentachlorophénols (Kokki, 2001).

Le undec-10-ène-2-one et le tridec-12-ène-2-one sont les composants majeurs des huiles essentielles d'écorces de *Litsea elliptica*, ces molécules sont connues pour leurs résistances vis-à-vis champignons et leurs pouvoirs répulsifs sur les termites.

2.6 Choix de l'essence, disponibilité et intérêt

2.6.1 La filière bois dans les Vosges

La valorisation des écorces de bois dans le département des Vosges implique l'étude d'une essence locale fortement utilisée par les industries vosgiennes et dont le potentiel futur est croissant. Au début du siècle dernier, la forêt vosgienne occupait 210 000 hectares contre 282 000 hectares aujourd'hui, soit un taux de boisement de 48 %. Le département des Vosges est le troisième département français le plus boisé, néanmoins il est le premier au niveau national en matière de production globale valorisée de feuillus et de résineux. La surface forestière vosgienne comporte autant de feuillus (52 %, chêne, hêtre) que de résineux (48 %, pin, épicéa, sapin) inégalement répartis dans le département. Globalement, la récolte du bois dans les Vosges se situe autour de 1 600 000 m³ par an : 60 % de résineux et 40 % de feuillus. La présence de cette ressource forestière importante et de qualité a permis le développement de la filière bois, assurant plus de 13 000 emplois dans 1 200 entreprises réparties dans les secteurs :

- de gestion forestière et travaux forestiers : sylviculture et aménagement.
- d'exploitation forestière : bûcheronnage et débardage.
- de première transformation du bois : sciage dont la qualité est primordiale, en témoigne le label « Sélection Vosges » mis en place en 1988 pour les sciages résineux.
- de seconde transformation du bois : menuiserie et ameublement, principalement dans l'ouest du département.
- des industries du bois : papier avec l'une des premières papeteries françaises (Clairefontaine), pâtes (Norske Skog à Golbey), panneaux (Egger à Rambervilliers), emballages.

La filière bois représente globalement le quart de l'activité industrielle du département. Et les nombreuses activités de cette filière permettent d'assurer un approvisionnement en écorces dans la perspective d'une nouvelle voie de valorisation de ce produit connexe (Parmentelot, 2008).

2.6.2 Disponibilité des écorces dans les Vosges

L'étude porte sur les résineux, principalement épicéa ou sapin, mais il peut être avantageux de s'intéresser aux feuillus, surtout dans une région dont les peuplements sont composés de 76 % de feuillus (chêne, hêtre) et 24 % de résineux (épicéa, sapin). Le hêtre présente une abondante disponibilité et son prix est faible, c'est la seule essence dont la récolte dans les Vosges est susceptible d'augmenter. D'autre part, la Meuse, département de la région lorraine, possède la plus importante forêt française de hêtres avec 80 000 hectares (GIPEBLOR). Le chêne n'est quant à lui que peu transformé dans le département des Vosges. Le rendement en écorces de ces différentes essences est également un critère important dans le choix final de l'essence étudiée. La production en écorces des scieries Sélection Vosges est de 35 000 tonnes/an (Sélection Vosges). L'écorce est donc un produit connexe particulier des scieries avec une valorisation tournée vers le bois énergie, le paillage et le compostage. Dans le cadre d'une nouvelle valorisation, une concurrence pour la matière première pourrait se faire ressentir avec la valorisation énergétique (Parmentelot, 2008). Une analyse des coefficients de conversion pour les bois d'industrie montre un rendement massique en écorces très proche pour les quatre principales essences des Vosges. Les rendements volumiques en écorce du hêtre, de l'épicéa et du sapin sont très proches (tableau 3). Donc, le hêtre, pour le département des Vosges, peut être également une essence intéressante à valoriser en raison de sa disponibilité présente et future, et son rendement en écorces. Malgré un rendement volumique plus important pour le chêne, celui-ci ne présente pas une production immédiate et future suffisante pour le département des Vosges (Parmentelot, 2008).

Tableau 3 – Rendement en écorces en fonction des essences (Florentin, 2011)

| Essences | Masse volumique ($Kg.m^{-3}$) | Proportion d'écorces en volume (%) | Proportion massique d'écorces (%) |
|---------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Epicéa, sapin | 790 | 12 | 7 |
| Hêtre | 1025 | 10 | 7 |
| Chêne | 950 | 19 | 10 |

2.7 Les particularités des écorces d'épicéa (*Picea abies*)

Des études récentes ont porté sur l'analyse d'écorces d'épicéa (*Picea abies*) prélevées l'hiver et l'été. L'analyse des écorces a été faite selon une nouvelle technique d'analyse RMN des composants. Cette étude montre que 24 % des composants des écorces sont solubles dans des solvants organiques et dans l'eau. Le taux d'holocellulose dans l'écorce d'épicéa est de 36 % et les composants extractibles les plus importants sont des tanins polyphénoliques. Ils sont de type polyflavonoïde et présentent une distribution large de leur masse molaire. Les composants solubles dans l'eau des écorces sont des stilbènes, des glucosides, du glucose, fructose, sucrose et tanins hydrolysables. Les extractibles lipophiles obtenus sont des acides gras, des acides résiniques, du β -systostérol, et des terpénoïdes. Les compositions de l'écorce interne et de l'écorce

Tableau 4 – Composition des extraits d'écorce externe et interne de *Picea abies* en fonction des saisons et solvants (Zhang et Gellerstedt, 2008)

| Solvant | Écorce d'hiver | | Écorce d'été | | composants principaux |
|---------------------------------|----------------|---------|--------------|---------|---|
| | Interne | Externe | Interne | Externe | |
| Éther de pétrole | 4,0 | 3,1 | 1,8 | 5,2 | Acides résiniques, acides gras, terpénoïdes |
| CH ₂ Cl ₂ | 1,2 | 1,4 | 0,6 | 2,6 | Acides résiniques, acides gras, terpénoïdes |
| Acétone | 15,1 | 7,0 | 17,6 | 7,9 | Stilbène glucosides, tanins |
| Water | 12,3 | - | 10,0 | - | Glucose, fructose, sucrose |
| | - | 7,0 | - | 6,9 | Glucose, fructose, sucrose, tanins |
| Acétone :water 2 :1 | 1,7 | 8,0 | 1,9 | 7,9 | Tanins condensés |
| Résidus | 65,7 | - | 68,1 | - | Cellulose |
| | - | 73,5 | - | 69,6 | Polysaccharides, tanin-lignine polymérisé |

externe sont très différentes. En effet, les acides gras, les acides résiniques et les terpénoïdes sont plus présents dans l'écorce interne pendant l'hiver (5.2 % contre 4.5 % dans l'écorce externe). Cependant, cette tendance s'inverse pendant l'été et l'écart est plus important (2.4 % contre 7.8 % dans l'écorce externe). Les stilbènes et les tanins extraits par l'acétone sont plus importants dans l'écorce interne que dans l'écorce externe avec respectivement 15 à 17 % et 7 %. Les composants extraits dans l'eau sont pour l'écorce interne des sucres simples (glucose, fructose) et un disaccharide, le sucrose composé de glucose et de fructose. L'écorce externe possède un peu plus de tanins. La proportion de ces extractibles est de 10 à 12 % dans l'écorce interne et de 7 % dans l'écorce externe. Les tanins condensés extraits par un mélange acétone et eau sont majoritairement présents dans l'écorce externe avec une proportion de 8 % contre 1.9 % dans l'écorce interne. L'analyse montre une proportion importante de cellulose dans l'écorce interne (environ 67 %). Les résidus de l'écorce externe sont composés de polysaccharides, de lignine et de tanins polymérisés (tableau 4), (Zhang et Gellerstedt, 2008). L'analyse de la lignine de Klason des écorces internes et externes de *Picea abies* montre une proportion importante de lignine (34.8 %) dans l'écorce externe alors que l'écorce interne ne contient que 3.1 % de li-

Tableau 5 – Analyse de la lignine de Klason et des carbohydrates des résidus insolubles obtenus à l’issu d’extractions successives (exprimés en pourcentage de la masse initiale anhydre), (Zhang et Gellerstedt, 2008)

| Composants | Écorce interne | Écorce externe |
|-------------------|----------------|----------------|
| Lignine de Klason | 3,1 | 34,8 |
| Glucose | 40,9 | 17,4 |
| Galactose | 2,9 | 1,8 |
| Mannose | 1,8 | 2,9 |
| Arabinose | 6,7 | 3,3 |
| Xylose | 3,3 | 2,6 |
| Rhamnose | 0,7 | 0,3 |
| Total | 59,4 | 63,1 |
| Théorique | 68,1 | 69,6 |

gnine de Klason. La proportion élevée de glucose dans l’écorce interne laisse supposer une forte proportion de cellulose. La proportion de galactose, d’arabinose et de xylose plus importante dans l’écorce interne laisse également supposer une plus forte proportion en xylane. Inversement, l’écorce externe semble contenir plus de mannane (tableau 5), (Zhang et Gellerstedt, 2008).

Néanmoins, certaines contradictions sont observées dans la littérature notamment avec les recherches de Krogell *et al.* (2011) qui ont trouvé un taux de lignine de Klason dans les écorces internes de 15 % et 33% dans les écorces externes.

2.8 Conclusion

Les écorces ont une composition chimique intéressante en vue de fabriquer des polymères réticulables en raison de leur forte teneur en composés phénoliques et de leur plus faible teneur en polysaccharides. Cette composition chimique doit être précisée pour nos prélèvements d’écorce, car elle peut influencer sur les méthodes à employer (séparation préalable de l’écorce interne et externe). Elles ont aussi un intérêt dans la préservation du bois avec des molécules actives contre certains insectes et champignons.

De plus, les écorces sont encore très peu valorisées (très faible valeur ajoutée des applications actuelles). Dans le département des Vosges, les résineux sont les plantations forestières les plus représentées avec l’épicéa et le sapin (*Picea abies*, *Abies alba*). C’est pourquoi l’épicéa est l’essence retenue pour l’étude de la liquéfaction des écorces pour l’obtention de nouveaux matériaux.

3

La liquéfaction de la biomasse

3.1 Introduction

La liquéfaction est un traitement thermochimique convertissant la biomasse solide en produits liquides ou solubilisés (Andrej, 2009). Les températures sont comprises entre 120 °C à 400 °C en présence d'un solvant (phénol, glycols, eau) et d'un catalyseur (acide ou base). La liquéfaction se différencie de deux autres techniques de conversion de la biomasse, la pyrolyse et la gazéification. La liquéfaction nécessite l'utilisation de solvant, les températures mises en jeu sont généralement plus faibles. Une grande diversité de protocoles, de types de réacteurs et de solvants permettent de liquéfier la biomasse lignocellulosique.

3.2 Les différentes méthodes de liquéfaction

Différents solvants sont capables de liquéfier la matière lignocellulosique. Les plus courants sont les alcools polyhydriques (l'éthylène glycol, le polyéthylène glycol 400, le polypropylène, le carbonate d'éthylène, le glycérol), les solvants phénoliques (phénol, tétraline/crésote), l'eau, et enfin les liquides ioniques.

Le rapport massique biomasse/solvant est un facteur important et se situe entre 1/1 et 1/5 pour les solvants les plus courants.

3.2.1 La liquéfaction dans les solvants phénoliques

Le phénol est un solvant couramment employé dans les études sur la liquéfaction de biomasse lignocellulosique dans le but de formuler de nouveaux adhésifs composés d'une part importante de produits renouvelables. La réaction de liquéfaction peut se conduire soit sous pression atmosphérique, soit dans un réacteur scellé.

A 180°C, avec un ratio solvant/bois de 3, dans un réacteur scellé, un rendement de liquéfaction de 55 % est obtenu, contre 35 % dans un réacteur sous pression atmosphérique. Le rapport solide/liquide a une influence importantes sur les rendements. A 180°C, le rendement est de 40 % pour un ratio solvant/bois de 1 contre 55 % pour un ratio de 3 (figure 14), (Pan *et al.*, 2007).

Une étude a été réalisée sur les bois de peuplier et de sapin baumier de Chine. La liquéfaction est menée dans un ballon tricol surmonté d'un système à reflux. Puis 20 g de bois, 90 g de

phénol et 6 % d'acide phosphorique par rapport à la masse de phénol sont ajoutés. La réaction est conduite à 160 °C pendant 90 minutes puis le tout est refroidi, le bois liquéfié obtenu sert de base dans la formulation d'adhésifs, le durcisseur employé étant le formaldéhyde. Les rendements obtenus sont bons avec un pourcentage de résidus non liquéfiés de 16.6 % pour le sapin baumier de Chine et de 12.6 % pour le peuplier. En accord avec d'autres études, les résineux sont plus difficilement liquéfiables que les feuillus (Zhang *et al.*, 2005).

Le résorcinol peut aussi être utilisé dans la formulation de résine époxy à base de bois liquéfié. La liquéfaction est conduite dans le résorcinol en catalyse acide ou sans catalyse, le ratio bois/résorcinol étant de 1 ou 2. La réaction se fait à 250 °C sans catalyseur et à 150 °C avec un catalyseur dans un réacteur pressurisé pendant 0.5 à 6 heures (Hajime *et al.*, 2006).

Le phénol réagit avec les produits liquéfiés. Le phénol combiné est différencié du phénol libre (leur quantification est réalisable avec une analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC)). Une variation positive du ratio phénol/bois entraîne une augmentation du rendement, mais aussi de la proportion de phénol libre. La lignine est le constituant du bois le plus réactif dans le phénol, un ratio phénol/bois de 3 suffit à complètement la liquéfier (Pan, 2007). La réaction de liquéfaction du bois dans le phénol peut se faire sous catalyse acide (Pan

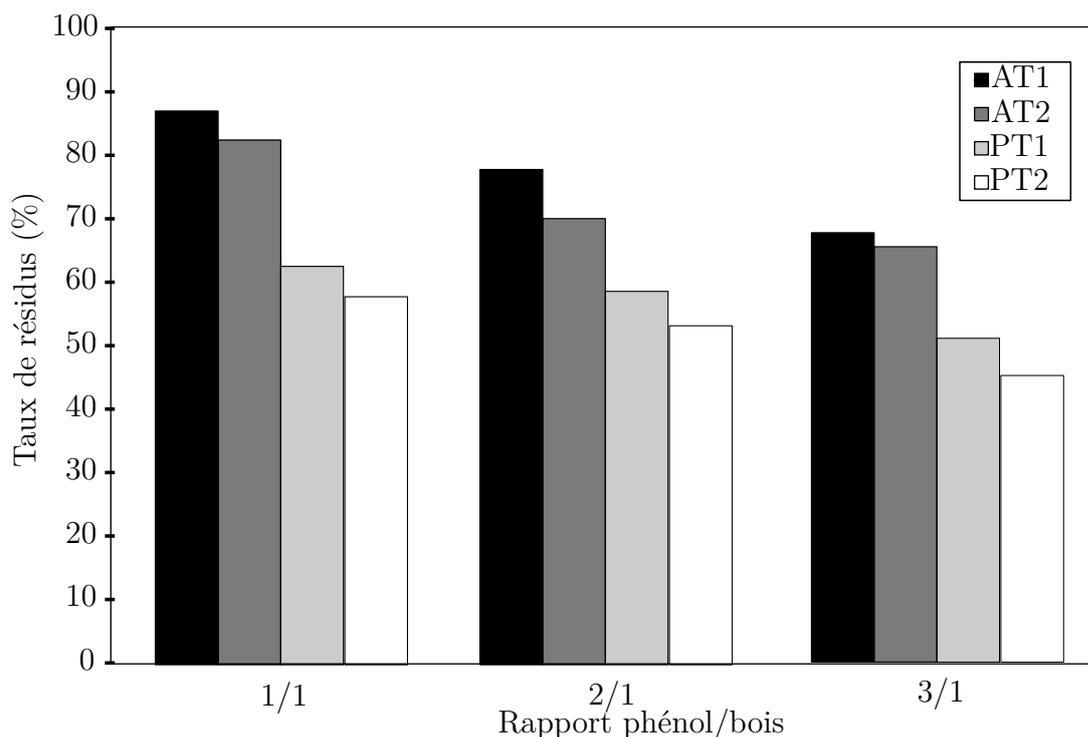


FIGURE 14 – Pourcentage de résidus restant pour la liquéfaction du bois (AT1=150 °C, pression atmosphérique ; AT2=180 °C, pression atmosphérique ; PT1=150 °C, réacteur scellé ; PT2=180 °C, réacteur scellé) (Pan *et al.*, 2007)

et al., 2007; Lin *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2005), basique (Maldas et Shiraishi, 1997) ou sans catalyseur. Le phénol est aussi utilisé en mélange avec d'autres solvants comme l'eau (Wang *et al.*, 2009), ou les alcools (El-Barbary et Sung, 2002).

3.2.2 La liquéfaction dans les alcools

Les alcools utilisés dans le cas de la liquéfaction de la biomasse sont le méthanol, l'éthanol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol 400 (PEG 400) et les dérivés tels que l'éthylène carbonate, et enfin le glycérol.

Les alcools les plus simples comme l'éthanol et le méthanol sont utilisés dans des conditions particulières. En effet, on utilise des alcools dans leur état supercritique (10 bars, 400 °C) et subcritique (2 bars, 200 °C). La réaction se fait sous pression d'hydrogène, le but étant la production d'huile lourde très énergétique composée de dérivés phénoliques issus de la dégradation de la lignine. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80 % de la biomasse liquéfiée pour une réaction de 30 minutes à 400 °C. Cependant, il y a une production importante de gaz à partir de 300 °C, seulement 70 % de la biomasse est solubilisée à cette température en 30 minutes. La production de gaz étant liée à la dégradation des carbohydrates, des acides carboxyliques et des aldéhydes (Yang *et al.*, 2009).

L'éthylène glycol (Rezzoug et Capart, 2003; Jasiukaityte *et al.*, 2009; Rezzoug et Capart, 2002; Krzan et Kunaver, 2006; Krzan *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007; Yamada et Ono, 1999) est utilisé comme solvant pour la liquéfaction de la biomasse lignocellulosique depuis longtemps, il est connu pour son pouvoir de délignification sur le bois depuis de nombreuses années (Yamada et Ono, 1999). Son intérêt dans la liquéfaction de la biomasse et plus précisément du bois a été démontré. La liquéfaction dans l'éthylène glycol se fait généralement sous pression atmosphérique jusqu'à des températures de 190 °C dans un ballon surmonté d'une colonne de reflux. Sa température d'ébullition est de 197 °C. Cependant, il peut être utilisé dans un autoclave à des températures de 300 °C ou plus si nécessaire (étude limitée à des températures de 300 °C).

La liquéfaction de particules de pin dans l'éthylène glycol a donné des rendements supérieurs à 95 % pour 30 minutes de réaction à 250 °C et 0.7 % d'acide sulfurique à 97 % comme catalyseur. La réaction se fait dans un autoclave résistant à la pression en absence d'oxygène, le but principal étant la production de biocarburant (Rezzoug et Capart, 2003).

Une autre étude portant sur la liquéfaction de la cellulose dans l'éthylène glycol donne des rendements de 72 % à 98.9 % pour quatre heures de liquéfaction à 150 °C, la quantité de catalyseur est responsable de la différence de rendement (Jasiukaityte *et al.*, 2009).

L'éthylène glycol est aussi utilisé sous une forme polymérisée, le polyéthylène glycol, qui est l'un des solvants le plus souvent employé, les rendements obtenus lors d'une liquéfaction par les micro-ondes sont de 69 % pour 5 % d'acide sulfurique, 10 g de PEG, 5 g de bois pendant 2 minutes à 500 W ou 5 minutes à 300 W contre un rendement de 85 % avec l'éthylène glycol dans les mêmes conditions expérimentales. L'éthylène glycol est donc plus avantageux. Néanmoins, cette étude montre que le plus efficace est le propylène glycol qui dans les mêmes conditions donne un rendement de 99 %. Le diéthylène glycol et le dipropylène glycol n'ont dans les mêmes conditions expérimentales, qu'un rendement respectivement de 63 % et 62 %. Le glycérol donne, toujours dans les mêmes conditions, un rendement de 66 %. L'étude met en évidence une action en synergie dans le cas d'un mélange diéthylène glycol/ glycérol ou polyéthylène glycol/ glycérol avec un rendement de 85 %. Les rendements donnés sont calculés à partir de la fraction solide dans l'acétone. L'utilisation d'un mélange de solvant à base de diéthylène glycol/triméthylolpropane (TMP) ou diéthylène glycol/néopentyle glycol (DMP) donne un rendement de 100 % et 99 % dans les mêmes conditions que précédemment (Krzan et Zagar, 2009). Ces solvants (TMP et DMP) sont utilisés dans les adhésifs industriels et peuvent comme le phénol présenter un intérêt dans la formulation d'adhésifs à base de bois liquéfié.

Tableau 6 – Conditions de liquéfaction pour un chauffage micro-ondes (Wu *et al.*, 2009)

| Echantillons | Réactifs | | | Chauffage w/min | Produits liquéfiés | |
|--------------|---------------------|--------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| | Substrat | Glycols | Catalyseurs | | Acétone (%) | DMF (%) |
| S1 | 5 g bois | 10 g PEG/G | 5 | 5/500 | 61 | 78 |
| S2 | 5 g bois | 10 g PEG/G | 5 | 10/500 | 99 | - |
| S3 | 5 g bois | 10 g EG | 5 | 2/500 5/300 | 85 | 87 |
| S4 | 5 g bois | 10 g PG | 5 | 2/500 5/300 | 99 | - |
| S5 | 5 g bois | 10 g DEG | 5 | 2/500 5/300 | 63 | 74 |
| S6 | 5 g bois | 10 g DPG | 5 | 2/500 5/300 | 62 | - |
| S7 | 5 g bois | 10 g PEG | 5 | 2/500 5/300 | 69 | 75 |
| S8 | 5 g bois | 10 g G | 5 | 2/500 5/300 | 66 | 78 |
| S9 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 85 | 100 |
| S10 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 2 | 2/500 5/300 | 79 | 85 |
| S11 | 5 g bois | 15 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 92 | - |
| S12 | 5 g bois | 15 g DEG | 5 | 2/500 5/300 | 77 | 82 |
| S13 | 5 g bois | 10 g DEG/TMP | 5 | 2/500 5/300 | 100 | - |
| S14 | 5 g bois | 10 g DEG/DMP | 5 | 2/500 5/300 | 99 | - |
| S15 | 2*5 g bois | 10 g DEG/G | 5 | 2 * (2/500 5/300) | 25 ^a | 33 ^a |
| S16 | 5 g copeaux de bois | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 21 | - |
| S17 | 5 g écorce | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 33 | - |
| S18 | 5 g coton | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 70 | 76 |
| S19 | 5 g papier filtre | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 5/300 | 71 | 77 |
| S20 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 2 | 2/500 5/300 | 79 | 85 |
| S21 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 1.5/300 | 91 | 100 |
| S22 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 2.5/300 | 91 | 100 |
| S23 | 5 g bois | 10 g DEG/G | 5 | 2/500 3/300 | 84 | 100 |

^a : Efficacité d'une seconde liquéfaction

D'autres études sur la liquéfaction de la biomasse utilisent comme solvant un mélange de polyalcools, par exemple éthylène glycol/glycérol, ou encore éthylène glycol/carbonate d'éthylène. Une étude met en évidence l'efficacité moindre de l'éthylène glycol (EG) en comparaison à un mélange de solvants polyéthylène glycol 400/EG (8/2 w/w). En effet, tandis que l'EG ne donne qu'un rendement de 30 % pour 120 minutes de réaction à 150 °C (cellulose), un mélange polyéthylène glycol 400/EG (8/2 w/w) donne un rendement de 98 % dans les mêmes conditions. Néanmoins, le carbonate d'éthylène est 30 fois plus efficace en termes de rapidité de liquéfaction en catalyse acide à une température de 150 °C que l'éthylène glycol avec un rendement de 99 % en 20 minutes, pour atteindre le même rendement avec le carbonate de propylène, il faut compter le double de temps (figure 15), (Yamada et Ono, 1999). L'action du carbonate d'éthylène sur différentes essences de bois présente une différence. En effet, les résineux sont moins liquéfiables que les feuillus en raison de la structure de la lignine des résineux qui provoque leur condensation dix minutes après le début de la réaction de liquéfaction à 150 °C (figure 16). La liquéfaction du bois par un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et d'éthylène glycol montre que l'éthylène glycol permet une solubilité presque complète (98 %) des résineux lorsque le mélange EC/EG (m/m) est de 20 (Yamada et Ono, 1999). Suivant les essences liquéfiées, les rendements sont très variables et dépendent de la composition et de la structure du bois. Les résineux dont la lignine diffère des feuillus donnent un rendement inférieur en raison d'une condensation de molécules dérivées de celle-ci. Une étude sur ces résidus insolubles dans le DMF (diméthylformamide) montre qu'ils se forment uniquement lorsque la cellulose et la lignine coexistent pendant la phase de liquéfaction (Kobayashi *et al.*, 2004). Les caractéristiques anatomiques de l'essence étudiée ont leur importance, ainsi l'imprégnabilité du bois par les solvants est un paramètre important.

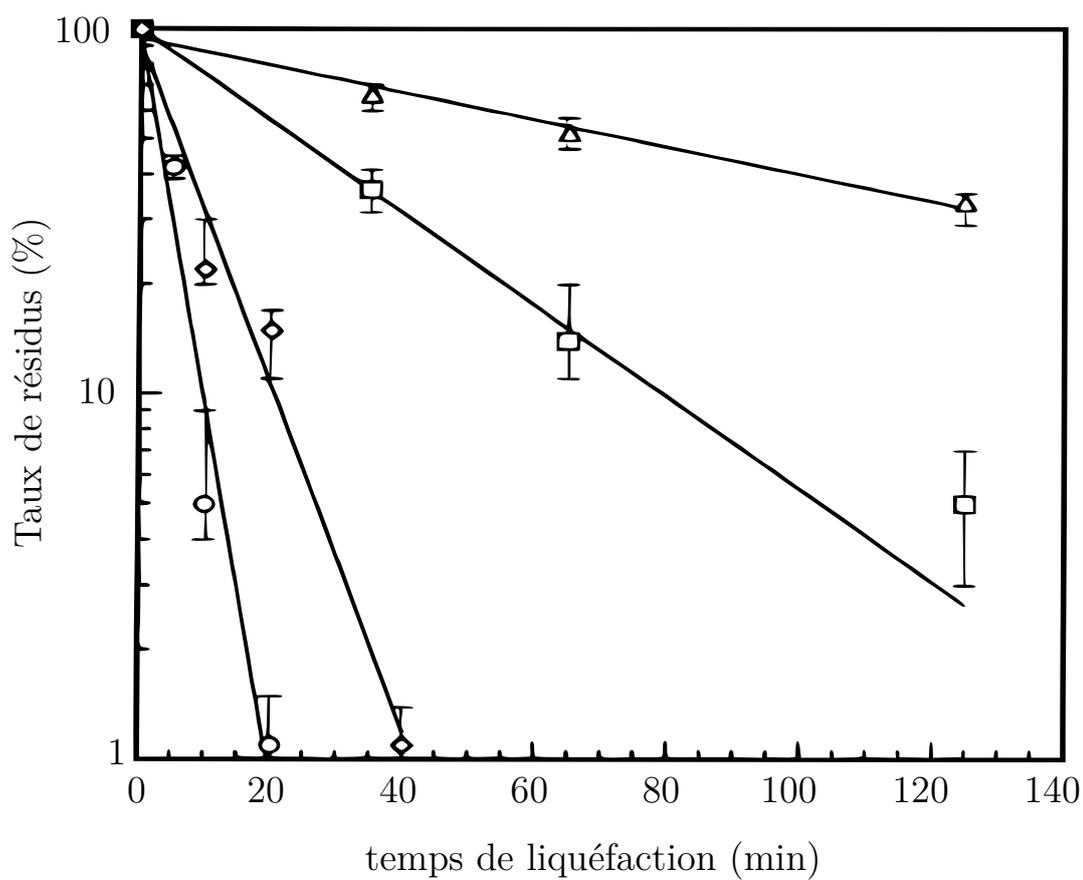


FIGURE 15 – Pourcentages massiques des résidus restants après la liquéfaction de la cellulose : Δ éthylène glycol, \square PEG/EG 80/20, \diamond carbonate de propylène, \circ carbonate d'éthylène (Yamada et Ono, 1999)

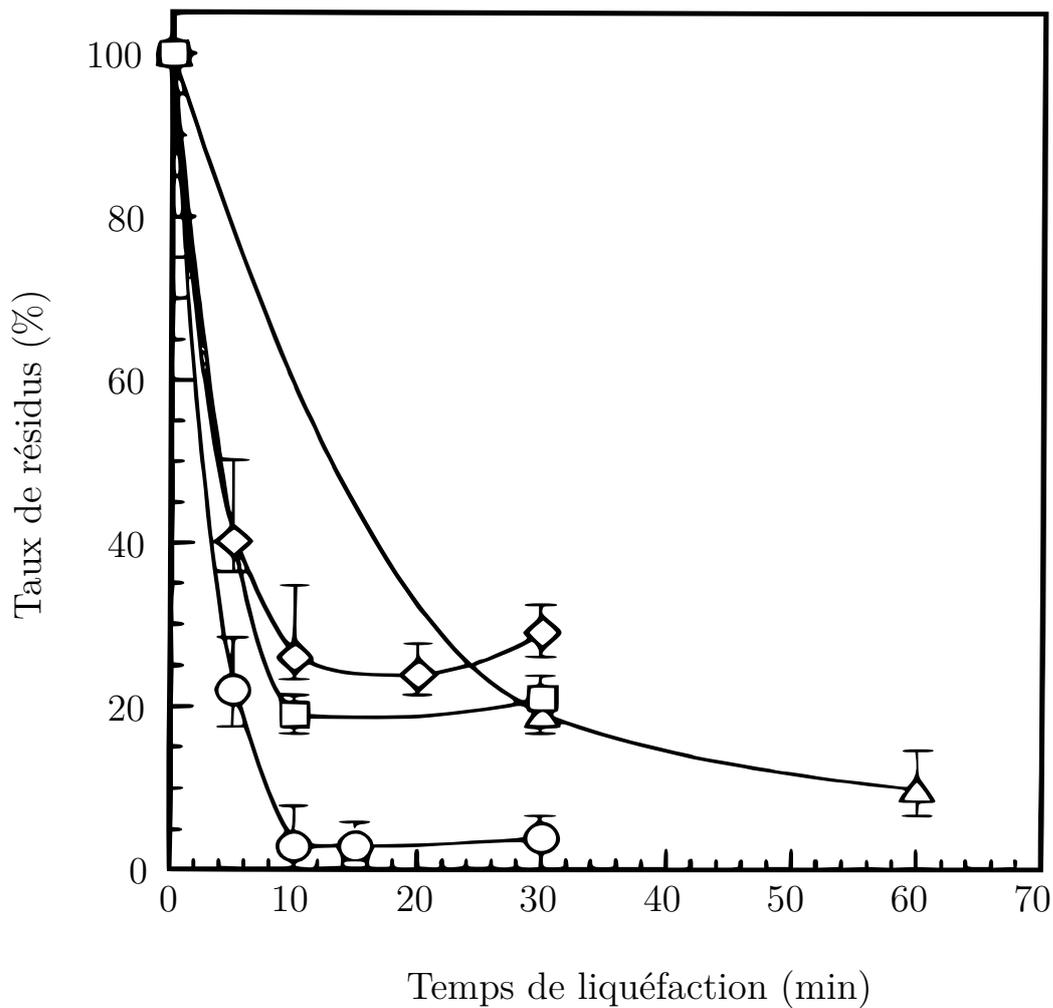


FIGURE 16 – Pourcentages massiques de résidus restant après liquéfaction de différentes essences de bois dans le carbonate d'éthylène : ○ bouleau à 150 °C, □ cyprès japonais à 150 °C, ◇ cèdre japonais à 150 °C, △ bouleau à 120 °C, (Yamada et Ono, 1999)

3.2.3 La liquéfaction dans l'eau

L'eau est également employée comme solvant de liquéfaction de la biomasse en catalyse basique. Un brevet de 1985 décrit le protocole de liquéfaction des lignines industrielles (lignin bearing plant) dans de l'eau, en présence d'un catalyseur alcalin dans le but de produire des composés phénoliques polymérisables avec le formaldéhyde dans des adhésifs verts. La liquéfaction se déroule à 290-350 °C, de un quart d'heure à une heure, sous une pression de 1500 à 3000 psi. Une série de solvants permet d'extraire les composés phénoliques de base pour la formulation de l'adhésif (Russell et Riemath, 1985).

Une seconde étude plus récente de 2007 porte sur la liquéfaction de la lignine (lignine kraft) dans de l'eau supercritique selon un rapport lignine/eau de 0.21, à une température de 400 °C. L'étude décrit l'évolution de la lignine en fonction de la température. Le système est chauffé jusqu'à une densité d'eau de 954 kg.m⁻³. Pour l'eau comme pour les autres solvants, il y a une repolymérisation de la lignine et la formation de résidus insolubles, ce problème est éliminé par un mélange d'eau et de phénol, ce qui favorise la dépolymérisation de la lignine et empêche également une repolymérisation avec le phénol (Fang *et al.*, 2008).

3.2.4 La liquéfaction dans les liquides ioniques

La liquéfaction par les liquides ioniques se fait sous des conditions de température faible en comparaison des autres procédés de liquéfaction qui se font à partir de 120 °C jusqu'à 450-500 °C. Deux liquides ioniques ont été étudiés sur la liquéfaction du bois, le 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride (Sievers *et al.*, 2009) et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium chloride (Miyafuji *et al.*, 2009).

L'essence traitée par le butylméthylimidazolium est *Pinus taeda*, sur des particules d'une dimension 20-60 mesh (0.25-0.85 mm). Le réacteur employé est scellé, supportant la pression. Les particules de bois sont ajoutées au solvant suivant un ratio massique de 1:20. Puis, 0.2 % massique d'acide trifluoroacétique est utilisé comme catalyseur de la réaction de liquéfaction. A partir de l'addition de l'acide, le temps de réaction est de 4 heures à 100-150 °C. Le mélange est brassé à 300 rpm (son influence n'a pas été étudiée sur le rendement de liquéfaction). L'étude porte sur une masse sèche de biomasse de 5 g par réacteur. Les rendements obtenus augmentent avec la température pour la première heure de réaction (pour 100-120-150 °C, respectivement 30-60-65 %), ensuite le rendement à 150 °C baisse dû à une recondensation de lignine dépolymérisée jusqu'à un rendement de 56 %. A 120 °C, le rendement atteint un maximum de 62 % et se stabilise à partir de 2 heures de réaction, les carbohydrates représentent à ce stade 97 % de la matière solubilisée. A 150 °C la fraction de carbohydrates est entièrement solubilisée au bout de 30 minutes. A 150 °C, un phénomène de recondensation de certains produits liquéfiés abaisse le rendement de 5 à 10 %. Un optimum à environ 45 minutes permet une liquéfaction rapide en limitant le phénomène de recondensation (figures 17 et 18). La liquéfaction du bois par le 1-éthyl-3-méthylimidazolium chloride est efficace au bout de 15 heures de réaction à 100 °C, en 25 heures 50 % du bois est solubilisé. Mais seuls les carbohydrates sont dégradés (cellulose+hémicelluloses), la lignine n'est pas dégradée.

Une température de 110 °C pendant 15 heures est nécessaire pour commencer à liquéfier la lignine, un rendement de 80 % en bois liquéfié est obtenu au bout de 25 heures de réaction. La proportion de lignine dégradée est faible, les résidus restants sont composés de 50 % de lignine contre un pourcentage de départ de 20 %. A 120 °C, la lignine commence à être dégradée dès les cinq premières heures, en 25 heures de réaction, plus de 90 % du bois a été liquéfié. Il est intéressant de noter l'action du liquide ionique sur les carbohydrates sans dégradation de la

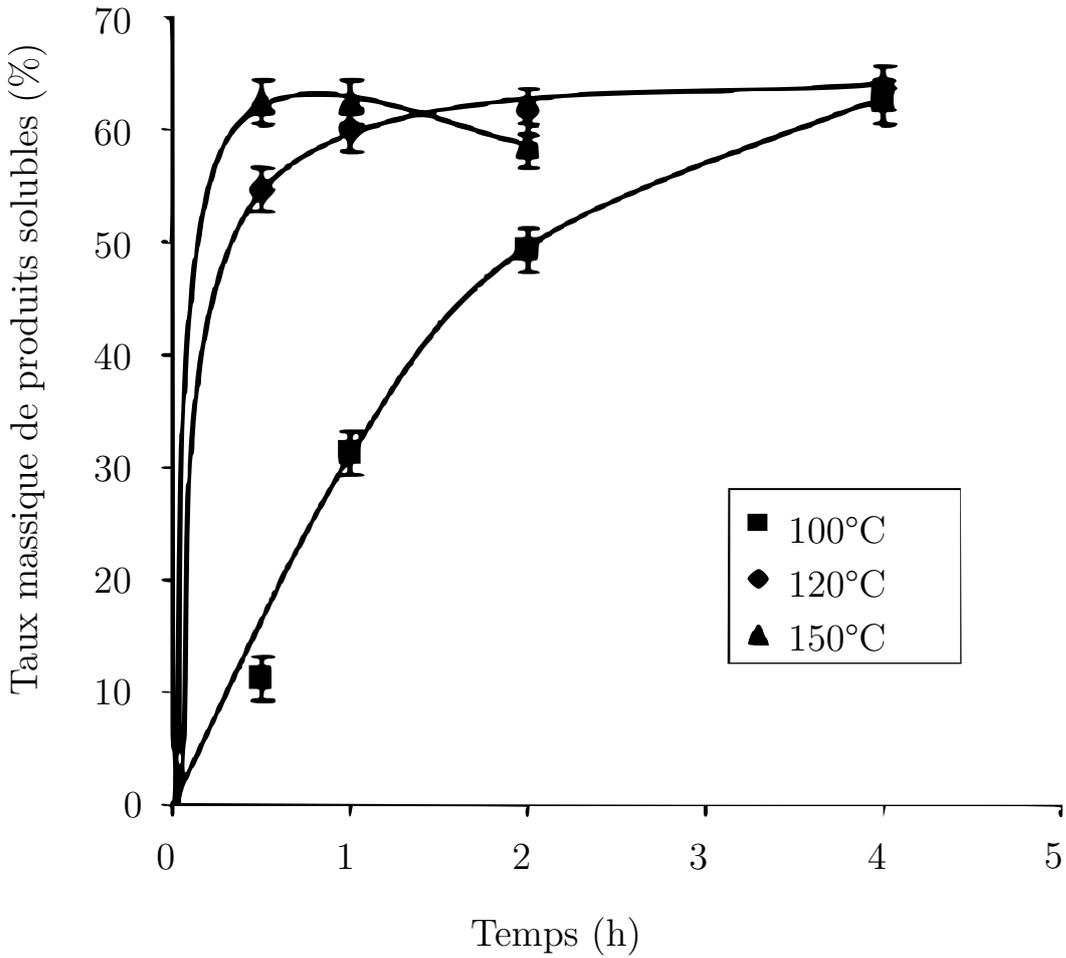


FIGURE 17 – Hydrolyse de *Pinus taeda* à différentes températures (Sievers *et al.*, 2009)

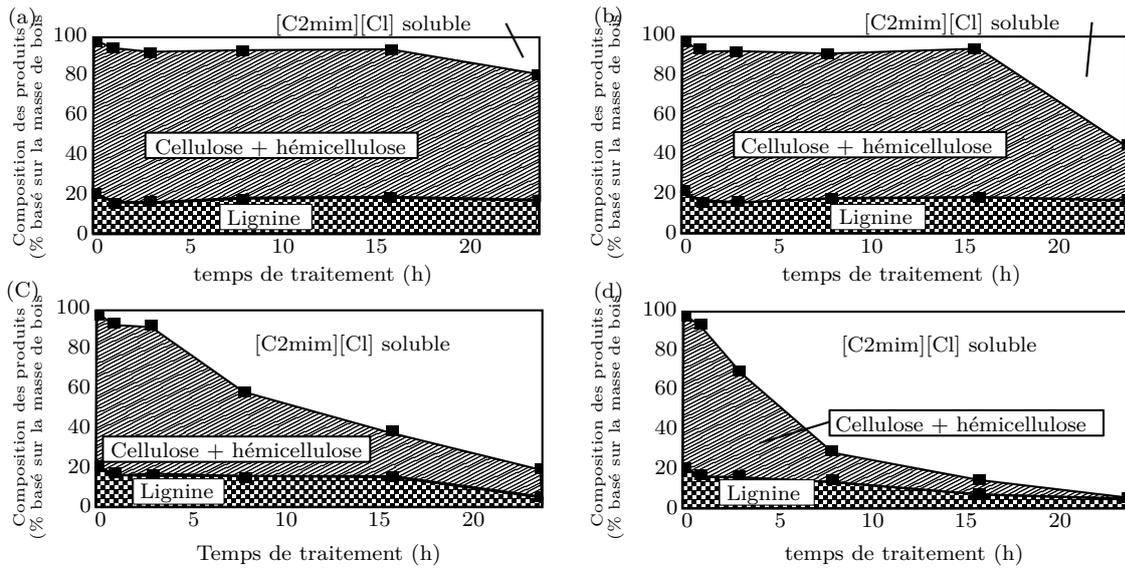


FIGURE 18 – Compositions des produits issus du bois traité dans l'éthyl-3-méthylimidazolium chlorure(C2mim)(Cl) a : 90 °C, b : 100 °C, c : 110 °C, et d : 120 °C (Miyafuji *et al.*, 2009)

lignine. Cela peut présenter une voix intéressante dans l'optique de développer un procédé de bioraffinerie. C'est-à-dire permettre de fractionner la biomasse pour une valorisation propre à chacun des constituants du bois.

La liquéfaction dans les liquides ioniques présente l'avantage d'être sélective, cependant les temps de réaction et la quantité de solvant nécessaire sont très importants en comparaison des autres méthodes de liquéfaction.

3.2.5 Le matériel d'étude

La biomasse utilisée est le plus souvent séchée à 105 °C pendant 12 à 24 heures. L'humidité de la biomasse utilisée joue un rôle significatif et positif sur le rendement en produits de liquéfaction (Yuan *et al.*, 2009). La biomasse est liquéfiée à partir de particules de petites dimensions de 20-80 mesh (de 177 à 840 µm) obtenues avec un broyeur adéquat, mais des particules de dimensions plus importantes ont été liquéfiées avec succès (1 mm) (Krzan *et al.*, 2005; Krzan et Kunaver, 2006). Des expériences de liquéfaction ont aussi été menées sur de la farine de bois (Fang *et al.*, 2008; Miyafuji *et al.*, 2009).

La nature de la biomasse utilisée est variable, le plus souvent la liquéfaction a été étudiée sur des particules de bois de feuillus (Pan *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005; Maldas et Shiraishi, 1997; Lin *et al.*, 1997; Alma et Shiraishi, 1998; Wu *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Krzan et Kunaver, 2006; Fang *et al.*, 2008; Krzan *et al.*, 2005) et de résineux (Yamada *et al.*, 2007; Rezzoug et Capart, 2003; Zhang *et al.*, 2005; Rezzoug et Capart, 2002; Tohmura *et al.*, 2005; Sievers *et al.*, 2009; Yamada et Ono, 1999). Une étude porte particulièrement sur la comparaison entre les feuillus et les résineux (Kurimoto *et al.*, 2001). D'autres études ont porté sur la liquéfaction de feuilles (Wu *et al.*, 2009), d'écorces (Acikalin *et al.*, 2005; Ge *et al.*, 2000; Karaca, 2006; Wu *et al.*, 2009), de biomasse issue de l'agriculture (paille de riz, maïs, bagasse) (Yuan *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007), de cellulose pure (Yamada *et al.*, 2007; Kobayashi *et al.*, 2004; Jasiukaityte *et al.*, 2009), de lignine (Kobayashi *et al.*, 2004; Russell et Riemath, 1985).

Les études sur la liquéfaction des écorces ne sont pas très nombreuses en comparaison des données existantes sur le bois, les essences dont la liquéfaction de leurs écorces a été étudiée sont le pin (Acikalin *et al.*, 2005; Karaca, 2006), l'acacia (Ge *et al.*, 2000), et le peuplier (Wu *et al.*, 2009).

3.2.6 Les temps de réaction

Les temps de réaction sont aussi très variables avec quelques minutes pour les micro-ondes (Krzan et Kunaver, 2006; Krzan et Zagar, 2009), et de une à cinq heures dans un réacteur pressurisé (Acikalin *et al.*, 2005; Rezzoug et Capart, 2003; Ge *et al.*, 2000; Pan *et al.*, 2007; Maldas et Shiraishi, 1997; Shui *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Rezzoug et Capart, 2002; Karaca, 2006; Russell et Riemath, 1985; Wu *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Sievers *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2009).

Le temps de réaction dépend principalement des types de solvants utilisés, des catalyseurs employés, mais surtout de la température de réaction. Le temps de réaction dépend aussi fortement de la nature des particules (Krzan et Kunaver, 2006), aussi la liquéfaction de feuillus est souvent plus facile que la liquéfaction de résineux principalement due à la lignine des résineux dont les produits de la liquéfaction se condensent en résidus insolubles (Yamada et Ono, 1999; Kurimoto *et al.*, 2001).

3.2.7 Les réacteurs

Trois types de réacteurs différents sont utilisés. En effet, la liquéfaction de la biomasse peut se faire sous pression atmosphérique avec un reflux (Kobayashi *et al.*, 2004; Jasiukaityte *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 1997; Tohmura *et al.*, 2005; Sievers *et al.*, 2009; Miyafuji *et al.*, 2009; Krzan *et al.*, 2005; Yamada *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005, 2007; Kurimoto *et al.*, 2001), dans un réacteur scellé montant en pression avec la température (Rezzoug et Capart, 2003; Pan *et al.*, 2007; Maldas et Shiraishi, 1997; Russell et Riemath, 1985; Krzan et Zagar, 2009; Krzan et Kunaver, 2006; Yuan *et al.*, 2009), ou dans un réacteur avec une pression imposée par un gaz (hydrogène ou azote) (Acikalin *et al.*, 2005; Ge *et al.*, 2000; Shui *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Rezzoug et Capart, 2002; Karaca, 2006; Wu *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009; Sievers *et al.*, 2009). Ce dernier procédé est réservé à la production de biocarburant, le but étant la production d'alcane hydrogénés avec le moins d'atomes d'oxygène possible afin d'augmenter le pouvoir calorifique de ces huiles.

Les rendements suivant le type de réacteur peuvent être variables, mais d'une manière générale les réactions sous pression donnent de meilleurs rendements. En effet, à conditions expérimentales identiques, un réacteur scellé donnera en moyenne un rendement supérieur de 30 % au rendement obtenu à pression atmosphérique pour une liquéfaction en catalyse alcaline dans le phénol (Figure 14) (Pan *et al.*, 2007).

Le type de réacteur employé a un rôle significatif sur le rendement de la liquéfaction, mais aussi sur la nature des produits de la liquéfaction. Ces différences de composition ont été mises en évidence par une analyse FTIR (Pan, 2007). Il y aurait également un effet catalytique des métaux employés pour la fabrication du réacteur.

3.2.8 Les catalyseurs

Pour l'ensemble des solvants, la catalyse peut être acide ou basique. Une quantité de catalyseur de 3 % est souvent préconisée, mais des concentrations jusqu'à 5 % ont été étudiées. La quantité de catalyseur a une influence positive sur les rendements, mais aussi sur la composition des produits. Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur amène une diminution des composés phénoliques dans les résidus (Pan *et al.*, 2007).

D'une façon générale, il a été démontré que les sels métalliques et une grande diversité de bases et d'acides sont susceptibles de catalyser les réactions de liquéfaction. En effet, les ions métalliques ont un pouvoir catalytique sur la réaction de liquéfaction (Maldas et Shiraishi, 1997). Les acides et les bases peuvent être fortes (acide chlorhydrique) ou faibles (acide oxalique), (Pan, 2007). Pour le phénol, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est un catalyseur efficace en termes de rendement de la liquéfaction pour des températures de 250 °C (Maldas et Shiraishi, 1997).

Les anhydrides maléiques sont également utilisables comme catalyseurs acides, ils permettent d'améliorer les rendements de la liquéfaction du bois dans les polyalcools tel que le polypropylène glycol (Krzan *et al.*, 2005; Krzan et Kunaver, 2006).

3.3 Chimie de la liquéfaction et réactions mises en jeu

La structure très complexe de la biomasse et la diversité des molécules la constituant amènent des mécanismes réactionnels très variés. Des macromolécules sont dépolymérisées pour donner

des monomères eux-mêmes pouvant être dégradés en d'autres produits. Des réactions interviennent également entre ces nouveaux produits formés. L'analyse des réactions mises en jeu lors de la liquéfaction est très complexe. De nombreuses études tentent de proposer des modèles à partir de la liquéfaction de constituants purs.

3.3.1 Le comportement des différents constituants du bois

La cellulose

A 150 °C, la cellulose est moins liquéfiable dans l'éthylène glycol que le bois de bouleau, avec une liquéfaction du bois de bouleau de 98 % en 3 heures alors que pour le même temps de réaction le rendement de liquéfaction de la cellulose n'est que de 60 %, ces résultats semblent être en accord avec les recherches de l'industrie papetière (Yamada et Ono, 2001). La cellulose est dégradée en saccharides récupérables par un fractionnement des produits de liquéfaction par une dilution dans l'eau puis une extraction liquide-liquide au chloroforme. La phase aqueuse est évaporée puis diluée dans l'éthanol qu'il ne reste plus qu'à filtrer et évaporer (Yamada et Ono, 2001). L'analyse de cette fraction met également en évidence en quantité moins importante la présence d'éthylène glycol, de PEG, d'acide sulfurique comme catalyseur (H_2SO_4) et de substances non saccharidiques fortement décomposées. À 60 minutes de réaction, l'analyse RMN de la fraction riche en saccharides met en évidence la présence exclusivement de monomères (Yamada et Ono, 2001). L'analyse HPLC permet la séparation et l'identification des composés par une analyse RMN. Des glycosides d'éthylène glycol se sont formés, le 2-hydroxyméthyl- α - β -D glucopyranose (figure 17a). Ce glycoside d'éthylène glycol est formé pendant les soixante premières minutes de réaction puis ils sont dégradés en d'autres composés. Au bout de 12 heures, il n'en reste que 1.92 %, alors qu'en 30 minutes ils atteignent un rendement de 80 % pour une liquéfaction réalisée sur de la cellulose. Une analyse RMN de la fraction obtenue dans la

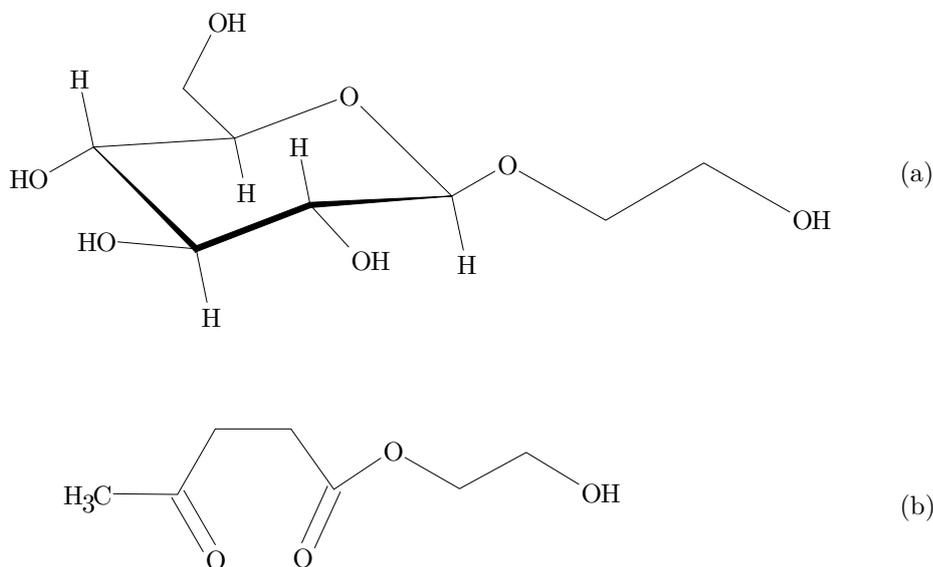


FIGURE 19 – Structure d'un glycoside d'éthylène glycol, le 2-hydroxyéthyl- α,β -D glucopyranoside (a) et le 2-hydroxyéthyl lévulinate (b)

phase organique contenant le chloroforme met en évidence la structure de l'acide lévulinique et de dérivés de l'éthylène glycol. Une liaison ester entre l'acide lévulinique et l'éthylène glycol

est confirmée par une RMN bidimensionnelle. En général, les acides lévuliniques sont produits à partir de l'hydroxyméthylfurfural, lui-même issu des unités glucopyranose de la cellulose à haute température en solution aqueuse acide par une réaction de déshydratation (figure 20). Des composés intermédiaires sont les lévulinates à partir desquels sont extraits l'acide lévulinique par hydrolyse (figure 19b, figure 21), (Yamada *et al.*, 2007; Yamada et Ono, 2001). La proportion d'acide lévulinique est déterminée par HPLC. A 60 minutes de liquéfaction, l'analyse HPLC de la phase organique au chloroforme met en évidence la présence d'acide lévulinique, d'acide formique généralement formés pendant la réaction produisant l'acide lévulinique à partir des hexoses. Il est probablement sous la forme d'un produit hydrolysé du formate. L'acide formique en raison d'un point d'ébullition bas n'est pas quantifié dans cette étude. La fraction de résidus insolubles dans l'eau est composée de molécules de haut poids moléculaire, l'acide lévulinique (jusqu'à 30%), la fraction insoluble dans l'eau augmente avec le temps de réaction jusqu'à 10 % pour 12 heures (Yamada *et al.*, 2007; Jasiukaityte *et al.*, 2009; Yamada et Ono, 2001). L'acide lévulinique peut donner beaucoup d'autres dérivés (figure 22), (Andrej, 2009). Cette étude laisse supposer une importante variation de la composition des produits de liquéfaction en fonction des conditions de liquéfaction, et notamment du temps de réaction. Donc, il est nécessaire de caractériser les composants en fonction de l'application afin d'optimiser les conditions expérimentales qui lui sont propres. Les réactions permettant de rompre les liaisons glycosidiques de la cellulose sont une alcoololyse dans le cas d'une utilisation d'alcool comme solvant, et une phénolysation dans le cas du phénol.

(Kobayashi *et al.*, 2004) ont mis en évidence des interactions entre les constituants du bois. En effet, la cellulose ne semble pas produire de résidus insolubles lors d'une liquéfaction en catalyse acide dans des alcools polyhydriques, contrairement au bois. Une analyse CPG et FTIR confirme cette absence et la production d'acide lévulinique plus importante dans les premiers temps de réaction.

La cellulose est capable de former des composés insolubles pendant la liquéfaction dans de l'éthylène glycol à 180-250 °C catalysée par de l'acide sulfurique (0.15-1.85 %). Le rendement diminue de plus de 90 % à 50 % en produits liquéfiés (Rezzoug et Capart, 2003).

La liquéfaction de la cellulose dans l'éthylène glycol donne un rendement de 72-98 % en quatre heures de réaction à 150 °C sous reflux en présence d'acide sulfurique ou toluène sulfonique monohydrate. La variation de rendement provient de l'origine de la cellulose qui influence son degré de cristallinité. En effet, plus le degré de cristallinité est important, et la liquéfaction est difficile. Une analyse CPG met en évidence la diminution du degré de polymérisation de la cellulose, ce qui est confirmé par l'augmentation des terminaisons réductrices des chaînes de cellulose (Jasiukaityte *et al.*, 2009).

Les composés phénoliques

Une liquéfaction réalisée sur de la lignine (lignine obtenue par un traitement à la vapeur et lignine alcaline) suivie d'une analyse CPG permet de mettre en évidence une autocondensation de la lignine sous conditions acides avec la production de composés de haut poids moléculaire, mais soluble dans le DMF. Une analyse FTIR ne montre pas de changement significatif dans la structure de la lignine après le procédé de liquéfaction. La lignine est le constituant du bois le plus réactif lors de la liquéfaction au phénol (Pan *et al.*, 2007). Néanmoins, la liquéfaction en présence d'eau en milieu acide provoque la transformation des groupements -OH et =O en ion benzylium. A 160-180 °C, les groupements éthers sont rompus. Par la suite, l'ion benzylium est sulfonaté ou condensé. En milieu basique, les groupements OH de la lignine favorisent la

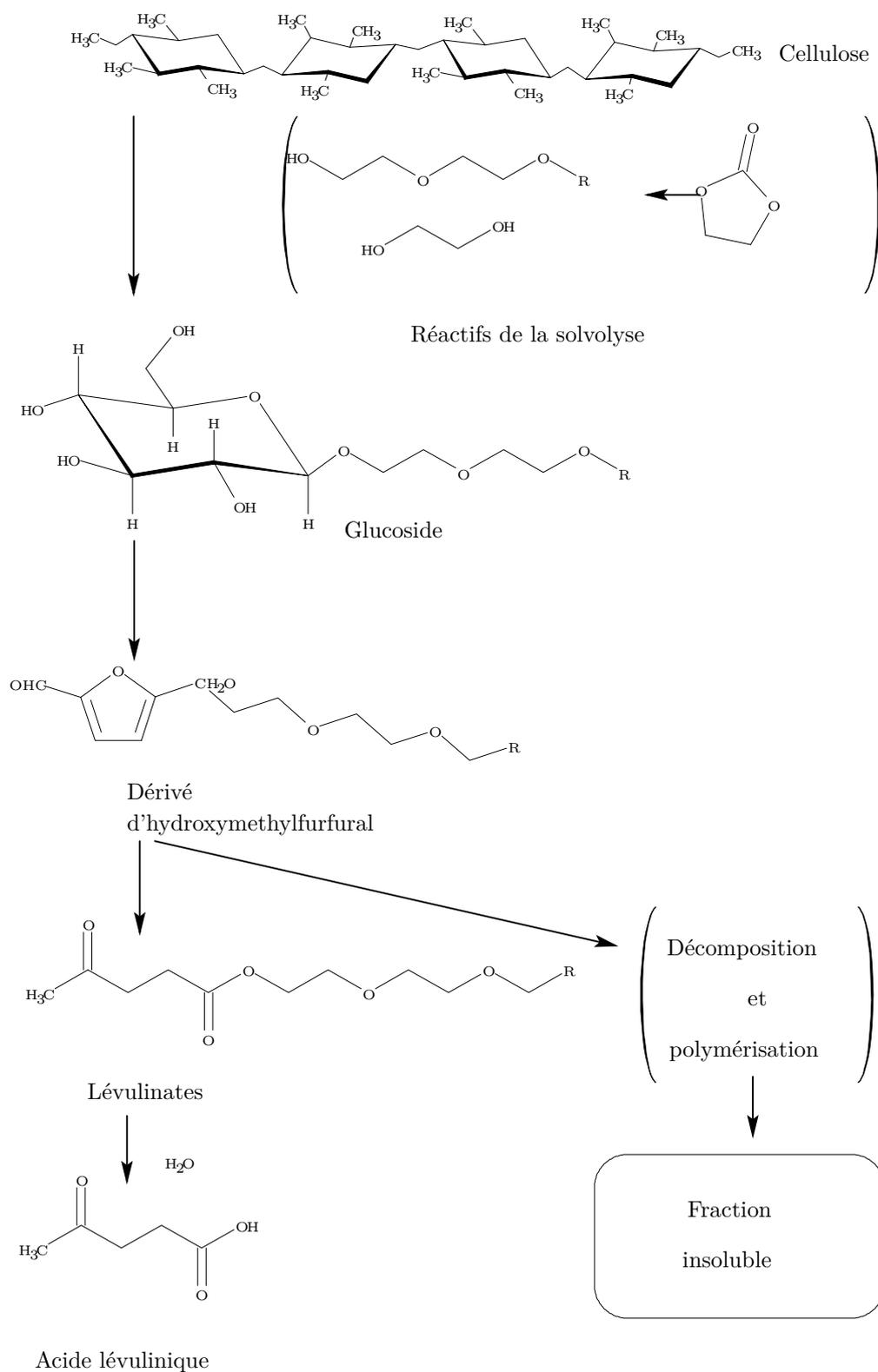


FIGURE 20 – Mécanisme de dégradation et décomposition de la cellulose pendant la réaction de liquéfaction dans l'éthylène glycol (Yamada *et al.*, 2007)

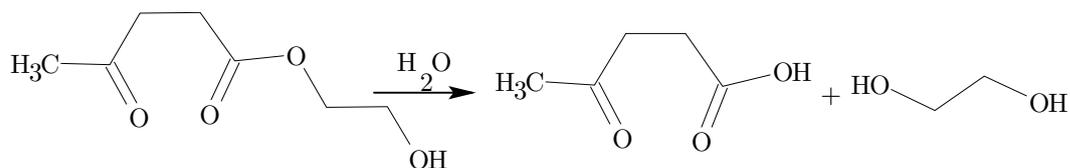


FIGURE 21 – Hydrolyse du 2-hydroxyéthyle lévulinate (Yamada et Ono, 2001)

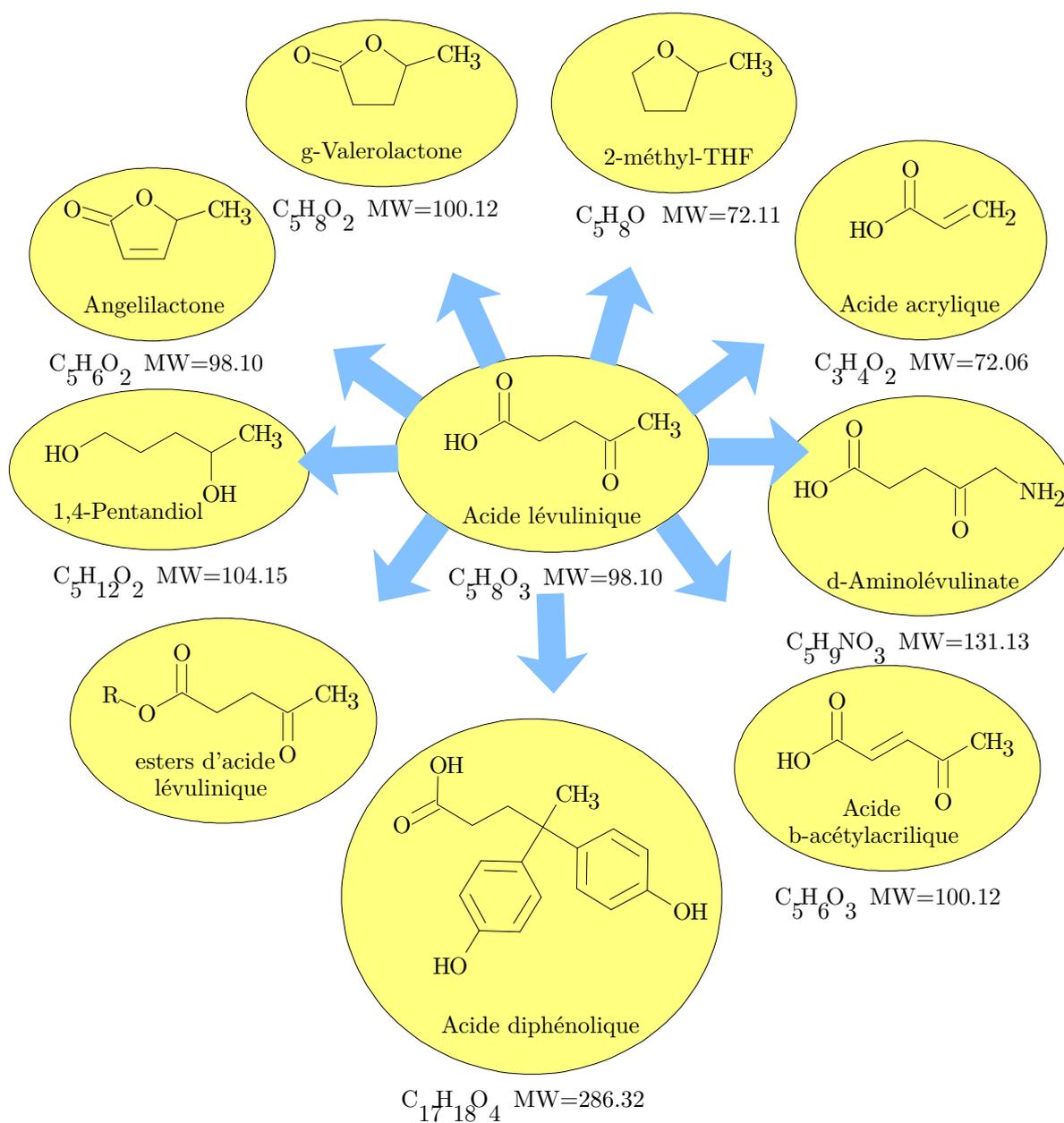


FIGURE 22 – Les dérivés de l'acide lévulinique (Andrej, 2009)

délicatification par la rupture des ponts esters et éthers en produisant des structures du type des stylobènes. Le méthanol est produit à partir des groupements méthoxy en présence d'un anion hydroxyle. Par ailleurs, des réactions de condensation produisent des structures de types méthane aryls et par oxydation des chromophores (Behrendt *et al.*, 2008).

3.3.2 L'étude des résidus insolubles

Les résidus insolubles sont de deux types : les résidus restant à la fin de la liquéfaction et à partir desquels est calculé le rendement, et les résidus insolubles formés par condensation, précipitation des produits dans différents solvants. Dans ces résidus, il y a les composants qui n'ont pas été suffisamment dégradés pour être liquéfiés et les produits liquéfiés qui se sont condensés au cours de la liquéfaction. Une étude a été menée sur les résidus insolubles de la liquéfaction de la lignine, de la cellulose, et du bois dans les alcools polyhydriques. La liquéfaction du bois dans un système à reflux à 150 °C, avec un mélange solvant de polyéthylène glycol/glycérol dont 20 % de glycérol montre une liquéfaction des composants du bois de 60 % dans les 30 premières minutes. La réaction produisant des composants insolubles a lieu au bout de deux heures alors que la liquéfaction du bois a atteint 75 %. La quantité de résidus insolubles atteint 90 % après 8 heures de réaction. La liquéfaction de la cellulose dans les mêmes conditions n'amène pas de réaction produisant des composés insolubles, elle est solubilisée à 90 % en 4.5 heures. À partir de ce temps, la quantité de produits insolubles reste constante à 10 %. Les mêmes conditions expérimentales sont appliquées à la lignine (lignine obtenue par un traitement à la vapeur et lignine alcaline). La lignine étant complètement soluble dans le DMF, la quantité de résidus insolubles est nulle (Figure 23), (Kobayashi *et al.*, 2004). Une analyse CPG des composants solubles dans le DMF met en évidence la formation de composants de haut poids moléculaire à partir de deux heures de réaction. Ces composants de haut poids moléculaire commencent à disparaître de la fraction soluble dans le DMF après 4 heures en raison de leur condensation en composants insolubles. Au bout de 8 heures, ils ne sont plus présents.

Une analyse FTIR a permis de mettre en évidence une interaction entre le solvant de liquéfaction, la cellulose et la lignine du bois. Les résidus analysés montrent la présence de dérivés de la cellulose, la lignine et le solvant de liquéfaction. La disparition de bandes propres à la lignine dans les premières étapes de la liquéfaction laisse supposer une condensation de ces produits. Tout au long de la réaction de liquéfaction, la production de dérivés de la cellulose ne cesse d'augmenter. La fraction soluble dans le DMF contient des acides lévuliniques au bout de 2.5 heures de réaction, quand le maximum de biomasse est liquéfié. Des composés issus de la lignine sont observables dans les premiers temps de liquéfaction avant la production des composés insolubles. D'un autre côté, les résidus insolubles dans le DMF sont composés de structures aromatiques issues de la lignine, d'acides lévuliniques et de solvant ce qui laisse supposer une interaction entre ces composants amenant à la formation des résidus insolubles. Ce phénomène est mis en évidence par la liquéfaction d'un mélange de cellulose et de lignine. En effet, les résidus se forment comme pour le bois dans le cas d'un mélange avec de la lignine alcaline, mais dans le cas de la lignine obtenue par un traitement à la vapeur, la réaction de condensation se produit beaucoup plus tard (à 6.5 heures contre 4.5 heures avec la lignine alcaline). La quantité de résidus pour le mélange cellulose et lignine alcaline est minimale au bout de 4.5 heures, puis à 8 heures elle atteint un maximum de 76 %. Dans cette expérience, la liquéfaction est plus longue qu'avec le bois en raison de zones amorphes de la cellulose et des hémicelluloses du bois plus facilement liquéfiables (Kobayashi *et al.*, 2004).

Cette étude n'est pas en accord avec d'autres études. En effet, la liquéfaction de la cellulose

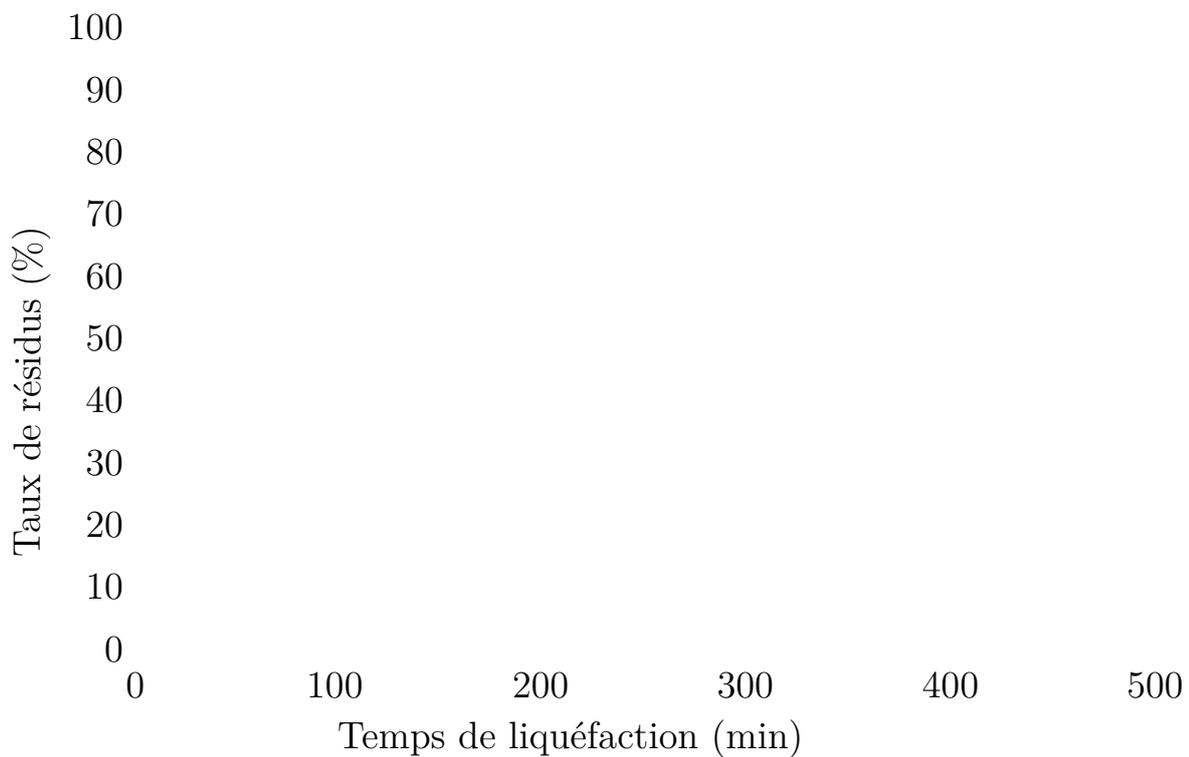


FIGURE 23 – Solubilités dans le DMF des composants du bois, de la cellulose, de la lignine obtenue à la vapeur, et la lignine alcaline liquéfiées. Le rapport biomasse/solvant est de 2/3. • : bois; □ : cellulose en poudre; X : Lignine traitement vapeur; △ : lignine alcaline (Kobayashi *et al.*, 2004)

dans l'éthylène glycol entre 180 °C et 250 °C amène une réaction produisant des composés insolubles, la différence de paramètres entre les deux études ne permet pas non plus d'établir vraiment de contradiction (Rezzoug et Capart, 2003). Une étude aborde la liquéfaction du bois dans le phénol, et la caractérisation des résidus formés pendant le processus de liquéfaction. Les conditions opératoires sont une température de 150 °C ou 180 °C dans un système à reflux ou sous pression. Le catalyseur est l'acide oxalique. Les produits de liquéfaction sont dilués dans le méthanol et filtrés. L'analyse chimique des résidus met en évidence une diminution de la quantité de lignine de Klason dans leur composition avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est expliqué par la réactivité de la lignine. Les résidus ont une proportion en lignine plus importante dans des réacteurs scellés particulièrement pour un ratio phénol/bois de 1/1. Les monomères de lignine ont tendance à se recondenser d'après plusieurs études. Cependant, la possibilité d'une réaction entre le phénol et les monomères de lignine reste possible pendant la liquéfaction. La transformation de la lignine en un nouveau produit non identifiable par l'analyse de la lignine de Klason est aussi envisageable. Pour des températures plus fortes, la proportion d'holocellulose est également plus importante dans les résidus.

3.4 La liquéfaction des écorces

Différentes méthodes de liquéfaction ont été étudiées. Néanmoins, l'écorce est un matériel d'études peu représenté par rapport à la liquéfaction du bois. Acikalin *et al.* (2005) ont étudié la liquéfaction d'écorce de pin dans un mélange de tétraline et d'huile de créosote sous pression d'hydrogène. L'application visée est la production d'énergie à partir de la biomasse. Les conditions optimales pour un taux de liquéfaction de 88.7 % sont une température de 347 °C, une pression de 30 atm, 2.735 ml de solvant par gramme d'écorce. El-Barbary et Sung (2002) ont étudié la liquéfaction d'écorce de pin dans un mélange de phénol et d'alcool. Les taux de liquéfaction sont supérieurs à 90 % pour une température de 180 °C. Ces résultats sont possibles pour un rapport écorce/phénol de 1. L'ajout de 20 % d'eau par rapport à la quantité d'éthanol améliore également les rendements de la liquéfaction. Dans ce système, les réactions de recondensation n'apparaissent qu'après un temps de liquéfaction long. Mun *et al.* (2006) ont étudié la liquéfaction d'écorce de pin radiata dans le phénol en présence d'acide organique sulfonique. Leur utilisation permet d'atteindre des taux de liquéfaction supérieurs à 90 %, ils sont plus efficaces que l'acide sulfurique pour des ratios plus faibles. Cette efficacité plus importante semble liée à une affinité plus importante de ces acides vis-à-vis de la cellulose.

3.5 Les applications de la liquéfaction

Les applications du bois liquéfié touchent principalement deux domaines, la production de biocarburant et la production de nouveaux matériaux.

3.5.1 Les biocarburants

La liquéfaction produit une biohuile lourde riche en oxygène et en eau, ce qui réduit son pouvoir calorifique à moins de la moitié de celui du pétrole. Toutefois, les biohuiles possèdent une faible viscosité et brûlent sans difficulté dans des chaudières, des fours, des turbines et des moteurs diesel. La liquéfaction directe est un procédé lent effectué à pression élevée et

température modérée. On utilise un catalyseur et souvent un désoxygénant afin de produire une biohuile lourde et épaisse qui aura alors une faible teneur en eau et en oxygène. On l'appelle aussi pyrolyse rapide ou pyrolyse flash (Acikalin *et al.*, 2005; Shui *et al.*, 2009).

3.5.2 Les nouveaux matériaux

Dans la production de nouveaux matériaux, la fabrication de nouvelles résines est la principale idée développée avec la formulation de résines phénoliques de types résol ou novolaque (Pan *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005; Maldas et Shiraishi, 1997; Wang *et al.*, 2009) ou encore des résines polyuréthanes dont la part de produits naturels, renouvelables est aussi augmentée et qui permet la mise en œuvre de nombreux matériaux (Ge *et al.*, 2000). Une étude porte sur la fabrication de mousses polyuréthanes formulées à base de bois liquéfié (figure 24 (a)), (Andrej, 2009). La fabrication de matériaux à partir de polyester insaturé est faisable, cependant les caractéristiques de ces matériaux ne sont pas très performantes (figure 24 (a)), (Andrej, 2009). Également, des résines époxydes sont formulées à base des produits de liquéfaction dans

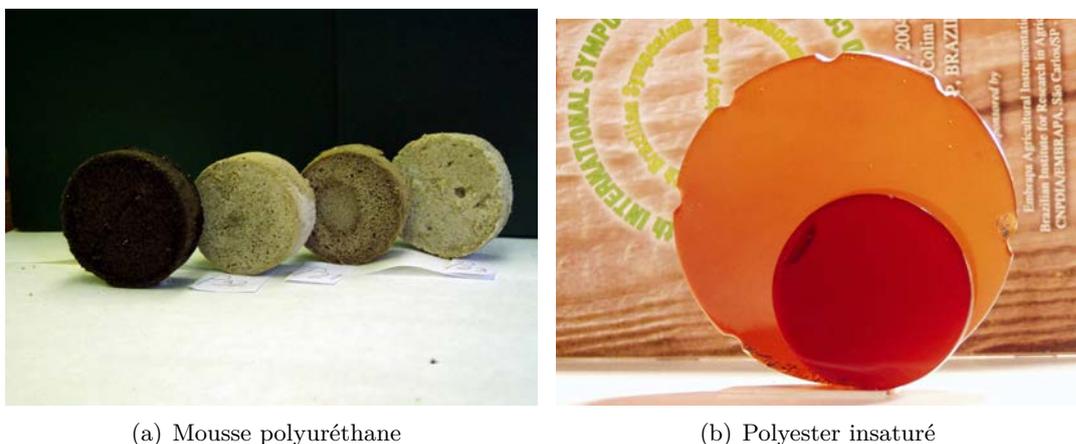


FIGURE 24 – Application des produits de liquéfaction (Andrej, 2009)

le mélange solvant PEG/glycérol, ces résines sont composées de diglycidyl éther de biphénol A (DGEBA) et des oligomères de diglycidyl éther d'éthylène glycol (DGEEG). Les propriétés mécaniques et viscoélastiques de ces résines permettent leur mise en œuvre comme matrice dans un composite naturel fibreux ou comme adhésif pour le contreplaqué (Hajime *et al.*, 2006). Comme pour le phénol, la voie des résines époxy peut être intéressante dans le but d'une imprégnation du bois.

3.6 Conclusion

La liquéfaction est une voie de valorisation de la biomasse débouchant sur des applications dans de nombreux domaines d'application tant pour la production d'énergie que pour la fabrication de nouveaux matériaux biosourcés. La synthèse de résines thermodurcissables est une voie de valorisation prometteuse dans le cadre de la préservation et de la stabilisation dimensionnelle du bois.

Les résines thermodurcissables et la liquéfaction

4.1 Introduction

De nombreuses résines thermodurcissables peuvent être synthétisées à partir des produits de liquéfaction de la biomasse. Ainsi, des études ont porté sur la synthèse de résines phénoliques, époxy, polyuréthanes et polyesters. Les résines de types phénoliques et époxy sont principalement synthétisées à partir des produits de la liquéfaction dans le phénol ou dans le résorcinol. Les résines polyuréthanes et polyesters sont synthétisées à partir des produits de la liquéfaction de la biomasse dans les solvants polyhydriques (glycérol, éthylène glycol, polyéthylène glycol, etc.).

4.2 Les résines phénoliques

Les résines phénoliques sont utilisées couramment dans l'industrie et elles ont été développées très tôt, dès l'année 1908. Néanmoins, le mécanisme de polymérisation des résines phénoliques avec le formaldéhyde n'est pas complètement compris étant donné la complexité particulière du mécanisme de condensation de ces résines (Pizzi et Mittal, 2003).

4.2.1 La chimie des résines phénoliques

La réaction de polymérisation du phénol et du formaldéhyde se fait sous catalyse acide, ou sous catalyse alcaline. L'attaque du formaldéhyde se fait en position ortho et/ou para du groupement alcool du phénol (carbone C2, C4, C6, figure 25). Ainsi, le formaldéhyde et le phénol donnent des méthylolphénols et des diméthylolphénols.

Ensuite, la synthèse des résines phénoliques nécessite la formation d'un pré polymère linéaire. Celui-ci se forme par réaction d'un groupe méthylol sur un phénol libre, ou sur un méthylol-phénol. Cette réaction donne la voie de synthèse des résines novolaques, sous catalyse acide, avec un défaut de formaldéhyde et la voie des résols, sous catalyse alcaline, avec un excès de formaldéhyde.

Une résine de type novolaque ne possède pas de groupe méthylol réactif, c'est pourquoi sa réticulation nécessite un durcisseur. Pour achever la polymérisation, un ajout de formaldéhyde

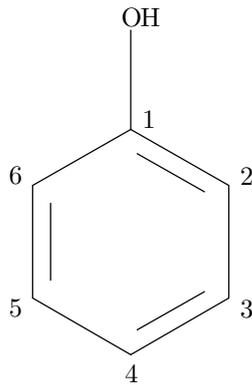


FIGURE 25 – Phénol

permet la liaison des différents méthylols entre eux. Cet ajout est fait par l'intermédiaire de composés capables de libérer du formaldéhyde, tels que le paraformaldéhyde ou l'hexaméthylène-tétramine.

Cependant, en milieu acide, donc pour une résine de type novolaque, l'anneau aromatique du phénol est moins réactif. Cette baisse de réactivité est causée par la protonation de l'anneau et du groupe hydroxyle. Afin de compenser cette faible réactivité, le formaldéhyde est activé par formation d'un intermédiaire réactionnel, le carbocation, en présence des ions H^+ . Ainsi, le formaldéhyde devient un très bon électrophile, réactif avec le phénol en milieu acide (figure 26).

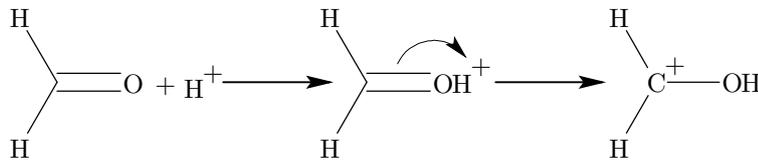


FIGURE 26 – Activation du formaldéhyde en milieu acide (Pizzi et Mittal, 2003)

La deuxième phase de la synthèse consiste à former le polymère linéaire. La formation d'un autre intermédiaire réactionnel est nécessaire, le benzyle carbonium, qui est suffisamment réactif pour attaquer un phénol en milieu acide, et former un dimère par formation d'un méthylène. Il est formé par protonation de la fonction alcool du groupe méthylol du méthylolphénol (figure 27). Une résine de type novolaque ne possède pas de groupe méthylol réactif, c'est pourquoi sa réticulation nécessite un durcisseur ou un chauffage. Pour achever la polymérisation, un ajout de formaldéhyde permet la liaison des différents méthylols entre eux, cet ajout est fait par l'intermédiaire de composés capables de libérer ce formaldéhyde, tels que le paraformaldéhyde ou l'hexaméthylène-tétramine.

Outre les catalyseurs, la différence entre la voie des novolaques et la voie des résols est le taux de formaldéhyde. La formation du dihydroxyméthylphénol est rapide, il est issu de la condensation d'un alcool phénolique avec un phénol, la réaction de synthèse de l'alcool phénolique (méthylolphénol). C'est ce composé qui sera dominant dans les résines phénoliques de type novolaque. Les novolaques sont des mélanges de différents isomères de polyphénols. Une chaîne de polymère phénolique contient en moyenne 5 à 6 noyaux phénoliques pour une résine novolaque.

Une résine de type résol possède des groupes méthylols réactifs. C'est pourquoi une résine résol se polymérise par un simple chauffage, sans durcisseur. L'ionisation du phénol permet d'augmenter son caractère nucléophile, sans pour autant modifier la réactivité du formaldéhyde

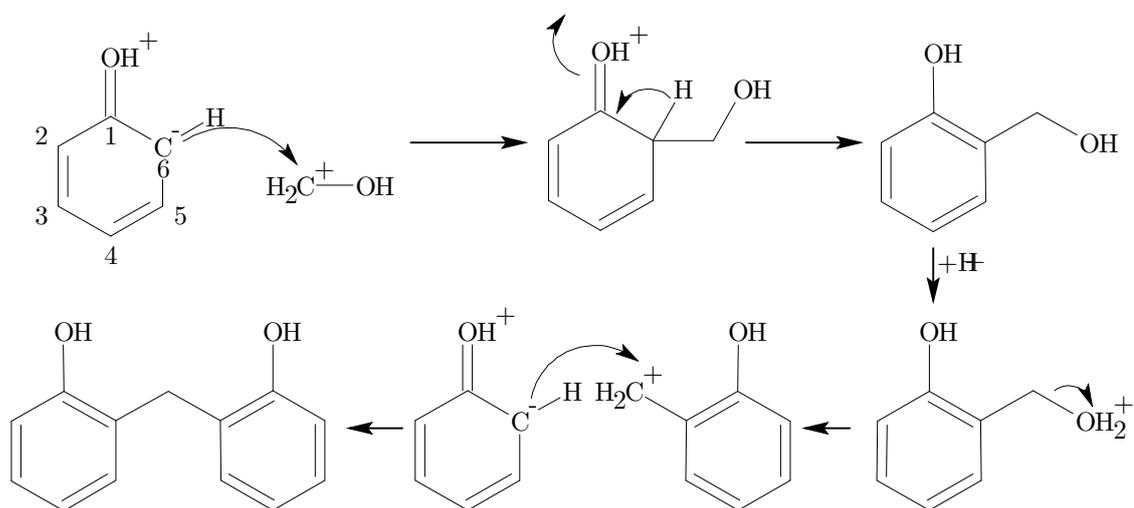


FIGURE 27 – Réaction entre le phénol et le formaldéhyde en milieu acide (Pizzi et Mittal, 2003)

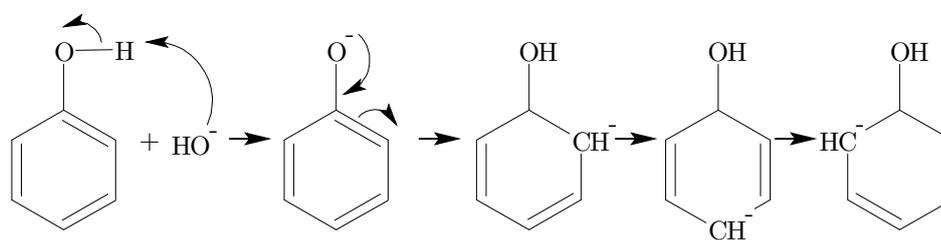


FIGURE 28 – Formation du benzylicarbanion en milieu alcalin (Pizzi et Mittal, 2003)

(figure 28). Comme en milieu acide, la synthèse d'un polymère de phénols est possible par la formation de ponts méthylènes. Néanmoins, d'autres réactions pourraient entrer en jeu, telles que la formation de quinones méthyles (figure 29). En milieu alcalin, la formation de ponts méthylènes éther est favorisée, cependant ils se réduisent en ponts méthylènes avec dégagement de formaldéhyde pendant le chauffage. La synthèse de résines phénoliques est réalisée industriel-

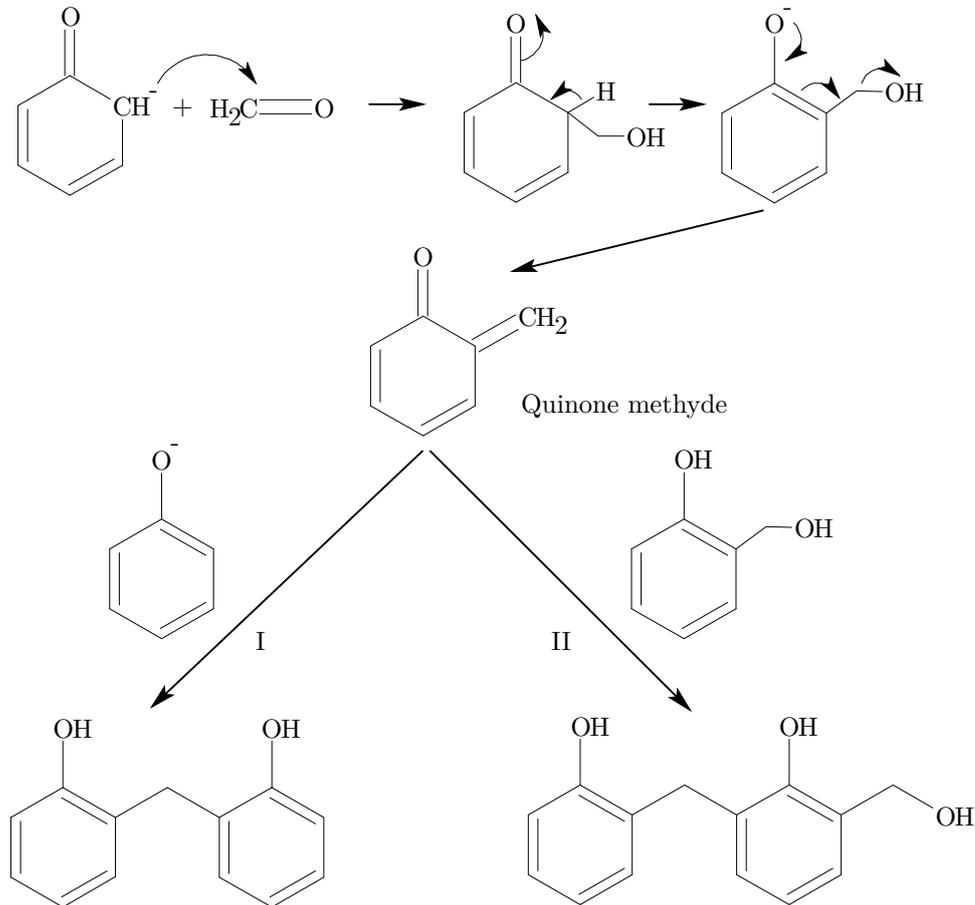


FIGURE 29 – Formation du prépolymère d'une résine résol (Pizzi et Mittal, 2003)

lement dans des réacteurs batch. Le formaldéhyde et le phénol sont ajoutés selon des proportions allant de 1:1 à 1:2 en présence d'eau. La réaction peut se faire sous condition alcaline (soude) ou sous condition acide. La réaction dure de 1 à 8 heures sous une température de 95 à 100 °C. Un contrôle précis du pH est indispensable au suivi de la réaction. Des retardateurs sont souvent ajoutés au mélange tels que le méthanol. La viscosité des résines phénoliques est importante pour une mise en œuvre optimale. Une résine standard possède une viscosité de 100 à 200 Cp (centipoise) à 20 °C, un extrait sec de 55 à 60 %, un pH de 7 à 13, et une miscibilité à l'eau de 2500 %.

4.2.2 Caractéristiques et applications des résines phénoliques

Les résines phénoliques sont de couleur jaune, orange à marron clair. Les résines résol sont plus foncées que les résines novolaques. Les résines phénoliques possèdent une bonne résistance à la température apportée par les cycles aromatiques du phénol (stable à 200-250 °C). Les

dégradations oxydatives se font par rupture des ponts méthylènes. La résistance mécanique des résines phénoliques est grandement impactée par le taux d'humidité. Les tests nécessitent un contrôle précis des conditions d'humidité, et des températures de ces résines. Néanmoins, ces résines sont résistantes à l'humidité et elles respectent les exigences pour la fabrication de panneaux de particules et de panneaux contreplaqués destinés à des applications en extérieures.

4.2.3 Les résines phénoliques et la liquéfaction de la biomasse

De nombreuses études portent sur la liquéfaction de la biomasse dans des solvants phénoliques. Le phénol est couramment utilisé, mais aussi le résorcinol. Les produits liquéfiés sont principalement utilisés dans la synthèse de résines phénoliques thermodurcissables pour la production d'adhésifs, ou de matrice composite.

Pan (2007); Pan *et al.* (2008) ont synthétisé des résines phénoliques de types novolaques à partir de la liquéfaction de bois de l'arbre à suif (Chinese Tallow). Ces résines sont appliquées dans la fabrication d'un biocomposite formulé à partir de bois liquéfié et de fibres de bois comme charges ajoutées à la résine novolaque. Le composite possède un module d'élasticité de 8 MPa et un module de rupture en flexion de 55 MPa. Ce composite est destiné à la fabrication d'objet par moulage. Ces propriétés sont semblables aux produits similaires à base de résines novolaques.

Wang *et al.* (2009) ont synthétisé une résine phénolique de type résol à partir des produits de la liquéfaction des déchets de la culture du maïs dans un mélange phénol/eau à 300-350 °C. Le rapport biomasse:phénol est de 1:1. Le taux de liquéfaction optimal est de 70 %, ce qui représente une proportion de biomasse liquéfiée par rapport au phénol de 41 % dans les produits de liquéfaction.

4.3 Les Autres types de résines formulées à partir de la biomasse liquéfiée

4.3.1 Les résines époxy

Les résines époxy résultent de la réaction de deux composants, une molécule linéaire de bas poids moléculaire possédant des groupes époxy à ses extrémités, et une diamine. Chaque groupe amine réagissant sur le groupe époxy, formant un réseau réticulé. Les résines époxy sont les matrices les plus utilisées dans les composants hautes performances, elles possèdent en outre une très bonne durabilité, stabilité, et résistance à l'eau.

Les résines époxy ont de nombreuses applications, notamment dans l'aéronautique (pièce de voilure, pôle d'hélicoptère), construction spatiale, loisirs (raquette, planche à voile), capacité sous pression (bouteille de gaz), colle et adhésif, plastifiant, stabilisant, peinture anticorrosion, mastic, verni et enduit.

Les résines époxy sont synthétisables à partir de la biomasse liquéfiée. En effet, la biomasse liquéfiée donne un mélange de molécules particulièrement riche en groupements hydroxyles sur lesquels l'épichlorhydrine est susceptible de réagir. Le prépolymère formé peut réticulé sur une diamine. Deux études portent sur la liquéfaction du bois d'épicéa dans le résorcinol, le liquéfiat est mis en œuvre dans une résine époxy par réaction sur l'épichlorhydrine (Kishi *et Fijita*, 2008; Hajime *et al.*, 2006). La réticulation complète de la résine est obtenue par l'utilisation du 4,4 diamino-diphényl sulfone comme durcisseur. Les résultats obtenus sur la performance du

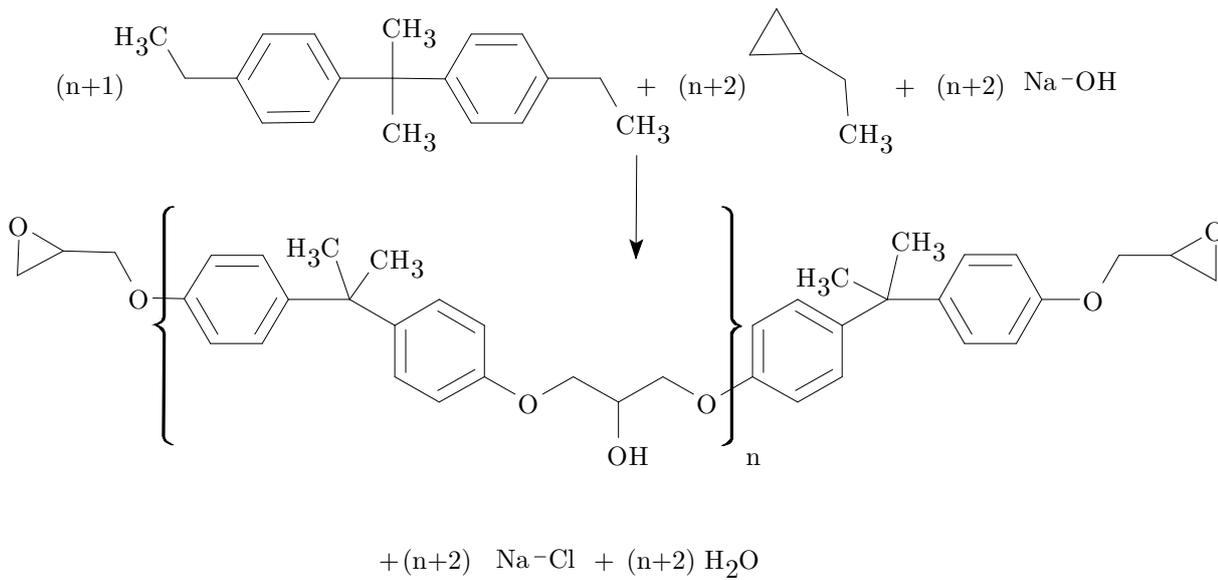


FIGURE 30 – Équation bilan de la synthèse d’une résine époxy au bisphénol-A

composite (fibres de ramie) élaboré à partir de cette résine donnent des résultats équivalents en termes de temps de réticulation, et de performances mécaniques. La liquéfaction est réalisée à 250 °C sous pression, avec un ratio résorcinol/bois de 1. Le temps de réaction est de 2 heures. Au-delà, la formation de produits de condensation de certains composés diminue le rendement de la réaction. Une liquéfaction optimale donne un rendement de bois liquéfié d’environ 90 %.

D’autres travaux de recherche ont permis la mise au point de résines époxy à partir de la biomasse liquéfiée dans différents solvants. Ainsi, la liquéfaction de la bagasse dans le carbonate d’éthylène a permis la mise au point de résine époxy (Xie et Chen, 2005). La bagasse est liquéfiée dans le carbonate d’éthylène en présence d’acide sulfurique comme catalyseur. Le temps de réaction est de 18 minutes à 140-170 °C pour un rendement optimal supérieur à 95 %. La résine époxy est synthétisée avec du diglycidyléther de bisphénol-A. La réticulation est amorcée par le triéthylène tétramine à 100 °C. Les groupements hydroxyles sont le critère retenu pour optimiser la liquéfaction en vue d’une application dans les résines époxy. L’ajout de bagasse liquéfiée dans la synthèse des résines époxy améliore les forces d’adhésion de la résine, mais aussi augmente la stabilité thermique des résines. L’amélioration des forces d’adhésion présente un optimum en concentration de bagasse liquéfiée à 25 %.

Les études montrent qu’il peut être possible de synthétiser une résine époxy à partir de glycérol. Le glycérol est également un solvant de liquéfaction de la biomasse lignocellulosique. D’autre part, le glycérol qui est une ressource renouvelable et un coproduit de la synthèse des biocarburants, permet aussi la synthèse d’épichlorhydrine. Une entreprise d’origine belge, Solvay, a lancé une production industrielle en France, mais aussi en Thaïlande, d’épichlorhydrine synthétisée à partir de glycérol (Dewitt, 2010).

4.3.2 Les résines polyuréthanes

Les polyuréthanes sont synthétisés en faisant réagir un isocyanate avec une molécule possédant un hydrogène mobile, par exemple l’eau, une amine, ou un alcool. La synthèse d’un polyuréthane peut se faire à partir de la réaction d’un diisocyanate (figure 31) et d’un diol.

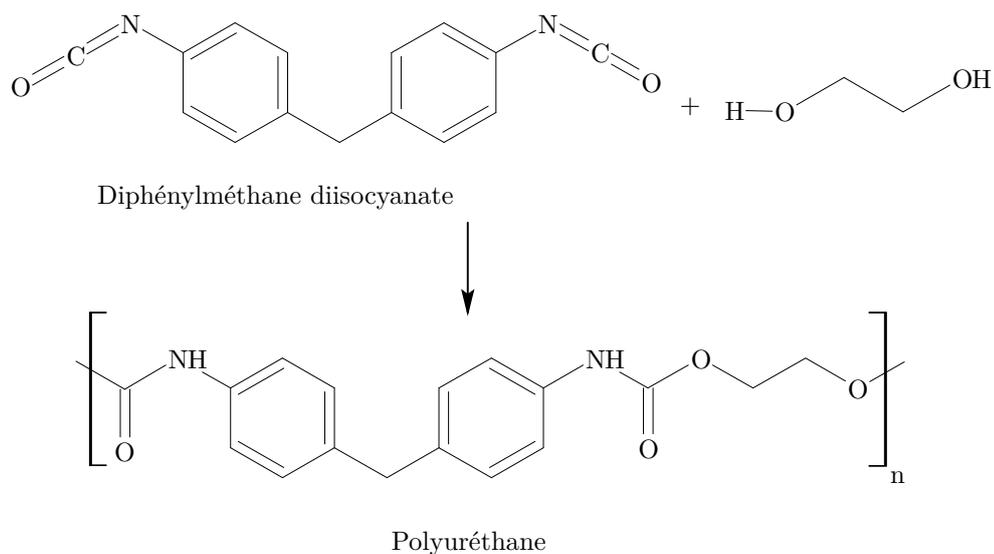


FIGURE 31 – Réaction de polymérisation du PMDI sur un diol

Les résines polyuréthanes sont présentes dans de nombreux domaines. Elles forment les mousses de la plupart des sièges. Sous la forme de panneaux de mousse, elles sont d'excellents isolants thermiques. Elles sont également utilisées avec succès pour le collage du bois en extérieur. Cependant, elles sont extrêmement inflammables. Les produits ignifugeants chlorés rendent les gaz nocifs en cas d'incendie (dichlore et chlorure d'hydrogène). De plus, les réactifs de base sont très toxiques et polluants (isocyanate).

Alma et Shiraishi (1998) ont réalisé des mousses polyuréthanes à partir de la liquéfaction de bois de bouleau dans du polyéthylène 400. Des taux de liquéfaction supérieurs à 90 % sont obtenus à partir de 230 °C avec un rapport bois:solvant de 6:4. La liquéfaction est catalysée par de l'hydroxyde de sodium à 5 %. La fabrication de mousse avec un taux de bois liquéfié supérieur n'est pas possible.

Des mousses très élastiques ont été obtenues par Ge *et al.* (2000) à partir des produits de la réaction dans le polypropylène glycol en présence d'acide sulfurique à 150 °C pendant 30 minutes. Les mousses sont synthétisées à partir d'un mélange de bois liquéfié et d'amidon, et elles sont biodégradables. La flexibilité de ces mousses est apportée principalement par l'amidon. Il est intéressant de noter que l'apport d'écorces liquéfiées améliore la résistance au feu de la mousse polyuréthane ce qui est un inconvénient majeur des mousses polyuréthanes actuellement sur le marché. Wang et Chen (2007) ont réalisé des mousses plus rigides dont les propriétés mécaniques sont équivalentes aux mousses polyuréthanes du commerce. Pan *et al.* (2011) ont synthétisé des mousses polyuréthanes à partir de la liquéfaction de bois de *Pinus taeda* dans un mélange de polyéthylène glycol et de glycérol avec un rapport 70:30. Le rapport de bois par rapport aux solvants est de 1:7. La réaction est catalysée par de l'acide sulfurique ou phosphorique. Les mousses produites à partir de bois liquéfié présentent une résistance à la compression et une densité plus faibles que leurs équivalents formulés à partir de produits issus du pétrole. Néanmoins, d'après les conclusions de l'étude, ces mousses peuvent être développées pour une production commerciale.

Kurimoto *et al.* (2001) ont réalisé des films polyuréthanes à partir de la liquéfaction du bois de différentes essences dans un mélange de glycérol et de polyéthylène glycol 400. La viscosité des produits de la liquéfaction varie en fonction des essences de bois. Il n'y a pas de différences

importantes entre les essences de résineux et les essences de feuillus. Néanmoins, les caractéristiques des films sont dépendantes de la viscosité, plus la viscosité est élevée et plus le film est rigide.

4.3.3 Les résines polyesters

La méthode de synthèse la plus courante est la réaction par polycondensation d'un acide carboxylique ou d'un de ses dérivés tels que les anhydrides d'acides avec un diol. Un polyester peut-être obtenu à partir :

- des acides hydroxylés
- des diols et diesters
- des lactones (ouverture de cycle)
- des diesters cycliques (ouverture du cycle)

Selon la structure de leur chaîne, les polyesters peuvent être classés en trois groupes :

- structure aliphatique
- structure semi-aromatique
- structure aromatique

Parmi les polyesters les plus connus, on peut citer l'acide polylactique (PLA) et le polytéréphtalate d'éthylène (PET) (figure 32).

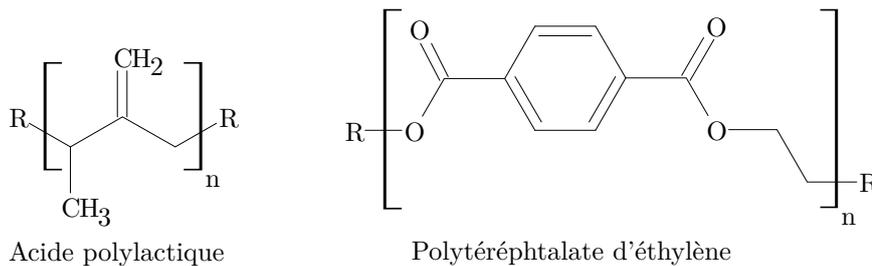


FIGURE 32 – Structure de l'acide polylactique et du polytéréphtalate d'éthylène

La fabrication de fibres pour le textile est l'application la plus courante des polyesters. Le polyester insaturé est une résine très répandue dans les matériaux composites. Elle se présente sous la forme d'une résine thermodurcissable liquide, la polymérisation est amorcée avec un catalyseur. Les composites polyester sont de faible coût en comparaison des résines époxy.

Yu *et al.* (2006) ont synthétisé une résine polyester à partir des déchets de la culture du maïs. Le solvant de liquéfaction employé est un mélange d'éthylène glycol et de carbonate d'éthylène avec un rapport massique de 90:10 à 160 °C pendant 2 heures. Différents catalyseurs ont été testés dont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et le chlorure de zinc. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide sulfurique. Le polyester est obtenu à partir de différents acides carboxyliques et d'anhydrides d'acides cycliques. Le film obtenu a une résistance à la traction de 5 MPa, une elongation à la rupture de 35 %. Il n'est pas soluble dans l'eau ni dans les solvants organiques. Néanmoins, le film est biodégradable. Une perte de masse de 85 % est mesurée après 10 mois dans le sol. L'application envisagée est un film agricole biodégradable pour la protection des cultures.

Kunaver *et al.* (2010) montre qu'il est également possible d'obtenir un polyester à partir de bois de résineux liquéfié dans un mélange de diéthylène glycol et de glycérol (20:80) à 160 °C pendant 2 heures. L'acide adipique et l'anhydride d'acide phtalique sont utilisés pour la

synthèse du polyester. Le bois liquéfié permet de remplacer 23 % du diol dans la synthèse des polyesters. Le polyester visqueux peut être utilisé dans la synthèse de mousses polyuréthanes.

4.4 Conclusion

La liquéfaction de la biomasse permet la synthèse de nombreux types de résines permettant l'élaboration de matériaux aux propriétés très variées. Certains matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques (résistance ou au contraire flexibilité), une résistance au feu améliorée et une biodégradabilité (mousses polyuréthanes). Ces résines peuvent avoir des caractéristiques intéressantes pour l'imprégnation et la préservation du bois. Les principales difficultés pour ce type d'application sont une imprégnation difficile liée à la viscosité des résines, les paramètres de polymérisation (réactivité, résines bicomposants, conditions de réticulation), et le caractère biodégradable de certaines résines.

Deuxième partie

**Protocoles expérimentaux et
matériels**

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Chapitre 1 Analyse et caractérisation des écorces | 61 |
| 1.1 Préparation des écorces de <i>Picea abies</i> | 61 |
| 1.2 Détermination de l'humidité des écorces de <i>Picea abies</i> | 62 |
| 1.3 Détermination du taux d'extractibles dans les écorces de <i>Picea abies</i> | 62 |
| 1.4 Détermination du taux de lignine de Klason dans les écorces de <i>Picea abies</i> | 63 |
| 1.5 Détermination du taux d'holocellulose, de cellulose et d'hémicellulose | 64 |
| 1.6 Détermination du taux de cendres | 64 |
| 1.7 Détermination des phénols totaux | 64 |
| 1.8 Le dosage du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural par HPLC | 65 |
| 1.9 Analyse FTIR | 65 |
| 1.10 La détermination du nombre de Stiasny | 65 |
| 1.11 Dosage des sucres simples par HPLC ionique | 65 |
| Chapitre 2 La méthodologie des plans d'expériences | 67 |
| 2.1 Introduction | 67 |
| 2.2 Le principe des plans d'expériences | 67 |
| 2.3 Les différents types de plans d'expériences | 69 |
| 2.3.1 Les plans factoriels complets | 69 |
| 2.3.2 Les plans factoriels fractionnaires | 70 |
| 2.3.3 Les plans pour surface de réponse | 70 |
| 2.3.4 Les autres types de plans d'expériences | 70 |
| 2.3.5 La méthodologie des plans d'expériences | 71 |
| 2.3.6 L'expérimentation | 71 |
| 2.4 L'analyse des résultats | 72 |
| 2.4.1 Calcul des coefficients du modèle | 72 |
| 2.4.2 Analyse de la variance et validité du modèle | 73 |
| 2.4.3 Analyse de la régression | 73 |
| 2.4.4 Détermination des facteurs significatifs | 75 |
| 2.4.5 Les représentations graphiques | 75 |
| Chapitre 3 Les prétraitements | 77 |
| 3.1 Le protocole d'hydrolyse des écorces | 77 |
| 3.1.1 Les essais d'hydrolyse sous reflux | 77 |
| 3.1.2 Méthodologie d'optimisation de l'hydrolyse sous reflux par les plans d'expériences | 78 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 4 La liquéfaction des écorces | 79 |
| 4.1 La liquéfaction dans le phénol sous reflux | 79 |
| 4.2 La liquéfaction dans les alcools polyhydriques sous reflux | 80 |
| 4.3 La liquéfaction dans un mélange solvant phénol/eau/éthanol sous pression . . | 80 |
| Chapitre 5 Synthèse et caractérisation des résines d'imprégnation | 83 |
| 5.1 Introduction | 83 |
| 5.2 Synthèse d'une résine de type résol | 83 |
| 5.3 Le pH | 83 |
| 5.4 Les extraits secs | 83 |
| 5.5 La viscosité | 84 |
| 5.6 Le temps de gel | 84 |
| 5.7 L'analyse thermomécanique | 84 |
| 5.8 L'analyse CPG | 84 |
| Chapitre 6 L'imprégnation du bois, réticulation, et caractérisation des composites | 87 |
| 6.1 Le protocole d'imprégnation | 87 |
| 6.2 Le protocole de lessivage | 87 |
| 6.3 Détermination de l'efficacité antigonflement | 88 |
| 6.4 Le protocole pour les essais biologiques de durabilité | 88 |

1

Analyse et caractérisation des écorces

1.1 Préparation des écorces de *Picea abies*

Les écorces sont ramassées directement sur les troncs dans les parcs de stockage de la scierie Tonnerieux, située à Uxegney dans le département des Vosges. Le prélèvement est effectué sur des arbres récemment abattus, dont l'écorce est saine, non attaquée par les champignons et les insectes, et la plus propre possible. Les écorces possèdent encore une partie interne intacte (figure 33(b)). Le séchage des écorces se fait à l'air ambiant (température de 25-30 °C), pendant

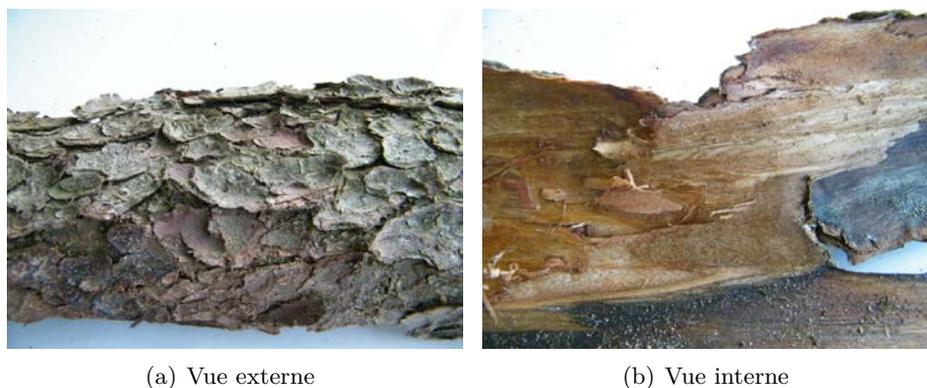


FIGURE 33 – Écorce d'épicéa (*Picea abies*)

plus de deux semaines, dans une pièce bien aérée. Ensuite, les écorces sont tamisées (le but étant d'éliminer les impuretés comme la terre) et broyées sur le broyeur Retsch-SM 2000 (figure 34(b)) équipé d'une grille de sélection des particules de 1 mm (figure 34(a)). Les particules produites ont une taille inférieure au millimètre. Elles sont stockées dans une salle climatisée dont l'hygrométrie est stable (20 °C, 65 % d'humidité). Par la suite, la granulométrie est ajustée en fonction des besoins expérimentaux, comme la caractérisation des écorces qui nécessite des particules inférieures à 420 μm .

Pour l'ensemble des analyses, trois essais sont effectués.

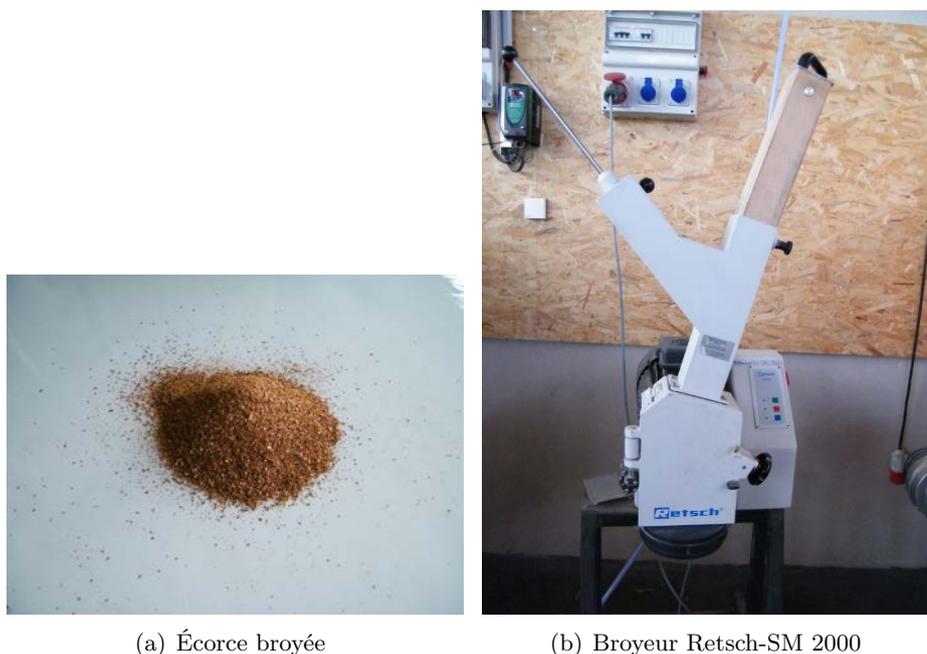


FIGURE 34 – Préparation des écorces d'épicéa (*Picea abies*)

1.2 Détermination de l'humidité des écorces de *Picea abies*

Une masse m_1 d'environ 10 g est placée dans une coupelle, et mise à sécher dans une étuve à 105 °C. Pour la pesée, la coupelle est placée dans un dessiccateur avant la mesure. Le séchage est considéré comme complet après deux mesures de masse constante à une heure d'intervalle, ainsi la masse m_2 est obtenue. Le calcul de l'humidité se fait selon l'équation 1.1.

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (1.1)$$

1.3 Détermination du taux d'extractibles dans les écorces de *Picea abies*

Le taux d'extractibles dans les écorces est déterminé par des extractions successives des écorces dans de l'éther de pétrole, puis dans un mélange toluène/éthanol (1/2, v/v), et dans de l'eau chaude à 100 °C. Les différentes extractions sont réalisées dans un soxhlet de 200 ml. La durée d'un cycle dans le soxhlet est d'environ 20 minutes, une seule extraction dure 9 heures. Un volume de 350 ml de solvant est utilisé à chaque extraction pour 10 g de particules. La quantité d'extractibles dans les écorces est calculée par une pesée directe après évaporation du solvant sous atmosphère réduite à 50 °C, mais aussi à partir de la masse perdue par les écorces. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la masse d'écorce anhydre avec ses extractibles. Les résultats sont une moyenne de trois essais, l'écart type est donné.

Une partie des écorces est extraite une fois de plus dans une solution d'hydroxyde de sodium à 1 % (m/v). L'extraction est réalisée par 55 ml de soude à 1 % par gramme d'écorces, à température ambiante, pendant 24 heures, et dans un bécher. La solution est filtrée sur un



FIGURE 35 – Montages pour l'extraction au soxhlet

papier filtre en fibre de verre à l'aide d'un büchner. Les particules sont séchées à 105 °C, et pesées pour la mesure de la perte de masse. Elles sont conservées pour la détermination du taux de lignine de Klason, d'holocellulose, de cellulose et d'hémicellulose. La solution est conservée pour la détermination des phénols totaux.



FIGURE 36 – Évaporateur rotatif

1.4 Détermination du taux de lignine de Klason dans les écorces de *Picea abies*

La détermination du taux de lignine de Klason se fait sur un échantillon de 0.1 g d'écorce anhydre et sans extractibles, les particules ont une taille inférieure à 420 μm . L'échantillon est introduit dans un bécher, puis 1.5 ml d'acide sulfurique froid (15 °C) à 72 % en volume sont lentement ajoutés. Le mélange est bien agité pendant plus d'une minute, puis le bécher est placé dans un bain-marie pendant deux heures à une température de 18 à 20 °C, le mélange est fréquemment agité. Puis, il est dilué par 35 ml d'eau distillée (la concentration de l'acide sulfurique est ramenée à 3 % en volume). Le mélange est chauffé dans un autoclave à 120 °C, pendant une heure. Le mélange est filtré dans un verre fritté de masse connue, rincé par 50 ml d'eau chaude, et placé dans une étuve à 105 °C jusqu'à obtenir une masse constante. Le verre fritté et les résidus de lignine sont pesés après avoir été refroidis dans un dessiccateur. Le taux de lignine est exprimé par le rapport de la masse de lignine obtenue sur la masse d'écorces anhydres avant extraction (Rowell, 2005; ASTM D1106 - 96, 2007).

1.5 Détermination du taux d'holocellulose, de cellulose et d'hémicellulose

Le taux d'holocellulose est déterminé par délignification de la matière lignocellulosique dans le chlorite de sodium.

2.5 g de particules préalablement débarrassées des extractibles sont ajoutés dans un ballon bicol de 250 ml avec 80 ml d'eau distillée, 1 g de chlorite de sodium et 0.5 ml d'acide acétique. Le ballon est chauffé à 70 °C sous reflux et agitation. Pendant 8 heures, 1 g de chlorite de sodium et 0.5 ml d'acide acétique sont ajoutés toutes les heures. Puis le mélange est laissé une nuit à 70 °C sans ajout supplémentaire de chlorite de sodium ou d'acide acétique. L'holocellulose est filtrée sur un büchner et un papier filtre en fibre de verre, rincée par de l'acétone et mise à sécher dans une étuve à 105 °C. Le taux d' α -cellulose est déterminé par une extraction des hémicelluloses dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 17.5 % (m/v). Pour l'extraction des hémicelluloses, 2 g d'holocellulose sont introduits dans un bécher, puis 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 17,5% sont ajoutés, cet ajout est renouvelé deux fois à 5 minutes d'intervalle. Ensuite, le mélange est laissé 30 minutes. Puis, 33 ml d'eau distillée sont ajoutés, le mélange est laissé une heure à 20 °C. L'holocellulose est filtrée dans un büchner avec un papier filtre en fibre de verre, et lavée par de l'eau distillée. Finalement, la solution est lavée une dernière fois par 15 ml d'acide acétique à 10 %, puis par de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre mesuré au papier pH. La cellulose est séchée à l'étuve à 105 °C. Le taux d'holocellulose est déterminé par le rapport de la masse d'holocellulose sur la masse d'écorce anhydre avant extraction (Rowell, 2005).

1.6 Détermination du taux de cendres

La détermination du taux de cendres est réalisée sur un gramme d'écorces, mais aussi sur la lignine extraite des écorces afin de corriger les taux de lignine, et de cellulose. L'échantillon est placé dans un creuset en quartz de masse connue. Ensuite, l'échantillon et le creuset sont placés une heure et demie dans un four à mouffles à 900 °C. Les cendres sont pesées. Le taux de cendres est exprimé comme le rapport de la masse de cendres sur la masse d'écorces anhydres (Rowell, 2005).

1.7 Détermination des phénols totaux

Les phénols totaux sont déterminés par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu. Cette méthode est basée sur la réduction du réactif de Folin-Ciocalteu par le groupe hydroxyle des composés phénoliques formant un composé de couleur bleu.

L'analyse des phénols totaux est effectuée sur les extractibles des écorces et sur ceux des écorces hydrolysées. L'échantillon analysé est dilué dans de l'eau distillée afin d'avoir une absorbance inférieure à 0.300. 4 ml d'une solution de carbonate de sodium anhydre à 2 % (m/v) fraîchement préparée sont ajoutés à 0.2 ml de l'échantillon dilué, dans un tube à essai. Le tube est mélangé au vortex puis laissé 5 minutes. 0,2 ml du réactif de Folin-Ciocalteu dilué de moitié à l'eau distillée est ajouté, et mélangé au vortex. Le tube est laissé 30 minutes à température ambiante. La lecture de l'absorbance est faite à 750 nm. La lecture de l'absorbance ne doit pas se faire au-delà d'une heure. Une courbe d'étalonnage est réalisée à partir de solutions d'acide

gallique de 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20 et 0.25 g.L⁻¹. Le spectrophotomètre Pharmaspec UV-1700 de Shimadzu est calibré à partir d'une solution préparée selon la méthode décrite précédemment, l'échantillon étant remplacé par de l'eau distillée afin d'obtenir un blanc de référence. Les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par gramme d'écorce anhydre, sans traitement et sans extraction (Wilfred et Ralph, 2006).

1.8 Le dosage du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural par HPLC

L'hydroxyméthylfurfural et le furfural dans l'hydrolysats d'écorces sont séparés et quantifiés sur le système HPLC Waters 600 équipé d'un thermostat pour la colonne, et d'un détecteur UV à 280 nm. La phase stationnaire est une colonne C18, et la phase mobile est un mélange solvant eau/méthanol/acide acétique (80/10/3) sous conditions isocratiques. L'éluent est dégazé avant utilisation par un flux d'hélium pendant 20 minutes. Les échantillons sont injectés dans une boucle de 20 µL, et la séparation est réalisée sous un débit de 1 mL.min⁻¹ à 25°C. L'acquisition des résultats est réalisée avec le logiciel Empower.

1.9 Analyse FTIR

Les analyses FTIR sont réalisées sur l'appareil de mesure IR Affinity-1 de Shimadzu. L'acquisition et le traitement des résultats sont réalisés avec le logiciel IRsolution. Les échantillons sont broyés au mortier et mélangés avec de la poudre de KBr (10 mg d'échantillon pour 200 mg de KBr). La poudre est transformée en pastille sous une pression de 10000 PSI. Les spectres FTIR subissent une correction de la ligne de base, et une normalisation.

1.10 La détermination du nombre de Stiasny

Le nombre de Stiasny permet de déterminer la réactivité des tanins issus d'une méthode d'extraction. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et régulièrement utilisée dans la littérature, donc les données peuvent être comparées. En outre, cette méthode permet de déterminer le potentiel des tanins analysés pour leur application dans la synthèse d'adhésifs. Cette méthode est basée sur la condensation des tanins avec le formaldéhyde en milieu acide.

0.2 g d'extrait tannique est ajouté à 5 ml d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % et 5 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 mol.l⁻¹. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 30 minutes. Ensuite, la solution encore chaude est filtrée sur un verre fritté n° 3. Le précipité est séché à l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Le nombre de Stiasny s'exprime comme le rapport de la masse de précipité sur la masse d'extrait initialement ajouté.

$$\text{Nombre de Stiasny \%} = \frac{\text{Masse du précipité}}{\text{Masse initiale de tanin}} \times 100 \quad (1.2)$$

1.11 Dosage des sucres simples par HPLC ionique

La séparation et la quantification des sucres neutres issus des différents hydrolysats (lignine de Klason et hydrolyse des polysaccharides) sont réalisées avec le système Dionex ICS-3000

équipé d'une pompe à gradient SP, un système d'injection automatique, et un détecteur électrochimique muni d'une électrode en or, une électrode de référence Ag/AgCl et le logiciel d'analyse Chromeleon V6.8 (Dionex corp, USA). La référence de la colonne est carbopac PA1 (4 x 250 mm, Dionex) avec une colonne de garde (4 x 50 mm, Dionex) sous des conditions isocratiques avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1mM comme phase mobile. L'éluent est dégazé avant utilisation par un flux d'hélium pendant 20 minutes, et conservé sous pression d'hélium. Après chaque injection, la colonne est lavée par une solution d'hydroxyde de sodium à 200 mM pendant 10 minutes, et rééquilibrée pendant 15 minutes avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mM. Le volume d'injection est de 25 μL . L'analyse est réalisée à 25 °C sous un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les solutions d'hydrolyse issues de la lignine de Klason et de l'optimisation de l'hydrolyse des écorces sont ramenées à 1 litre avant l'analyse des sucres simples.

2

La méthodologie des plans d'expériences

2.1 Introduction

Un plan d'expériences permet de mettre en place une méthodologie de manière à être plus rigoureux, et d'organiser les essais. Différents plans d'expériences existent, chaque plan d'expériences présente un certain nombre d'avantages et de défauts. Certains permettent de limiter le nombre d'essais, d'autres sont exhaustifs, ou adaptés à des conditions particulières.

La méthodologie des plans d'expériences possède un vocabulaire qui lui est propre.

Les facteurs sont l'ensemble des paramètres expérimentaux contrôlables qui influencent un ou des critères caractéristiques du phénomène étudié qui sont appelés réponses. Une réponse est une grandeur physique mesurable. Les interactions sont les effets conjugués entre plusieurs facteurs (par exemple les effets synergiques entre plusieurs facteurs).

2.2 Le principe des plans d'expériences

Un plan d'expériences permet d'analyser un phénomène de manière méthodique. La manière traditionnelle d'étudier un phénomène dépendant de plusieurs facteurs expérimentaux est de faire varier un facteur en fixant tous les autres. Cette manière de procéder suit un plan d'expériences particulier, où les interactions ne sont pas prises en comptes. La première étape d'un plan d'expériences consiste à collecter un maximum d'informations sur le phénomène étudié. L'expérience des anciens, une recherche bibliographique approfondie, et des essais préliminaires sont nécessaires pour établir un plan.

L'analyse des plans d'expériences passe par l'utilisation de variables centrées réduites pour désigner les différents niveaux des facteurs. En effet, les variables dans les plans d'expériences sont centrées sur 0, et elles sont réduites à l'intervalle $[-1, +1]$. Ainsi, un facteur, par exemple la température dans une réaction chimique, prenant comme niveaux 50 et 100 °C, aura comme modalités en variables centrées réduites -1 et 1. L'utilisation de variables centrées réduites permet une meilleure comparaison, car les différences de domaine entre les facteurs sont éliminées.

La notion de domaine expérimental est importante dans la théorie des plans d'expériences. Pour un nombre maximal de trois facteurs, l'ensemble des essais peut être représenté graphiquement dans un repère à trois dimensions pour trois facteurs, et deux dimensions pour deux

facteurs. Le domaine expérimental est un cube (3 facteurs) ou un plan (2 facteurs). Chacun des axes est représentatif d'un facteur. Les unités sont les niveaux des facteurs. La figure 37 est une représentation graphique d'un domaine expérimental et des essais (en rouge) d'un plan d'expériences complet 3^3 . Si seuls les essais au sommet du cube sont réalisés, le plan correspondant est un plan 2^3 . Cette dénomination des plans d'expériences indique que le plan permet l'étude de 3 facteurs à 2 niveaux. Lorsque le nombre de facteurs est supérieur à trois, la représentation graphique n'est plus possible. Le domaine expérimental est représenté par un hypercube. L'ensemble des essais du plan d'expériences est présenté sous forme matricielle. Le tableau 7 est une matrice d'expériences d'un plan complet 2^3 . La notion d'interaction intervient dans les

Tableau 7 – Matrice d'expériences d'un plan complet 2^3 (2 niveaux et 3 facteurs)

| Essai | Facteur 1 | Facteur 2 | Facteur 3 | Interaction 12 | Interaction 13 | Interaction 23 | Interaction 123 |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 5 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 6 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |

plans d'expériences, car l'étude de l'effet d'un facteur en fonction du niveau des autres facteurs est possible. En effet, l'interaction entre les facteurs 1 et 2 est forte si la réponse du facteur 1 est très différente lorsque le facteur 2 est à son niveau bas ou à son niveau haut. L'interaction définit si les facteurs ont un effet synergique ou au contraire antagoniste.

Un modèle mathématique est associé aux différents plans d'expériences le plus souvent sous la forme d'un polynôme à plusieurs variables. Ces variables sont les valeurs prises par les niveaux des différents facteurs étudiés. Les coefficients de chaque terme sont la valeur prise par les différents effets. On parle de terme constant qui est la moyenne de l'ensemble des réponses du plan d'expériences (β_0), le terme des effets principaux ($\sum_{i=0}^k \beta_i x_i$), les termes des effets d'interactions ($\sum_{i,j=0}^k \beta_{ij} x_i x_j$), les termes des effets quadratiques ou supérieurs pour un polynôme du second degré ou plus ($\sum_{i=0}^k \beta_{ii} x_i^2$), (équation 2.1). β_i est le coefficient des effets principaux, β_{ij} est le coefficient des effets d'interactions, β_{ii} est le coefficient des effets quadratiques. x_i est le niveau pris par le facteur i, x_j est le niveau pris par le facteur j.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i,j=0}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=0}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (2.1)$$

En fonction des objectifs, du temps, et du budget financier de l'étude, différents plans d'expériences sont envisageables.

Les principaux types de plan d'expériences sont :

- Les plans factoriels complets
- Les plans factoriels fractionnaires
- Les plans pour surface de réponse
- Les plans de mélange

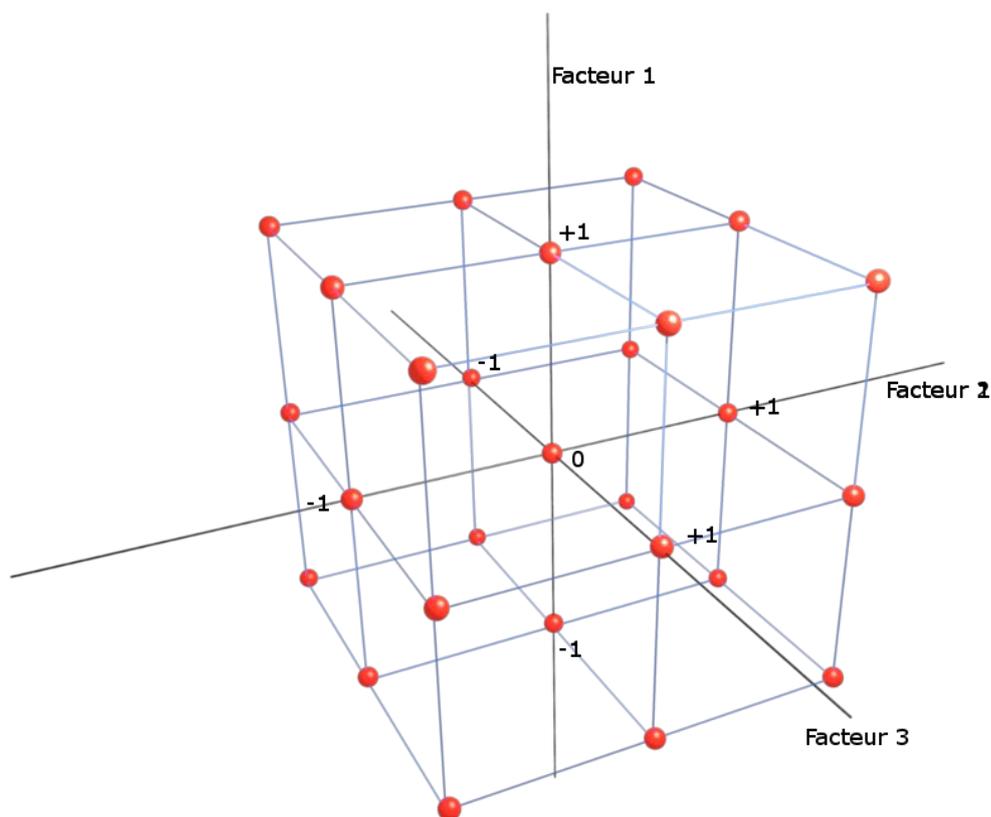


FIGURE 37 – Représentation graphique d'un domaine expérimental et des essais d'un plan complet 2^3

2.3 Les différents types de plans d'expériences

2.3.1 Les plans factoriels complets

Une méthode pour étudier un phénomène dépendant de plusieurs facteurs consiste à réaliser l'ensemble des combinaisons possibles. Chaque valeur prise par chaque facteur est associée l'une à l'autre. Il en résulte un grand nombre d'expériences à réaliser. Ainsi, pour l'étude d'un phénomène dépendant de sept facteurs selon cinq niveaux, le nombre d'expériences à réaliser est de $5^7 = 78\,125$ essais, ce qui est excessif dans la plupart des cas. C'est pourquoi l'on fait appel à des plans factoriels fractionnaires.

2.3.2 Les plans factoriels fractionnaires

Comme leur nom l'indique, les plans d'expériences factoriels fractionnaires ne sont qu'une partie d'un plan factoriel complet. En effet, une construction simple d'un plan d'expériences factoriel fractionnaire est de prendre la moitié des essais d'un plan factoriel complet. Certaines interactions prennent alors une combinaison de niveaux identiques à certains facteurs. Par exemple en considérant la première moitié des essais du tableau 7, les niveaux pris pour chaque essai par le facteur 2 et l'interaction 12 sont identiques. Ils sont aliasés ou confondus entre eux. C'est-à-dire que lors de l'analyse, il ne sera pas possible d'étudier séparément ces deux effets. C'est pourquoi l'utilisation d'un plan d'expériences factoriel fractionnaire nécessite de faire un certain nombre d'hypothèses comme des interactions négligeables par rapport aux effets principaux des facteurs.

Le modèle mathématique associé à ce type de plan est un polynôme comportant tous les facteurs principaux et quelques interactions du deuxième ordre (entre deux facteurs). L'interprétation de ces plans nécessite de connaître la théorie des aliasés, et le calcul de Box. Le plus souvent, ce type de plan permet de faire ressortir les facteurs principaux parmi de nombreux autres facteurs.

2.3.3 Les plans pour surface de réponse

Les plans précédents permettent l'étude d'un phénomène linéaire, c'est-à-dire que l'ensemble des réponses appartient à une droite. Les plans du second degré permettent d'étudier un phénomène dont les réponses appartiennent à une courbe. Ces plans sont des plans pour surface de réponse, la modélisation de l'ensemble des réponses sur le domaine expérimental est une surface. Trois principaux types de plans pour surface de réponse sont utilisés :

- Les plans composites
- Les plans de Box-Benkhen
- Les plans de Doehlert

Les plans composites ont la propriété de permettre l'étude dans un premier temps d'un phénomène pouvant être modélisé par un polynôme de degré 1, puis si l'étude le nécessite de poursuivre avec des essais complémentaires tout en conservant les premiers essais l'étude d'un phénomène pouvant être modélisé par un polynôme de degré 2.

Les plans de Box-Benkhen permettent à partir d'un premier plan d'étudier un facteur supplémentaire par des essais complémentaires.

Enfin, les plans de Doehlert permettent d'élargir le domaine expérimental par des essais complémentaires aux premiers.

2.3.4 Les autres types de plans d'expériences

Les plans présentés sont les principaux plans d'expériences que l'on peut rencontrer. Néanmoins, de nombreux autres plans d'expériences sont envisageables. Un plan d'expériences peut être formé par la combinaison de conditions aléatoirement choisies, ce type de plan est souvent peu fiable. Certains plans sont dits optimaux, c'est-à-dire que les points expérimentaux vont être déterminés en fonction des conditions applicables, du phénomène observé, des critères d'optimisation choisis, et du modèle postulé. Ces plans sont construits à partir d'algorithmes complexes.

Les plans de mélange sont adaptés à l'étude de mélanges tels que des formulations. Dans les précédents plans, les facteurs sont indépendants entre eux. C'est-à-dire qu'un niveau peut être fixé en toute liberté, sans prendre en compte le choix des niveaux des autres facteurs. Pour l'étude d'un phénomène variant suivant la proportion de trois constituants, fixer la proportion de deux composants donne la proportion du troisième. La somme des proportions doit toujours être égale à 100 %. Ainsi, un plan de mélange permet d'avoir des niveaux qui suivent cette règle. Pour l'étude de trois facteurs, le domaine expérimental est représenté par un triangle dont chaque côté représente la proportion d'un produit.

2.3.5 La méthodologie des plans d'expériences

Il n'existe pas de méthode universelle. L'expérimentateur va opter pour une méthode en fonction des connaissances déjà acquises sur le sujet d'étude, des contraintes économiques, des contraintes de temps. En général, une première étude est réalisée dans le but de limiter les paramètres. Dans cette optique, l'utilisation d'un plan factoriel fractionnaire est nécessaire. Un criblage des facteurs est réalisé, son but est de déterminer les facteurs dont les effets sont les plus importants. L'utilisation de ces plans oblige de poser certaines hypothèses sur les interactions, par exemple les interactions entre trois facteurs et plus sont négligeables, et certains facteurs sont aliasés avec des interactions entre deux facteurs. Dans ce cas, le terme utilisé pour désigner les coefficients du modèle est un contraste. La réalisation de l'essai optimal donné par le modèle, ainsi que l'essai au centre du domaine expérimental permet la validation ou le rejet du modèle linéaire.

À la suite du plan de criblage, plusieurs cas peuvent se présenter :

- Le modèle est accepté, l'optimum atteint est suffisant pour l'étude, l'étude peut être stoppée et les conclusions rendues.
- Le modèle est accepté, mais l'optimum atteint n'est pas suffisant. Un second plan d'expériences est proposé avec un nombre de facteurs restreint aux plus significatifs, et avec un domaine expérimental déplacé en direction du nouvel optimum.
- Le modèle n'est pas valide, le phénomène n'est pas linéaire. Un deuxième plan d'expériences du second degré est proposé avec les facteurs les plus significatifs, le domaine expérimental peut être ajusté si nécessaire.

Le choix d'arrêter les expériences dépend des contraintes économiques, de temps, et des objectifs de l'étude. La finesse des résultats peut toujours être améliorée par un domaine expérimental réduit autour de l'optimum, ou par la répétition des résultats.

La méthodologie des plans d'expériences ne doit jamais prendre plus d'importance que les raisonnements scientifiques. Les décisions doivent toujours être prises en considération des connaissances, et de la réflexion scientifique.

2.3.6 L'expérimentation

L'expérimentation dans les plans d'expériences est très importante. Il est nécessaire d'être rigoureux, et de respecter scrupuleusement les niveaux donnés par le plan d'expériences. Une erreur de retranscription des résultats, ou de lecture des paramètres expérimentaux sont des sources courantes d'erreurs. La recherche des valeurs anormales est difficile, il faut les éviter.

Les soins apportés dans l'expérimentation permettent de réduire les erreurs expérimentales à l'origine de la variabilité des résultats, ainsi une meilleure précision est obtenue. Certaines

pratiques expérimentales peuvent amener des erreurs qu'il est possible de mesurer, par exemple la réalisation des expériences séparées dans le temps par une longue période. La méthode des blocs prend en compte cette erreur dans le plan d'expériences comme un facteur avec un niveau pour la première série d'expériences, et un autre niveau pour la seconde série d'expériences. Les écarts à la moyenne entre les deux séries correspondent à l'erreur expérimentale introduite par la méthodologie de l'expérimentateur.

2.4 L'analyse des résultats

L'analyse des résultats d'un plan d'expériences commence par une analyse des résultats bruts, le but étant de repérer d'éventuelles valeurs aberrantes qui doivent être enlevées des résultats. Une valeur aberrante et la dispersion des résultats sont deux notions différentes. La dispersion des résultats provient de l'expérimentation, elle est récurrente et systématique, elle dépend des méthodes de mesure utilisées, mais aussi de la variabilité propre au phénomène étudié. Les valeurs aberrantes proviennent d'erreur de calcul, de manipulation, ou de retranscription des résultats. Normalement, elles sont rares. La répétition des résultats permet de repérer beaucoup plus facilement ce type d'erreur.

La seconde étape est le calcul des coefficients des différents effets des facteurs.

2.4.1 Calcul des coefficients du modèle

Pour un plan d'expériences comportant deux niveaux pour chaque facteur, le calcul des coefficients du modèle mathématique associé est simple. La moyenne des résultats est calculée ce qui donne le terme constant, ainsi que la moyenne des résultats correspondant à chaque niveau de chaque facteur. Par exemple pour la température, la moyenne des résultats quand la température est à 80 °C, et la moyenne des résultats quand la température est à 100 °C sont calculées. Ensuite, la moyenne de ces deux valeurs est calculée. Elle doit être égale à la moyenne de l'ensemble des réponses, cela est vrai pour chaque facteur. L'effet, ou le coefficient est obtenu par la différence entre la moyenne du niveau haut et celle de l'ensemble des réponses (équation 2.2) ou la moitié de la différence entre la moyenne des réponses pour le niveau haut et la moyenne des réponses pour le niveau bas.

Les mêmes calculs sont faits pour déterminer les effets d'interaction.

$$\text{Effet du facteur } T = \text{moyenne des réponses du niveau haut} - \text{moyenne de toutes les réponses} \quad (2.2)$$

Pour un plan d'expériences pour surface de réponses, le calcul des coefficients est plus complexe. La réalisation des essais permet d'obtenir un système d'équations construit à partir des réponses et des niveaux associés aux facteurs. Les coefficients des différents effets peuvent ainsi être calculés si le nombre d'essais est supérieur aux nombres de coefficients à calculer. Néanmoins, les erreurs expérimentales ne permettent pas que le modèle passe exactement par tous les points mesurés. Les coefficients du polynôme seront alors calculés de manière à fournir la meilleure estimation sur les coefficients du modèle en minimisant un critère donné. Cette estimation est calculée à l'aide d'algorithmes par les logiciels statistiques comme R. Le critère le plus courant est le moindre carré. Pour chaque expérience, il existe donc un écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée. Cet écart est le résidu.

$$\text{Résidus} = \text{réponse calculée} - \text{réponse mesurée} \quad (2.3)$$

2.4.2 Analyse de la variance et validité du modèle

Une analyse de la variance permet de valider en partie le modèle. Cette analyse permet d'estimer la justesse du modèle. C'est-à-dire savoir si le modèle est capable de prédire correctement les réponses en fonction des paramètres utilisés. L'analyse de la variance a permis de déterminer l'écart type des coefficients et de connaître les facteurs significatifs. Les résultats sont présentés dans un tableau d'analyse de la variance regroupant les données les plus significatives. Ainsi, le tableau donne pour le modèle, les résidus, et les réponses mesurées, les degrés de liberté, la somme des carrés des réponses ou des résidus corrigés de la moyenne, le carré moyen, le rapport de Fisher, et la probabilité de Fisher.

Tableau 8 – Tableau d'analyse de la variance

| Source de variation | degré de liberté | Somme des carrés | Carrés moyens | Rapport de Fisher | Probabilité P | Source Influyente |
|---------------------|------------------|------------------|---------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| Modèle | p-1 | SCR | CMR | CMR/CME | $P(F \geq F_{obs})$ | $P < \alpha$ |
| Résidus | N-p | SCE | CME | | | |
| Total | N-1 | SCT | | | | |

Dans pratiquement tous les cas, le terme constant est présent (différent de 0), mais il n'a pas d'intérêt dans l'analyse de la variance.

Pour le modèle, le degré de liberté correspond au nombre de coefficients moins le terme constant (p-1). Pour les réponses mesurées, le degré de liberté correspond au nombre d'essais moins un essai (N-1). Le degré de liberté des résidus est la différence entre le degré de liberté du modèle et celui des réponses mesurées (N-p).

La somme des carrés du modèle (SCR) est la somme des carrés des réponses calculées corrigées de la moyenne, la somme des carrés des résidus (SCE) est la somme des carrés des réponses mesurées corrigée des réponses calculées, la somme des carrés total est la somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne (SCT). Les valeurs doivent satisfaire l'équation $SCR+SCE=SCT$. Le carré moyen du modèle et des résidus est calculé en divisant la somme des carrés par les degrés de liberté respectifs. Ils permettent d'obtenir le rapport de Fisher qui est le rapport du carré moyen du modèle par le carré moyen des résidus. Le rapport de Fisher permet d'obtenir, par la loi de Fisher, la probabilité P de Fisher qui donne la probabilité qu'une réponse expérimentale soit en dehors des limites données par le modèle. Ainsi, une probabilité très faible indique que les variations des réponses mesurées ont pour origine les facteurs. Une probabilité forte indique que les variations des réponses mesurées sont du même ordre de grandeur que les résidus. Une source est considérée comme influente pour une probabilité limite α qui est souvent de 10 ou 5 % suivant les domaines (tableau 8).

2.4.3 Analyse de la régression

L'analyse de la régression permet d'estimer la capacité du modèle à décrire le phénomène étudié. Le coefficient de détermination est le rapport entre la somme des carrés des réponses

Tableau 9 – Tableau d'analyse du défaut d'ajustement

| Source de variation | degré de liberté | Somme des carrés | Carrés moyens | Rapport de Fisher | Probabilité P | Source Influente |
|---------------------|------------------|------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------|
| Défaut d'ajustement | n-p | SCE-SCEP | $\frac{SCE-SCEP}{n-p}$ | $\frac{CMEP}{\frac{SCE-SCEP}{n-p}}$ | P(F ≥ F _{obs}) | P < α |
| Erreur pure | N-n | SCEP | | | | |
| Résidus | N-p | SCE | CME | | | |

calculées corrigées de la moyenne et la somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne soit $R^2 = SCR/SCT$.

Pour la comparaison de différents modèles, il est nécessaire de calculer le coefficient de corrélation ajusté. En effet, le coefficient de corrélation est fonction du nombre de coefficients du modèle. Ainsi, pour permettre une comparaison plus juste entre deux modèles possédant un nombre de coefficients différent, le coefficient de corrélation est obtenu d'après l'équation 2.4.

$$R^2 \text{ ajusté} = 1 - \left(\frac{DDL \text{ des réponses mesurées}}{DDL \text{ des résidus}} \right) \times (1 - R^2) \quad (2.4)$$

L'écart type résiduel est la racine carrée de la variance des résidus, soit la racine carrée du carré moyen des résidus (équation 2.5).

$$Ecart \text{ type} = \sqrt{Carré \text{ moyen des résidus}} \quad (2.5)$$

Le calcul du défaut d'ajustement permet de savoir si le modèle suit bien les variations observées ou si un modèle différent serait plus adapté. La somme des carrés des résidus est composée de deux termes, l'un étant relatif aux erreurs expérimentales liées aux essais répétés, et l'autre étant relatif au défaut d'ajustement c'est-à-dire à la capacité du modèle à parfaitement décrire le phénomène où les essais répétés ne sont pas pris en compte. Ainsi, un modèle non adapté donnera une somme des carrés liés à l'ajustement très importante, tandis qu'une variabilité importante des répétitions donnera une somme des carrés liés à l'erreur pure importante.

Le degré de liberté des résidus est la différence entre le nombre d'essais et le nombre de coefficients du modèle. Le degré de liberté de l'erreur pure est le nombre de répétitions moins une. Le degré de liberté du défaut d'ajustement est la différence entre le nombre d'observations distinctes (sans les répétitions) et le nombre de coefficients du modèle. Le degré de liberté de l'erreur pure est la différence entre le nombre d'observations totales et le nombre d'observations distinctes. Le degré de liberté des résidus est la somme des deux degrés de liberté précédents. La somme des carrés de l'erreur pure est la somme des carrés des résidus des essais répétés. La somme des carrés du défaut d'ajustement est la différence entre la somme des carrés des résidus et de l'erreur pure. Ensuite, le calcul des carrés moyens est le rapport de la somme des carrés par le degré de liberté correspondant. Enfin, le rapport de Fisher est calculé comme le rapport des carrés moyens du défaut d'ajustement et de l'erreur pure ce qui nous permet d'obtenir la probabilité P de Fisher. Plus cette probabilité est petite et plus l'ajustement du modèle sur les points expérimentaux est bon (tableau 9).

2.4.4 Détermination des facteurs significatifs

L'analyse de la variance est utilisée pour déterminer si l'effet d'un facteur est significatif sur la réponse, ou s'il est du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats avec le test de Fisher. A partir des coefficients trouvés, un modèle mathématique de type polynomial est construit (équation 2.6). Les réponses calculées sont obtenues. La différence entre les réponses calculées et les réponses mesurées donne les résidus (équation 2.3).

$$\text{Réponse} = a_0 + \sum_{i=1}^n \text{Coefficient } a_i \times \text{la variable } X_i \text{ du facteur } i \quad (2.6)$$

a_0 est le coefficient constant correspondant à la moyenne des réponses.

Le rapport de Fisher est le rapport de la variance d'un facteur avec la variance des résidus (CME). La variance d'un facteur est obtenue à partir du rapport de sa somme des carrés corrigés de la moyenne et du degré de liberté. Le rapport de Fisher pour chacun des coefficients du modèle permet d'obtenir la probabilité P correspondante. Une faible valeur de cette probabilité permet de dire que le facteur est significatif. La limite de significativité d'un facteur est couramment prise à 5% ou 10% en fonction du domaine d'étude.

2.4.5 Les représentations graphiques

Parmi les techniques mises en œuvre, le diagramme en bâton et un graphique de type Pareto sont utilisés. Le diagramme de Pareto permet une visualisation des facteurs ayant les effets les plus importants sur la réponse. Le graphique de Daniel est une autre méthode de visualisation des facteurs les plus influents basée sur des grandeurs statistiques. Ces diagrammes sont très utilisés pour l'analyse des plans de criblage puisque la mise en évidence des facteurs principaux est la seule fonction de ce type de plan.

Pour la représentation graphique des plans d'expériences permettant l'étude d'un phénomène, le graphique des effets est intéressant. Il présente visuellement l'effet d'un facteur avec le niveau bas et le niveau haut. Ces représentations graphiques permettent une interprétation des résultats plus facile.

D'autres représentations graphiques sont utilisées pour vérifier la justesse d'un plan d'expériences. Le graphique des réponses mesurées en fonction des réponses calculées permet de repérer les valeurs aberrantes dans le cas d'un plan répété, mais aussi d'évaluer la dispersion des résultats et la capacité du modèle à reproduire le phénomène. Ce graphique vient en complément d'une analyse de la variance.

L'analyse d'un plan d'expériences passe par une analyse des résidus. Cette analyse permet de vérifier le plan et d'en tirer des informations complémentaires. Si la représentation graphique des résidus (différence entre les réponses calculées et les réponses mesurées) en fonction des essais ou des réponses mesurées ou calculées présente une tendance, alors soit l'étude présente des facteurs qui ne sont pas pris en compte (essais trop séparés dans le temps, ou réalisés dans des laboratoires différents), soit le phénomène n'est pas linéaire sur le domaine expérimental, et il faut envisager un plan du second degré.

Pour la représentation graphique des plans du second degré, une surface en trois dimensions est couramment utilisée. L'axe vertical est la réponse, le plan horizontal est formé par les axes de deux facteurs. Ce graphique en trois dimensions peut être représenté en deux dimensions par

les courbes isoréponses (projection de la surface sur le plan horizontal). Seulement deux facteurs peuvent être considérés sur une surface de réponse. L'effet des autres facteurs sur la réponse est soit visualisé sur différentes représentations graphiques en 3 dimensions, soit en représentant différentes surfaces de réponses sur le même graphique en fonction des différents niveaux.

3

Les prétraitements

3.1 Le protocole d'hydrolyse des écorces

3.1.1 Les essais d'hydrolyse sous reflux

Les écorces sont hydrolysées dans une solution aqueuse contenant 3 % d'acide sulfurique. Une masse de 25 g d'écorce est introduite dans un ballon monocol de 500 ml, puis 250 ml d'une solution d'acide sulfurique à 3 % sont ajoutés. La solution est portée à ébullition pendant 5 heures sous reflux. Ensuite, la solution est filtrée sur un papier filtre en fibre de verre, et lavée par 500 ml d'eau distillée chaude. Les écorces sont séchées à 105 °C et pesées pour la mesure de la perte de masse. Elles sont conservées pour la détermination du taux d'extractibles et du taux d'holocellulose. La concentration en acide, la quantité de solution d'hydrolyse, le temps de réaction et la température sont donnés par les essais des plans d'expériences mis en œuvre.

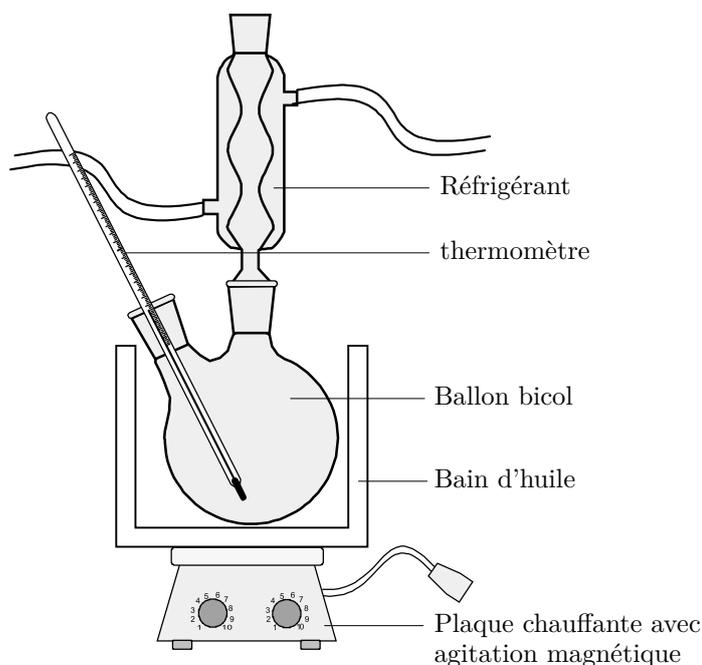


FIGURE 38 – Montage pour l'hydrolyse des écorces sous reflux

3.1.2 Méthodologie d'optimisation de l'hydrolyse sous reflux par les plans d'expériences

La bibliographie fournit peu de données sur l'hydrolyse sous reflux de la biomasse. Les études sont principalement menées sur l'hydrolyse sous pression à haute température qui est plus efficace, mais nécessite des moyens plus importants. Dans un premier temps, un plan d'expériences de criblage est réalisé pour déterminer les facteurs les plus influents. Les réponses étudiées sont le taux de lignine, le taux d'holocellulose, les taux d'extractibles, les taux de sucres, les taux de furfural et d'hydroxyméthylfurfural. Les facteurs étudiés sont le temps de réaction, la concentration en acide, la température, le rapport solide/liquide, la taille des particules.

4

La liquéfaction des écorces

4.1 La liquéfaction dans le phénol sous reflux

Une masse m_1 de particules est ajoutée dans un ballon tricol de 500 ml avec une masse m_2 de phénol et une masse m_3 de catalyseur. L'ensemble doit être bien brassé jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le ballon tricol est placé dans un bain d'huile, surmonté d'un mélangeur mécanique réglé à 300 rpm et d'une colonne à reflux. Le temps de réaction et la température de liquéfaction sont donnés par les tables d'expériences. A la fin du temps de réaction et après refroidissement, le mélange est dilué par 200 ml de dioxane, sous agitation pendant 30 minutes et centrifugé pendant 5 minutes à 4000 rpm sur la centrifugeuse Rotiner 38 de Hettich. La solution est transférée dans un ballon monocol pour être évaporée sous pression réduite à 40 °C afin d'éliminer le solvant de dilution. Les résidus centrifugés sont séchés à l'étuve à 105 °C, et la masse m_4 est déterminée par la pesée des résidus. Le rendement de la liquéfaction (L) est



FIGURE 39 – Centrifugeuse Rotiner 38 hettich

déterminé par le rapport de la masse d'écorces anhydres liquéfiées ($m_4 =$ masse de résidus) sur la masse d'écorce anhydre avant liquéfaction (m_1), (équation 4.1).

$$L = \frac{m_1 - m_4}{m_1} \quad (4.1)$$

Le taux d'écorces liquéfiées (EL) dans les produits de la liquéfaction sont déterminés selon l'équation 4.2.

$$EL = \frac{m_1 * L}{m_1 * L + m_{\text{solvant+catalyseur}}} \quad (4.2)$$

La solution obtenue est conservée pour des analyses ultérieures ou pour la synthèse de résines phénoliques. Le rapport de la masse d'écorce liquéfiée sur la masse de solvant utilisée est aussi une donnée nécessaire. Dans le cadre des applications envisagées, ce rapport est important.

4.2 La liquéfaction dans les alcools polyhydriques sous reflux

La liquéfaction dans les alcools polyhydriques (polyéthylène glycol 400, éthylène glycol et glycérol) est réalisée dans un ballon tricol équipé d'un agitateur mécanique, d'un contrôle de la température et d'un réfrigérant. Une masse d'écorce déterminée est introduite dans le ballon, Le mélange solvant constitué du solvant et de son catalyseur est ajouté dans les proportions prévues pour l'essai. L'ensemble est bien mélangé, puis le ballon tricol est placé dans un bain d'huile préchauffé à la température prévue par l'essai en cours, et le temps est mesuré. À la fin de la réaction, le ballon est immergé dans un bain de glace. Le mélange est dilué par cinq fois son volume d'un mélange dioxane/eau, 80/20. L'ensemble est filtré sur büchner avec un filtre en fibre de verre. Les résidus sont pesés pour calculer le taux de liquéfaction et la solution restante est conservée pour analyse.

4.3 La liquéfaction dans un mélange solvant phénol/eau/éthanol sous pression

La liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol se fait sous pression dans un réacteur en hastelloy fabriqué par Autoclave France afin de résister aux réactifs et aux conditions expérimentales. Une masse déterminée d'écorce est introduite dans le réacteur avec le mélange solvant. 3 % d'acide sulfurique sont utilisés comme catalyseur, la composition du mélange solvant est donnée par les conditions prévues par l'essai. L'ensemble est bien mélangé, puis le réacteur est placé dans le four avec une agitation mécanique. Le four est allumé, le temps de réaction débute au moment où le réacteur a atteint sa température de consigne (30 minutes). Après le temps de réaction prévu, le four est éteint et le réacteur est refroidi en faisant passer de l'eau froide dans le serpentín présent dans le milieu réactionnel. Le mélange est dilué cinq fois par un mélange de dioxane/eau, 80/20, puis filtré sur büchner avec un filtre en fibre de verre. Les résidus sont pesés pour calculer le taux de liquéfaction. La solution est conservée pour analyse.

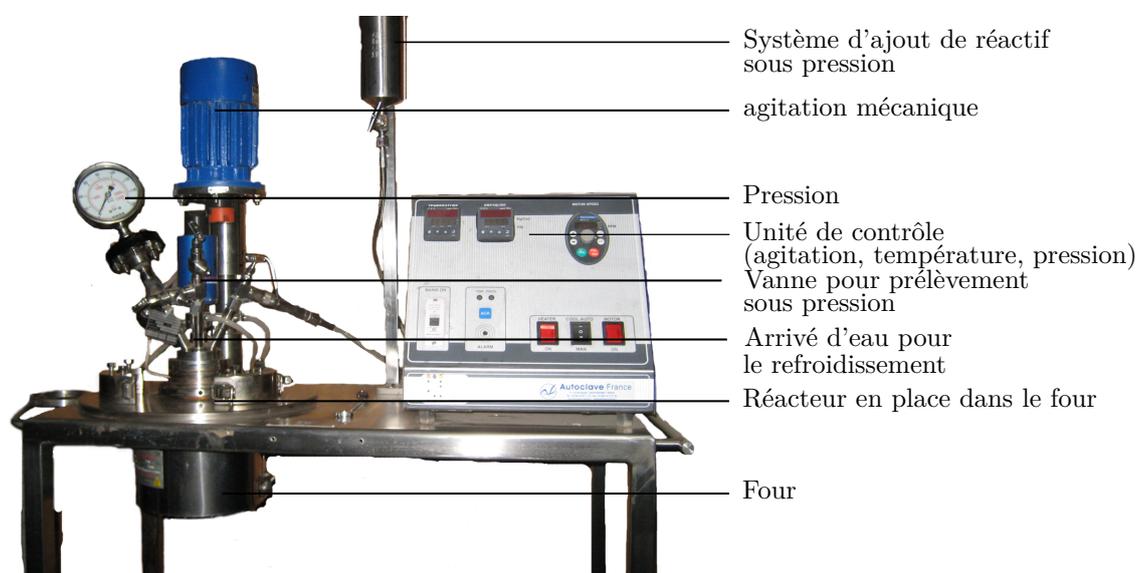


FIGURE 40 – Réacteur pour les réactions de liquéfaction sous pression

5

Synthèse et caractérisation des résines d'imprégnation

5.1 Introduction

5.2 Synthèse d'une résine de type résol

Dans un ballon tricol, muni d'une agitation magnétique, d'un système de chauffage et d'une colonne à reflux, on introduit une masse m_1 d'écorce liquéfiée ou de phénol pur pour la résine standard permettant la comparaison, puis une masse m_2 d'une solution de méthanol/eau, 20/80 en masse, et d'une masse m_3 de paraformaldéhyde. Après 10 minutes d'agitation à 40 °C pour solubiliser le paraformaldéhyde, 5 g de solution de soude à 33 % sont ajoutés toutes les 10 minutes par trois fois. La température est augmentée, pendant cette augmentation deux fois 5 g de solution de soude à 33 % sont à nouveau ajoutés à 10 minutes d'intervalle. Le chauffage est stoppé, une réaction exothermique doit se produire, si nécessaire le ballon est refroidi dans un bain de glace. À la fin de l'exothermie, le chauffage est repris à 94 °C pendant 60 minutes. A la fin de la réaction, le ballon est refroidi à 20 °C.

5.3 Le pH

Le pH de la résine est mesuré sur un pH-mètre d'une précision de 0.01 ([Norme NF EN 1245 T76-103 \(1999\)](#)).

5.4 Les extraits secs

L'extrait sec à masse constante est déterminé ([Norme NF EN 827 T76-101 \(1983\)](#)). 2 g de l'échantillon sont placés sur une coupelle de masse connue et introduits dans une étuve à 105 °C. Pour l'extrait sec à masse constante, l'échantillon est pesé et la valeur est conservée après deux pesées successives identiques à une heure d'intervalle.

5.5 La viscosité

La viscosité est mesurée sur un viscosimètre rotatif à disque Fungilab alpha series muni du disque R3 (Norme NF EN 12092 T76-102 (2002)). La mesure de la viscosité se fait dans un bain-marie sous une température de 25 °C.

5.6 Le temps de gel

Le temps de gel est également déterminé (Norme NF ISO 9396 (2001)). La résine est placée dans un tube à essai, puis chauffée à 150 °C. L'agitation se fait par un mouvement de va-et-vient à l'aide de l'agitateur métallique préconisé par la norme. Le temps de gel est déterminé lorsque le tube suit les mouvements de l'agitateur. La résine est conservée pour la réalisation des tests mécaniques, d'imprégnation et les analyses.

5.7 L'analyse thermomécanique

L'analyse thermomécanique est réalisée sur l'appareil de mesure METTLER TMA 40 avec comme contrôleur METTLER TOLEDO TC15 TA controller. La méthode employée est une flexion trois points, réalisée sur une plage de température de 25 °C à 250 °C, pour une montée en température de 10 °C.min⁻¹. Une masse de résine de 30 mg est placée entre deux lamelles de hêtre. Les éprouvettes de hêtre utilisées mesurent 20 mm de long, 5 mm de largeur pour une épaisseur de 0,4 mm. L'échantillon est mis en appui sur des supports distants de 18 mm, puis il est placé dans le four, sur le support de flexion. La mesure est lancée, elle dure environ une demi-heure. Le module d'élasticité de la colle est obtenu par intégration des courbes de flexion.

5.8 L'analyse CPG

Les résines sont analysées par chromatographie par perméation de gel ou GPC afin de déterminer la répartition des masses molaires des molécules constitutives des différentes résines synthétisées. Les molécules sont séparées lors de leur pénétration dans les pores d'une phase stationnaire. Les plus grosses molécules ne pouvant pénétrer dans les petits pores sont éluées en premier, les petites molécules sont éluées en dernier.

Les échantillons sont dilués dans un solvant, le N,N diméthylformamide (DMF), puis filtrés. La large distribution des molécules nécessite l'emploi de deux colonnes CPG de type phénogel (Phenomenex), une colonne avec une porosité à 10³ Å, et une colonne avec une porosité à 10⁶ Å. Ces colonnes permettent l'analyse de molécules de masse molaire de 1000 à 75000 g.mol⁻¹ pour la première (10³ Å) et de 60000 à 10000000 g.mol⁻¹ pour la deuxième (10⁶ Å). La détection des molécules est réalisée par un réfractomètre Waters 410. La colonne est calibrée au moyen d'une gamme d'étalons de polystyrène de masses molaires connues. La vitesse d'éluion est de 1 mL.min⁻¹. Le solvant d'éluion est le DMF. Le volume de la boucle d'injection est de 20 µL. Les courbes de calibration sont présentées sur les figures 41 et 42.

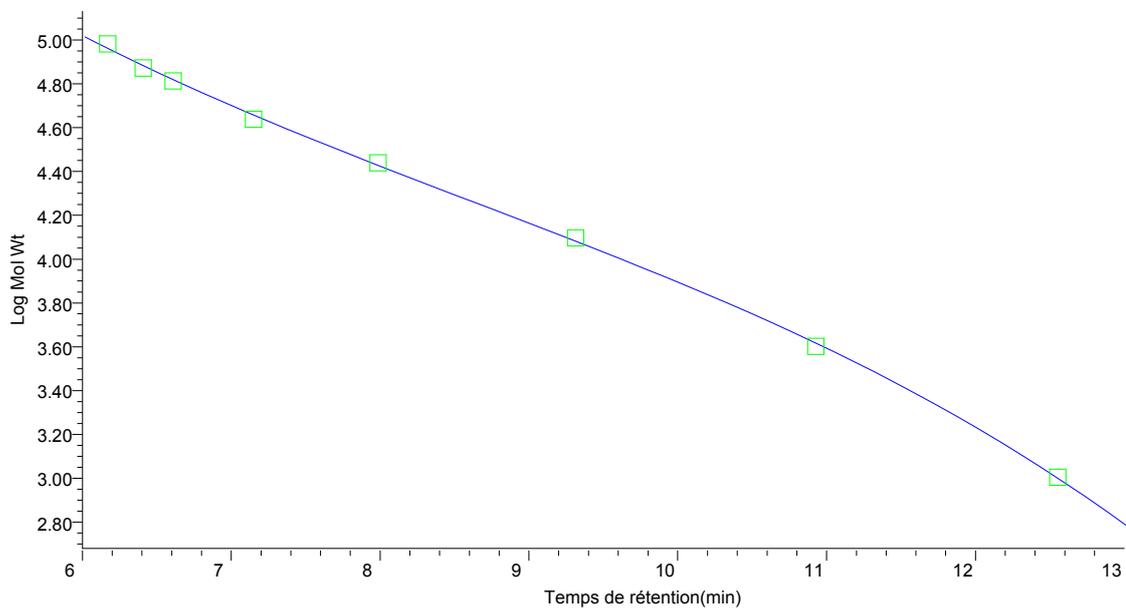


FIGURE 41 – Courbe de calibration CPG (masses moléculaires de 1000 à 96000).

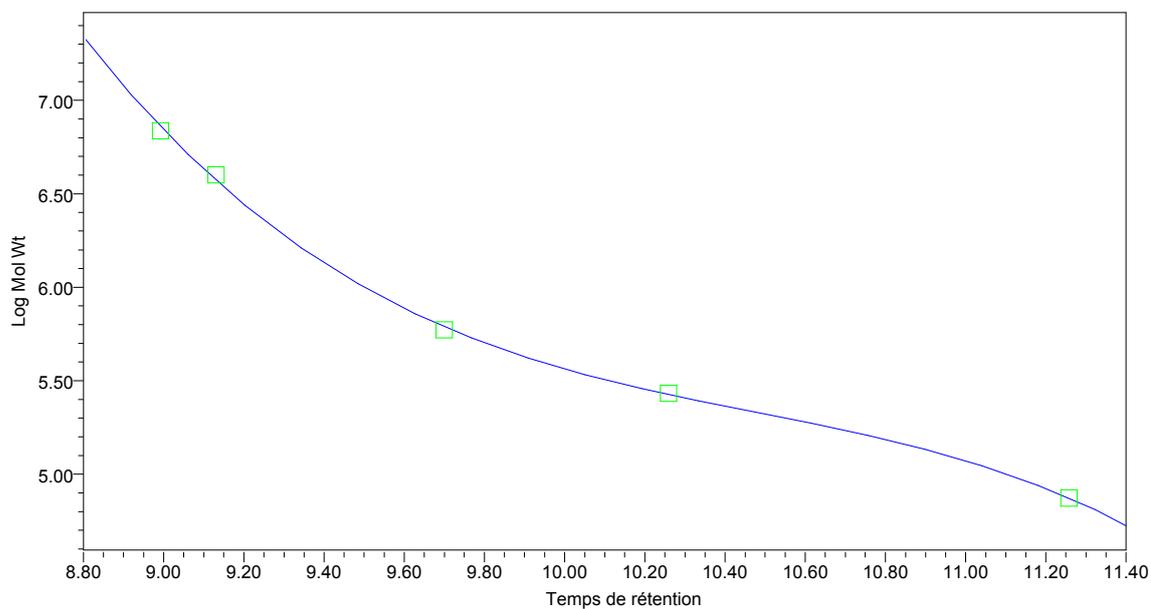


FIGURE 42 – Courbe de calibration CPG (masses moléculaires de 74500 à 6 800 000).

6

L'imprégnation du bois, réticulation, et caractérisation des composites

6.1 Le protocole d'imprégnation

Les éprouvettes de bois subissent un cycle d'imprégnation sous vide de 30 minutes. Ensuite, la solution d'imprégnation est lentement introduite dans la cuve (faire attention de ne pas casser le vide). La pression atmosphérique est rétablie, les éprouvettes restent immergées dans la solution pendant deux heures. Les éprouvettes sont essuyées et pesées pour calculer le taux d'imprégnation (équation 6.1). Elles sont ensuite séchées dans une étuve à 103 °C jusqu'à masse constante, leur masse est à nouveau prise pour calculer le taux de polymère résiduel (équation 6.2).

$$TI (\%) = \frac{m_{imp} - m_0}{m_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned} TI &= \text{Taux d'imprégnation} \\ m_0 &= \text{Masse anhydre avant imprégnation} \\ m_{imp} &= \text{Masse humide après imprégnation} \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$TPR (\%) = \frac{m_{pol} - m_0}{m_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned} TPR &= \text{Taux de polymère résiduel} \\ m_0 &= \text{Masse anhydre avant imprégnation} \\ m_{pol} &= \text{Masse anhydre après imprégnation} \\ &\quad \text{et polymérisation} \end{aligned} \quad (6.2)$$

6.2 Le protocole de lessivage

Le protocole de lessivage est conforme aux préconisations de la norme NF EN 84 (1997). Il est réalisé sur des éprouvettes de hêtre de 20*40*5 mm³ (dimensions longitudinale * radiale * tangentielle). Des cycles d'immersion dans l'eau distillée (5 fois le volume de l'éprouvette) et de séchage sont appliqués sur les éprouvettes. L'essai se fait en trois étapes :

- Une première étape d'immersion dans l'eau pendant 1 heure, 2 heures, et 4 heures avec changement de l'eau entre chaque étape.
- Un séchage à température ambiante de 16 heures
- Une dernière série d'immersion pendant 8, 16 et 48 heures avec un changement de l'eau entre chaque cycle.

Enfin, les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 103 °C jusqu'à masse constante. Elles sont pesées afin de calculer le taux de lessivage résultant de la perte de masse de l'éprouvette suite à l'essai (équation 6.3).

$$TL (\%) = \frac{m_{pol} - m_{lix}}{m_{pol} - m_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned}
 TL &= \text{Taux de lessivage} \\
 m_0 &= \text{Masse anhydre avant imprégnation} \\
 m_{pol} &= \text{Masse anhydre après imprégnation} \\
 &\quad \text{et polymérisation} \\
 m_{lix} &= \text{Masse anhydre après lixiviation}
 \end{aligned}
 \tag{6.3}$$

6.3 Détermination de l'efficacité antigonflement

La détermination de l'efficacité antigonflement ou ASE (anti swelling efficiency) du traitement est réalisée sur des éprouvettes de hêtre de 20*20*50 mm³, les dimensions sont prises précisément à l'état anhydre (pied à coulisse précis à 0.02 mm). Les éprouvettes de hêtre sont immergées dans de l'eau distillée jusqu'à stabilisation de leurs dimensions. Les dimensions des éprouvettes sont mesurées. L'efficacité antigonflement (ASE) se calcule suivant l'équation 6.5 à partir des gonflements (S), (équation 6.4) entre les éprouvettes traitées et les éprouvettes témoins non traitées.

$$S (\%) = \frac{V_{sat} - V_0}{V_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned}
 S &= \text{Gonflement de l'éprouvette} \\
 V_{sat} &= \text{Volume de l'éprouvette saturée en eau} \\
 V_0 &= \text{Volume de l'éprouvette anhydre}
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

$$ASE (\%) = \frac{S_0 - S}{S_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned}
 ASE &= \text{Efficacité antigonflement} \\
 S_0 &= \text{Gonflement des éprouvettes témoins} \\
 S &= \text{Gonflement des éprouvettes traitées}
 \end{aligned}
 \tag{6.5}$$

6.4 Le protocole pour les essais biologiques de durabilité

Le protocole employé est adapté de la norme EN 113. Les éprouvettes de bois sont plus petites permettant un essai plus rapide et une discrimination plus importante des traitements de préservation.

La préparation des boîtes de Petri se fait sous une hotte à flux laminaire pour garantir la stérilité de l'environnement de travail. L'opérateur doit porter des gants, un masque et des lunettes afin d'éviter toute contamination des milieux de culture. Le milieu de culture est constitué d'une solution gélatinée d'agar et de malt (respectivement 2% et 4%) préalablement stérilisée 30 minutes à 120 °C dans un autoclave. Après refroidissement du milieu de culture, les boîtes de pétri sontensemencées à partir de souches actives de *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, *Gloephyllum trabeum*, *Poria placenta*. Après colonisation du milieu de culture, trois éprouvettes de bois sont placées dans chaque boîte de pétri, une éprouvette traitée, une éprouvette traitée et lessivée, et une éprouvette témoin non traitée. Les éprouvettes de hêtre subissent l'attaque de *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, et *Gloephyllum trabeum*. Les éprouvettes en aubier de pin sylvestre subissent l'attaque de *Coniophora puteana*, *Gloephyllum trabeum* et *Poria placenta*. La dimension des éprouvettes est de 5*10*20 mm³. Les boîtes de pétri sont fermées avec une bande de parafilm et placées dans une enceinte climatique à 22 °C, 75 % d'humidité relative pendant 12 semaines. À la fin de la période d'incubation, les éprouvettes de bois sont enlevées, débarrassées du mycélium et séchées à 103 °C jusqu'à masse constante. La perte de masse (PM) est calculée d'après l'équation 6.6.

$$PM (\%) = \frac{m_0 - m_{att}}{m_0} * 100$$

avec :

$$\begin{aligned} PM &= \text{Perte de masse} \\ m_0 &= \text{Masse anhydre avant l'attaque fongique} \\ m_{att} &= \text{Masse anhydre après l'attaque fongique} \end{aligned} \tag{6.6}$$

Troisième partie

Résultats et discussions

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Chapitre 1 Composition chimique des écorces | 95 |
| 1.1 Introduction | 95 |
| 1.2 Analyse des extractibles | 95 |
| 1.2.1 Extraction par l'éther de pétrole | 95 |
| 1.2.2 Extraction par le toluène/éthanol (v/v, 1/2) | 98 |
| 1.2.3 Extraction par l'eau | 101 |
| 1.2.4 Composition phénolique des différentes fractions d'extractibles | 103 |
| 1.3 Analyse des composants insolubles des écorces | 105 |
| 1.3.1 Le taux de lignine | 105 |
| 1.3.2 Le taux d'holocellulose | 106 |
| 1.4 Effets d'une extraction à l'hydroxyde de sodium sur la composition chimique des écorces | 107 |
| 1.5 Le potentiel des extractibles phénoliques dans la formulation des résines thermodurcissables | 109 |
| 1.6 Conclusion | 110 |
| Chapitre 2 Optimisation de la teneur en composés phénoliques des écorces par hydrolyse acide | 111 |
| 2.1 Introduction | 111 |
| 2.2 Hydrolyse des écorces sous reflux | 112 |
| 2.2.1 Détermination des facteurs les plus influents sur l'hydrolyse sous reflux des écorces de <i>Picea abies</i> par un plan d'expériences de criblage | 112 |
| 2.2.2 Interprétation des résultats du plan d'expériences | 113 |
| 2.2.3 Optimisation de l'hydrolyse sous reflux des écorces de <i>Picea abies</i> par la méthode des surfaces de réponse | 120 |
| 2.3 Conclusion | 132 |
| Chapitre 3 Optimisation de la liquéfaction des écorces | 133 |
| 3.1 Introduction | 133 |
| 3.2 La liquéfaction dans le phénol sous reflux | 133 |
| 3.2.1 Caractérisation des produits de la liquéfaction sous reflux | 134 |
| 3.3 La liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression | 140 |
| 3.3.1 Optimisation de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression | 140 |
| 3.3.2 Caractérisation des écorces liquéfiées dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression | 158 |

| | | |
|--|--|------------|
| 3.4 | La liquéfaction dans les alcools polyhydriques | 160 |
| 3.4.1 | Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans l'éthylène glycol | 161 |
| 3.4.2 | Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans le polyéthylène glycol 400 | 161 |
| 3.5 | Conclusion | 164 |
| Chapitre 4 Obtention d'une résine thermodurcissable | | 167 |
| 4.1 | Introduction | 167 |
| 4.2 | Caractérisation des résines formulées à partir d'écorces liquéfiées dans le phé- nol sous reflux | 167 |
| 4.3 | Caractérisation des produits de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/- éthanol en tant que résine | 172 |
| 4.4 | Conclusion | 173 |
| Chapitre 5 Imprégnation du bois et caractérisation | | 175 |
| 5.1 | Introduction | 175 |
| 5.2 | Discussion sur les taux d'imprégnation obtenus | 176 |
| 5.3 | Lixiviation du bois imprégné | 176 |
| 5.4 | Stabilité dimensionnelle apportée par les résines d'imprégnation | 178 |
| 5.5 | Durabilité du bois imprégné vis-à-vis des champignons de dégradation du bois | 179 |
| 5.6 | Conclusion | 183 |

Composition chimique des écorces

1.1 Introduction

L'écorce possède une structure complexe. Sa composition chimique proche de celle du bois permet d'appliquer les mêmes techniques d'analyse. Néanmoins, certaines particularités propres aux écorces telles que la présence importante de tanins condensés nécessitent d'adapter les protocoles expérimentaux. Caractériser le matériel d'étude est important dans la compréhension des différences observables entre le bois et les écorces lors de la liquéfaction. L'analyse des résultats doit être faite avec précautions. En effet, la présence de certaines molécules en quantité plus importante dans les écorces que dans le bois telles que les tanins condensés, la subérine, ou les minéraux nécessite d'être prudent sur les interprétations. Par exemple, l'utilisation d'une méthode d'extraction particulière préalable à d'autres mesures plus courantes peut influencer les résultats obtenus.

Les résultats obtenus par [Zhang et Gellerstedt \(2008\)](#) mettent en évidence des différences importantes de composition entre l'écorce interne et l'écorce externe. Par exemple, le taux de lignine obtenu pour l'écorce interne est de seulement 3.1 %, contre 34.8 % pour l'écorce externe. [Krogell *et al.* \(2011\)](#) ont également étudié la composition chimique des écorces d'épicéa. L'écorce d'épicéa analysée donne un taux de lignine de Klason de 15 % pour l'écorce interne et de 33 % pour l'écorce externe. Les différences observées entre les deux études peuvent provenir des différences expérimentales d'analyses, de la variabilité biologique, du prélèvement (écorce fraîchement arrachée de l'arbre ou en partie dégradée). Ainsi, une analyse de la composition chimique des écorces interne et externe est judicieuse dans le but de caractériser précisément le matériel d'étude. De plus, une séparation des parties interne et externe des écorces pourrait enrichir la fraction phénolique.

1.2 Analyse des extractibles

1.2.1 Extraction par l'éther de pétrole

Les extractibles hydrophobes tels que les acides gras, les résines, les terpènes sont extraits par l'éther de pétrole. La figure 43 présente les taux d'extractibles obtenus lors d'une extraction des écorces par l'éther de pétrole. Une double détermination est obtenue par la mesure de la

perte de masse suite à l'extraction, et la mesure directe de la masse d'extractibles suite à une évaporation du solvant dans un évaporateur rotatif.

L'extraction donne des rendements calculés à partir de la masse d'extractibles de 2.9 %, 1.4 %, et 2.2 %, et , respectivement pour l'écorce brute, l'écorce interne, et l'écorce externe. Les pertes de masse des écorces sont légèrement plus faibles avec 2.3 %, 1.4 % et 1.9 % respectivement pour l'écorce brute, l'écorce interne et l'écorce externe. Cette différence peut être liée à une perte des extractibles sur les parois du soxhlet, et aux erreurs expérimentales liées à l'humidité présente dans les écorces malgré leur séchage et le passage au dessiccateur pour le refroidissement avant la pesée.

L'écorce brute devrait avoir un taux d'extractibles lipophiles compris entre le taux obtenu pour l'écorce interne et le taux obtenu pour l'écorce externe. Néanmoins, la valeur plus élevée obtenue pour l'écorce brute peut-être attribuée au prélèvement de des écorces interne et externe. En effet, la zone de jonction entre écorce interne et écorce externe n'est pas prise en compte dans l'analyse. Or cette zone peut avoir une proportion plus élevée en résine, car elle est constituée de cellules de l'écorce externe encore vivantes. Les valeurs obtenues sont inférieures aux résultats obtenus par l'étude précédemment citée, réalisée sur cette espèce. En effet, [Zhang et Gellerstedt \(2008\)](#) ont obtenu des taux d'extractibles de 1.8 % pour l'écorce interne, et 5.2 % pour l'écorce externe. Ces valeurs sont obtenues sur des écorces prélevées en été. Pour des écorces prélevées en hiver, le taux d'extractibles lipophiles est plus important pour l'écorce interne que pour l'écorce externe avec respectivement 4.0 % et 3.1 %. [Krogell et al. \(2011\)](#) ont obtenu des taux d'extractibles lipophiles plus proches des résultats obtenus dans nos travaux avec 1.2 % pour l'écorce interne et 2.4 % pour l'écorce externe.

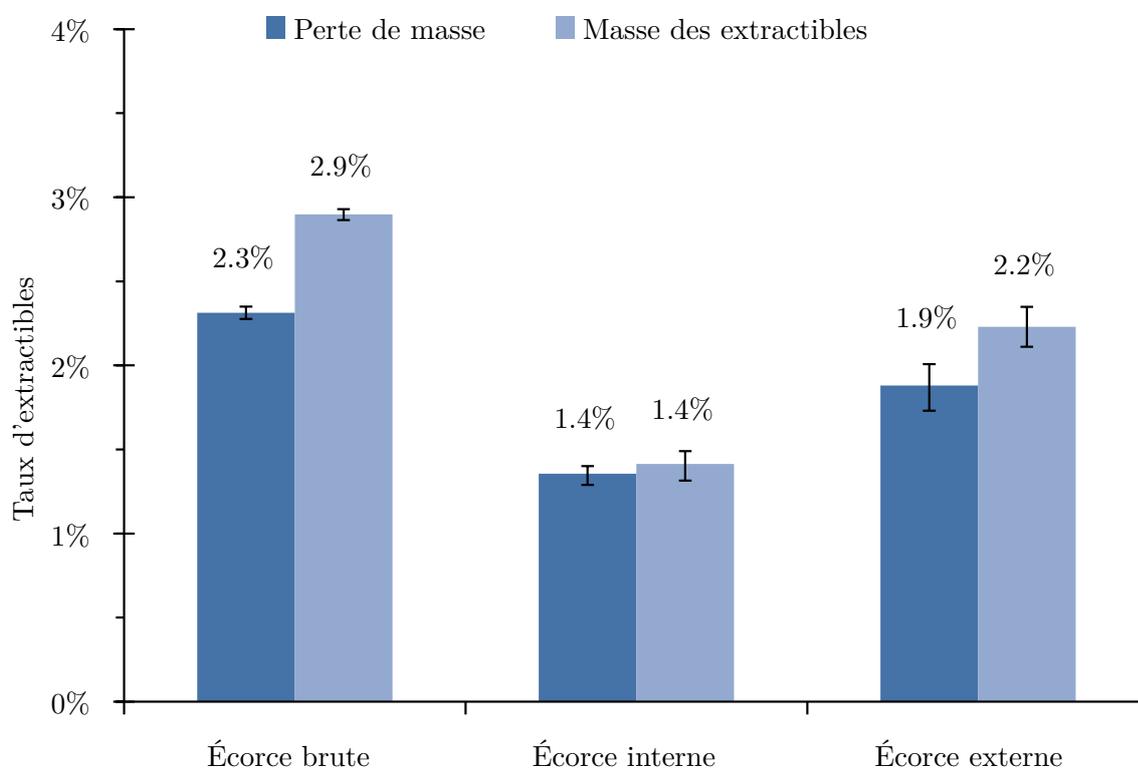


FIGURE 43 – Extraction des écorces à l'éther de pétrole

Les extractibles obtenus par l'éther de pétrole sont des résines, des acides gras, et des ter-

pènes. Cette fraction d'extractibles des écorces ne présentent pas de molécules phénoliques. La figure 44 est un spectre FTIR obtenu par une analyse sur pastille de bromure de potassium (KBr) de ces extractibles.

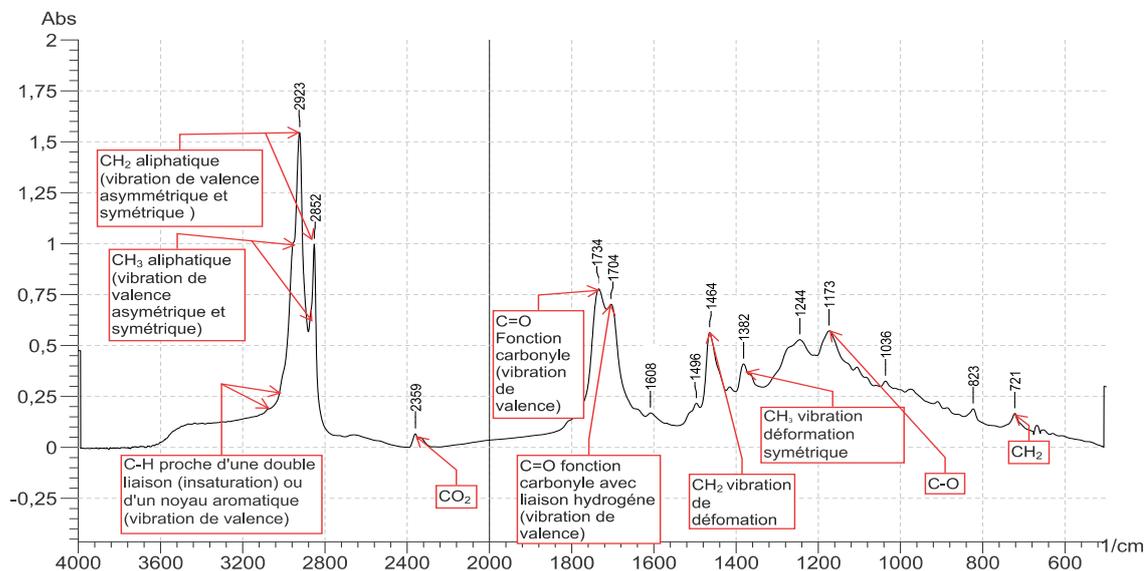


FIGURE 44 – Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'éther de pétrole sur les écorces brutes

La composition de cette fraction des extractibles est confirmée par la présence de deux bandes de forte intensité à 2852 et 2923 cm^{-1} caractéristiques des groupements aliphatiques CH_2 et CH_3 et une bande d'absorption faible, très large, caractéristique des groupements O-H entre 3000 et 3600 cm^{-1} . La présence de bandes à 1704 et 1734 cm^{-1} est caractéristique des groupements carbonyles. Les vibrations de déformation des groupements aliphatiques CH_2 et CH_3 se retrouvent à 1382 et 1464 cm^{-1} . Enfin la présence de groupements C-O, majoritairement présents dans les liaisons éther est déterminée par la bande d'absorption à 1173 cm^{-1} . Les bandes d'absorption des groupements C-H proches d'une double liaison à 3000 cm^{-1} sont faibles. Les molécules constitutives de cette fraction sont faiblement insaturées. L'absence des bandes d'absorption caractéristiques des composés phénoliques dans la zone 1500 à 1600 cm^{-1} met en évidence une composition non phénolique de cette fraction.

La figure 45 compare les spectres FTIR obtenus lors de l'analyse des extractibles issus de l'écorce brute, de l'écorce interne et de l'écorce externe. L'analyse des spectres FTIR montre une très faible différence de composition en fonction de l'origine tissulaire des écorces. En effet, la seule différence de composition notable est pour les écorces externes, une bande d'absorption des fonctions CH_2 et CH_3 plus importante. Les écorces externes renferment donc une proportion plus importante de composés aliphatiques. La composition de ces extractibles est principalement des acides résiniques tels que l'acide abiétique (figure 68(a)), et des terpènes comme le pinène (figure 68(b)). Le groupement OH des acides carboxyliques doit normalement présenter une bande d'absorption importante en raison de la fonction hydroxyle du groupement acide entre 3000 et 3500 cm^{-1} . L'absence de cette bande d'absorption dénote une faible proportion d'acides résiniques dans les extractibles ou d'acide possédant une chaîne carbonée très importante (partie aliphatique).

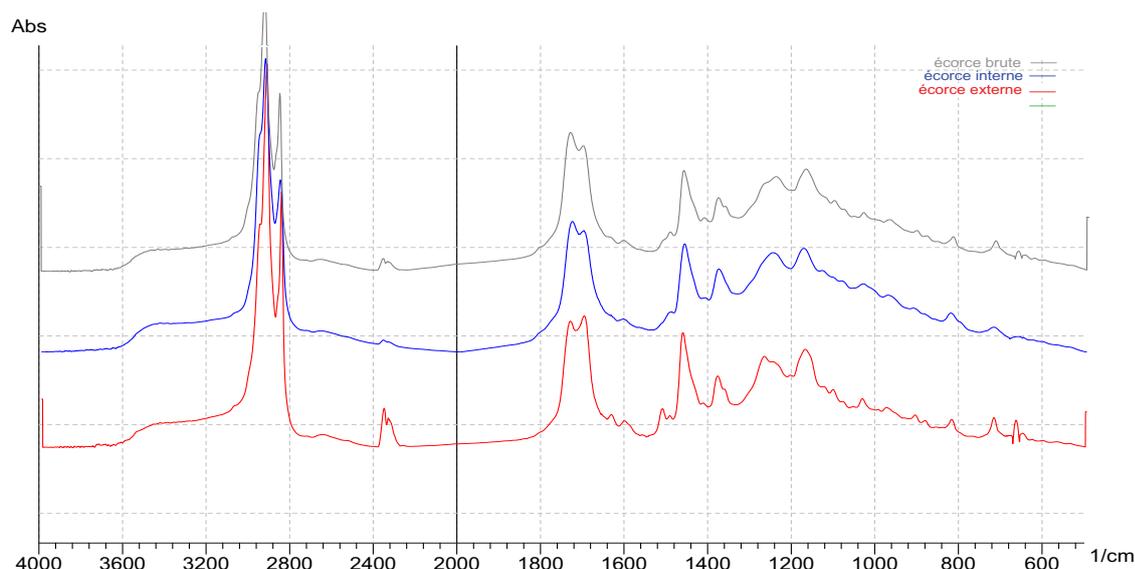


FIGURE 45 – Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'éther de pétrole

1.2.2 Extraction par le toluène/éthanol (v/v, 1/2)

La figure 46 présente les taux d'extractibles obtenus lors d'une extraction des écorces par un mélange de solvants composé de toluène et d'éthanol.

Cette extraction donne une proportion importante d'extractibles pour l'écorce interne avec un taux de 15.5 % obtenu par pesé des extractibles, tandis que l'écorce externe possède peu de cette catégorie d'extractibles avec 2.1 %. Cette fraction comprend des tanins, des stilbènes glucosides (Zhang et Gellerstedt, 2008). L'extraction de l'écorce brute est bien comprise entre ces deux valeurs avec 7.5 %.

Les taux d'extractibles obtenus par la perte de masse des écorces extraites sont légèrement plus importants avec 9.5 % pour l'écorce brute, 17.4 % pour l'écorce interne, et 3.8 % pour l'écorce externe. Outre les erreurs expérimentales, ces différences peuvent être expliquées par la présence de composés volatils dans cette fraction qui sont éliminés lors de l'évaporation du solvant dans l'évaporateur rotatif.

Ces valeurs sont en accord avec l'étude précédemment citée, en prenant en compte qu'ils sont extraits à l'acétone, et non par un mélange solvant toluène/éthanol. En effet, Zhang et Gellerstedt (2008) ont obtenu des taux d'extractibles dans l'acétone de 17.6 % pour l'écorce interne et de 7.9 % pour l'écorce externe. L'acétone étant plus polaire, il extrait une partie des composants que l'eau est également capable d'extraire ce qui peut expliquer les différences observées avec les résultats de nos travaux.

Krogell *et al.* (2011) ont procédé à une extraction dans un mélange eau/acétone à 100 °C. Les taux d'extractibles obtenus sont de 13 % pour l'écorce interne, et de 1.6 % pour l'écorce externe. Les résultats qu'ils ont obtenus sont proches des résultats de nos travaux. Ils classifient ces extractibles comme étant les extractibles hydrophiles. Ils sont principalement composés de stilbènes glucosides. Les stilbènes glucosides sont principalement formés par des cycles aromatiques portant des fonctions hydroxyles et méthoxys reliés à des sucres simples comme un

glucopyranose. La quantité de stilbènes libres est faible. Les stilbènes glucosides sont principalement présents dans l'écorce interne. Les stilbènes identifiés dans l'écorce interne d'épicéa sont le picéatannol et ses dérivés méthylés, et le resvératrol (figure 47).

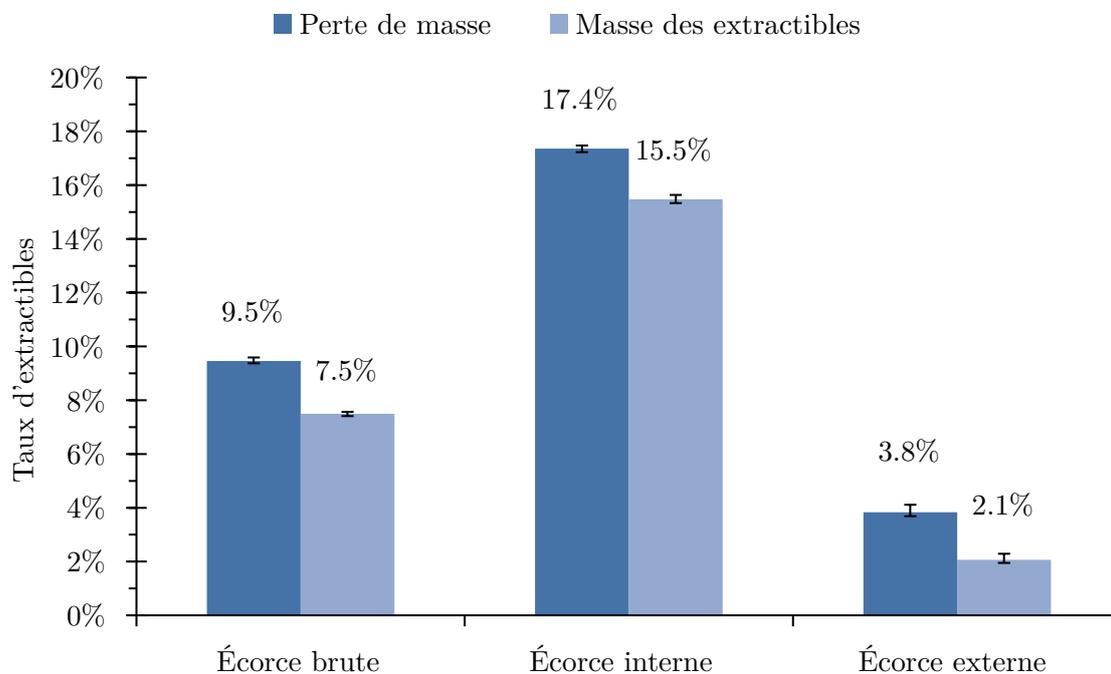


FIGURE 46 – Extraction des écorces par un mélange toluène/éthanol

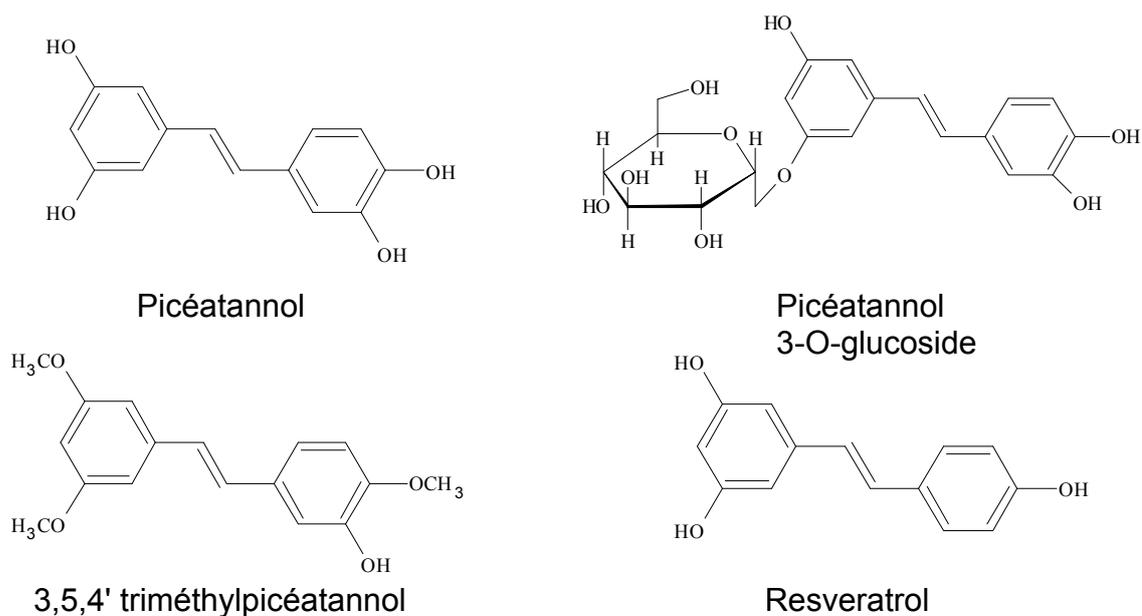


FIGURE 47 – Structure chimique des stilbènes présents dans les écorces d'épicéa

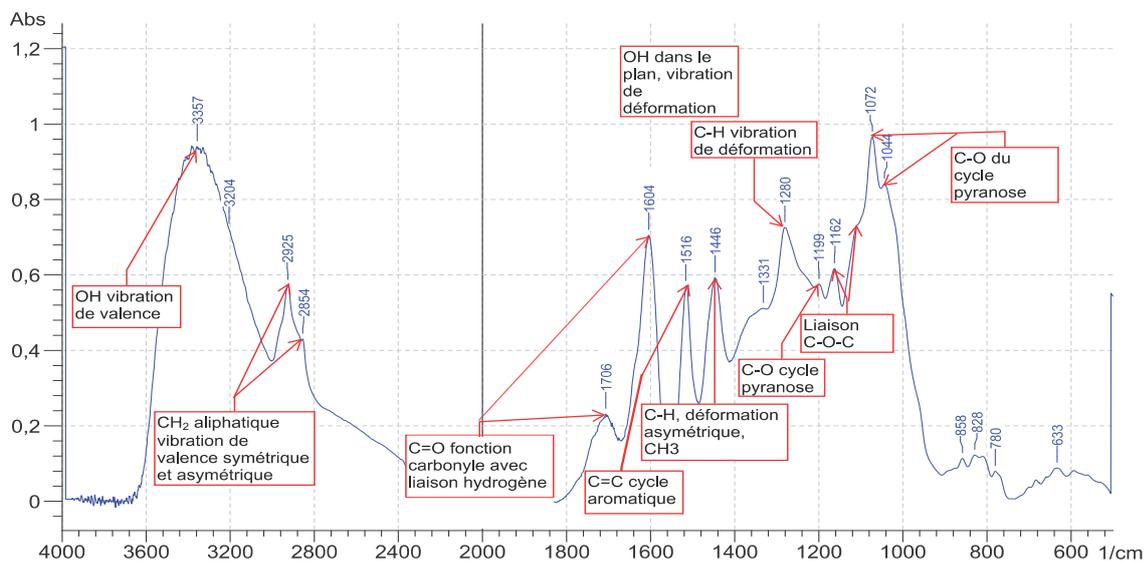


FIGURE 48 – Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction avec le mélange toluène/éthanol sur les écorces brutes

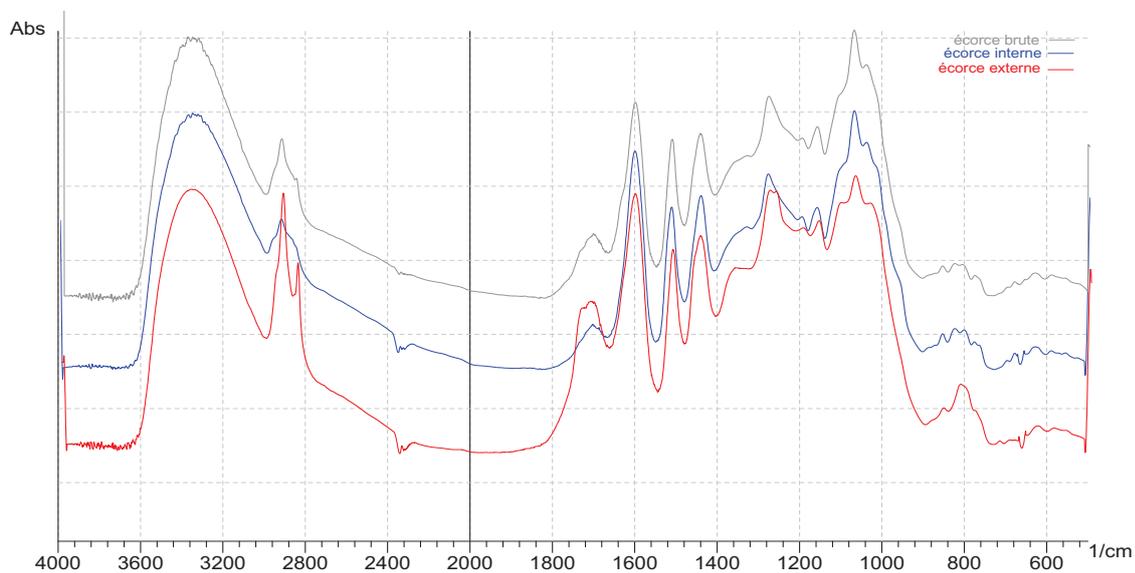


FIGURE 49 – Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction avec le mélange toluène/éthanol

La figure 48 présente le spectre FTIR des extractibles obtenus avec le mélange solvants toluène/éthanol. L'analyse de la fraction obtenue par l'extraction avec le mélange toluène/éthanol possède une partie phénolique et une partie carbohydrate. En effet, les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions alcools sont présentes à 3357 cm^{-1} , avec les bandes d'absorption caractéristiques des CH_2 à 2925 cm^{-1} . Les groupements C-O des polysaccharides se retrouvent également entre 1000 et 1200 cm^{-1} . Les composés phénoliques sont caractérisés par la bande d'absorption présentes à 1516 cm^{-1} qui met en évidence les doubles liaisons carbone-carbone des cycles aromatiques (figure 48). Le spectre FTIR de cette fraction d'extractibles correspond à la présence de stilbènes glucosides.

La figure 49 compare les spectres FTIR obtenus à partir des écorces brute, interne et externe lors de l'extraction par le mélange toluène/éthanol. Les spectres FTIR de l'écorce brute et de l'écorce interne sont très proches en raison d'un taux d'extractibles plus important pour l'écorce interne que pour l'écorce externe. Les bandes d'absorption à 2854 et 2925 cm^{-1} caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 , ainsi que les bandes d'absorption à 1743 cm^{-1} sont plus importantes pour la fraction d'extractibles provenant de l'écorce externe. Krogell *et al.* (2011) indiquent que l'écorce externe possède des extractibles (obtenus par une extraction eau/acétone à $100\text{ }^\circ\text{C}$) dont la composition est plus diversifiée que pour l'écorce interne. Une part importante de cette fraction pour l'écorce externe (65 %) est composée de mono et disaccharides.

1.2.3 Extraction par l'eau

La dernière extraction à l'eau donne également des proportions d'extractibles importantes présentées dans la figure 50. Néanmoins, la différence entre les écorces interne et externe est moins importante avec 15.2 % pour l'écorce interne, et 11.3 % pour l'écorce externe. La proportion d'extractibles dans l'écorce brute est de 13 %. Zhang et Gellerstedt (2008) présentent des résultats inférieurs en raison d'une extraction préalable par l'acétone, les taux obtenus sont de 10 % pour l'écorce interne et 6.8 % pour l'écorce externe (taux obtenus sur des écorces prélevées en été).

Krogell *et al.* (2011) ont réalisé une extraction des écorces dans l'eau à $100\text{ }^\circ\text{C}$, suivi d'une extraction dans l'eau à $160\text{ }^\circ\text{C}$. Les extraits sont principalement constitués de tanins condensés et des stilbènes glucosides. Ils trouvent une proportion plus importante de tanins condensés dans l'écorce interne que dans l'écorce externe (6 % de tanins dans l'écorce interne contre 4 % dans l'écorce externe). Ces données sont en contradiction avec celles obtenues par Zhang et Gellerstedt (2008) qui déterminent la proportion de tanins condensés d'après les taux obtenus par une extraction dans un mélange acétone/eau suite aux extractions dans l'éther de pétrole, le dichlorométhane, l'acétone et l'eau (1.8 % pour l'écorce interne et 7.9 % pour l'écorce externe). L'extraction à $160\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'eau réalisée par Krogell *et al.* (2011) donne une faible quantité de tanins, mais elle apporte une proportion de saccharides plus importante (11 % pour l'écorce externe et 14 % pour l'écorce interne). Ils obtiennent au total des taux d'extractibles pour l'extraction à l'eau de 15 % pour l'écorce externe et de 20 % pour l'écorce interne, ce qui confirme nos résultats en prenant en compte le fait qu'ils ont utilisé des procédés d'extraction plus sévères. Cette fraction est composée principalement de tanins et de sucres.

La figure 51 présente le spectre FTIR des extractibles obtenu avec l'eau. Cette fraction d'extractibles obtenus avec l'eau présente également des caractéristiques en spectroscopie infrarouge semblables à la fraction obtenue par le mélange toluène/éthanol. La bande caractéristique des composés aromatiques est présente à 1515 cm^{-1} . La présence de carbohydrates dans cette fraction est mise en évidence par les bandes d'absorption à 1023 et 1074 cm^{-1} . Cette observation est

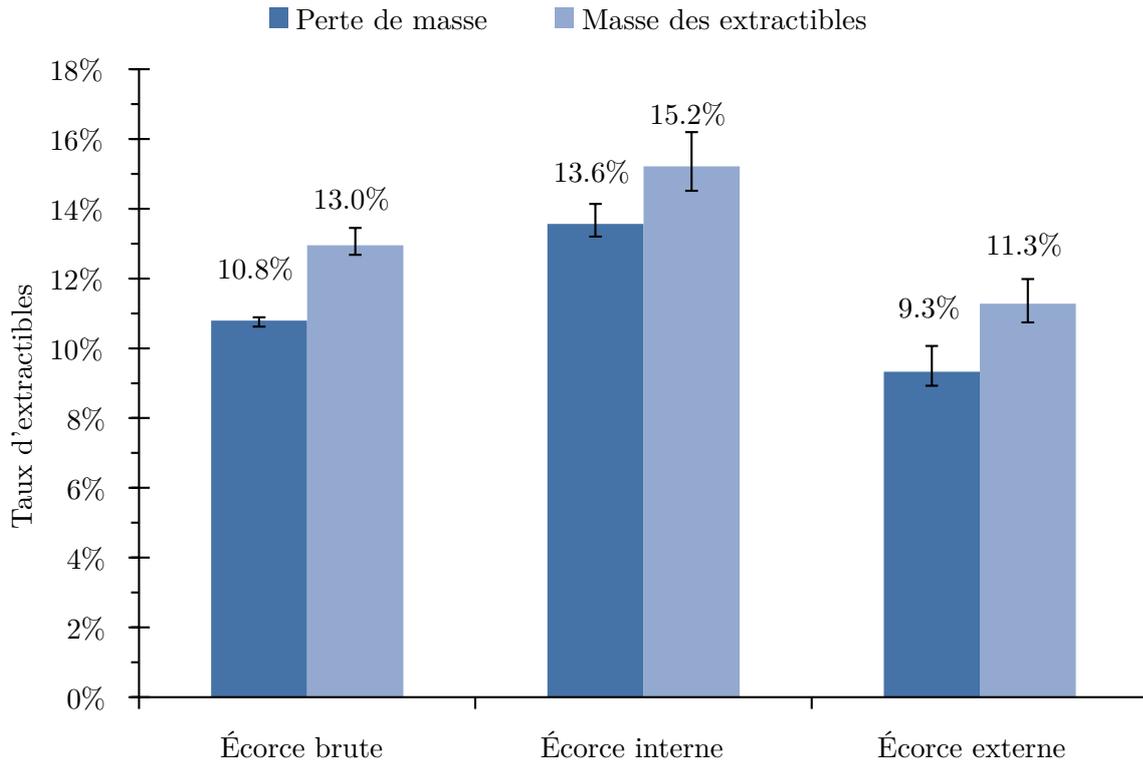


FIGURE 50 – Extraction des écorces à l'eau

en accord avec les études précédemment citées. En effet, la présence de composés phénoliques et de sucres a été mise en évidence dans ces deux fractions. La fraction obtenue avec l'eau présente une proportion de composés phénoliques moins importante que la fraction obtenue avec le mélange toluène/éthanol.

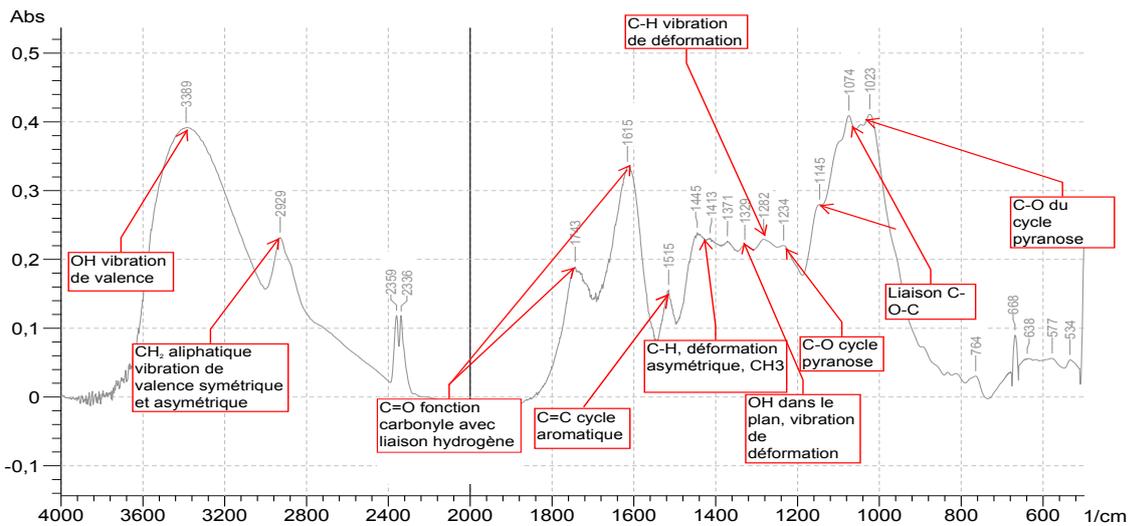


FIGURE 51 – Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'eau sur les écorces brutes

La figure 52 compare les spectres FTIR des extractibles obtenus avec l'eau pour les écorces brute, interne et externe. Les spectres pour l'écorce brute, l'écorce interne, et l'écorce externe sont très similaires. La seule différence notable se situe sur la bande d'absorption caractéristique des carbonyles à 1704 cm^{-1} , l'écorce interne contient plus de fonctions carbonyles que l'écorce externe. Des différences sont également observables sur les bandes d'absorption caractéristiques des sucres entre 1000 et 1300 cm^{-1} .

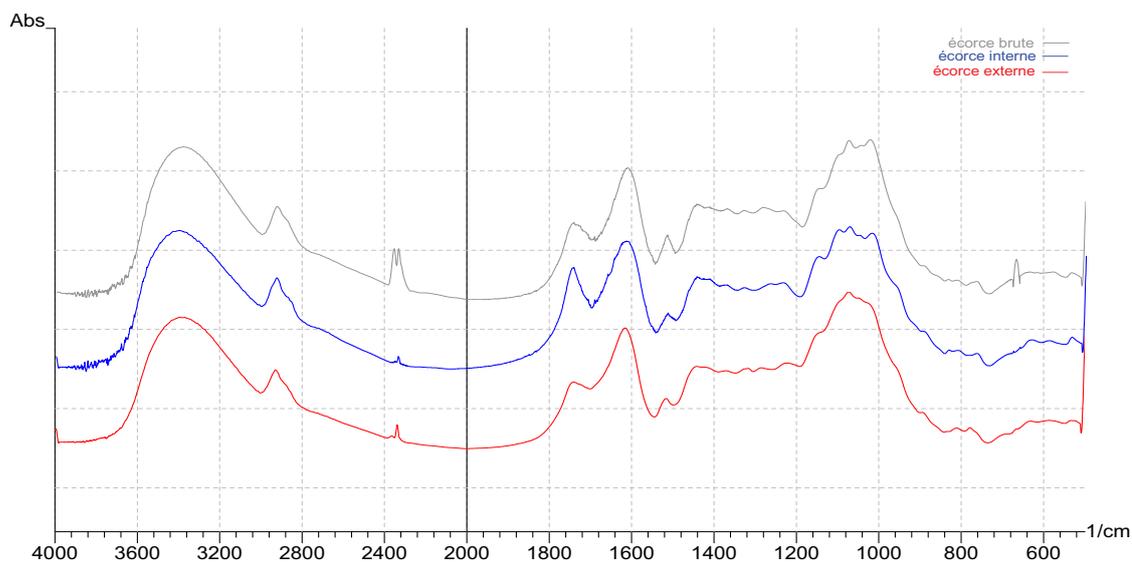


FIGURE 52 – Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'eau

Les bandes d'absorption des CH_2 aliphatiques à 2854 et 2925 cm^{-1} sont également plus importantes pour l'écorce interne. Cependant, l'écorce externe conserve une bande d'absorption des groupements OH importante. Les spectres obtenus confirment les différences de composition observées par [Krogell et al. \(2011\)](#).

La proportion totale d'extractibles à l'issue de ces extractions pour les écorces interne, externe, et brute est respectivement de 31.1% , 15.6% et 23.3% .

1.2.4 Composition phénolique des différentes fractions d'extractibles

Une analyse des différentes fractions permet de mettre en évidence les fractions les plus concentrées en produits phénoliques par un dosage suivant la méthode de Folin Ciocalteu. Le taux de phénols totaux est un bon estimateur de la proportion de composés phénoliques présents dans les extraits végétaux. Le dosage des phénols totaux sur les extractibles des écorces d'épicéa met en évidence les fortes concentrations de ces composés dans les fractions extraites par les solutions toluène/éthanol et eau. Les résultats sont présentés dans le tableau 10. Ces fractions sont connues pour la présence de tanins en fortes concentrations ([Zhang et Gellerstedt, 2008](#); [Krogell et al., 2011](#)). Les résultats montrent une forte proportion de composés phénoliques dans les extractibles obtenus par le mélange toluène/éthanol avec des taux très proches entre l'écorce externe, et l'écorce interne (respectivement 776 et 759 mg.g^{-1} d'extractibles).

Les extractibles obtenus par une extraction à l'eau sont moins riches en composés phénoliques probablement dû à la présence d'hémicelluloses, de polysaccharides de réserves, et de tanins

hydrolysables. L'écorce interne possède des extractibles extraits à l'eau également moins riche en composés phénoliques que l'écorce externe avec respectivement 276 et 436 mg.g⁻¹ d'extractibles.

Néanmoins, l'écorce interne possède plus d'extractibles que l'écorce externe avec respectivement 32.1 % et 15.6 % (figure 53). La différence quantitative de composés phénoliques solubles dans le mélange toluène/éthanol et dans l'eau entre l'écorce interne et l'écorce externe est faible.

Un dosage des sucres simples dans les extractibles met en évidence la présence principalement d'arabinose, de glucose, de mannose, de galactose, et de xylose en faibles quantités. Les résultats sont présentés dans le tableau 11. Le glucose est le plus abondant, puis le xylose, et enfin l'arabinose. Le galactose et le mannose sont présents en très faibles quantités (inférieur à 0.5 mg.g⁻¹ d'écorce anhydre). L'extraction par un mélange toluène/éthanol permet la récupération de la majorité du glucose, de tout le xylose et d'une partie de l'arabinose. L'extraction à l'eau permet d'extraire le restant de glucose, ainsi que la majorité du galactose et de l'arabinose principalement localisé dans l'écorce externe.

Les résultats obtenus pour l'écorce brute sont supérieurs aux résultats obtenus pour l'écorce externe et pour l'écorce interne. Une distribution plus forte des sucres à la jonction de l'écorce interne et de l'écorce externe permettrait d'expliquer ces résultats. En effet, la difficulté de séparation de ces deux tissus a nécessité l'élimination de cette zone dans les échantillons d'écorces interne et externe. Le glucose semble être présent principalement à la jonction de l'écorce interne et de l'écorce externe (ces tissus correspondent aux tissus conducteurs les plus matures donc possédant probablement le plus de réserves) (tableau 11).

Tableau 10 – Dosage des phénols totaux dans les extractibles

| | | Phénols totaux (en mg d'équivalent acide gallique par gramme d'extractibles) |
|-----------------|----------------|--|
| Toluène/éthanol | Écorce brute | 772,6 |
| | Écorce externe | 775,5 |
| | Écorce interne | 758,8 |
| Eau | Écorce brute | 401,6 |
| | Écorce externe | 436,1 |
| | Écorce interne | 276,3 |

Tableau 11 – Analyse des sucres simples dans les extractibles sans hydrolyse

| | Extraction au toluène/éthanol | | | | | Extraction a l'eau | | | | |
|----------------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Ara (mg/g) | Gal (mg/g) | Glu (mg/g) | Xyl (mg/g) | Man (mg/g) | Ara (mg/g) | Gal (mg/g) | Glu (mg/g) | Xyl (mg/g) | Man (mg/g) |
| Écorce externe | 1.2 | 0.2 | 10.6 | 0.9 | 0.2 | 4.1 | 0.6 | 2.1 | 0.0 | 0.0 |
| Écorce interne | 0.0 | 0.0 | 4.9 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Écorce brute | 0.4 | 0.0 | 27.1 | 2.5 | 0.4 | 0.8 | 0.1 | 5.3 | 0.5 | 0.6 |

Suite à l'élimination des extractibles dans les écorces, la mesure du taux de lignine de Klason par hydrolyse acide et de l'holocellulose par la méthode au chlorite de sodium est possible. L'extraction est une étape importante dans l'analyse des écorces, elle permet d'éviter les contaminations éventuelles de la lignine et de l'holocellulose par les extractibles. Les protocoles en vigueur pour l'analyse du bois doivent être adaptés aux écorces. Ainsi, la composition des écorces

d'épicéa est également déterminée avec une extraction préalable des écorces par une solution d'hydroxyde de sodium à 1 %.

1.3 Analyse des composants insolubles des écorces

1.3.1 Le taux de lignine

Le calcul du taux de lignine est réalisé en deux étapes suivant le protocole pour la détermination de la lignine de Klason. Les résultats sont présentés dans la figure 53.

Malgré un protocole similaire, les taux de lignine obtenus ne sont pas en accord avec les travaux réalisés par Zhang et Gellerstedt (2008) pour l'écorce interne. En effet, ils ont obtenu des taux de lignine de 3.1 % pour l'écorce interne, et de 34.8 % pour l'écorce externe. Les taux de lignine que nous avons obtenus sont de 12.1 % pour l'écorce interne et de 32.8 % pour l'écorce externe, la proportion de lignine de Klason dans l'écorce brute étant de 24.5 %. Les taux pour l'écorce externe correspondent, mais pas ceux pour l'écorce interne. La proportion de lignine semble beaucoup plus importante dans l'écorce interne analysée en comparaison de l'étude menée par Zhang et Gellerstedt (2008). Cette différence est difficilement explicable par la variabilité intraspécifique, mais peut être liée au niveau de dégradation des écorces.

Néanmoins, les résultats obtenus sont très proches des résultats obtenus par Krogell *et al.* (2011) sur l'écorce d'épicéa. En effet, dans cette étude le taux de lignine de Klason obtenu est de 15 % pour l'écorce interne et 33 % pour l'écorce externe, ce qui confirme nos résultats.

Certaines précautions sont à prendre lors de l'analyse des résultats. En effet, la présence de tanins condensés peut fausser les résultats. La lignine de Klason est composée de lignine, mais aussi d'une part de tanins condensés. Par la suite, l'effet de leur présence sur la composition des écorces est déterminé par une extraction à la soude préalablement à la détermination du taux de lignine de Klason, d'hémicelluloses et de cellulose.

A la suite de la détermination du taux de lignine de Klason, l'analyse des sucres simples dans l'hydrolysate est réalisée. Les résultats sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 – Analyse des sucres simples dans l'hydrolysate après la détermination du taux de lignine de Klason

| | Ara | Gal | Glu | Xyl | Man | Taux d'holocellulose |
|----------------|-------|-------|--------|-------|-------|----------------------|
| Écorce brute | 3.8 % | 2.0 % | 31.9 % | 2.6 % | 1.9 % | 42.2 % |
| Écorce externe | 2.5 % | 2.1 % | 27.9 % | 2.2 % | 2.0 % | 36.6 % |
| Écorce interne | 5.1 % | 2.5 % | 42.0 % | 2.5 % | 1.3 % | 53.4 % |

L'écorce d'épicéa est constituée en majorité de glucose, avec respectivement pour les écorces brute, externe, et interne : 32 %, 28 %, et 42 %. L'origine principale du glucose est la cellulose. Les hémicelluloses contiennent du glucose, plus précisément des glucomannanes. Néanmoins, la proportion de glucose reste faible, le rapport de glucose/mannose dans les glucomannanes est de 1/4 (Dietrich et Gerd, 1983; Rowell, 2005). Les résultats sont à prendre avec précaution. En effet, l'hydrolyse des polysaccharides provoque une hydrolyse plus rapide des hémicelluloses que de la cellulose. Les sucres simples formés rapidement sont dégradés en furfural et hydroxyméthylfurfural, tandis que les polysaccharides hydrolysés plus lentement forment des sucres simples,

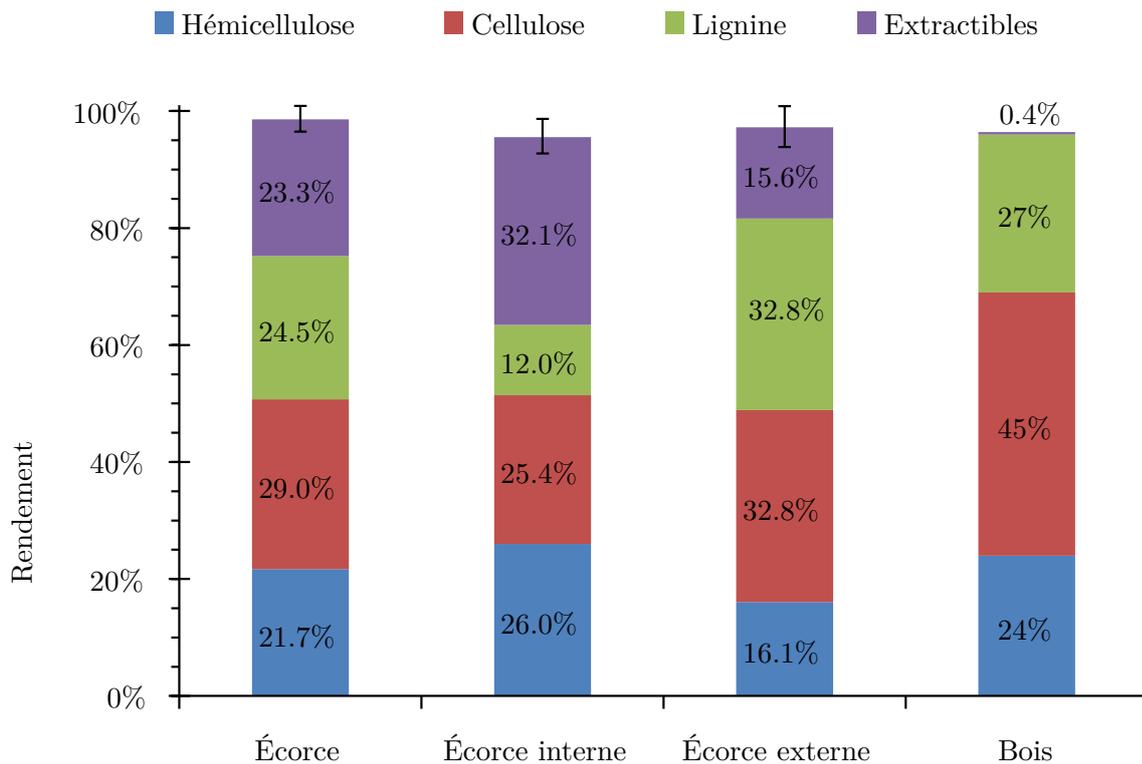


FIGURE 53 – Composition chimique des écorces d'épicéa

mais également des polysaccharides de faibles masses moléculaires en solution. Les cinétiques d'hydrolyse sont également dépendantes de la nature des sucres simples.

1.3.2 Le taux d'holocellulose

Les résultats des taux d'holocellulose sont présentés dans la figure 53.

Le taux d'holocellulose dans l'écorce brute est de 50.7 %. Les taux d'holocellulose sont respectivement pour l'écorce interne et l'écorce externe de 48.9 % et 51.4 %.

Le taux d'holocellulose déduit du dosage des polysaccharides suite à la détermination du taux de lignine de Klason est inférieur au taux d'holocellulose déterminé par la méthode de délignification au chlorite de sodium. En effet, les taux d'holocellulose déterminés par le dosage des sucres simples dans l'hydrolysats suite à la détermination du taux de lignine sont de 42.2 % pour l'écorce brute, 36.6 % pour l'écorce externe et 53.4 % pour l'écorce externe. La présence d'acides uroniques, la dégradation de certains sucres, la contamination de l'holocellulose au chlorite par la lignine et les tanins condensés, la présence de groupements acétyles qui ne sont pas prises en compte, ainsi que la part de glucose présent dans les hémicelluloses sont des explications possibles des différences observées. D'autre part, le protocole de détermination de l'holocellulose au chlorite de sodium nécessite des temps de réaction plus longs à cause de la présence de tanins condensés et de lignine en plus grande quantité que pour le bois. Ces conditions plus sévères sont susceptibles de dégrader en partie l'holocellulose.

La détermination du taux d' α -cellulose permet par déduction, de connaître le taux d'hémicelluloses constitutives de l'holocellulose. Les taux d'hémicelluloses sont respectivement pour les

écorces brute, externe, et interne de 21.7 %, 16.1 %, et 26 %. Les taux de cellulose sont respectivement pour l'écorce brute, externe, et interne de 29 %, 32.8 %, et 25.4 %. Les différences en fonction de l'origine tissulaire des écorces sont importantes pour les taux de cellulose et d'hémicelluloses. Néanmoins, la quantité de polysaccharides présents dans le bois, principalement déterminée par les taux d'holocellulose (cellulose et hémicelluloses), sont proches. La quantité d'hémicelluloses importante dans l'écorce interne est compensée par une plus faible quantité de cellulose, et inversement pour l'écorce externe.

Les résultats que nous avons obtenus sont supérieurs aux résultats obtenus par [Krogell et al. \(2011\)](#). En effet, ils trouvent un taux de cellulose plus faible avec pour l'écorce interne 23 % et pour l'écorce externe 11 % (polysaccharides cellulosiques). Ces taux sont obtenus par une hydrolyse acide des polysaccharides. Les taux de cellulose que nous obtenons par l'analyse de l'hydrolysate suite à la détermination de la lignine de Klason sont de 31.9 % pour l'écorce brute, 27,9 % pour l'écorce externe et de 42.0 % pour l'écorce interne. Les taux d'hémicelluloses déterminés par l'hydrolyse acide sont faibles avec seulement 10.3 % pour l'écorce brute, 8.7 % pour l'écorce externe, et 11.4 % pour l'écorce interne. Les différences observées peuvent être expliquées par les techniques d'analyse différentes. [Krogell et al. \(2011\)](#) ont réalisé des extractions dans l'eau à 160 °C préalablement à l'hydrolyse pour le calcul du taux de cellulose. Le dosage des sucres simples est réalisé ensuite par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions d'hydrolyse sont plus sévères ce qui peut dégrader le glucose.

1.4 Effets d'une extraction à l'hydroxyde de sodium sur la composition chimique des écorces

Les proportions importantes de tanins condensés dans les écorces nécessitent une extraction par une solution d'hydroxyde de sodium. Cette extraction en milieu alcalin permet l'élimination des tanins condensés et évite une surestimation du taux de lignine de Klason.

La figure 54 présente les taux d'extractibles obtenus avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1 %. L'extraction par une solution de soude donne une proportion importante en extractibles pour les écorces brute, interne, et externe avec respectivement 13.9 %, 12.9 %, et 14.9 %. Donc, cette extraction aura des répercussions importantes sur les taux de lignine et d'holocellulose.

La totalité des extractibles obtenus par les extractions successives pour les écorces brute, interne, et externe est respectivement de 36.5 %, 45.2 %, et 29.9 %.

Les résultats présentés dans le tableau 13 indiquent qu'une extraction alcaline influence les taux de lignine et d'holocellulose dans les écorces. Cette méthode d'extraction ne permet pas d'être complètement sélectif sur les familles de molécules. Ainsi, il est préférable d'utiliser les deux méthodes d'extraction, la méthode standard sans extraction à l'hydroxyde de sodium, et la méthode avec une extraction dans une solution de soude à 1 % dans le but d'extraire la subérine éventuellement présente, ainsi que les tanins condensés qui sont difficilement extraits par l'eau chaude.

L'extraction par la soude donne un taux d'holocellulose de 40.5 %. Cette dernière extraction élimine environ 10 % des polysaccharides, probablement des hémicelluloses, car la cellulose est résistante aux solutions alcalines à température ambiante. D'autre part, l'extraction à la soude enlève également une partie des composés phénoliques, soit environ 1 à 5 %.

L'extraction par la soude diminue le taux de lignine de Klason, probablement en raison de l'extraction des tanins condensés. La perte de masse du taux de lignine imputable à l'extraction

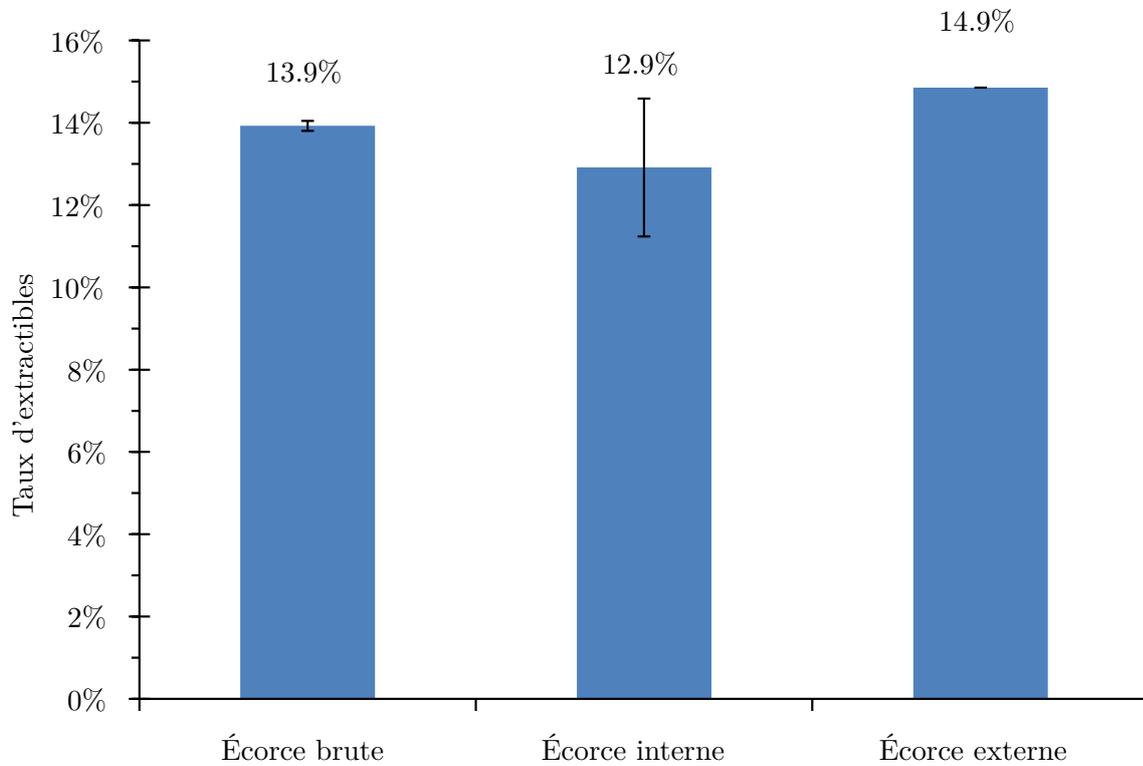


FIGURE 54 – Extraction des écorces par une solution d'hydroxyde de sodium

Tableau 13 – Taux de lignine et d'holocellulose suite à une extraction alcaline

| | Écorce brute | | Écorce interne | | Écorce externe | |
|----------------------|--------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | Moyenne | Écart type | Moyenne | Écart type | Moyenne | Écart type |
| Taux de lignine | 22.3 | 2.6 | 11.0 | 1.2 | 27.8 | 3.1 |
| Taux d'holocellulose | 40.5 | 1.5 | 28.2 | 2.3 | 39.6 | 1.2 |

par la soude est de 1 % pour l'écorce interne et de 5 % pour l'écorce externe. Le taux de lignine pour l'écorce brute est de 22.3 %, soit une diminution de 2.2 %. Une part importante d'hémicelluloses est extraite par la soude, la lignine de Klason des écorces d'épicéa est donc moins sensible à l'extraction par la soude que les hémicelluloses, et les extractibles obtenus par les extractions successives. La soude à température ambiante ne permet pas d'extraire correctement les tanins condensés, ou la proportion de tanins condensés non solubles dans l'eau est faible. L'extraction à la soude modifie davantage le taux d'holocellulose de l'écorce interne que celui de l'écorce externe. La plus forte proportion d'hémicelluloses dans le écorce interne permet d'expliquer cette observation.

1.5 Le potentiel des extractibles phénoliques dans la formulation des résines thermodurcissables

Les tanins condensés sont couramment utilisés dans la formulation de résines thermodurcissables. Actuellement, les applications visées sont les adhésifs pour le collage du bois notamment pour les panneaux de particules. Récemment, des recherches ont porté sur l'utilisation de telles résines dans la fabrication de matériaux composites et de mousses.

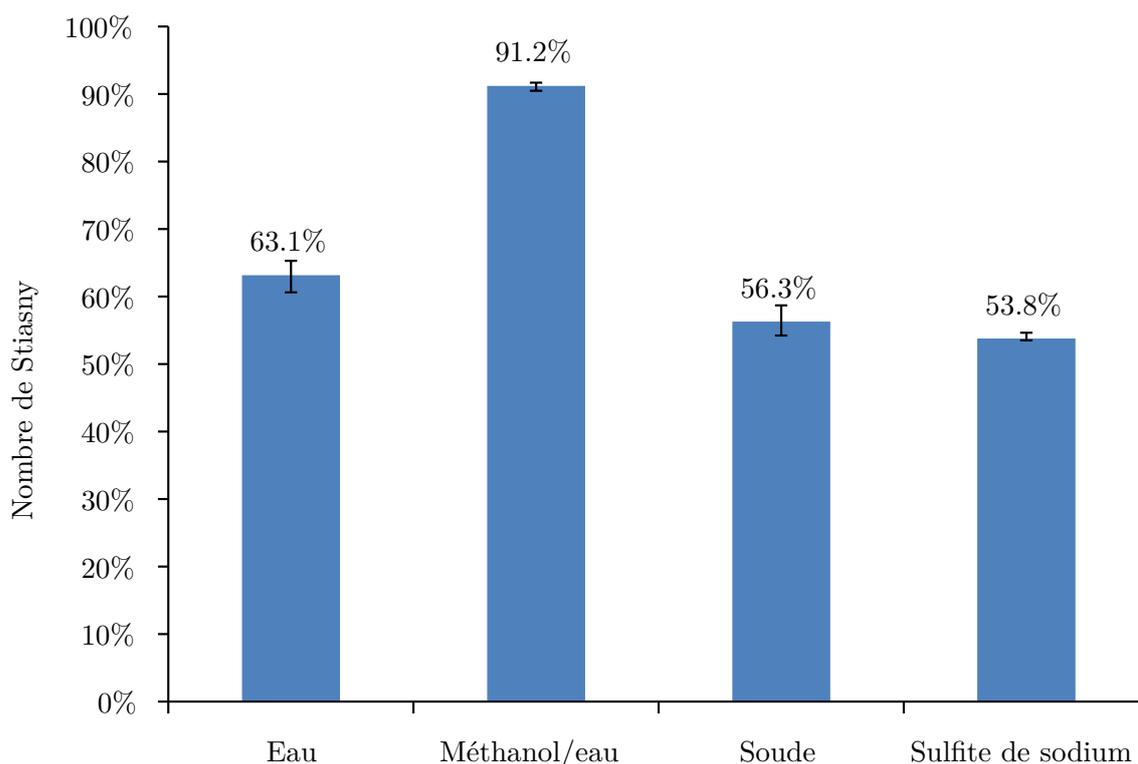


FIGURE 55 – Nombre de Stiasny des fractions extraites des écorces d'épicéa par différents solvants

Des méthodes d'analyse permettent d'estimer le potentiel de ces extractibles dans les résines thermodurcissables. Parmi ces méthodes, la méthode de Stiasny consiste à faire réagir les molécules extraites sur le formaldéhyde en milieu acide, la réaction forme un précipité résultant de la condensation des molécules réactives sur le formaldéhyde. La capacité de polymériser avec le

formaldéhyde conditionne l'aptitude des extractibles à être utilisés dans la synthèse de résines phénoliques thermodurcissables. Les résultats sont présentés dans la figure 55.

L'extraction méthanol/eau présente un nombre de Stiasny de 91.2 % ce qui indique une forte proportion de composés phénoliques capables de réagir avec le formaldéhyde. Cette fraction peut être avantageusement utilisée dans la formulation d'un adhésif thermodurcissable à base de formaldéhyde. La fraction obtenue par extraction à l'eau donne un nombre de Stiasny de 63.1 %. Cette fraction présente donc une part importante de composés phénoliques capables de réagir avec le formaldéhyde, mais également une part conséquente de molécules inertes vis-à-vis du formaldéhyde. Cette observation est en accord avec les précédentes analyses FTIR et la bibliographie. La fraction qui ne réagit pas avec le formaldéhyde est composée principalement de polysaccharides. L'extraction à la soude donne un nombre de Stiasny de 56.3 %. La soude extrait davantage de polysaccharides (principalement les hémicelluloses) que de composés phénoliques, ce qui diminue le nombre de Stiasny. Cette observation est en accord avec les précédentes analyses. Enfin, une extraction au sulfite de sodium, connue dans l'industrie pour permettre une bonne extraction des composés phénoliques, donne un nombre de Stiasny de 53.8 % ce qui indique que cette méthode d'extraction n'est pas sélective des composés phénoliques (notamment de tanins), une part importante de composés non phénoliques sont probablement constituée de polysaccharides comme pour l'extraction à la soude.

Les extractibles présentent des qualités en termes de réactivité vis-à-vis du formaldéhyde, ce qui est un avantage dans la synthèse de résines de types phénoliques à base de formaldéhyde. Néanmoins, la présence de polysaccharides limite cette réactivité et abaissent les propriétés des résines. Une élimination des polysaccharides, préalable à la liquéfaction des écorces, permettrait de limiter ces effets néfastes sur les résines formulées par la suite.

1.6 Conclusion

L'analyse des écorces met en évidence les particularités chimiques de ce tissu particulier des arbres. Son analyse précise, sans incertitude, est délicate à réaliser. Néanmoins, nos résultats sont conformes dans une large mesure aux travaux antérieurs réalisés sur ce matériel d'étude. Une séparation des écorces interne et externe ne semble pas judicieuse. En effet, la part de polysaccharides et de composés phénoliques ne diffère globalement pas suffisamment pour justifier une séparation de ces deux tissus préalablement à leur liquéfaction.

L'intérêt des écorces pour la liquéfaction en vue d'une synthèse de résine thermodurcissable de type phénolique est confirmé. En effet, les écorces possèdent davantage de composés phénoliques que le bois avec une part importante de lignine de Klason, de tanins, et de stilbènes.

Néanmoins, la part de polysaccharides dans les écorces reste importante. Leurs effets sur la synthèse de résines phénoliques sont susceptibles d'être préjudiciables. Leur élimination préalablement à la liquéfaction peut être une étape judicieuse dans les procédés mis en œuvre. Les résines devraient être plus résistantes mécaniquement, mais aussi vis-à-vis de l'eau (Pizzi et Mittal, 2003).

Optimisation de la teneur en composés phénoliques des écorces par hydrolyse acide

2.1 Introduction

Les polysaccharides sont connus pour avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques et de résistance à l'eau de ce type de résines (Pizzi et Mittal, 2003). Ainsi, leur élimination permettra d'obtenir des résines aux caractéristiques plus intéressantes pour l'application visée. Par ailleurs, dans le procédé de liquéfaction, les phénomènes de recondensation limitent les rendements, et augmentent la viscosité des produits de la liquéfaction. Des études ont montré que les problèmes de recondensation étaient le résultat de réactions entre les produits de dégradation des sucres et des composés phénoliques présents dans le bois, principalement la lignine (Kobayashi *et al.*, 2004). En théorie, l'élimination des polysaccharides devrait permettre d'obtenir de meilleurs rendements de liquéfaction, et une viscosité plus adaptée pour l'imprégnation du produit dans le bois.

Plusieurs méthodes permettent l'élimination des polysaccharides dans le bois : l'hydrolyse acide, l'hydrolyse enzymatique, leur dégradation par des champignons lignivores de la pourriture brune, la solubilisation de la lignine par un solvant afin de la séparer de la cellulose. Une hydrolyse enzymatique des écorces risque d'être difficile, car les composés phénoliques présents dans les écorces ont un rôle inhibiteur sur l'activité enzymatique. Une attaque des écorces par des champignons de la pourriture brune ou cubique qui permettrait une dégradation des polysaccharides est une voie originale de recherche. Les problèmes qui se posent est le choix de l'espèce de champignon pour effectuer le prétraitement (résistance des écorces aux attaques fongiques plus importante que pour le bois), la mise en place d'une méthode de culture qui peut être longue (temps nécessaire à la croissance des champignons), des difficultés supplémentaires lors de l'analyse (présence du mycélium). Enfin, l'hydrolyse acide des polysaccharides a longtemps été étudiée dans le but de produire un nouveau carburant, le bioéthanol. Cette méthode présente l'avantage d'être très bien documentée dans la bibliographie scientifique, elle présente de bons rendements, elle est très sélective des polysaccharides. De plus, les résidus de la biomasse hydrolysée sont des coproduits de la production d'éthanol qu'il est nécessaire de valoriser. La liquéfaction est une voie de valorisation possible. Cette méthode a été choisie en raison de ces avantages. Néanmoins, l'hydrolyse des écorces est beaucoup moins étudiée que celles du bois,

principalement dû à la présence de composés phénoliques inhibiteurs de la fermentation (étapes permettant la transformation des sucres simples en éthanol). Par ailleurs, l'hydrolyse acide est connue pour modifier la structure chimique de la lignine ce qui est susceptible d'impacter plus ou moins fortement les rendements de la liquéfaction.

2.2 Hydrolyse des écorces sous reflux

2.2.1 Détermination des facteurs les plus influents sur l'hydrolyse sous reflux des écorces de *Picea abies* par un plan d'expériences de criblage

Détermination du critère d'étude ou d'optimisation

Un premier plan d'expériences, appelé plan de criblage, permet de prendre en compte l'ensemble des facteurs (paramètres) influant sur la réponse (critère d'étude ou d'optimisation). Normalement, les interactions sont arbitrairement négligées. Cependant, le plan d'expériences choisi permet l'étude de deux interactions en plus des facteurs, ce qui permet d'évaluer en partie les interactions.

Les effets les plus grands permettent de déterminer les facteurs les plus importants dans l'étude. A la suite de ce plan, un second plan d'expériences est construit en fonction des résultats. Le nombre de facteurs est restreint, le domaine d'étude est affiné, et les niveaux sont adaptés.

Le critère d'étude majeur considéré dans le cas d'une optimisation de l'hydrolyse des polysaccharides est la minimisation du taux d'holocellulose dans les écorces. Néanmoins, il est important de prendre en compte la perte de masse globale, afin de ne pas utiliser un traitement trop sévère qui pourrait amener une dégradation des composés phénoliques. Ainsi, l'optimisation de l'hydrolyse des polysaccharides est un compromis entre une teneur en polysaccharides qu'il faut diminuer, et une teneur en composés phénoliques qu'il ne faut pas perdre. Le dosage du furfural est également un critère intéressant qui renseigne sur la dégradation des sucres simples (un dosage de l'hydroxyméthylfurfural a été réalisé mais les résultats n'ont pas pu être exploités en raison de concentrations trop faibles).

La perte des composés phénoliques peut être caractérisée par un dosage des composés phénoliques dans la solution d'hydrolyse. Les deux critères seront donc le taux d'holocellulose dans les écorces prétraitées, et la proportion relative en composés phénoliques dans la solution d'hydrolyse dosée par la méthode de Folin-Ciocalteu, ainsi que le taux de lignine de Klason composée de lignine, mais aussi de tanins condensés.

Choix des facteurs mis en jeu et de leurs niveaux

Les études sur l'hydrolyse de la biomasse sous pression atmosphérique dans l'acide dilué sont peu nombreuses. Néanmoins, de nombreux paramètres sont connus pour être significatifs sur l'hydrolyse acide des polysaccharides. L'hydrolyse acide est réalisée avec l'acide sulfurique qui est couramment utilisée dans les procédés d'hydrolyse de la biomasse. Parmi les paramètres susceptibles d'impacter l'hydrolyse, les facteurs sélectionnés pour le plan d'expériences sont :

- La température
- Le temps d'hydrolyse
- La concentration en acide sulfurique
- Le rapport solide/liquide

– La taille des particules

Les facteurs et les niveaux choisis sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14 – Les facteurs et leurs niveaux

| Les facteurs | Les niveaux |
|------------------------------|--|
| Température | 80 °C - 100 °C |
| Temps | 5 heures - 24 heures |
| Quantité d'acide | 3 % et 10 % |
| Rapport solide/liquide (w/v) | 1/5 et 1/10 |
| Taille des particules | <420 μm et 800< d<420 μm |

Choix d'un plan d'expériences adapté

Le choix du plan d'expériences peut se faire parmi des tables standards, à l'aide d'un logiciel, ou encore en adaptant des tables existantes. Le plan d'expériences présenté dans le tableau 15 est adapté au nombre de facteurs et de niveaux précédemment fixés. Ce plan d'expériences permet l'étude de 5 facteurs à deux niveaux. Il comporte 8 essais. Chacun des essais peut être répété plusieurs fois pour l'étude de la variance, et ainsi vérifier la répétabilité des résultats, et avoir une estimation des erreurs expérimentales plus juste (Jacques et Lee (2007)).

2.2.2 Interprétation des résultats du plan d'expériences

Les réponses retenues pour ce plan d'expériences sont la perte de masse des écorces hydrolysées, le taux de phénols totaux, et le taux de lignine de Klason restant dans les écorces, ainsi que le taux de furfural produit lors de l'hydrolyse. Pour l'étude, d'autres réponses sont analysées comme la proportion d'extractibles restant dans les écorces. L'ensemble des essais et des résultats obtenus est présenté dans le tableau 16. L'analyse statistique du plan d'expériences regroupant l'analyse de la variance et les tests de significativité des facteurs est présentée dans le tableau 17. Les diagrammes de Pareto présentent un classement des facteurs les plus significatifs, avec une limite de significativité de la p-value à 5 %, et les effets cumulés de chaque facteur (figures 56 à 59).

Effet de la température

La température a un effet important sur la perte de masse et sur le taux de lignine de Klason des écorces hydrolysées. Les coefficients des effets sont positifs, ce qui indique qu'une température

Tableau 15 – Le plan d'expériences choisi

| Essai | Configuration | Température (°C) | temps de réaction (H) | Concentration en acide (%) | rapport S/L (m/v) | Taille des particules (μm) |
|-------|---------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|--|
| 1 | - - - - + | 80 | 5 | 3 | 0,1 | >800 |
| 2 | - - + + - | 80 | 5 | 10 | 0,2 | <800 |
| 3 | - + - + - | 80 | 24 | 3 | 0,2 | <800 |
| 4 | - + + - + | 80 | 24 | 10 | 0,1 | >800 |
| 5 | + - - + + | 100 | 5 | 3 | 0,2 | >800 |
| 6 | + - + - - | 100 | 5 | 10 | 0,1 | <800 |
| 7 | + + - - - | 100 | 24 | 3 | 0,1 | <800 |
| 8 | + + + + + | 100 | 24 | 10 | 0,2 | >800 |

Tableau 16 – Ensemble des résultats par essai

| Essai | Facteurs | | | | | Réponses | | | | |
|-------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| | Température (X1) | Temps de réaction (X2) | Concentration en acide(X3) | Rapport S/L(X4) | Tailles des particules (X5) | Perte de masse 1 | Lignine de Klason 1 | Holo- cellulose 1 | Phénols totaux 2 | Taux de furfural 3 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2900 | 0.4303 | 0.4064 | 21.709 | 0.012 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.2806 | 0.4376 | 0.5348 | 9.846 | 0.140 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2892 | 0.4095 | 0.5337 | 13.556 | 0.781 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3490 | 0.6097 | 0.3869 | 14.604 | 1.199 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2863 | 0.4331 | 0.5486 | 9.571 | 0.011 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3832 | 0.5012 | 0.4679 | 8.107 | 3.471 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3869 | 0.4738 | 0.4813 | 8.053 | 2.564 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2690 | 0.6148 | 0.3727 | 4.0638 | 11.144 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2890 | 0.4518 | 0.3917 | 21.088 | 0.012 |
| 10 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.2875 | 0.4496 | 0.4884 | 8.931 | 0.372 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2662 | 0.3903 | 0.4843 | 14.289 | 0.442 |
| 12 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3336 | 0.5885 | 0.3465 | 14.263 | 0.853 |
| 13 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2685 | 0.4453 | 0.5125 | 8.366 | 0.014 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3926 | 0.5178 | 0.4987 | 6.883 | 2.890 |
| 15 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3833 | 0.4888 | 0.4790 | 8.319 | 2.894 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2686 | 0.6261 | 0.3467 | 4.3974 | 15.120 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2791 | 0.4411 | 0.4212 | 20.468 | 0.014 |
| 18 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.3041 | 0.4379 | 0.4807 | 7.610 | 0.256 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2744 | 0.3929 | 0.4715 | 13.105 | 0.667 |
| 20 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3522 | 0.6366 | 0.3667 | 13.314 | 1.019 |
| 21 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2774 | 0.4722 | 0.5415 | 10.677 | 0.109 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3851 | 0.4910 | 0.5296 | 6.481 | 3.073 |
| 23 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3846 | 0.4717 | 0.4863 | 9.396 | 3.441 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2682 | 0.6374 | 0.3207 | 13.132 | 13.132 |

¹ : exprimé en gramme par gramme d'écorce anhydre

² : mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'écorce anhydre

³ : mg de furfural par gramme d'écorce anhydre

Tableau 17 – Analyse du plan factoriel fractionnaire sur l'hydrolyse des écorces sous reflux

| Coefficients | Perte de masse | Lignine de Klason | Holocellulose | Phénols totaux | Furfural |
|------------------------|-------------------|----------------------|---------------|-------------------|----------|
| β_0 | 0.3145 | 0.4937 | 0.4541 | 10.9095 | 2.6512 |
| β_1 | 0.0150 | 0.0207 | 0.0114 | -3.4891 | 2.1707 |
| β_2 | 0.0043 | 0.0346 | -0.0311 | -0.7353 | 1.7868 |
| β_3 | 0.0083 | 0.0520 | -0.0257 | -2.3069 | 1.7378 |
| β_4 | -0.0362 | -0.0148 | 0.0156 | -1.8142 | 0.8644 |
| β_5 | -0.0203 | 0.0385 | -0.0406 | 1.3616 | 0.9019 |
| β_{24} | -0.0069 | 0.0030 | -0.0200 | -0.1919 | 1.4405 |
| β_{34} | -0.0100 | -0.0017 | -0.0170 | 0.6636 | 1.5786 |
| R^2 | 0.9804 | 0.9742 | 0.9193 | 0.9823 | 0.9794 |
| R^2 ajusté | 0.9718 | 0.9639 | 0.8871 | 0.9760 | 0.9721 |
| Écart type résiduel | 8.080e-3 | 1.436e-2 | 2.388e-2 | 8.003e-1 | 7.734e-1 |
| F_{exp} | 11.86 | 86.47 | 26.05 | 126.66 | 108.46 |
| $Prob > F$ | 6.370e-5 | 1.622e-11 | 1.320e-7 | 8.321e-13 | 2.79e-12 |

de 100 °C donnera une perte de masse et un taux de lignine de Klason plus important qu'à 80 °C. Les effets sont de 15 % pour la perte de masse et de 12 % pour le taux de lignine de Klason. La température favorise les réactions d'hydrolyse des polysaccharides, ce qui diminue la perte de masse et enrichit les écorces en lignine de Klason.

La température présente également un effet important sur le taux de composés phénoliques présents dans l'hydrolysate et sur le taux de furfural avec respectivement un effet de 33 et 21 % sur la variation de la réponse. L'effet de la température est positif sur le taux de furfural, c'est-à-dire qu'une température de 100 °C produit davantage de furfural qu'à 80 °C. La température favorise la dégradation des sucres simples.

L'effet de la température sur le taux de composés phénoliques dans l'hydrolysate est négatif. Ainsi, une augmentation de la température diminue le taux de composés phénoliques dans l'hydrolysate. Les composés phénoliques sont soit dégradés et ils perdent leur caractère aromatique, soit ils condensent et se retrouvent alors dans la lignine de Klason.

L'effet négligeable de la température (entre 80 °C et 100 °C) sur le taux d'holocellulose peut être expliqué par une hydrolyse rapide des hémicelluloses à 80 °C après 5 heures puis une hydrolyse difficile de la cellulose à 80 °C ou 100 °C.

L'effet du temps de réaction

Le temps de réaction présente un effet important sur le taux de lignine de Klason, ainsi que sur le taux d'holocellulose, et de furfural avec respectivement un effet de 21, 19, et 17 % sur les variations totales des réponses. Un temps de réaction long permet une hydrolyse plus importante des polysaccharides, et ainsi permet d'augmenter la proportion de lignine de Klason, et de diminuer le taux d'holocellulose. Un temps de réaction important favorise la dégradation des sucres simples en furfural.

Le temps de réaction présente un effet négligeable sur la perte de masse des écorces et un effet faible, mais significatif sur le taux de composés phénoliques. L'effet négligeable du temps de réaction sur la perte de masse peut être expliqué par des réactions de recondensation des composés phénoliques et des produits de dégradation des sucres simples.

Effet de la concentration en acide

La concentration en acide présente un effet significatif sur le taux d'holocellulose, et le taux de lignine de Klason, avec un effet respectivement de 16 % et 31 % sur les variations totales des réponses considérées. Les effets négatifs sur le taux d'holocellulose et positifs sur le taux de lignine de Klason indiquent une dégradation plus importante des polysaccharides avec l'augmentation de la concentration en acide.

La concentration en acide présente un effet négatif sur le taux de composés phénoliques dans l'hydrolysate de 17 % par rapport aux variations de la réponse. L'acide favorise la dégradation des composés phénoliques, ou leur recondensation.

L'effet négatif de la concentration en acide sur le taux de composés phénoliques (22 % par rapport aux variations totales de la réponse) peut avoir pour origine la dégradation des composés phénoliques ou leur condensation favorisée par l'acidité de la solution d'hydrolyse.

Effet de la taille des particules d'écorces

La taille des particules a un effet significatif sur l'ensemble des facteurs étudiés. Les effets sur le taux d'holocellulose, le taux de lignine de Klason, et sur la perte de masse sont respectivement de 25, 24, et 20 % par rapport aux variations totales de la réponse.

La taille des particules présente un effet positif sur le taux de lignine de Klason, et sur les composés phénoliques solubles. Ainsi, l'augmentation de la taille des particules donne un taux de lignine de Klason, et de composés phénoliques soluble plus important. Or, des particules plus fines permettent en théorie une meilleure hydrolyse des polysaccharides en favorisant leur accessibilité par l'acide, et permet une meilleure solubilisation des composés phénoliques. Nos résultats sont contradictoires. Lors de l'analyse du taux de lignine de Klason, les particules analysées ne possèdent pas la même granulométrie malgré un second broyage, car le comportement des écorces vis-à-vis du broyage dépend de la sévérité de l'hydrolyse qui dépend elle-même de la taille initiale des particules. Des écorces plus sévèrement hydrolysées donnent une poudre plus fine ce qui impacte le taux de lignine de Klason. De plus, une accessibilité plus difficile de la solution acide peut limiter la dégradation ou la recondensation des composés phénoliques qui diffusent plus lentement dans la solution d'hydrolyse.

Les effets sont négatifs sur le taux d'holocellulose et sur la perte de masse. Ainsi, des particules de taille plus importante diminuent le taux d'holocellulose et la perte de masse. Ces observations sont en contradiction avec la théorie. En effet, des particules de taille plus importante diminuent l'accessibilité de la matière aux réactifs et devraient avoir pour effet d'augmenter le taux d'holocellulose et de diminuer la perte de masse.

Dans le plan d'expériences sélectionné, la taille des particules est aliasée avec deux interactions, l'interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide, ainsi que l'interaction entre la température et le rapport solide/liquide. C'est-à-dire que le coefficient lié à la taille des particules traduit également ces deux interactions. Les observations contradictoires sont donc probablement liées aux effets cumulés de la taille des particules et de ces deux interactions.

Effet du rapport solide/liquide

Le rapport solide/liquide a un effet particulièrement important sur la perte de masse, et la proportion de composés phénoliques dans l'hydrolysate avec respectivement 36 % et 1.8 mg.g⁻¹. Les effets sont négatifs. Ainsi, une quantité importante de solution d'hydrolyse favorise l'extraction des composés phénoliques. Les effets observés favorisent également l'hydrolyse des polysaccharides, et de ce fait le taux de lignine de Klason après hydrolyse.

Effet des interactions

Le plan d'expériences choisi permet l'étude de deux interactions, chacune aliasée avec une autre interaction. Les interactions prises en compte sont celles entre le temps de réaction et le rapport solide/liquide aliasée avec l'interaction entre la température et la concentration en acide ainsi que l'interaction entre la température et le temps de réaction aliasée avec l'interaction entre la concentration en acide et le rapport solide/liquide. Ces interactions ne semblent pas négligeables, particulièrement pour la perte de masse, le taux de furfural, et le taux d'holocellulose. Donc, l'étude des interactions paraît importante pour la suite de l'étude.

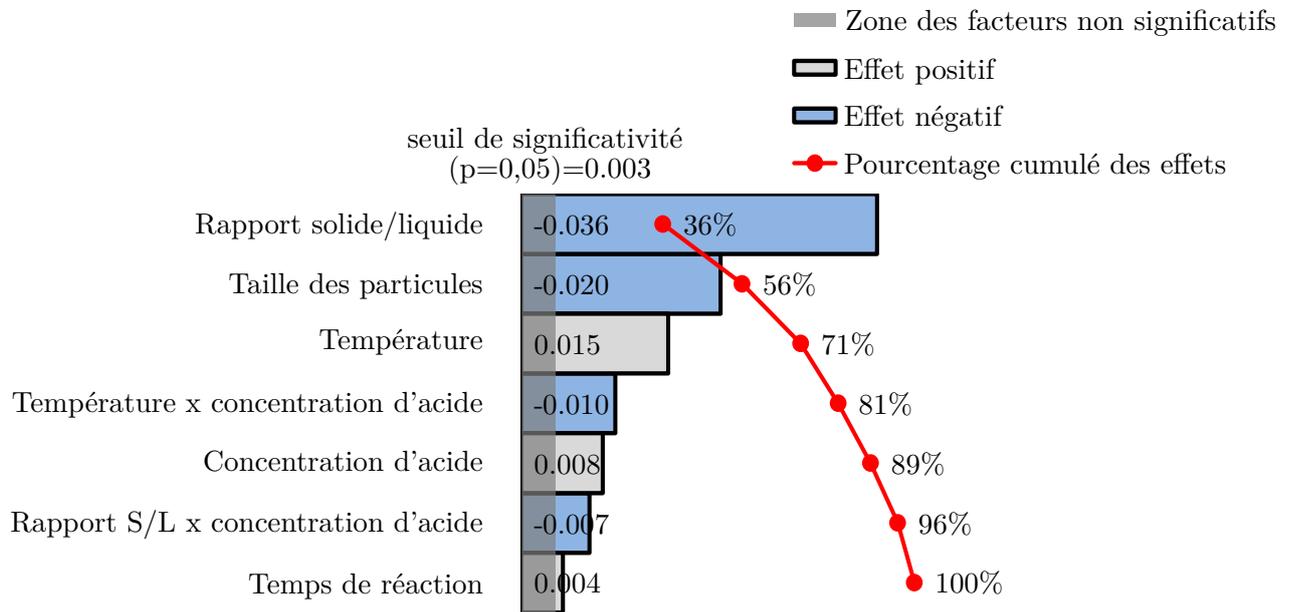


FIGURE 56 – Effets des facteurs sur la perte de masse

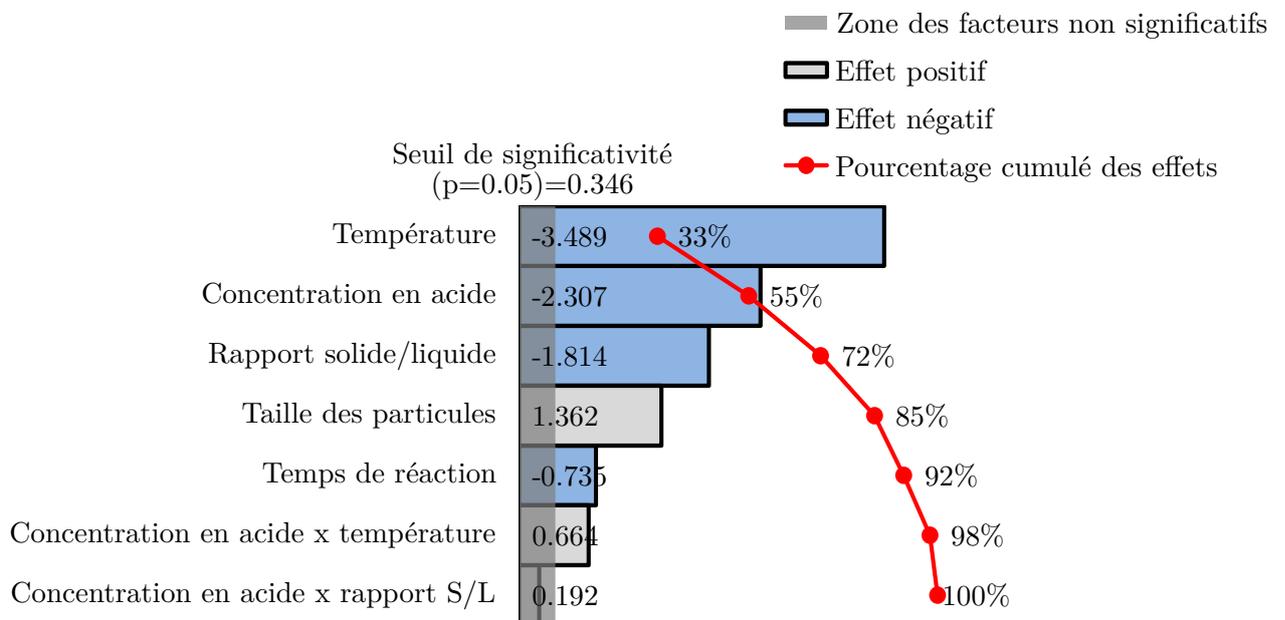


FIGURE 57 – Effets des facteurs sur le dosage des phénols totaux dans l'hydrolysat

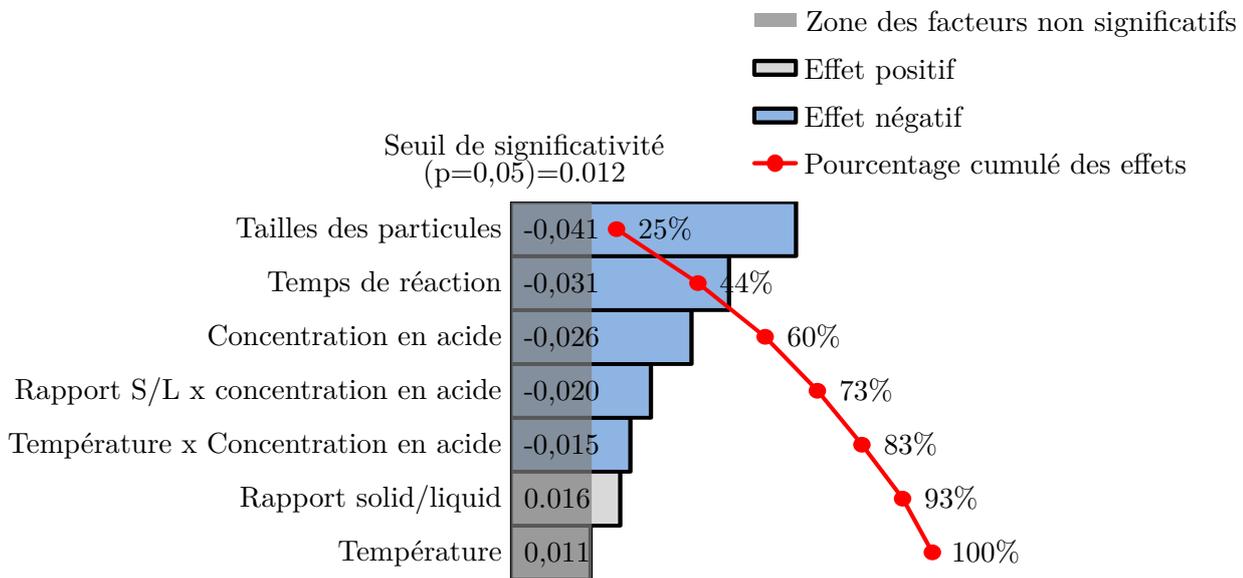


FIGURE 58 – Effets des facteurs sur le taux d'holocellulose

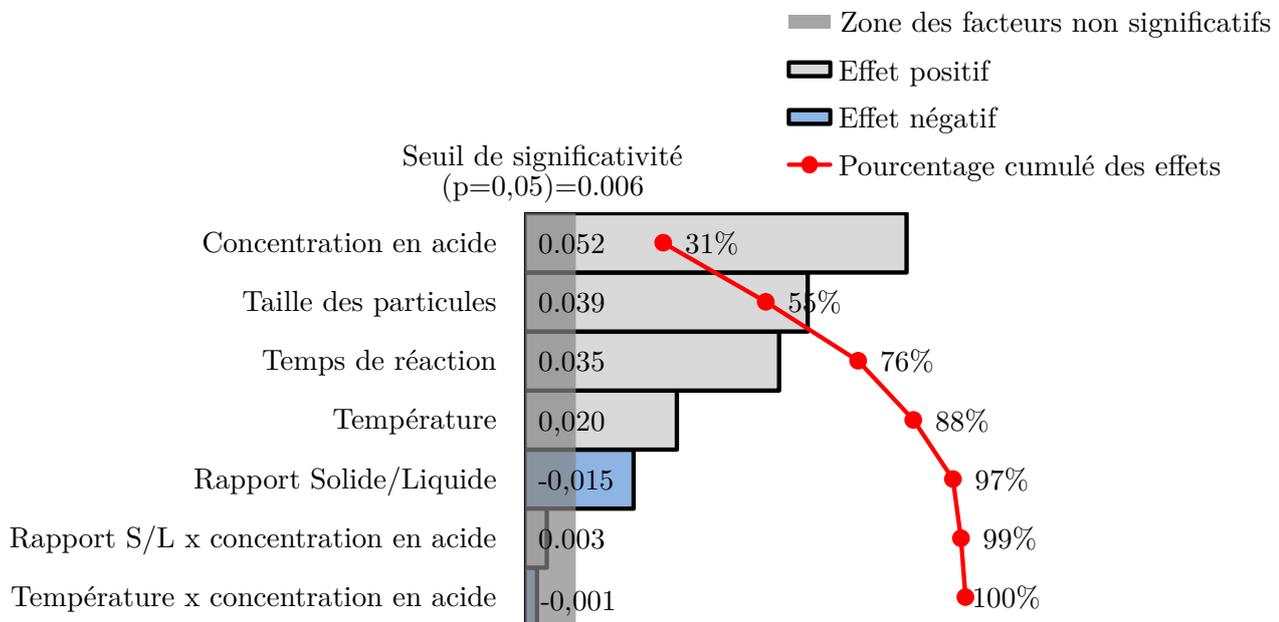


FIGURE 59 – Effets des facteurs sur le taux de lignine de Klason

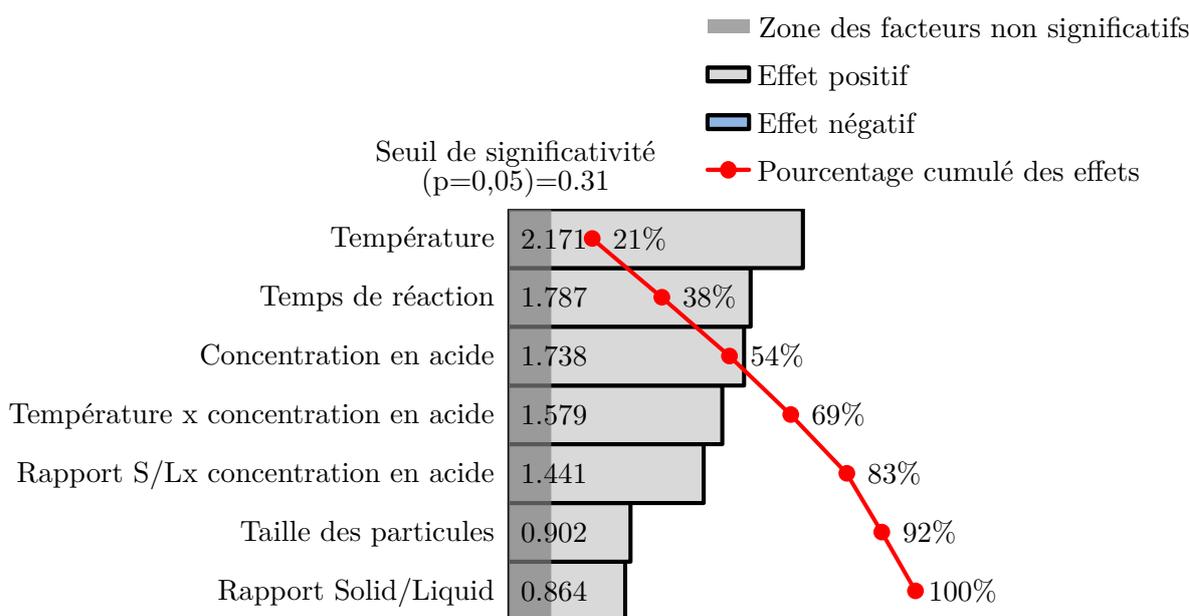


FIGURE 60 – Effets des facteurs sur le taux de furfural

Le taux de sucres simples dans l'hydrolysat

Tableau 18 – Analyse des sucres pour les différents essais (% de la masse d'holocellulose)

| Essai | Ara | Gal | Glu | Xyl | Man | Total |
|-------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|
| 1 | 7,24% | 1,31% | 4,12% | 0,60% | 0,10% | 13,38% |
| 2 | 8,49% | 3,71% | 9,60% | 3,51% | 1,68% | 26,98% |
| 3 | 9,40% | 3,25% | 9,26% | 2,85% | 1,38% | 26,13% |
| 4 | 10,28% | 4,46% | 12,56% | 5,08% | 2,69% | 35,07% |
| 5 | 7,06% | 1,81% | 6,40% | 1,09% | 0,38% | 16,74% |
| 6 | 8,78% | 4,89% | 12,12% | 5,58% | 3,82% | 35,19% |
| 7 | 8,78% | 4,89% | 11,89% | 5,54% | 3,71% | 34,82% |
| 8 | 0,15% | 0,23% | 2,17% | 0,10% | 0,22% | 2,87% |

Les sucres hydrolysés sont composés principalement d'arabinose et de glucose, par exemple l'essai 4, donne une proportion d'arabinose et de glucose dans l'holocellulose hydrolysée respectivement de 10.3 % et 12.6 % (tableau 18). La proportion de xylose et de galactose est proche avec respectivement, toujours pour l'essai 4, 5.08 % et 4.46 %. La proportion de mannose est plus faible avec 2.69 %. La forte proportion d'arabinose laisse penser à la présence d'arabinane et de pectines dans les écorces. En effet, l'arabinose est souvent présent sous forme de chaîne latérale, sur les unités d'acide uronique constitutif des pectines.

Une étude sur les hémicelluloses de diverses origines botaniques et anatomiques de plantes, met en évidence pour les écorces de résineux, la présence importante d'arabinose. Les données bibliographiques sont en accord avec les proportions de sucres trouvées dans les écorces pour l'essai 4 (essai ayant obtenu le meilleur rendement), hormis une proportion de glucose beaucoup plus importante dans nos données (Schädel *et al.* (2010)). La présence plus importante de glucose peut avoir pour origine une hydrolyse partielle de la cellulose, mais aussi la présence de polysaccharides de réserve tels que l'amidon (tableau 19).

L'absence de répétition des essais ne permet pas de savoir si les facteurs sont négligeables ou

pas. Néanmoins, les facteurs ayant le plus d'influence sont la concentration en acide, le temps de réaction, puis la température. La taille des particules est le facteur ayant le moins d'effet.

Tableau 19 – Analyse des sucres et comparaison avec la bibliographie (% de la masse d'holocellulose)

| Monosaccharides | étude Schädel <i>et al.</i> (2010) | Résultats essai 4 | Maximum sur l'ensemble des essais |
|-----------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Glucose | 3-4% | 35% | 33% |
| Mannose | 9-11% | 7.6% | 10.2% |
| Xylose | 17-18% | 14% | 15% |
| Arabinose | 47-48% | 29% | 27% |
| Galactose | 15-16% | 12% | 13% |
| Rhamnose | 3-4% | nd | nd% |

Bilan sur le criblage des facteurs

Les facteurs température, temps de réaction, et concentration en acide ont des effets significatifs sur les réponses étudiées. Ces facteurs doivent être pris en compte pour la suite de l'optimisation.

Le deuxième point est une hydrolyse peu importante de la cellulose confirmée par l'analyse des sucres simples. En effet, en comparaison de la quantité de glucose présent dans les écorces, les rendements sont faibles. Une hydrolyse de la cellulose nécessite des conditions expérimentales plus sévères, ou une préhydrolyse dans une solution d'acide concentrée, comme le montre l'étude Xiang *et al.* (2003).

La taille des particules n'est pas négligeable. Cependant, elle semble poser des problèmes d'analyses après l'hydrolyse. En effet, suite à l'hydrolyse il est difficile d'obtenir une granulométrie équivalente suite au second broyage. Cette différence de granulométrie influe sur les résultats. Il est préférable de fixer ce paramètre.

Le rapport solide/liquide est également important. L'augmentation de ce rapport permet un gain économique et environnemental important avec une diminution de la quantité de réactifs employés, une diminution de la consommation en eau, mais aussi en énergie pour le chauffage du réacteur. Néanmoins, l'augmentation de ce facteur provoque des problèmes d'homogénéité du mélange, et de point chaud.

Sous reflux, il est préférable de fixer la température à 100 °C avec une étude sur des temps encadrant les 5 heures de réactions. La plage de valeur pour la concentration en acide peut être explorée en plusieurs points.

2.2.3 Optimisation de l'hydrolyse sous reflux des écorces de *Picea abies* par la méthode des surfaces de réponse

Le second plan d'expériences choisi pour l'optimisation de l'hydrolyse des écorces sous reflux est un plan central composite. Ce type de plan autorise l'étude de phénomène pouvant être décrit par une équation du second degré. Les facteurs analysés sont le temps de réaction, la concentration en acide et le rapport solide/liquide. Une optimisation de la taille des particules a été réalisée séparément aux plans d'expériences afin de fixer ce paramètre.

Pour l'étude des surfaces de réponse, le modèle choisi est un polynôme du second degré (équation 2.1). β_0 est le coefficient constant, les β_i sont les coefficients des effets principaux. Les β_{ij} sont les coefficients des effets d'interaction, les β_{ii} sont les coefficients des effets quadratiques, les x_i et x_j sont les niveaux des différents facteurs i et j .

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i,j=0}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=0}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (2.1)$$

Les facteurs et les niveaux choisis sont présentés dans le tableau 20. Les choix sont basés sur des résultats du précédent plan d'expériences. Le domaine expérimental choisi est plus large afin de permettre une étude de l'hydrolyse des hémicelluloses, voire une hydrolyse de la cellulose. Les réponses étudiées sont la perte de masse, le taux de lignine de Klason, le taux d'holocellulose, le taux de sucres simples dans l'hydrolysate, le taux de glucose dans l'hydrolysate, et le taux de sucres simples non-glucosidiques.

Tableau 20 – Niveaux codés et réels des facteurs du plan d'expériences composite centré

| Facteurs | Niveau | | | | |
|------------------------------|---------|------------|-------------|-------------|-----------|
| Codé | -1.668 | -1 | 0 | 1 | 1.668 |
| Temps de réaction | 1 heure | 5.6 heures | 12.5 heures | 19.4 heures | 24 heures |
| Concentration en acide | 3 % | 6.4 % | 11.5 % | 16.6 % | 20 % |
| Rapport Solide/liquide (m/m) | 0.01 | 0.0382 | 0.08 | 0.1219 | 0.15 |

L'ensemble des essais et des résultats est présenté dans le tableau 21. Les coefficients et les analyses statistiques sont présentés dans le tableau 22.

Tableau 21 – Facteurs, niveaux et réponses du plan composite centré

| Essai | Facteurs | | | Réponses | | | | | |
|-------|-------------------|------------------------|-------------|-----------------|--------------------|-----------------|----------|---------------------------|----------------|
| | Temps de réaction | Concentration en acide | Rapport S/L | Perte de masse* | Lignine de Klason* | Sucres simples* | Glucose* | Sucres non glucosidiques* | Holocellulose* |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3415 | 0.5013 | 0.1725 | 0.0716 | 0.1010 | 0.3817 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 0.3500 | 0.5080 | 0.1839 | 0.0669 | 0.1170 | 0.3413 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 0.4014 | 0.5666 | 0.1956 | 0.0794 | 0.1161 | 0.2995 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 0.3627 | 0.5438 | 0.1932 | 0.0790 | 0.1142 | 0.3284 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 0.3885 | 0.5139 | 0.2023 | 0.0790 | 0.1233 | 0.3455 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 0.3073 | 0.5163 | 0.1959 | 0.0746 | 0.1213 | 0.3601 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 0.4151 | 0.5865 | 0.1584 | 0.0811 | 0.0773 | 0.3021 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 0.3180 | 0.5877 | 0.1607 | 0.0746 | 0.0860 | 0.2980 |
| 9 | -1.668 | 0 | 0 | 0.3033 | 0.5114 | 0.1782 | 0.0643 | 0.1139 | 0.3870 |
| 10 | 1.668 | 0 | 0 | 0.3754 | 0.5921 | 0.1690 | 0.0783 | 0.0907 | 0.3199 |
| 11 | 0 | -1.668 | 0 | 0.3418 | 0.5007 | 0.1898 | 0.0693 | 0.1205 | 0.3870 |
| 12 | 0 | 1.668 | 0 | 0.3732 | 0.6067 | 0.1479 | 0.0802 | 0.0677 | 0.2815 |
| 13 | 0 | 0 | -1.668 | 0.4279 | 0.5463 | 0.1825 | 0.0775 | 0.1050 | 0.3615 |
| 14 | 0 | 0 | 1.668 | 0.3496 | 0.5791 | 0.1827 | 0.0766 | 0.1061 | 0.2939 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0.3856 | 0.5895 | 0.1818 | 0.0743 | 0.1074 | 0.3235 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 0.3895 | 0.5768 | 0.1853 | 0.0769 | 0.1084 | 0.3035 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0.3850 | 0.5791 | 0.1891 | 0.0775 | 0.1115 | 0.3389 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0.3790 | 0.5761 | 0.1868 | 0.0770 | 0.1098 | 0.3112 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0.3822 | 0.5724 | 0.1813 | 0.0766 | 0.1047 | 0.3241 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0.3783 | 0.5831 | 0.1870 | 0.0771 | 0.1099 | 0.3375 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 0.3807 | 0.6010 | 0.1924 | 0.0790 | 0.1134 | 0.3391 |
| 22 | 0 | 0 | 0 | 0.3801 | 0.5706 | 0.1922 | 0.0783 | 0.1139 | 0.3294 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 0.3796 | 0.5998 | 0.1866 | 0.0769 | 0.1096 | 0.3040 |

* : Rapporté sur la masse d'écorce hydrolysée

Analyse de la perte de masse

La figure 61 représente les surfaces de réponse de la perte de masse (axe vertical) en fonction du temps de réaction et de la concentration en acide. Les différentes surfaces de réponses correspondent aux niveaux -1.668, 0, et 1.668 du rapport solide/liquide. Les effets les plus importants sont celui du rapport solide/liquide (β_3), et l'effet quadratique du temps de réaction (β_{11}). La concentration en acide (β_2) et les interactions entre le temps de réaction et le rapport solide/liquide sont également significatives (β_{13}). L'effet principal du temps de réaction (β_1) et l'effet quadratique de la concentration en acide sont faibles, mais ils ne sont pas négligeables. L'interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide (β_{12}), ainsi que celle entre la concentration en acide et le rapport solide/liquide (β_{23}) sont négligeables. L'effet quadratique du rapport solide/liquide (β_{33}) est également négligeable sur la perte de masse. La perte de masse atteint un maximum pour un temps de réaction long. Ce temps optimal ne change pas beaucoup avec la concentration en acide, mais la perte de masse est plus importante lorsque la concentration en acide est plus forte. Ce temps optimal est influencé de façon importante par le rapport solide/liquide. Un rapport solide/liquide plus important tend à diminuer le temps optimal. Néanmoins, un rapport solide/liquide plus important impacte négativement la perte de masse. Cette observation est liée à l'interaction significative entre le temps de réaction et le rapport solide/liquide (β_{13}). L'effet quadratique non négligeable du temps de réaction peut être expliqué par des réactions de recondensation des composés phénoliques et des produits de dégradation des sucres tels que le furfural et l'hydroxyméthylfurfural (Nguyen *et al.*, 1999; Sakostschikoff *et al.*, 1934; Stanciu et Ciurea, 2008). Les tanins condensés sont connus pour se condenser en milieu acide (Evelyn *et al.*, 1960).

Tableau 22 – Analyse du plan composite centré de l'hydrolyse des écorces sous reflux

| coefficients | Perte de masse | Lignine de Klason | Sucres simples | Glucose | Sucres simples non glucosidiques | Holocellulose |
|---------------------|----------------|-------------------|----------------|-----------|----------------------------------|---------------|
| β_0 | 3.822e-1 | 5.835e-1 | 1.867e-1 | 7.702e-2 | 1.097e-1 | 3.237e-1 |
| β_1 | 6.898e-3 | 1.617e-2 | -3.188e-3 | 2.636e-3 | -5.831e-3 | -1.158e-2 |
| β_2 | 1.196e-2 | 3.110e-2 | -8.595e-3 | 2.962e-3 | -1.158e-2 | -2.776e-2 |
| β_3 | -2.500e-2 | 3.112e-3 | 3.858e-4 | -1.290e-3 | 1.669e-3 | -8.386e-3 |
| β_{12} | -4.412e-3 | 5.363e-3 | -1.394e-2 | -2.225e-3 | -1.170e-2 | -1.300e-3 |
| β_{13} | -1.851e-2 | 2.463e-3 | -1.638e-3 | -7.250e-4 | -9.250e-4 | 2.750e-3 |
| β_{23} | -7.887e-3 | -3.837e-3 | -6.375e-4 | 2.750e-4 | -9.000e-4 | 6.325e-2 |
| β_{11} | -1.535e-2 | -1.413e-2 | -2.946e-3 | -1.729e-3 | -1.208e-3 | 9.173e-3 |
| β_{22} | -8.824e-3 | -1.343e-2 | -4.653e-3 | -4.893e-4 | -4.155e-3 | 2.272e-3 |
| β_{33} | 2.410e-3 | -1.020e-2 | 2.888e-4 | 3.373e-4 | -3.970e-5 | -8.207e-5 |
| R^2 | 0,8914 | 0,9009 | 0,8471 | 0,8461 | 0,8762 | 0,7520 |
| R^2 ajusté | 0,8163 | 0,8322 | 0,7413 | 0,7395 | 0,7904 | 0,5803 |
| Écart type résiduel | 1.348e-2 | 1.446e-2 | 6.657e-3 | 2.156e-3 | 6.356e-3 | 1.951e-2 |
| F_{exp} | 11,86 | 13.13 | 8.00 | 7.94 | 10.22 | 4.38 |
| $Prob > F$ | 6,370e-5 | 3.640e-05 | 5.073e-4 | 5.279e-4 | 1.424e-4 | 8.332e-3 |

Facteurs significatifs : P value<0.001=***; P value<0.01=**; P value<0.05=*; P value<0.1=°.

Analyse du taux de lignine de Klason

La figure 62 montre les surfaces de réponses obtenues pour le taux de lignine de Klason représenté en fonction du temps de réaction et de la concentration en acide. Différentes surfaces de réponse sont représentées pour les niveaux 1.668, 0, et -1.668 du rapport solide/liquide. Les niveaux -1.668 et 1.668 sont représentés par la même surface de réponse.

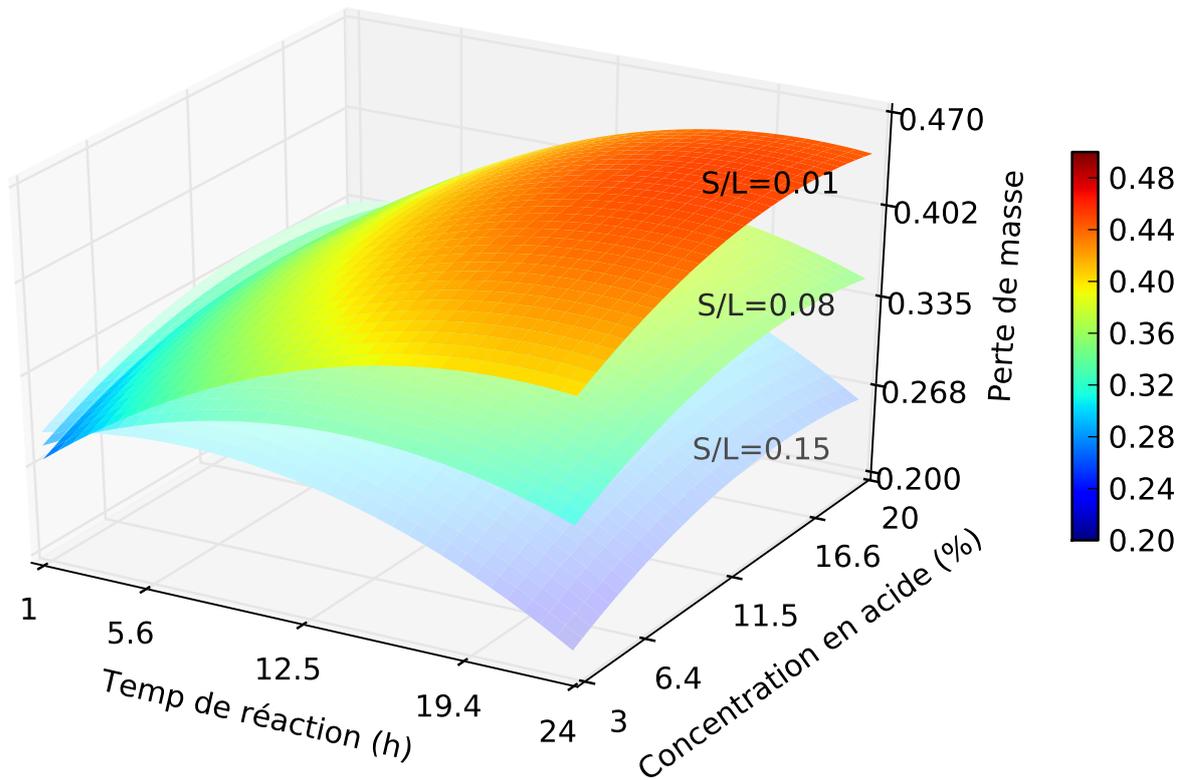


FIGURE 61 – Surfaces de réponses obtenues pour la perte de masse

Le taux de lignine de Klason est principalement influencé par les effets principaux de la concentration en acide (β_2) et du temps de réaction (β_1). Tous les effets quadratiques ont également une influence importante sur le taux de lignine de Klason (β_{11} , β_{22} , β_{33}). L'ensemble des interactions (β_{ij}) et l'effet principal du rapport solide/liquide (β_3) sont négligeables sur le taux de lignine de Klason.

Le rapport solide/liquide n'a que peu d'influence sur le taux de lignine de Klason. Par contre, une concentration en acide et un temps de réaction plus importants donnent un taux de lignine de Klason plus important. L'hydrolyse des polysaccharides enrichit les écorces en lignine.

Analyse du taux d'holocellulose

La figure 63 présente la surface de réponse pour le taux d'holocellulose restant dans les écorces d'épicéa après l'hydrolyse. Le taux d'holocellulose est représenté en fonction de la concentration en acide et du temps de réaction. Le taux d'holocellulose est principalement influencé par les effets principaux du temps de réaction (β_1) et de la concentration en acide (β_2). L'effet quadratique du temps de réaction (β_{11}) est significatif. Le rapport solide/liquide (β_3), les interactions (β_{ij}), l'effet quadratique de la concentration en acide (β_{22}) et du rapport solide/liquide (β_{33}) sont négligeables.

La concentration en acide présente l'effet principal le plus important sur le taux d'holocellulose. L'augmentation des temps de réaction et de la concentration en acide provoque une diminution du taux d'holocellulose en raison de l'hydrolyse plus sévère des polysaccharides.

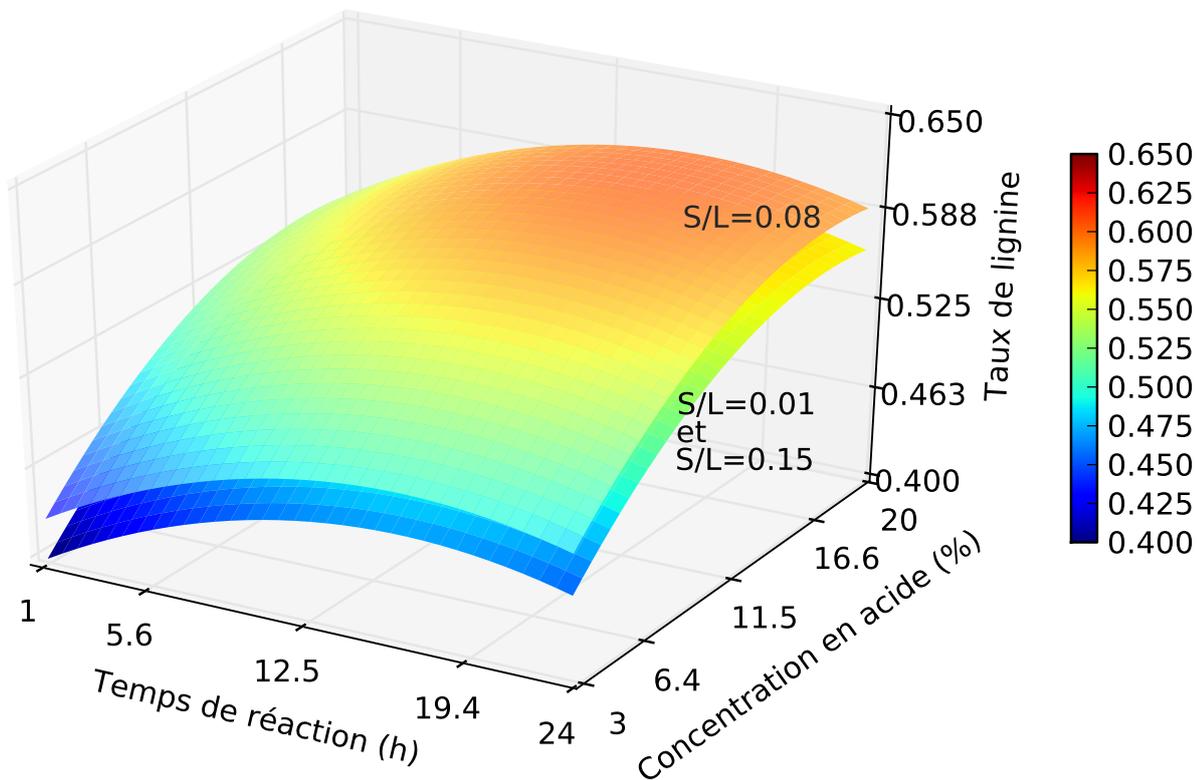


FIGURE 62 – Surfaces de réponses obtenues pour le taux de lignine de Klason

Analyse du taux de sucres simples dans l'hydrolysât

La figure 64 présente la surface de réponse pour le taux de sucres simples solubilisés dans l'hydrolysât après l'hydrolyse des écorces d'épicéa. Les effets les plus significatifs sur le taux de sucres simples dans l'hydrolysât sont ceux de la concentration en acide (β_2), l'interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide (β_{12}), et l'effet quadratique de la concentration en acide (β_{22}). Les autres effets sont négligeables sur le taux de sucres simples dans l'hydrolysât.

Pour des concentrations en acide basses, le taux de sucres simples dans l'hydrolysât augmente lorsque les temps de réaction sont plus importants. Pour des concentrations en acide importantes, le taux de sucres simples diminue lorsque le temps de réaction augmente. Cette observation traduit l'effet important de l'interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide. Les polysaccharides sont de plus en plus hydrolysés en sucres simples avec l'augmentation de la température lorsque les concentrations en acide sont faibles, tandis que pour des concentrations en acide importantes, les sucres simples sont dégradés en furfural ou en hydroxyméthylfurfural.

Analyse du taux de glucose et des sucres non-glucosidiques

Les figures 65 et 66 montrent les surfaces de réponses du taux de glucose et de sucres simples non-glucosidiques. Les surfaces de réponses sont représentées en fonction du temps de réaction et de la concentration en acide.

Le taux de glucose dans l'hydrolysât après l'hydrolyse est principalement influencé par les effets principaux du temps de réaction (β_1), de la concentration en acide (β_2), du rapport soli-

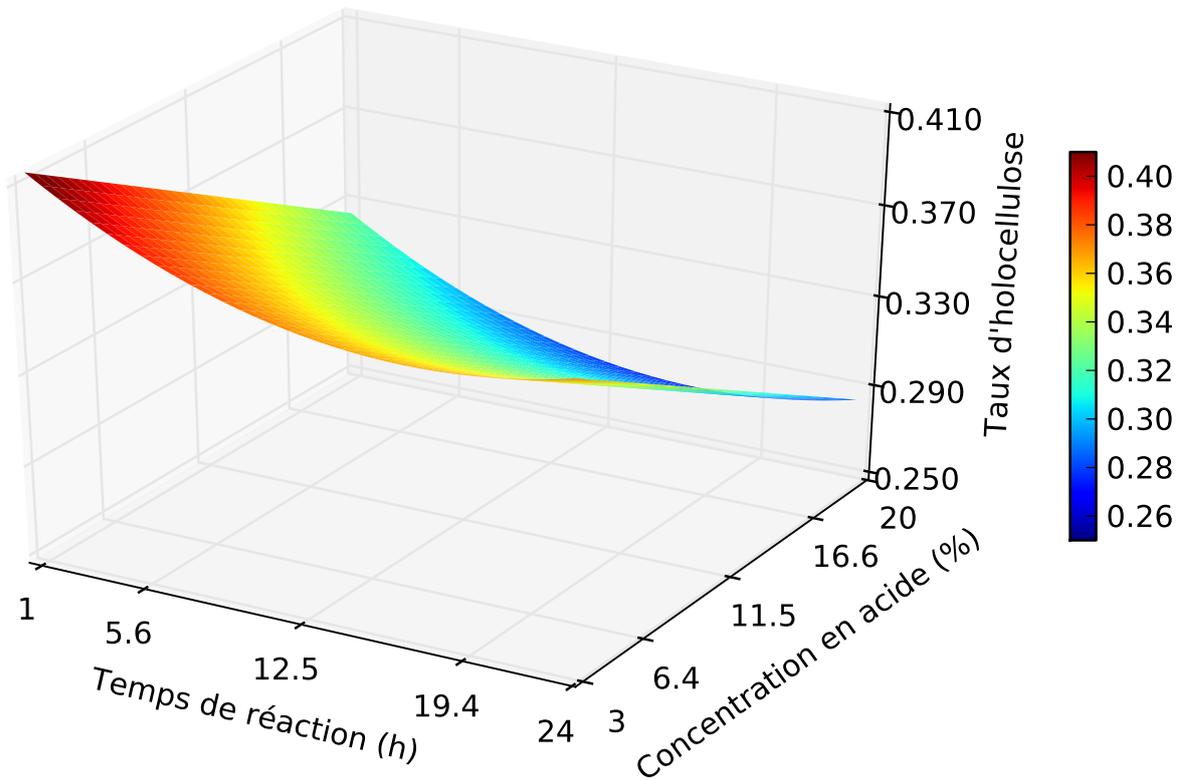


FIGURE 63 – Surface de réponses obtenue pour le taux d'holocellulose

de/liquide (β_3), les effets des interactions entre le temps de réaction et la concentration en acide (β_{12}), et également par l'effet quadratique du temps de réaction (β_{11}). Les autres effets sont négligeables sur le taux de glucose. La variation du taux de glucose est faible (entre 5.6 et 8.0 %). La cellulose est difficilement hydrolysée, et la dégradation du glucose en hydroxyméthylfurfural limite le taux de glucose obtenu. Les effets de la concentration en acide sont plus forts pour des temps de réaction courts que pour des temps de réaction longs, ce qui se traduit par une interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide forte.

Le taux de sucres non-glucosidiques présents dans l'hydrolysats est influencé principalement par les effets du temps de réaction, de la concentration en acide, de l'interaction entre le temps de réaction et la concentration en acide, et de l'effet quadratique de la concentration en acide. Les autres effets sont négligeables. Les sucres simples non-glucosidiques ont pour origine les polysaccharides de réserve, ainsi que les hémicelluloses. L'interaction importante entre le temps de réaction et la concentration en acide peut s'expliquer par la formation de sucres simples avec l'augmentation du temps de réaction pour des faibles concentrations en acide, et de la dégradation de ces mêmes sucres simples avec l'augmentation du temps de réaction pour des concentrations en acide élevées.

Analyse des extractibles après hydrolyse

Le taux d'extractibles des écorces est initialement de 23.3 % (sans extraction à la soude). Ce taux chute à 15 % après l'hydrolyse. L'analyse des taux d'extractibles par une surface de réponses n'est pas possible. Le modèle n'est pas capable de décrire les variations observées. Le

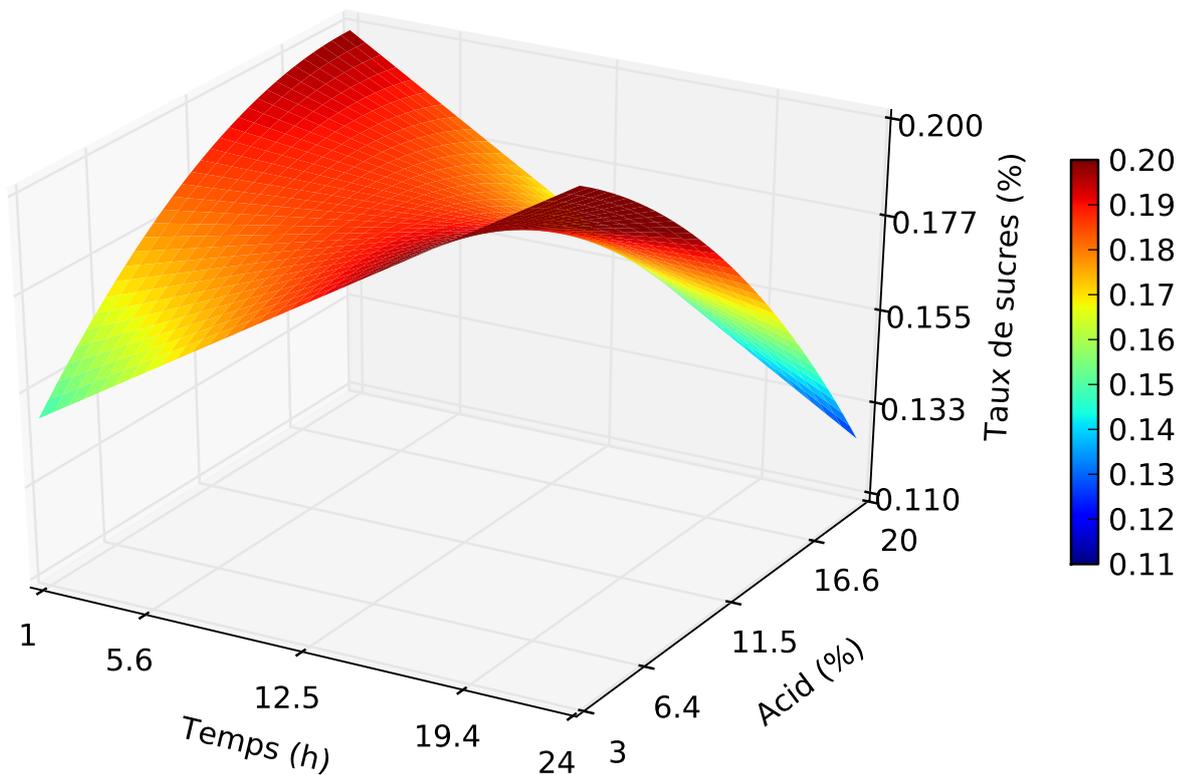


FIGURE 64 – Surface de réponses obtenue pour le taux de sucres simples dans l'hydrolysats

coefficient de détermination ajusté (R^2 ajusté) est trop faible. Le taux d'extractibles ne peut donc pas être un critère pour notre optimisation.

La figure 67 présente les spectres FTIR des extractibles obtenus avec l'éther de pétrole. Les effets de l'hydrolyse acide sont mineurs sur cette fraction d'extractibles, la seule différence d'absorption notable se trouve sur les bandes d'absorption à 1734 et 1704 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption sont caractéristiques des fonctions carbonyles et montrent une diminution des liaisons hydrogènes sur cette fonction avec une diminution du pic à 1704 cm^{-1} . La bande peu intense à $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ traduisant la présence de fonction OH diminue légèrement suite à l'hydrolyse de ces fonctions. Cette diminution des groupements OH peut être à l'origine de la diminution des interactions hydrogènes sur les groupements carbonyles.

L'hydrolyse joue un rôle important sur les taux d'extractibles obtenus avec l'éther de pétrole, cependant ses effets sur la composition de cette fraction sont très faibles.

La figure 69 présente les spectres FTIR des extractibles obtenus avec le mélange toluène/éthanol avec et sans hydrolyse des écorces. L'hydrolyse des écorces brutes modifie les spectres d'absorption des extractibles obtenus par le mélange toluène/éthanol. En effet, la bande d'absorption caractéristique des fonctions alcools situées à 3357 cm^{-1} , et les bandes caractéristiques des liaisons C-O et C-O-C de 1000 à 1200 cm^{-1} diminuent de façon importante, tandis que les bandes d'absorption des CH_2 et CH_3 aliphatiques à 2925 et 2854 cm^{-1} , et des groupements carbonyles à 1704 cm^{-1} augmentent (figure 69). L'hydrolyse des sucres simples produit l'hydroxyméthylfurfural et le furfural, à l'origine des changements observés sur les spectres FTIR. En effet, ces molécules possèdent un groupement aldéhyde, suite à la déshydratation des sucres.

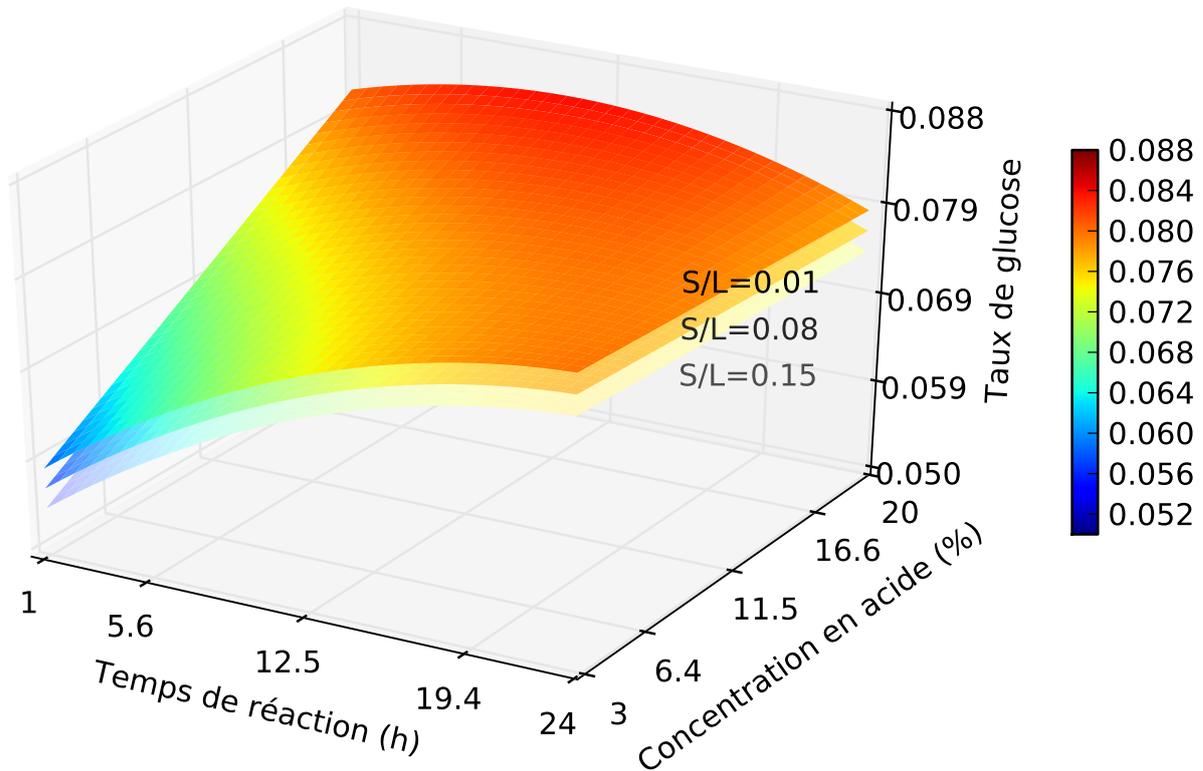


FIGURE 65 – Surfaces de réponses obtenues pour le taux de glucose dans l'hydrolysât

La bande d'absorption à 1516 cm^{-1} est de plus forte intensité après hydrolyse. Cette bande est caractéristique des composés phénoliques. L'hydrolyse favorise la concentration en composés phénoliques des extractibles obtenus par le mélange toluène/éthanol. Cette observation peut-être expliquée par la forte teneur de cette fraction en stilbènes glucosides. L'hydrolyse de ces molécules produit des sucres simples (glucose) et des stilbènes.

La figure 70 présente les spectres FTIR des extractibles obtenus avec l'eau avec et sans hydrolyse des écorces. Les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions carbonyles à 1714 et 1608 cm^{-1} . La bande caractéristique des composés phénoliques à 1516 cm^{-1} diminue. L'hydrolyse des écorces semble provoquer une diminution du taux d'extractibles phénoliques dans ces extractibles des écorces lors d'une extraction par l'eau. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette tendance. Les extractibles phénoliques peuvent avoir été extraits pendant la réaction d'hydrolyse qui se fait dans l'eau, et la part de carbohydrates est peut être plus importante suite à l'hydrolyse qui a permis de fractionner les hémicelluloses et une partie de la cellulose, ce qui les rend plus facile à extraire des écorces. D'autre part, l'hydrolyse acide provoque une condensation des composés phénoliques normalement solubles dans l'eau tels que les tanins. Ces composés phénoliques devenus insolubles dans l'eau ne sont plus présents lors de l'extraction.

La figure 71 présente les spectres FTIR des écorces avant et après hydrolyse. Les spectres sont très proches. Cependant, des différences importantes sont observables, l'augmentation de la bande d'absorption des fonctions carbonyles à 1714 et 1608 cm^{-1} . L'hydrolyse provoque une augmentation importante des fonctions carbonyles, mais aussi une diminution de l'intensité de la bande d'absorption attribuable aux fonctions hydroxyles. Ces modifications sont probablement liées à une oxydation des fonctions hydroxyles en fonction carbonyle. L'effet de l'hydrolyse est

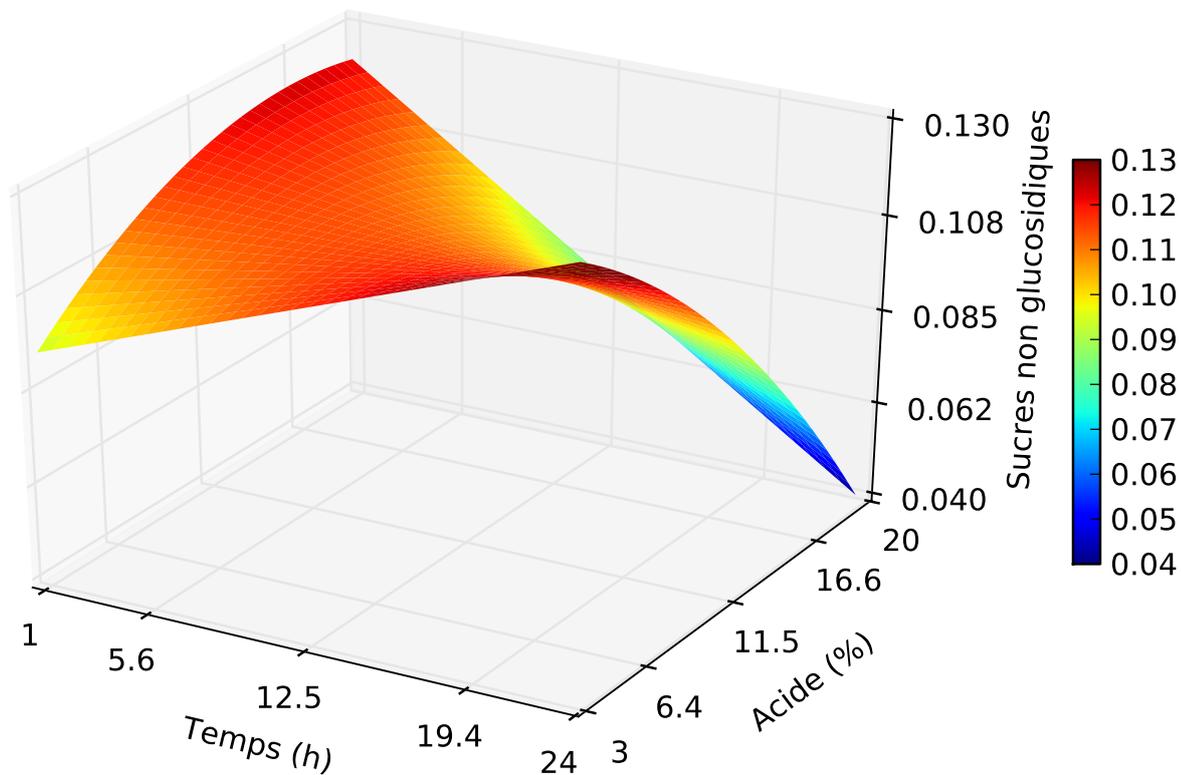


FIGURE 66 – Surface de réponses obtenue pour le taux de sucres simples non-glucosidiques

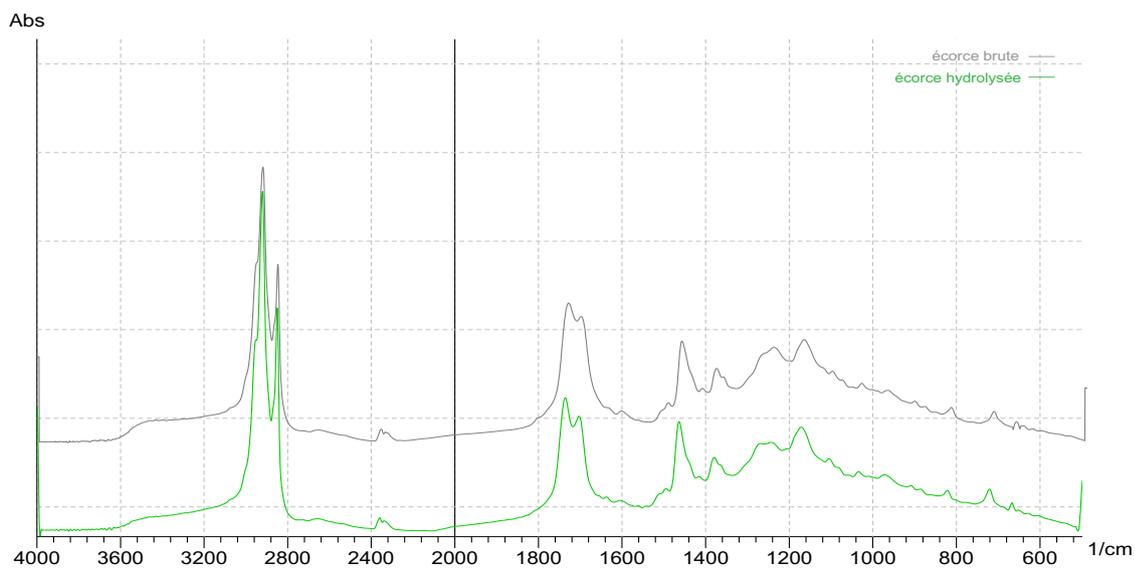


FIGURE 67 – Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus par l'éther de pétrole

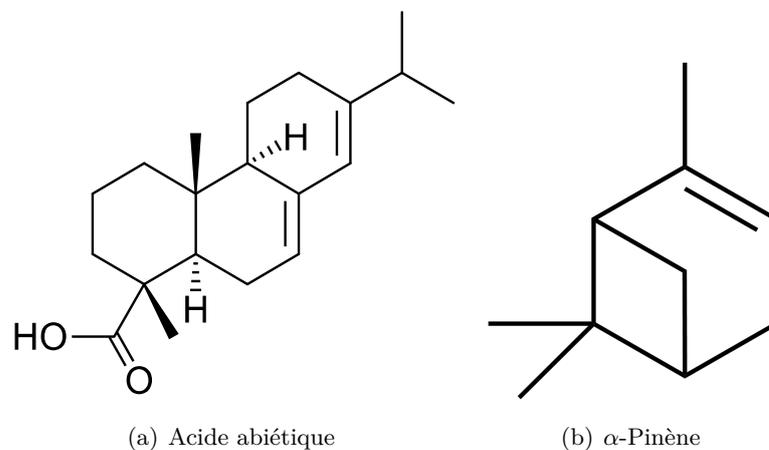


FIGURE 68 – Structure chimique des acides résiniques et des terpènes

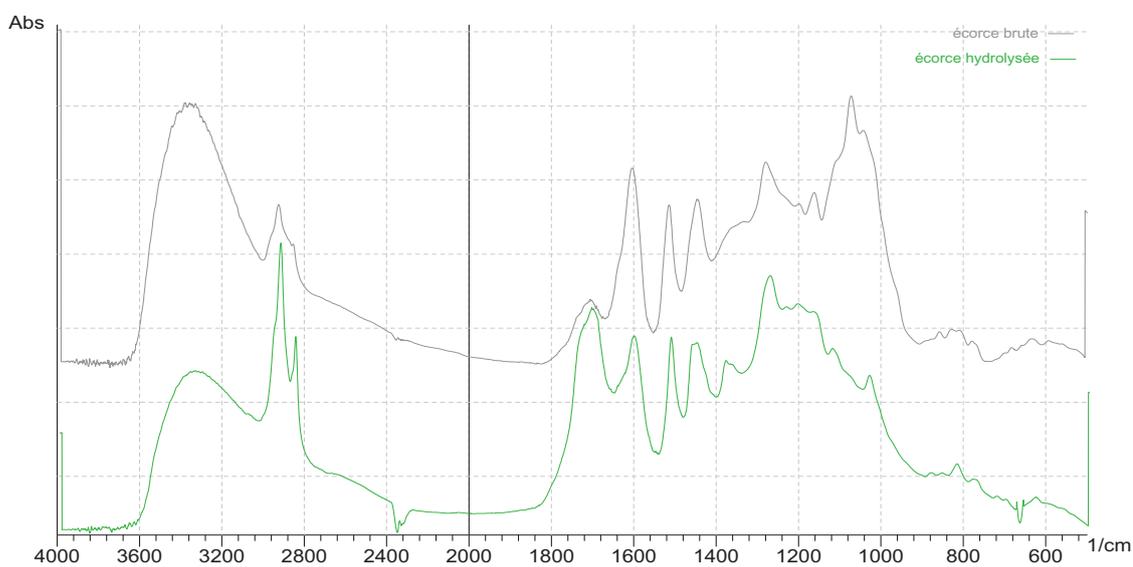


FIGURE 69 – Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus par le mélange toluène/éthanol

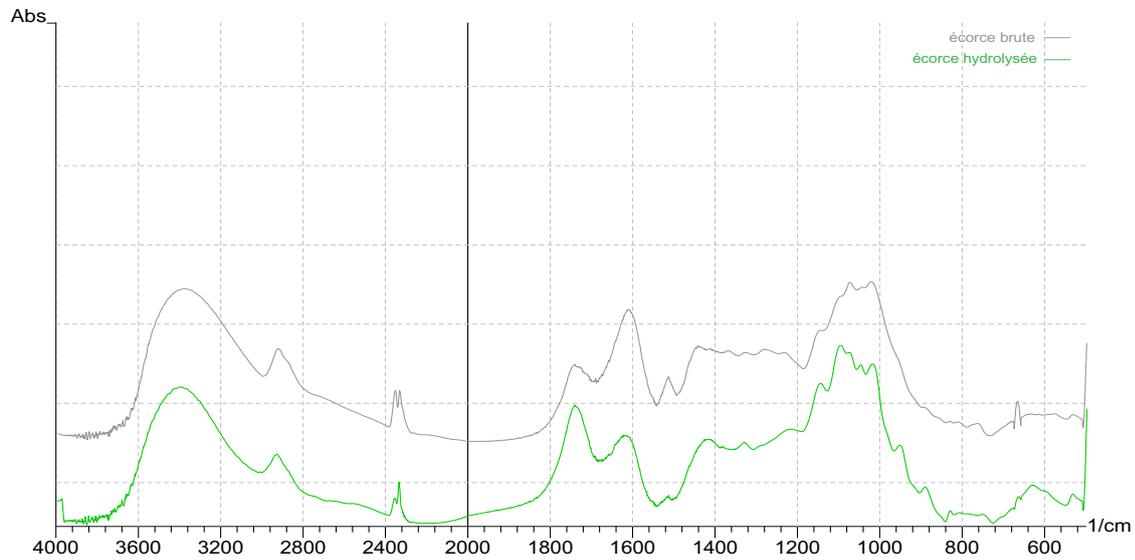


FIGURE 70 – Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus avec l'eau

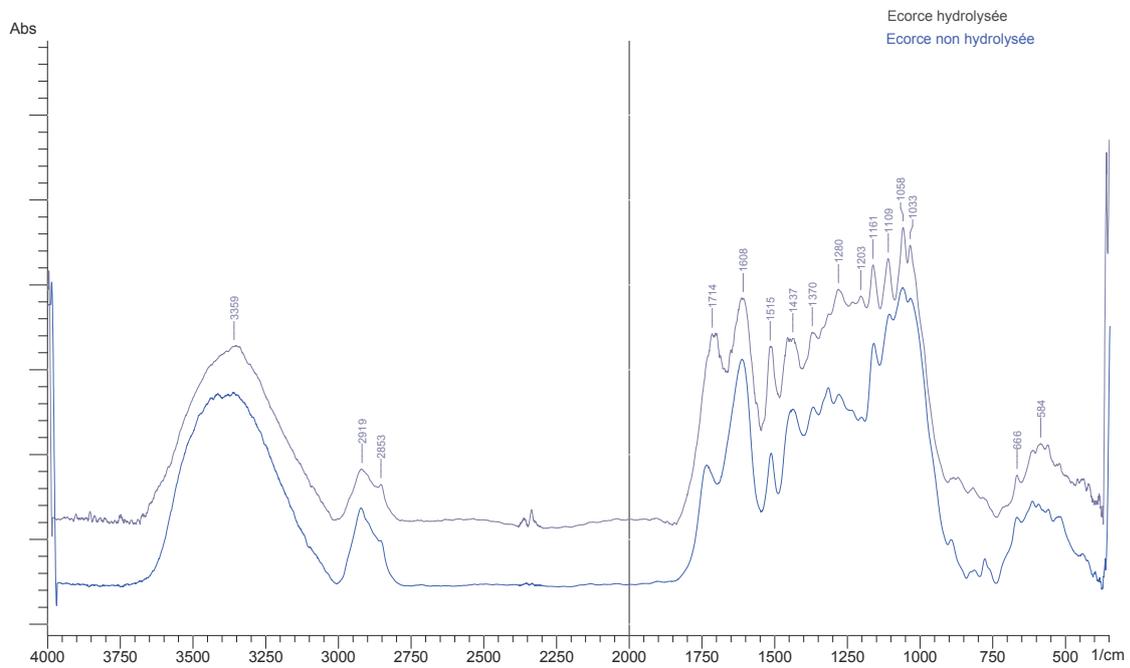


FIGURE 71 – Comparaison des spectres FTIR des écorces et des écorces hydrolysées

observable sur les pics présents à 1109, 1161, 1203 et 1280 cm^{-1} qui sont attribués principalement à la cellulose et aux hémicelluloses. La bande d'absorption des composés phénoliques à 1515 cm^{-1} est plus intense après hydrolyse ce qui confirme qu'elle permet d'enrichir la fraction phénolique dans les écorces.

Discussion des résultats et détermination des conditions optimales

L'optimisation de la proportion en composés phénoliques est basée sur le taux de lignine de Klason et d'holocellulose présents dans les écorces après hydrolyse en raison de la condensation des composés phénoliques en milieu acide tels que les tanins condensés (Evelyn *et al.*, 1960; Krogell *et al.*, 2011). Les conditions optimales sont un temps de réaction de 18.12 heures, une concentration en acide de 18 %, et un rapport solide/liquide de 0.08. La totalité des hémicelluloses, et une partie de la cellulose sont hydrolysées sous reflux à 100 °C sous ces conditions. Le taux de lignine de Klason atteint est de 60 %.

Le taux d'holocellulose obtenus est proche du taux de cellulose présent initialement soit 28 %. Néanmoins, ce taux est basé sur la masse d'écorces hydrolysées. Le taux d'holocellulose basé sur la masse d'écorce avant l'hydrolyse est de 15 %, soit presque la moitié de la cellulose est hydrolysée. La cellulose est plus facilement hydrolysable sous reflux avec une étape d'hydrolyse à température modérée avec un acide concentré (Taberzadeh et Karimi, 2007; Xiang *et al.*, 2003). La faible variation de glucose peut être expliquée par sa dégradation au fur et à mesure de sa formation, et par une hydrolyse rapide des zones amorphes et une résistance à l'hydrolyse des zones cristallines.

Le taux d'extractibles des écorces hydrolysées est en moyenne de 15 %. Certains extractibles tels que les composés hydrophiles sont solubilisés dans l'hydrolysats lors de la réaction, par exemple les stilbènes glucosides qui relarguent une partie glucosidique lors de l'hydrolyse. Les tanins, au contraire, se condensent en milieu acide, et ils augmentent le taux de lignine de Klason (Evelyn *et al.*, 1960; Krogell *et al.*, 2011). Les tanins condensés sous l'effet de la température et de la présence d'acide minéral produisent des composés tels que les phlobaphènes insolubles dans l'eau (Hemingway et Dward Laks, 1992).

Les résultats indiquent un effet important du rapport solide/liquide sur la perte de masse. Cependant, ses effets sont beaucoup moins importants sur les autres réponses. Cela peut-être expliqué par une addition des effets faibles du taux d'holocellulose, et du taux de lignine de Klason, ainsi que l'effet de solubilisation des extractibles. Conserver un rapport solide/liquide élevé semble plus judicieux dans le but de réduire la consommation d'eau et d'énergie nécessaire au chauffage de la solution.

Les conditions optimales déterminées ne sont pas habituelles dans les procédés d'hydrolyse de la biomasse lignocellulosiques, car habituellement ce sont les taux de sucres simples qui sont optimisés pour la production de bioéthanol et non la proportion de composés phénoliques. Par exemple, Herrera *et al.* (2004) ont réalisé l'hydrolyse de la paille de sorghum dans l'acide chlorhydrique à 6 % à 100 °C, pendant 83 min. Sous ces conditions, 88 % de xylose (basé sur le taux de xylose théorique) sont obtenus à partir des xylanes. Sous ces mêmes conditions, mais avec 3 % d'acide sulfurique, 88 % des hémicelluloses présentes dans les écorces d'épicéa sont hydrolysées.

2.3 Conclusion

L'objectif de ce prétraitement est d'augmenter la part de composés phénoliques présents dans les écorces. Le but est atteint avec un taux de lignine de Klason présente dans les écorces hydrolysées supérieur à 60 %. La lignine de Klason est constituée de lignine, mais aussi des composés phénoliques comme les tanins condensés.

La composition chimique des extractibles des écorces hydrolysées indique également une augmentation de la proportion de composés phénoliques.

La totalité des hémicelluloses a été hydrolysée. La cellulose restante représente 28 % des écorces hydrolysées, et 15 % des écorces avant hydrolyse.

Les conditions optimales sont sévères et provoquent la dégradation des sucres simples en furfural et en hydroxyméthylfurfural.

Par la suite, la liquéfaction des écorces prétraitées permettra d'étudier l'effet de l'hydrolyse sur les rendements de la liquéfaction, et de l'intérêt d'un tel prétraitement à la liquéfaction.

3

Optimisation de la liquéfaction des écorces

3.1 Introduction

Les objectifs sont d'une part d'obtenir un rendement de liquéfaction important, et d'autre part d'obtenir des produits avec un pourcentage d'écorce liquéfiée par rapport au solvant important. Les procédés de liquéfaction ont été mis en œuvre sur les écorces avec et sans prétraitement d'hydrolyse.

Dans un premier temps, les écorces ont été liquéfiées dans le phénol sous reflux afin d'obtenir des produits de liquéfaction permettant la synthèse de résines thermodurcissable de type phénolique. Cette méthode de liquéfaction est courante pour le bois. Dans un deuxième temps, des pistes d'amélioration ont été étudiées et optimisées ainsi que des alternatives aux phénols.

3.2 La liquéfaction dans le phénol sous reflux

Le tableau 23 présente les taux de liquéfaction obtenus sur des écorces d'épicéa. Les écorces sont liquéfiées dans le phénol sous reflux à une température de 160 °C pendant 90 minutes, le rapport solide/liquide est de 1/4 avec 3 % d'acide sulfurique par rapport à la masse de phénol. Les écorces nécessitent un rapport solide/liquide plus important que le bois de 1/4 pour obtenir un taux de liquéfaction de 91 %. Le protocole de liquéfaction utilisé est un protocole standard souvent cité dans la bibliographie (Lin *et al.*, 1997, 2001; Zhang *et al.*, 2005). Il permet d'obtenir des rendements de liquéfaction supérieurs à 95 % sur différentes essences de bois avec un rapport solide/liquide de 1/3. Les taux de liquéfaction obtenus sur les écorces de Pin radiata sont un peu plus faibles que pour le bois, mais ils restent très acceptables avec un rendement de 93 % pour un rapport solide liquide de 1/2 (Mun *et al.*, 2006). Les écorces d'épicéa ont un comportement très différent puisqu'elles nécessitent un rapport solide/liquide plus important.

Les écorces hydrolysées ont un rendement inférieur, elles sont plus résistantes à la liquéfaction avec une diminution du rendement d'un peu plus de 10 %. Néanmoins, l'effet de cette diminution sur les produits de la liquéfaction est moindre en raison d'une grande quantité de phénol dans les produits finaux. En effet, le taux d'écorce liquéfiée dans les produits n'est que de 17.8 % pour les écorces brutes, et de 15.7 % pour les écorces hydrolysées (tableau 23). Pour ces raisons, il

ne semble pas nécessaire d'optimiser ce procédé de liquéfaction. En effet, une liquéfaction totale des écorces apporterait un gain sur les produits finaux de seulement 2.2 %. Une optimisation de ce procédé de liquéfaction ne semble pas judicieuse, le rapport solide/liquide est le paramètre limitant dans ce procédé de liquéfaction.

Les écorces sont plus résistantes à la liquéfaction dans le phénol que le bois probablement en raison de leur forte teneur en tanins condensés et en lignine favorisant des réactions de condensation pendant la liquéfaction (Lin *et al.*, 2001). La résistance des écorces vis-à-vis de la liquéfaction peut également provenir des réactions de condensation des composés phénoliques pendant l'hydrolyse acide.

Les températures mises en jeu pour la liquéfaction de la biomasse sont de 150 °C à 180 °C. Néanmoins, rapidement les produits de la liquéfaction atteignent une température d'ébullition de 160 °C. Des températures plus élevées augmentent les réactions de recondensation sur les bords du réacteur.

Tableau 23 – Taux de liquéfaction des écorces brutes et hydrolysées

| Type de biomasse | Taux de liquéfaction | Taux d'écorce liquéfiée dans les produits finaux |
|-------------------|----------------------|--|
| Écorce | 91.0 % | 17.8 % |
| Écorce hydrolysée | 80.3 % | 15.7 % |

3.2.1 Caractérisation des produits de la liquéfaction sous reflux

Analyse FTIR

La figure 72 présente les spectres FTIR des écorces et des résidus résultants de leur liquéfaction dans le phénol sous reflux. Les pics attribuables aux fonctions C-O et C-O-C de la cellulose à 1035, 1061 et 1108 cm^{-1} ont diminué suite à la liquéfaction. La cellulose semble facilement dégradée pendant la liquéfaction. Les bandes présentes à 1515 et 1615 cm^{-1} attribués à la lignine ont une intensité plus importante, notamment la bande à 1515 résultant de l'élongation des groupements C=O dans la lignine. La liquéfaction des composés phénoliques semble plus difficile que celle des polysaccharides présents dans les écorces d'épicéa.

La figure 73 présente les spectres FTIR des écorces hydrolysées et des résidus obtenus lors de leur liquéfaction dans le phénol sous reflux. Comme précédemment, les effets de l'hydrolyse sont plus importants sur les bandes attribuables à la cellulose. La lignine est plus difficilement liquéfiée ce qui est confirmé par les taux de liquéfaction obtenus.

La figure 74 présente les spectres FTIR des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces avant et après l'hydrolyse. Les bandes à 1601 et 1507 cm^{-1} sont beaucoup plus importantes dans les résidus des écorces hydrolysées. L'hydrolyse provoque une condensation des composés phénoliques qui sont plus difficilement liquéfiables par rapport aux polysaccharides. Ainsi, les résidus sont plus riches en composés phénoliques. Cette observation s'oppose à l'objectif attendu. Elle permet d'expliquer en partie les rendements plus faibles obtenus avec les écorces hydrolysées par rapport aux écorces non hydrolysées, et les rendements plus faibles avec les écorces par rapport au bois.

Lin *et al.* (2001) ont étudié les mécanismes de réactions dans le phénol en présence d'acide d'un composé modèle de la lignine, l'éther de guaiacylglycérol- β -guaiacyl. Cette étude met en

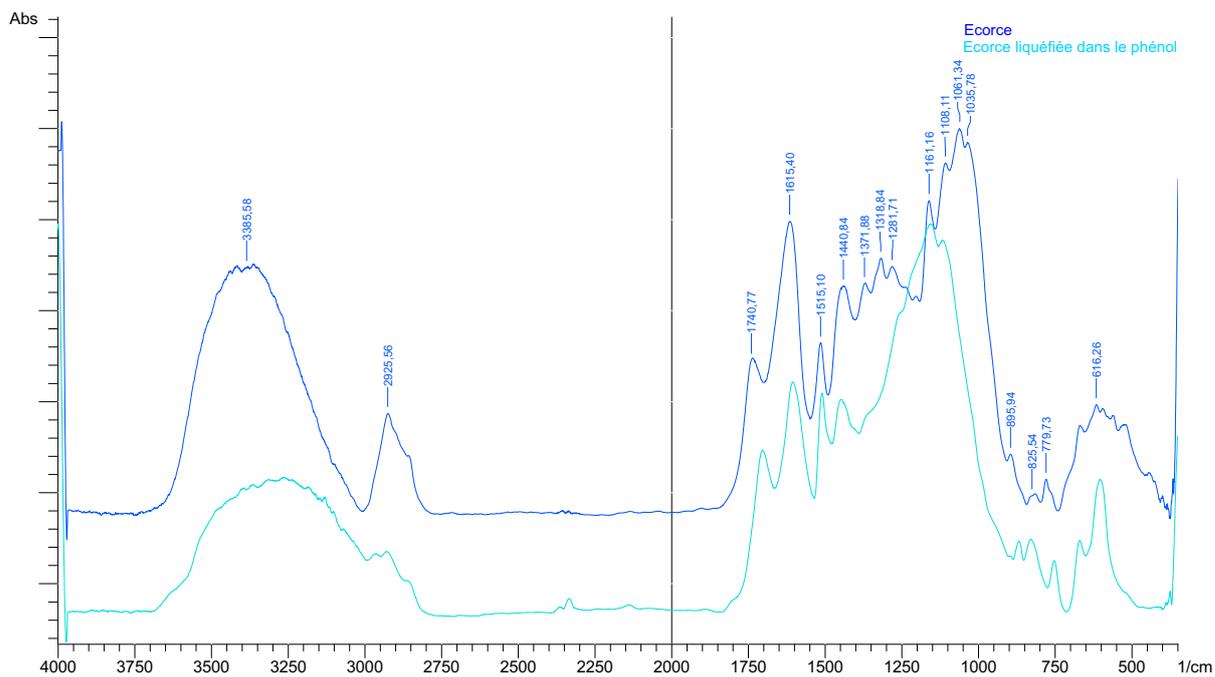


FIGURE 72 – Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol

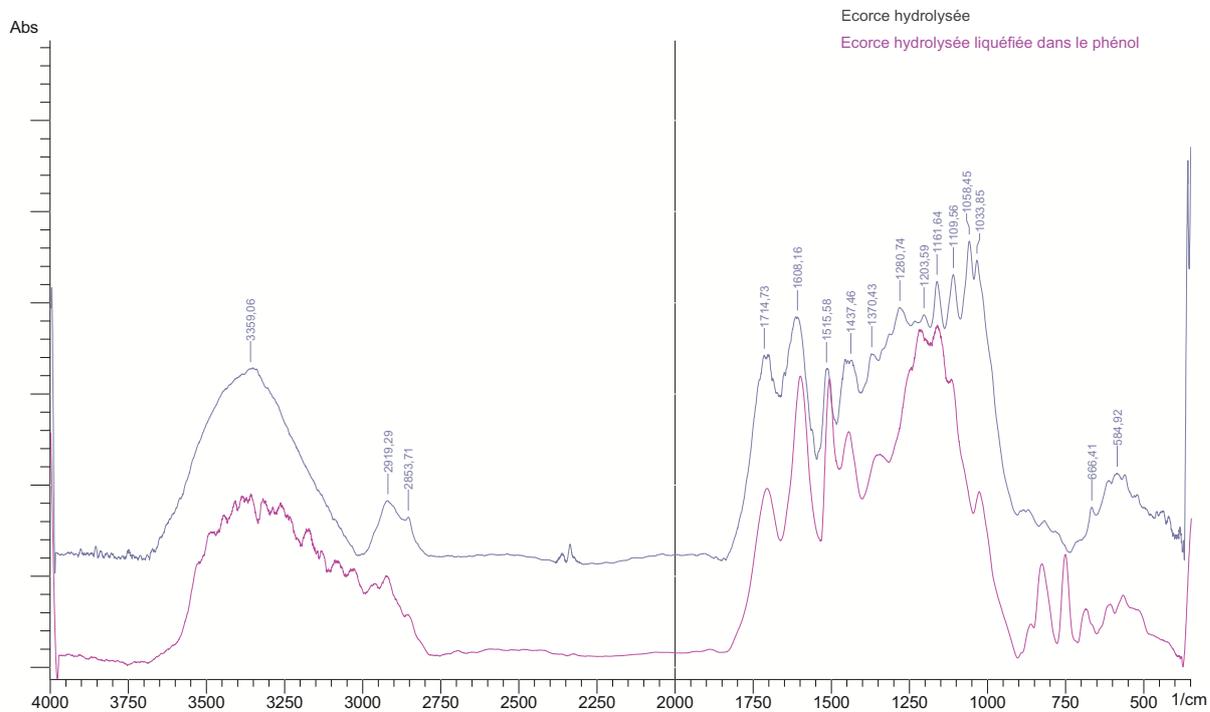


FIGURE 73 – Comparaison des spectres FTIR des écorces hydrolysées et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans le phénol sous reflux

évidence les phénomènes de recondensation pendant la liquéfaction qui résulte de la formation de dérivés très réactifs capable de réagir entre eux et avec le phénol pour former des produits polymérisés. Les intermédiaires réactionnels identifiés sont l'éther de guaiacylglycérol- α -phényl- β -guaiacyl, des phénylcoumaranes et benzocyclobutanes, des triphényléthane, des diphényléthanes, et le guaiacol. De plus, la formation de formaldéhyde pendant la liquéfaction favorise les réactions de recondensation.

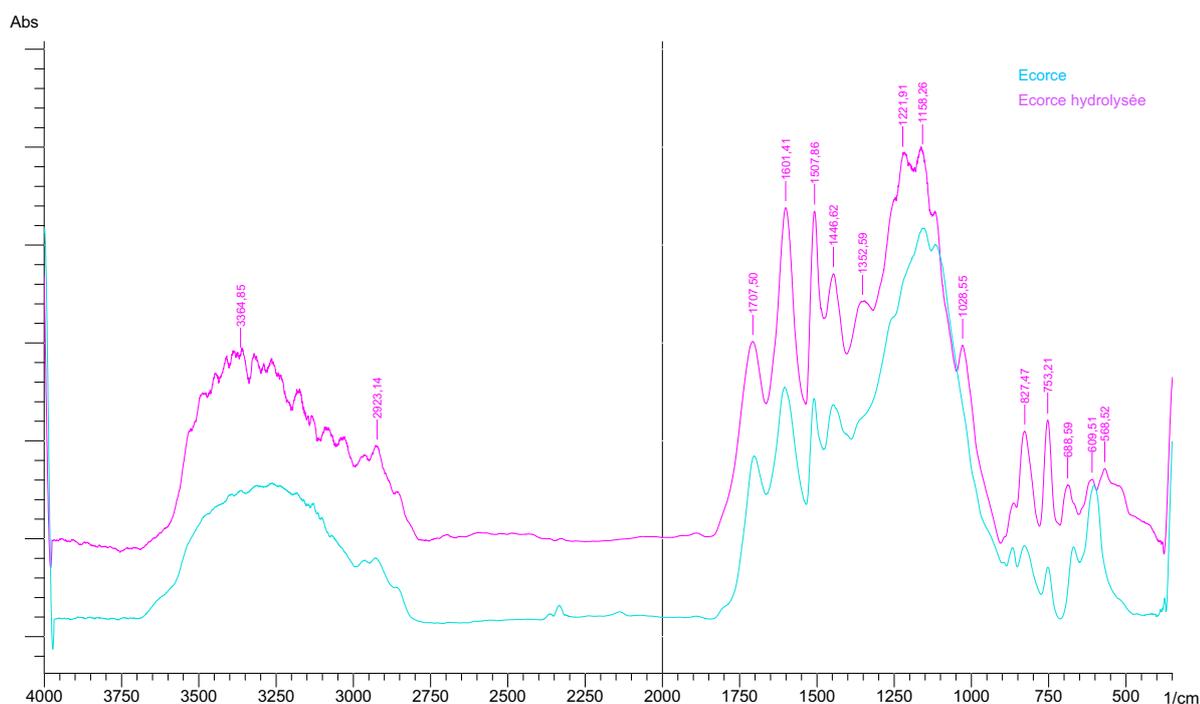


FIGURE 74 – Comparaison des spectres FTIR des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces et des écorces hydrolysées dans le phénol sous reflux

Analyse CPG

Les analyses CPG réalisées sur les produits de la liquéfaction dans le phénol sous reflux sont présentées dans les figures 75, 77, 93 pour les faibles masses molaires et les figures 76, 78, 94 pour les fortes masses molaires.

La figure 75 présente le chromatogramme CPG des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol sous reflux. Les masses molaires sont calculées avec une courbe de calibration obtenue à partir de standards de polystyrène de 1000 à 96000 g.mol⁻¹. Le pic observé à 1009 g.mol⁻¹ est principalement lié à la forte concentration de phénol dans les produits de liquéfaction. Ce pic correspond également à d'autres molécules de faible masse molaire comme les sucres simples et leurs produits de dégradation tels que l'hydroxyméthylfurfural, le furfural, l'acide lévulinique. Des molécules de plus forte masse sont également présentes à 3273 g.mol⁻¹. La masse molaire de la cellulose des écorces de Pin contorta est de 6900 g.mol⁻¹ (Rowell, 2005), la lignine d'épicéa possède une masse molaire de moins de 3000 à plus de 10000 g.mol⁻¹ (Sorvari *et al.*, 1986), les tannins d'épicéa ont une masse molaire inférieure à 3000 g.mol⁻¹. Par conséquent, ce pic avec une distribution large peut-être lié à ces molécules solubilisées, mais relativement

peu dégradées. Des molécules sont aussi présentes à 30278 et 42651 g.mol⁻¹. Ces pics sont correspondent très probablement à des produits de recondensation. Enfin, un pic important est présent hors du domaine de perméation de la colonne employée à 167 000 g.mol⁻¹.

Une analyse sur une colonne permettant l'étude de masses molaires de 74500 à 6 800 000 g.mol⁻¹ est présentée sur la figure 76. Le pic avec un temps d'élution de 13.2 minutes correspond à des molécules de faible masse molaire comme le phénol, et d'autres produits de dégradation des écorces. Ils sont hors du domaine de perméation de la colonne. Le pic à 12.6 minutes comprend les molécules de plus forte masse molaire analysées dans le précédent chromatogramme également hors du domaine de perméation de la colonne. Des masses molaires avec une très importante distribution de 300 000 à 6 910 000 g.mol⁻¹ sont présentes. Ces composés sont probablement des produits de recondensation formés pendant la liquéfaction. Enfin, des molécules de forte masse sont présentes hors du domaine de perméation de la colonne. La présence de composés de haut poids moléculaire est un inconvénient pour l'imprégnation du bois. Ces molécules ne pourront probablement pas pénétrer dans la paroi des cellules du bois ce qui risque d'impacter négativement les résultats sur l'imprégnation et la durabilité du bois traité. Les très forte masses molaires observées laisse penser que les produits de la liquéfaction sont sous un état colloïdale. C'est-à-dire que les produits de la liquéfaction sont composés de particules suffisamment petites pour qu'elles restent en suspension. L'agrégation colloïdale a été observée sur des résines mélamine-urée-formaldéhyde, et étendue aux cas des résines phénol-formaldéhyde (Zanetti et Pizzi, 2004).

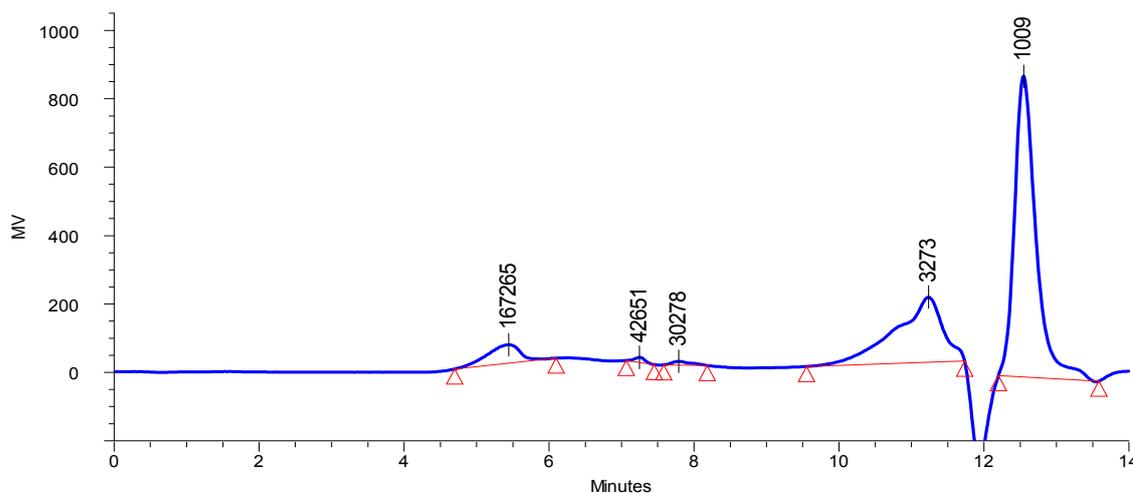


FIGURE 75 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000)

L'analyse des masses molaires des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol sous reflux est présentée dans les figures 77 et 78. Le chromatogramme de la figure 77 est très proche de celui des écorces non hydrolysées (figure 75). Les masses molaires sont sensiblement inférieures aux masses molaires obtenues lors de la liquéfaction des écorces non hydrolysées. Pour des masses molaires plus élevées, la différence est plus importante. En effet, le chromatogramme des écorces hydrolysées présente trois pics à large distribution autour des 150 270 g.mol⁻¹. Cependant, des composés de haut poids moléculaire ne sont plus présents ce qui est un avantage pour l'imprégnation du bois. Néanmoins, des molécules de haute masse hors du domaine de perméation de la colonne sont toujours observables pour un temps d'élution de 6.7 minutes (figure 77).

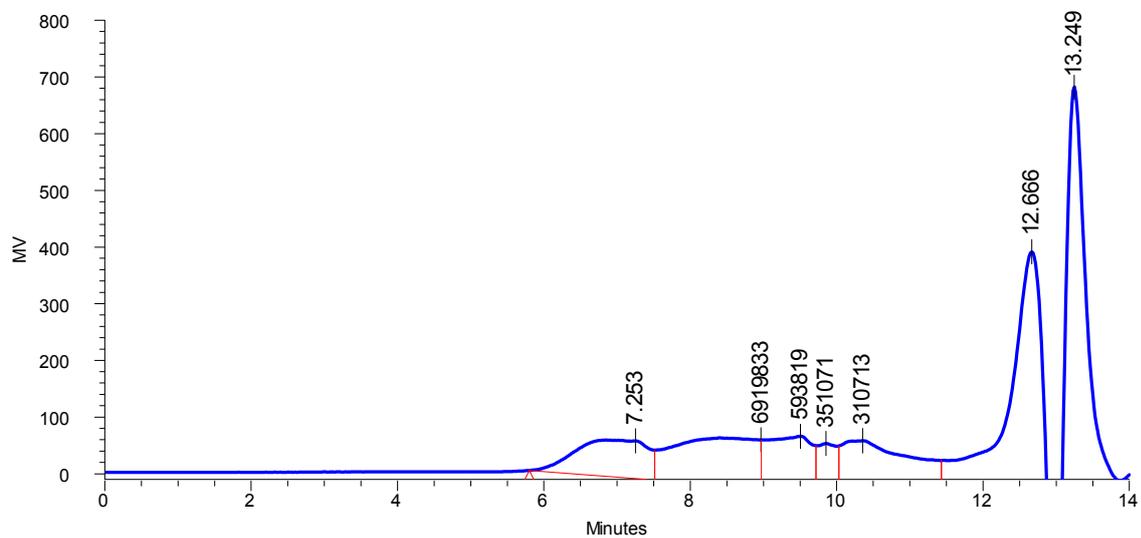


FIGURE 76 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

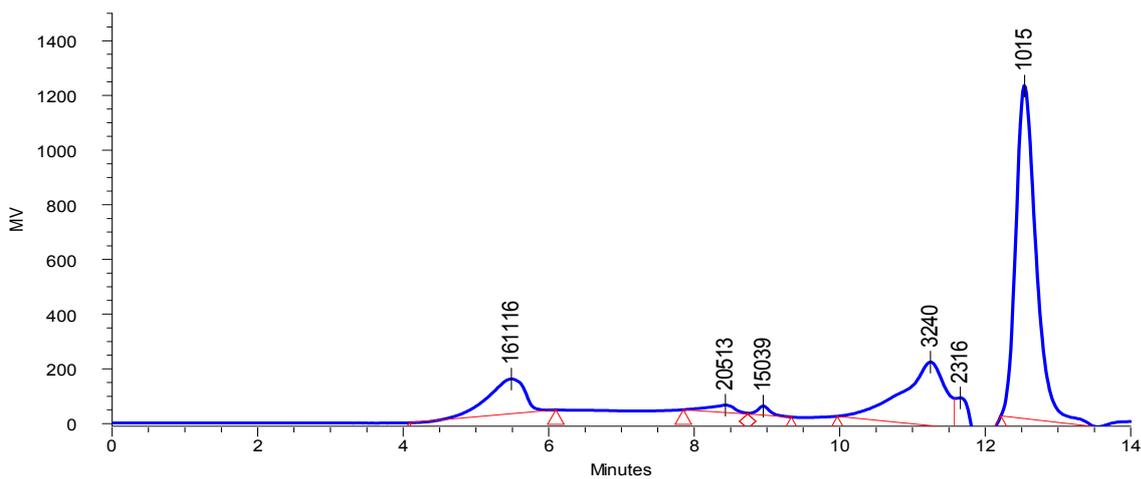


FIGURE 77 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000)

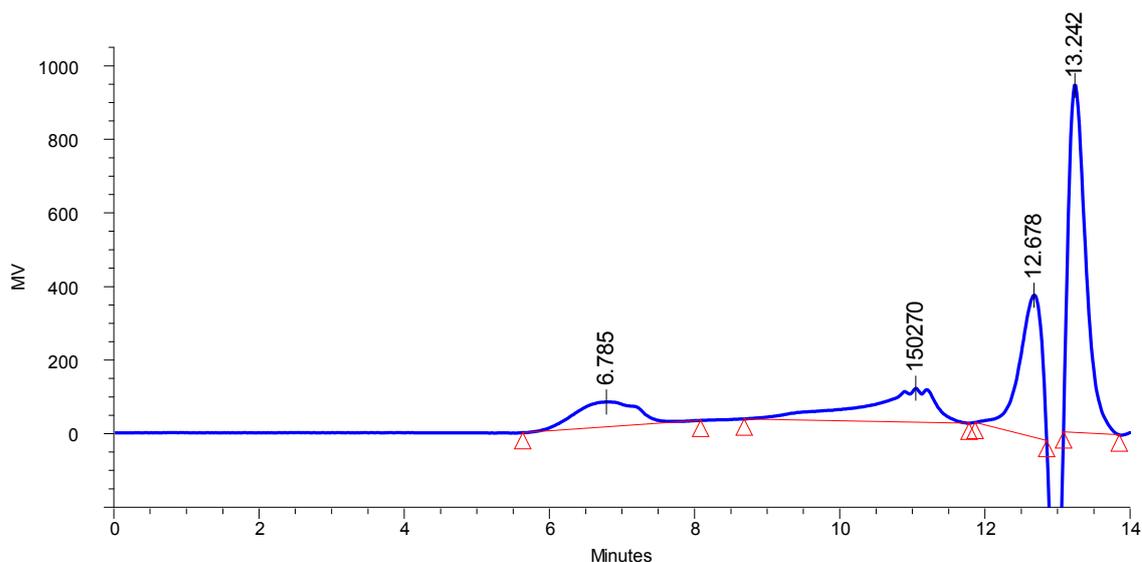


FIGURE 78 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

En raison de la présence de très forte masse molaire, des analyses CPG complémentaires ont été réalisées sur des colonnes de même nature, mais dans le tétrahydrofurane. La figure 79 présente le chromatogramme obtenu sur les produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol. Les masses molaires élevées ne sont plus présentes. Soit les molécules de forte masse molaires ne sont pas solubilisées par le tétrahydrofurane, soit au contraire le THF permet une meilleure solubilité des produits de la liquéfaction. Les résultats obtenus différents entre les deux méthodes nécessitent une investigation plus complète. La méthode peut être améliorée, ou l'utilisation d'autres techniques pour confirmer les hypothèses et les résultats comme la spectrométrie de masse MALDI-TOF.

L'hydrolyse des écorces d'épicéa permet d'obtenir des produits de la liquéfaction moins visqueux. Une diminution de la proportion de molécules de très haute masse molaire est observée. Ce phénomène peut être lié aux produits de dégradation des polysaccharides qui ne participent plus aux réactions de recondensation, notamment les hémicelluloses hydrolysées lors du prétraitement. Ce phénomène peut également être lié à l'oxydation ou la condensation des composés phénoliques en milieu acide qui deviennent ainsi plus résistants à l'hydrolyse et qui se retrouvent dans les résidus.

La liquéfaction dans le phénol sous reflux nécessite une proportion importante de phénol. La quantité d'écorce liquéfiée est faible. Les rendements des écorces hydrolysées puis liquéfiées sont plus faibles que ceux des écorces non hydrolysées. Cependant, les écorces hydrolysées présentent l'avantage de donner des produits liquéfiés moins visqueux. Les masses molaires sont moins importantes ce qui est un avantage pour l'imprégnation du bois.

D'après les résultats obtenus, il est nécessaire de mettre au point un procédé de liquéfaction permettant d'obtenir des produits de liquéfaction plus riches en écorces liquéfiées. Dans ce but, l'utilisation de solvants pouvant être facilement éliminés par évaporation est une voie de recherche intéressante. De bons résultats ont été obtenus sur des écorces de pin maritime avec un système solvant composé de phénol, d'eau et d'éthanol avec un rendement de liquéfaction de 90 % (El-Barbary et Sung, 2002).

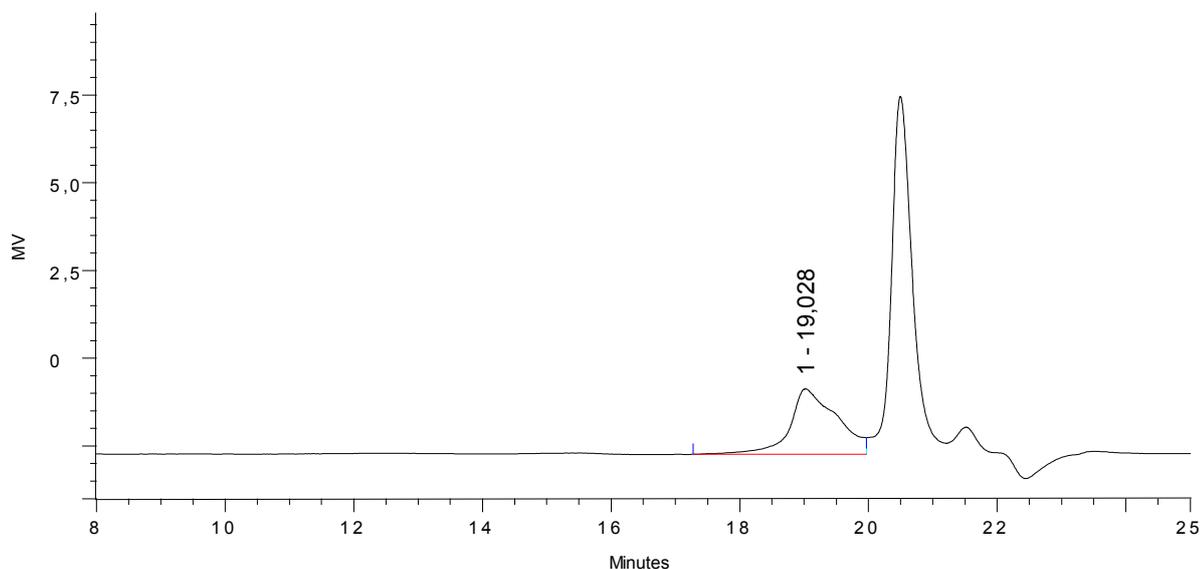


FIGURE 79 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol dilués dans le Tétrahydrofurane

3.3 La liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression

La réaction est réalisée dans un réacteur pouvant monter en pression. Les températures mises en jeu sont du même ordre de grandeur que la liquéfaction dans le phénol sous pression atmosphérique (entre 150 et 200 °C). L'acide sulfurique est utilisé comme catalyseur. Des essais préliminaires ont permis d'obtenir des taux de liquéfaction de 77 % avec un pourcentage d'écorces liquéfiées dans les produits finaux après évaporation de l'eau et de l'éthanol de 40 % pour une température de 180 °C, une concentration de 3 %, un temps de réaction de 8 heures, un rapport solide/liquide de 1/3, et un rapport eau/éthanol de 60/40 . Cependant, sous les mêmes conditions, les écorces hydrolysées sont très difficile à liquéfier. Les rendements obtenus avec les écorces hydrolysées ne dépassent pas 30 %.

En raison de ces résultats encourageants sur les écorces non hydrolysées, la liquéfaction selon ce procédé a été optimisée au moyen d'un plan d'expériences composite centré, et la liquéfaction des écorces hydrolysées abandonnées.

3.3.1 Optimisation de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression

Pour l'optimisation de la liquéfaction dans un système solvant composé de phénol, d'eau et d'éthanol, un plan composite centré a été choisi pour ses propriétés de séquentialité. En effet, un plan composite centré permet dans un premier temps l'étude d'un phénomène linéaire du premier degré, puis la réalisation des points centraux permet de confirmer ou pas que le phénomène peut être décrit par une équation du premier degré. Si, les réponses obtenues aux points centraux du domaine expérimental ne confirment pas le premier degré, alors des points expérimentaux supplémentaires sont réalisés afin de modéliser le phénomène par une équation du second degré.

Le domaine expérimental est choisi en fonction des résultats présentés dans l'étude de [El-Barbary et Sung \(2002\)](#) et des essais préliminaires. Les facteurs pris en compte dans l'optimisation sont :

- la température
- le temps de réaction
- le rapport solide/liquide
- la concentration en phénol

Ces facteurs sont ceux qui ont le plus d'influence sur le taux de liquéfaction, mais aussi sur le taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol qui sont les réponses à optimiser.

L'acide sulfurique est utilisé comme catalyseur de la réaction de liquéfaction. Sa concentration est fixée à 3 %. Cette concentration est minimum et suffisante pour obtenir un bon taux de liquéfaction ([El-Barbary et Sung, 2002](#)).

Le mélange éthanol/eau est fixé à 60 % d'eau pour 40 % d'éthanol. La quantité d'éthanol est minimisée pour des raisons économique et environnemental. Un tel mélange permet également d'obtenir un bon taux de liquéfaction d'après l'étude menée par [El-Barbary et Sung \(2002\)](#).

Les réponses étudiées sont le taux de liquéfaction, et le taux d'écorces liquéfiées présentes dans les produits finaux après évaporation de l'eau et de l'éthanol. L'objectif est d'obtenir un taux de liquéfaction élevé avec un taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol également important. Les facteurs et leurs niveaux sont présentés dans le tableau 24.

Tableau 24 – Taux de liquéfaction des écorces brutes et hydrolysées

| Niveau | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
|------------------------------|-----|------|------|------|------|
| Température (°C) | 170 | 185 | 200 | 215 | 230 |
| Temps de réaction (min) | 18 | 54 | 90 | 126 | 162 |
| Rapport solide/liquide (g/g) | 0.5 | 0.33 | 0.25 | 0.20 | 0.17 |
| Concentration phénol (%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |

L'ensemble des essais et des réponses obtenues est présenté dans le tableau 25.

Les coefficients calculés, l'ajustement et l'analyse de la variance sont présentés dans le tableau 26. Les résultats indiquent un bon ajustement du modèle par rapport aux données expérimentales. Les coefficients de détermination obtenus pour le taux de liquéfaction des écorces d'épicéa sont de 0.9782 pour le R^2 et de 0.9636 pour le R^2 ajusté. La p-value obtenue pour l'analyse de la variance est inférieure à 0.0001 ce qui indique que le modèle explique bien les variations du taux de liquéfaction lors des essais expérimentaux. Enfin, le défaut d'ajustement nous donne une p-value de 0.0006 ce qui confirme que le modèle utilisé suit bien les variations du taux de liquéfaction en fonction des différents essais.

De même pour le taux d'écorce liquéfiée par rapport à la masse de phénol utilisé. Le R^2 ajusté est de 0.9056, la p-value pour l'analyse de la variance et le défaut d'ajustement sont inférieurs à 0.0001.

Les modèles mathématiques utilisés sont bons, ils ont un très bon pouvoir prédictif des réponses taux de liquéfaction et taux d'écorces liquéfiées par rapport à la masse de phénol. Les surfaces de réponses construites peuvent être utilisées pour l'étude de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol.

Le taux de liquéfaction est principalement influencé par les effets principaux et les effets quadratiques du rapport solide/liquide et de la concentration en phénol dans le système solvant.

Tableau 25 – Ensemble des essais et des réponses correspondantes du plan composite centré pour l’optimisation de la liquéfaction des écorces dans un système phénol/éthanol/eau

| Essai | Facteurs | | | | Réponses | |
|-------|-------------|-------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|--|
| | Température | Temps de réaction | Rapport solide/liquide | Concentration en phénol | Taux de liquéfaction | Taux d’écorce liquéfiée dans les produits de la liquéfaction |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0.2699 | 0.47354567 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.575 | 0.38983051 |
| 3 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0.441 | 0.46862214 |
| 4 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.91 | 0.37758045 |
| 5 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.2775 | 0.4804745 |
| 6 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0.5469 | 0.37795901 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.3672 | 0.42343173 |
| 8 | -1 | 1 | 1 | 1 | 0.8695 | 0.36695505 |
| 9 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3541 | 0.54131947 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0.558 | 0.38271605 |
| 11 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.4282 | 0.46132299 |
| 12 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0.9227 | 0.38085607 |
| 13 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0.3756 | 0.5559174 |
| 14 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.6202 | 0.40797264 |
| 15 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0.3833 | 0.4339409 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.8732 | 0.36794202 |
| a000 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0.5414 | 0.40358594 |
| A000 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.652 | 0.44903581 |
| 0a00 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0.7049 | 0.46838555 |
| 0A00 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0.736 | 0.47916667 |
| 00a0 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0.2502 | 0.38475736 |
| 00A0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0.8838 | 0.424129 |
| 000a | 0 | 0 | 0 | -1 | 0.5 | 0.52749395 |
| 000A | 0 | 0 | 0 | 2 | 0.8621 | 0.35014825 |
| O1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8527 | 0.51594361 |
| O2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8631 | 0.51895614 |
| O3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8164 | 0.50505769 |
| O4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8105 | 0.50325986 |
| O5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.84 | 0.51219512 |
| O6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.83 | 0.50920245 |
| O7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.85 | 0.51515152 |
| O8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.82 | 0.50617284 |
| O9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.84 | 0.51219512 |
| O10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.85 | 0.51515152 |
| O11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.86 | 0.51807229 |
| O12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.81 | 0.50310559 |

Tableau 26 – Analyse des résultats du plan d’expériences composite centré pour l’optimisation de la liquéfaction sous pression dans un système solvant phénol/eau/éthanol

| Coefficients | Taux de liquéfaction | | Taux d’écorces liquéfiées dans les produits finaux après évaporation de l’éthanol et de l’eau | |
|--|----------------------|-----|---|-----|
| β_0 | 0.8347 | | 0.5105 | |
| β_1 | 0.0200 | * | 0.0110 | ** |
| β_2 | -0.0035 | | -0.0017 | |
| β_3 | 0.1202 | *** | -0.0104 | * |
| β_4 | 0.1950 | *** | -0.0473 | *** |
| β_{12} | 0.0078 | | 0.0038 | |
| β_{13} | -0.0137 | | -0.0099 | * |
| β_{23} | -0.0170 | | -0.0082 | ° |
| β_{14} | -0.0071 | | -0.0075 | |
| β_{24} | 0.0021 | | 0.0026 | |
| β_{34} | 0.0583 | *** | 0.0124 | * |
| β_{11} | -0.0650 | *** | -0.0219 | *** |
| β_{22} | -0.0341 | *** | -0.0100 | ** |
| β_{33} | -0.0724 | *** | -0.0273 | *** |
| β_{44} | -0.1039 | *** | -0.0189 | *** |
| R^2 | 0.9782 | | 0.9433 | |
| R^2 ajusté | 0.9636 | | 0.9056 | |
| Écart type résiduel | 0.0417 | | 0.0186 | |
| F_{exp} | 67.1762 | | 24.9703 | |
| Prob>F | <0.0001 | | <0.0001 | |
| Facteurs significatifs : p-value <0.001= *** ; | | | | |
| < 0.01= ** ; <0.05=* ; <0.1= ° | | | | |

Ainsi, plus le rapport solide/liquide est faible et plus le taux de liquéfaction est élevé. De même, plus la concentration en phénol est importante dans le système solvant, et plus le taux de liquéfaction est bon. L'effet principal de la température est faible, à la limite d'être non significatif. Néanmoins, son effet quadratique est plus important (influe sur la courbure de la surface de réponse). Donc, le niveau bas (170 °C) et le niveau haut (230 °C) donnent des réponses proches (taux de liquéfaction et taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol), mais les réponses passent par un maximum entre ces deux valeurs. Ainsi, le taux de liquéfaction est maximal pour une température de 202 °C. Une température inférieure ne permet pas une liquéfaction totale des écorces, et une température supérieure amène des réactions de recondensation qui diminuent les rendements. De même que pour la température, l'effet principal du temps de réaction est négligeable, mais son effet quadratique ne l'est pas, le temps de réaction possède un optimum. Néanmoins, cet effet est faible. L'interaction entre le rapport solide/liquide et le pourcentage de phénol est significative, mais son effet est faible sur la réponse. Une concentration en phénol plus importante donne un effet plus important du rapport solide/liquide sur le taux de liquéfaction.

Le taux d'écorces liquéfiées par rapport à la masse de phénol est influencé par l'effet principal de la concentration en phénol dans le système solvant. Ce facteur est lié directement à la masse de phénol dans les produits finaux. Une concentration en phénol élevée diminue la part d'écorces liquéfiées dans les produits finaux. Ensuite, les quatre effets quadratiques sont les plus importants sur la réponse. Les quatre facteurs possèdent un optimum dans le domaine expérimental étudié. Les effets principaux de la température, et du rapport solide/liquide ne sont pas négligeables sur le taux d'écorce liquéfiée dans les produits de la liquéfaction, mais ils sont faibles. Enfin, deux interactions sont significatives, mais elles sont également de faibles importances sur la réponse, c'est l'interaction entre le rapport solide/liquide et le pourcentage de phénol, ainsi que l'interaction entre la température et le rapport solide/liquide.

Les surfaces de réponses du taux de liquéfaction et du taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction de la température et du temps de réaction ont les mêmes tendances. La température et le temps de réaction ont des effets sur le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol uniquement parce qu'ils favorisent la liquéfaction des écorces, alors que le rapport solide/liquide et la concentration en phénol ont un effet sur le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol, car ils ont un effet à la fois sur le taux de liquéfaction mais aussi sur le rapport initial écorce/phénol.

Le rapport solide/liquide et le pourcentage de phénol ont des effets antagonistes sur les deux réponses étudiées. En effet, une augmentation du rapport solide/liquide n'améliore pas la liquéfaction, mais il augmente le taux d'écorce liquéfiée dans les produits de la liquéfaction. De même, une augmentation du pourcentage de phénol dans le système solvant améliore la liquéfaction, mais en contrepartie elle diminue la proportion d'écorces par rapport à la masse de phénol dans les produits finaux. Pour optimiser les deux réponses, il est nécessaire de faire un compromis entre le taux de liquéfaction et le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol. Ce compromis est principalement lié aux facteurs rapport solide/liquide et pourcentage de phénol dans les produits finaux. Comme la température et le temps de réaction ont le même comportement sur les deux réponses, les paramètres optimaux sont également les mêmes pour les deux réponses.

La figure 80 montre la surface de réponses du taux de liquéfaction en fonction de la température et du temps de réaction. Les autres facteurs sont fixés au centre du domaine expérimental. C'est-à-dire un rapport solide/liquide de 0.25 et une concentration de phénol dans le système solvant de 20 %. La surface de réponses présente un maximum. La courbure observée pour la température et le temps de réaction est responsable de l'importance des effets quadratiques calculés. D'autre part, le niveau bas et le niveau haut de la température et du temps de réaction

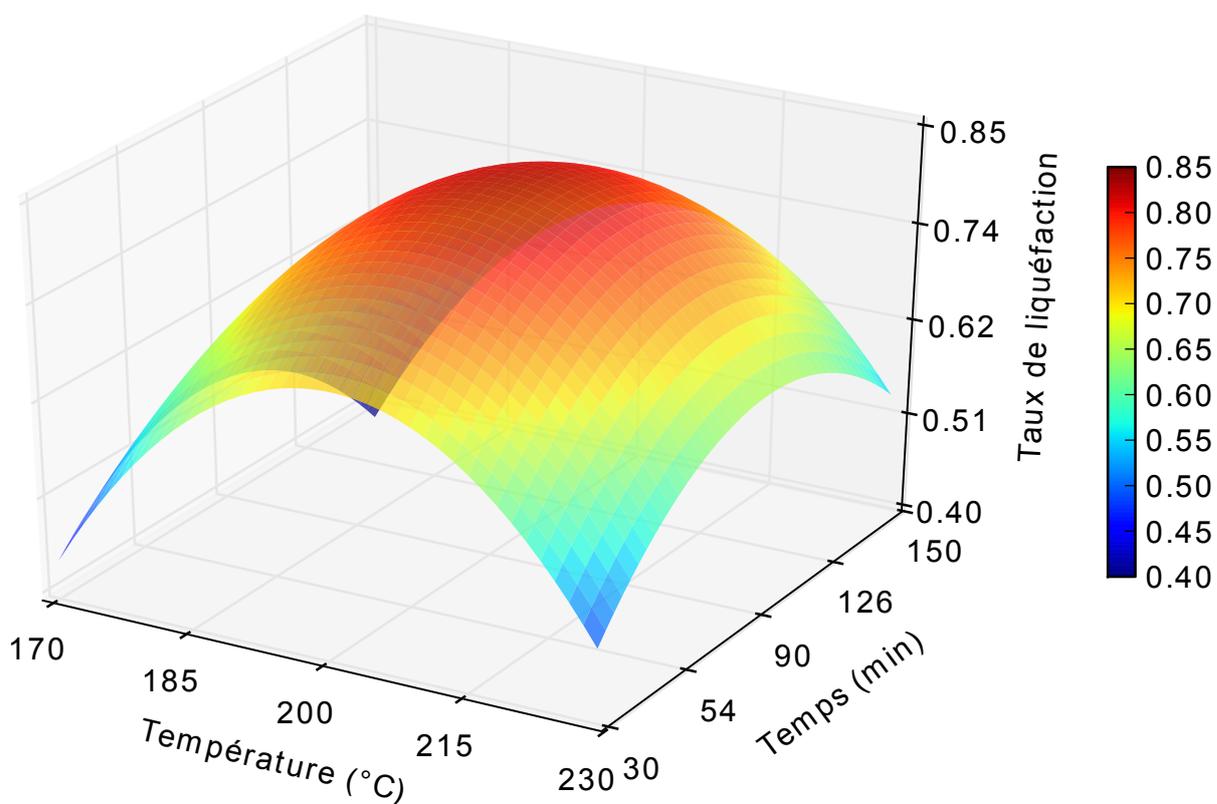


FIGURE 80 – Taux de liquéfaction en fonction de la température et du temps de réaction, rapport solide/liquide=0.25, concentration en phénol=20 %

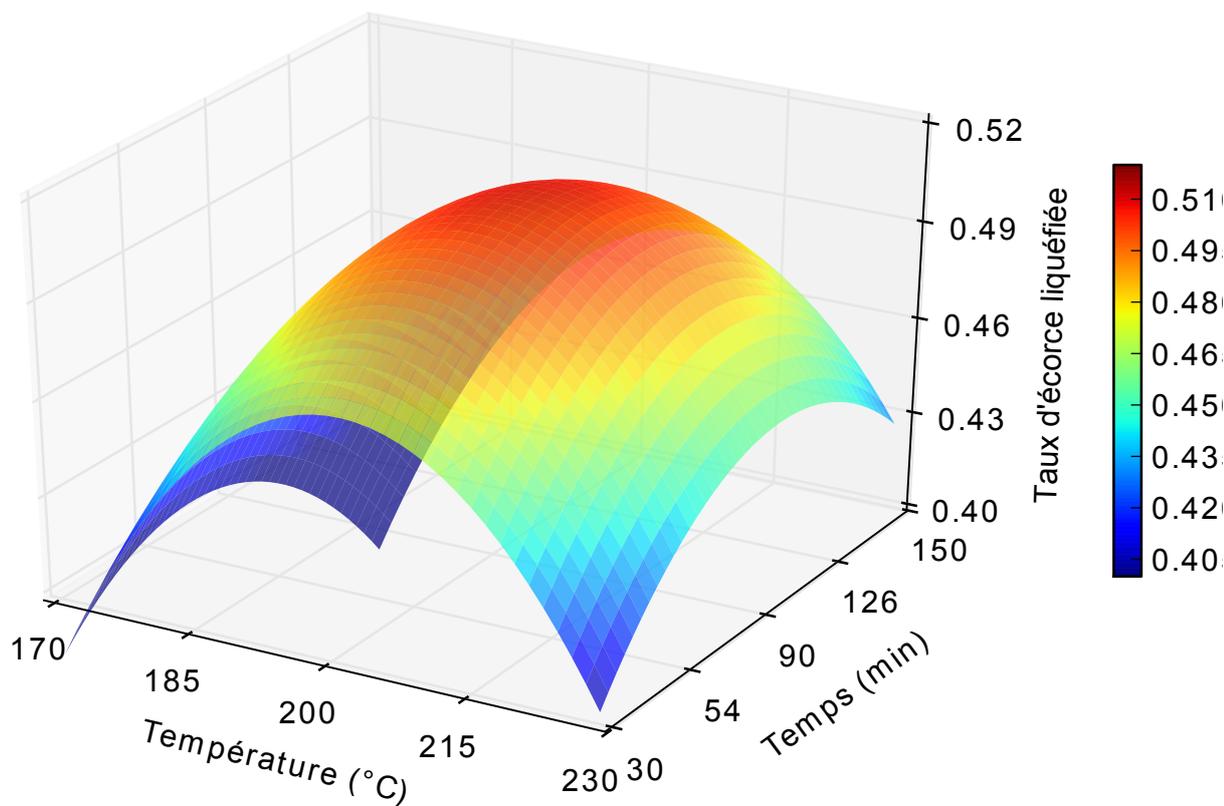


FIGURE 81 – Taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol en fonction de la température et du temps de réaction, rapport solide/liquide=0.25, concentration en phénol=20 %

sont très proches ce qui explique que les effets principaux pour ces deux facteurs ne sont pas significatifs. Enfin, l'allure de la courbe d'évolution du taux de liquéfaction en fonction de la température pour un temps de réaction court est très proche de la courbe d'évolution du taux de liquéfaction en fonction de la température pour un temps de réaction long ce qui traduit les faibles valeurs obtenues pour les interactions de ces deux facteurs. Ainsi, une température trop faible ou un temps de réaction trop court sont néfastes pour le taux de liquéfaction. Ces conditions ne permettent pas une liquéfaction des écorces suffisamment importante, la réaction n'est pas complète. Un temps de réaction trop long, ou une température trop importante est également défavorable pour le taux de liquéfaction. Des réactions de recondensation des produits de la liquéfaction ont lieu sous ces conditions et limitent les rendements de la liquéfaction.

La figure 81 présente la surface de réponses du taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol dans les produits de la liquéfaction en fonction de la température et du temps de réaction. L'allure de la surface de réponses est proche de celle obtenue sur le taux de liquéfaction. En effet, le taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol dépend directement du taux de liquéfaction obtenu. Plus le taux de liquéfaction est important, plus le taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol est important pour un rapport solide/liquide et un pourcentage de phénol dans le mélange solvant constant.

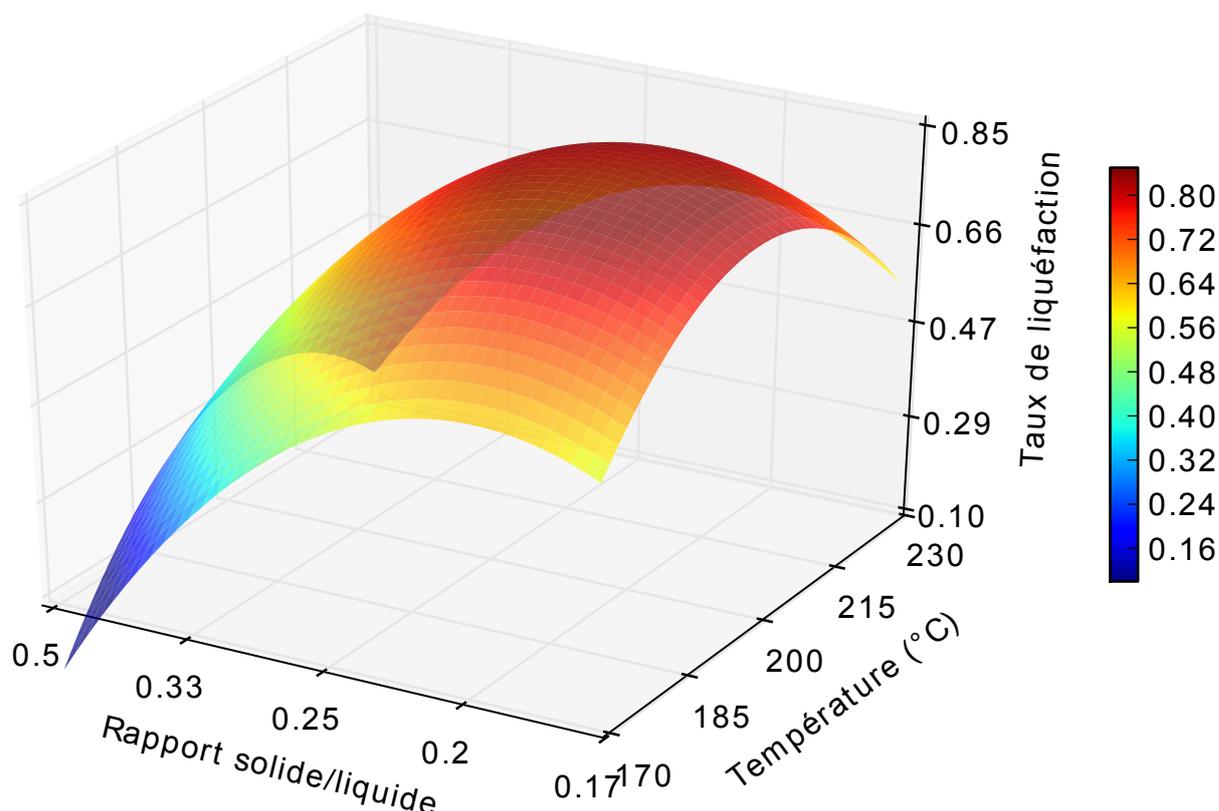


FIGURE 82 – Taux de liquéfaction en fonction de la température et du rapport solide/liquide, temps de réaction=90 min, concentration en phénol=20%

La figure 82 présente la surface de réponses du taux de liquéfaction en fonction de la température et du rapport solide/liquide. Les autres facteurs sont fixés au centre du domaine expérimental, c'est-à-dire un temps de réaction de 90 minutes et un pourcentage de phénol dans le système

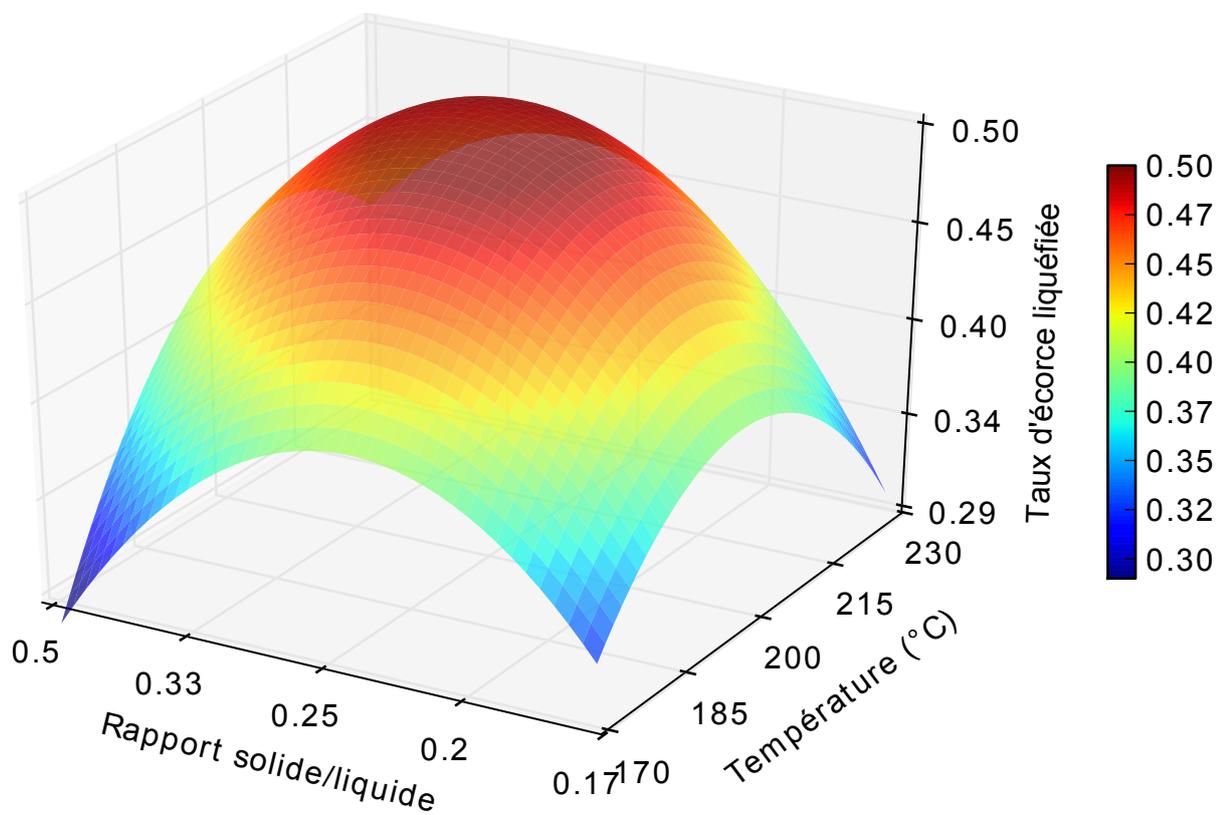


FIGURE 83 – Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction de la température et du rapport solide/liquide, temps de réaction=90 min, concentration en phénol=20%

solvant de 20 %. L'importance de l'effet principal du rapport solide/liquide sur la liquéfaction ce traduit par une importante augmentation du taux de liquéfaction entre les niveaux bas et haut du rapport solide/liquide. Ainsi, pour de basses températures un rapport solide/liquide de 0.5 donne un taux de liquéfaction inférieur à 10 %, tandis que pour la même température et un rapport solide/liquide de 0.17, le taux de liquéfaction est supérieur à 50 %. L'effet quadratique du rapport solide/liquide est également important, c'est pourquoi les courbes donnant le taux de liquéfaction en fonction du rapport solide/liquide présentent un maximum. La similitude des courbes pour un facteur donné en fonction des niveaux haut et bas de l'autre facteur explique les faibles effets de l'interaction entre le rapport solide/liquide et la température.

La figure 83 présente la surface de réponses du taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol dans les produits de la liquéfaction en fonction de la température et du rapport solide/liquide. L'augmentation du rapport solide/liquide permet dans un premier temps d'améliorer le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol. En effet, plus il y a d'écorces dans le mélange et plus il y aura d'écorces liquéfiées par rapport au phénol. Cependant, un rapport solide/liquide trop important diminue le taux de liquéfaction, et lorsque le taux de liquéfaction est trop faible il ne permet plus d'obtenir un bon taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol. Ensuite, l'effet de la température est plus important pour un rapport solide/liquide faible.

La quantité de solvant est donc un paramètre important, plus il y a de solvant et plus la liquéfaction est efficace. La diminution du taux de liquéfaction pour un rapport solide/liquide supérieur à 0.2 est probablement liée à la précision moins importante des résultats aux bornes du domaine expérimental. Le taux de liquéfaction doit probablement présenter un plateau à partir d'un rapport solide/liquide de 0.2.

La figure 84 présente le taux de liquéfaction en fonction de la température et de la concentration en phénol dans le système solvant. Les autres facteurs sont fixés au centre du domaine. C'est-à-dire un rapport solide/liquide de 0.25 et un temps de réaction de 90 minutes. La concentration en phénol est un facteur très important sur le taux de liquéfaction. Une faible concentration en phénol donne un taux de liquéfaction très faible (inférieur à 10 % pour de faibles températures), tandis qu'une forte concentration donne un taux de liquéfaction supérieur à 60 %.

La figure 85 présente le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol dans les produits de la liquéfaction en fonction de la température et de la concentration en phénol dans le système solvant. Plus la concentration en phénol est importante, et moins le taux d'écorces liquéfiées par rapport au solvant est important. Néanmoins, une concentration en phénol importante permet d'obtenir de meilleurs taux de liquéfaction. Ainsi, l'optimisation sera bien un compromis entre l'obtention d'un taux de liquéfaction élevé et d'un taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol également élevé.

Les figures 86 et 88 présentent le taux de liquéfaction en fonction du temps de réaction et du rapport solide/liquide. Les observations sont les mêmes qu'avec la température. Les interactions sont faibles.

Les figures 87 et 89 présentent le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol dans les produits de la liquéfaction en fonction du rapport solide/liquide et du temps de réaction, ainsi que de la concentration en phénol et du temps de réaction. Les interactions entre la concentration en phénol et le temps de réaction, ainsi qu'entre le rapport solide/liquide et le temps de réaction sont plus faibles que celles observées avec la température. Ainsi, une augmentation de phénol ou du mélange solvant dans le réacteur a peu d'influence sur l'effet du temps de réaction contrairement aux observations faites sur la température.

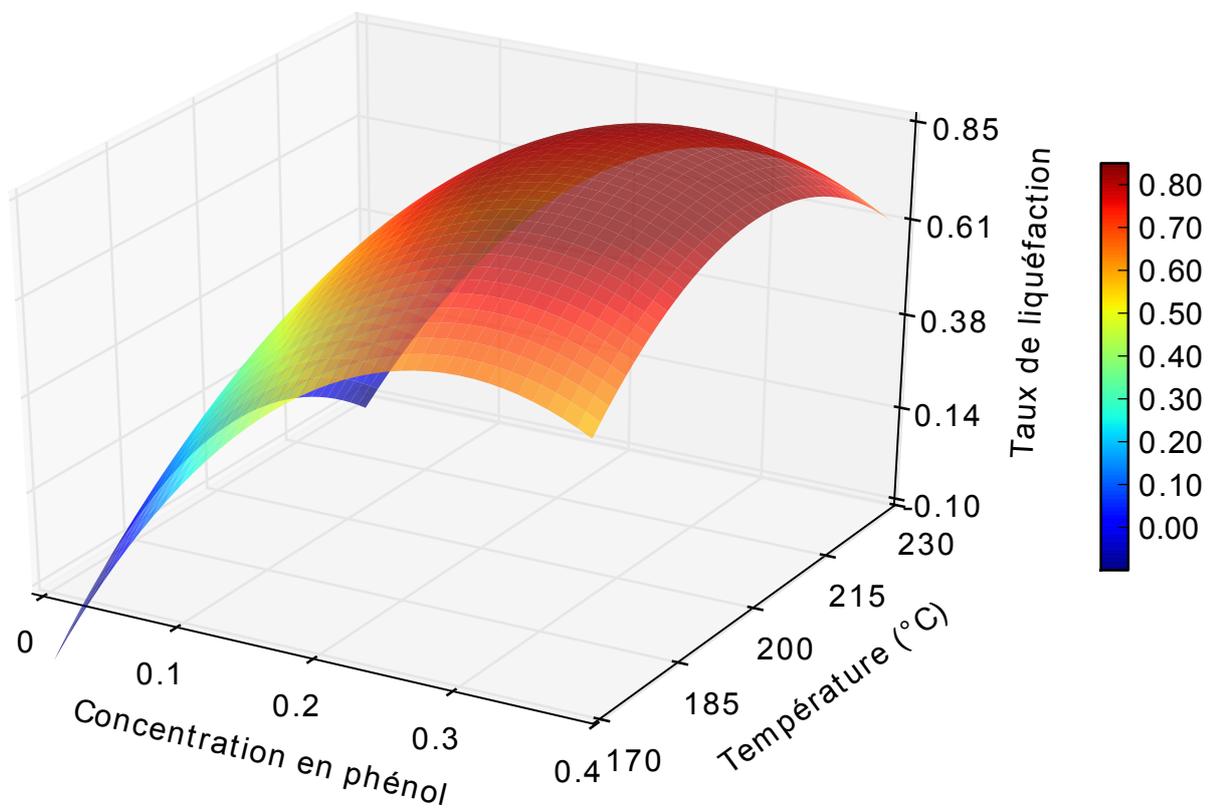


FIGURE 84 – Taux de liquéfaction en fonction de la température et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, rapport solide/liquide=0.25

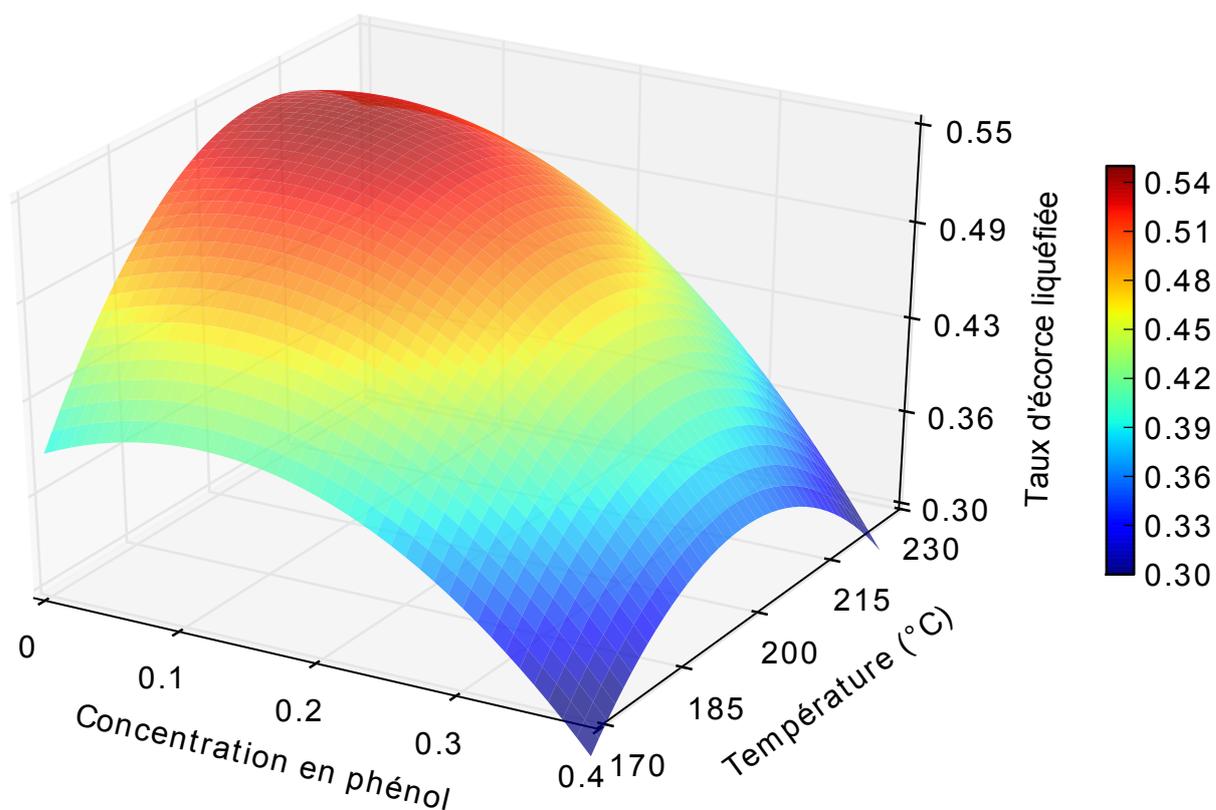


FIGURE 85 – Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction de la température et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, rapport solide/liquide=0.25

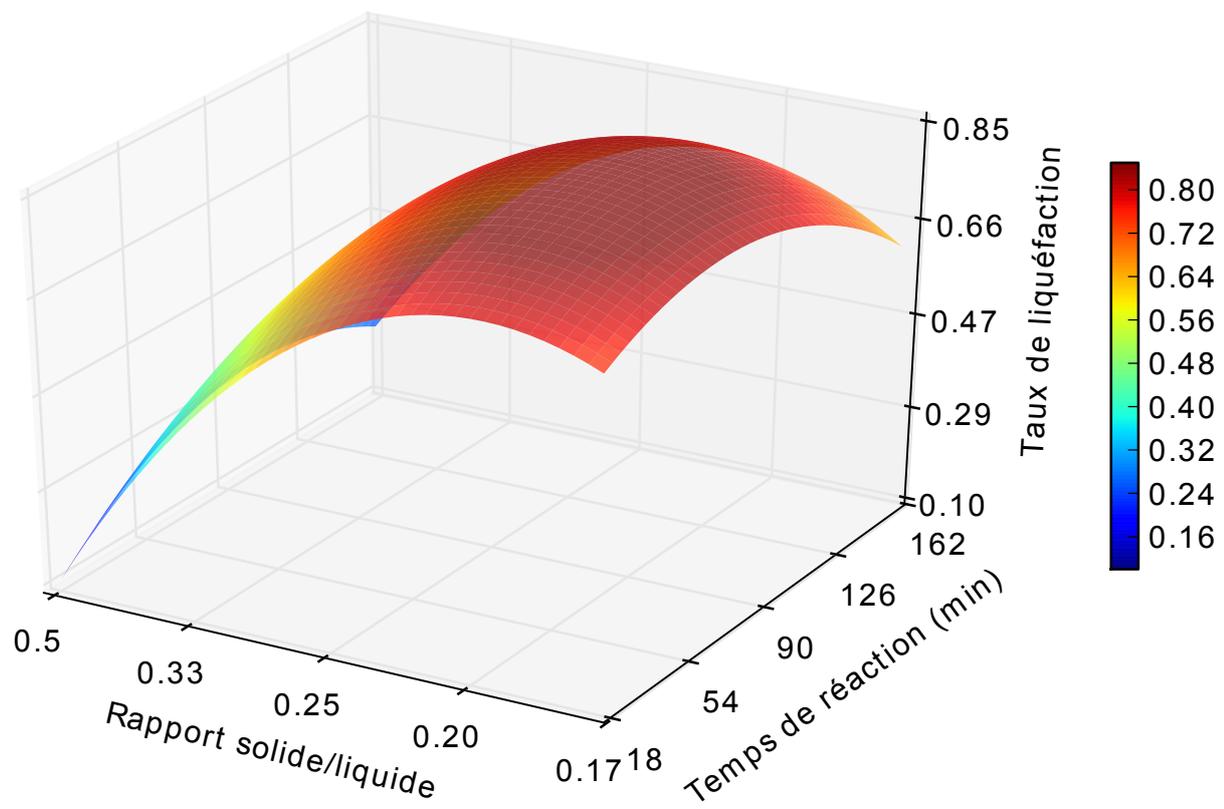


FIGURE 86 – Taux de liquéfaction en fonction du temps de réaction et du rapport solide/liquide, température=200 °C, Concentration en phénol=20 %

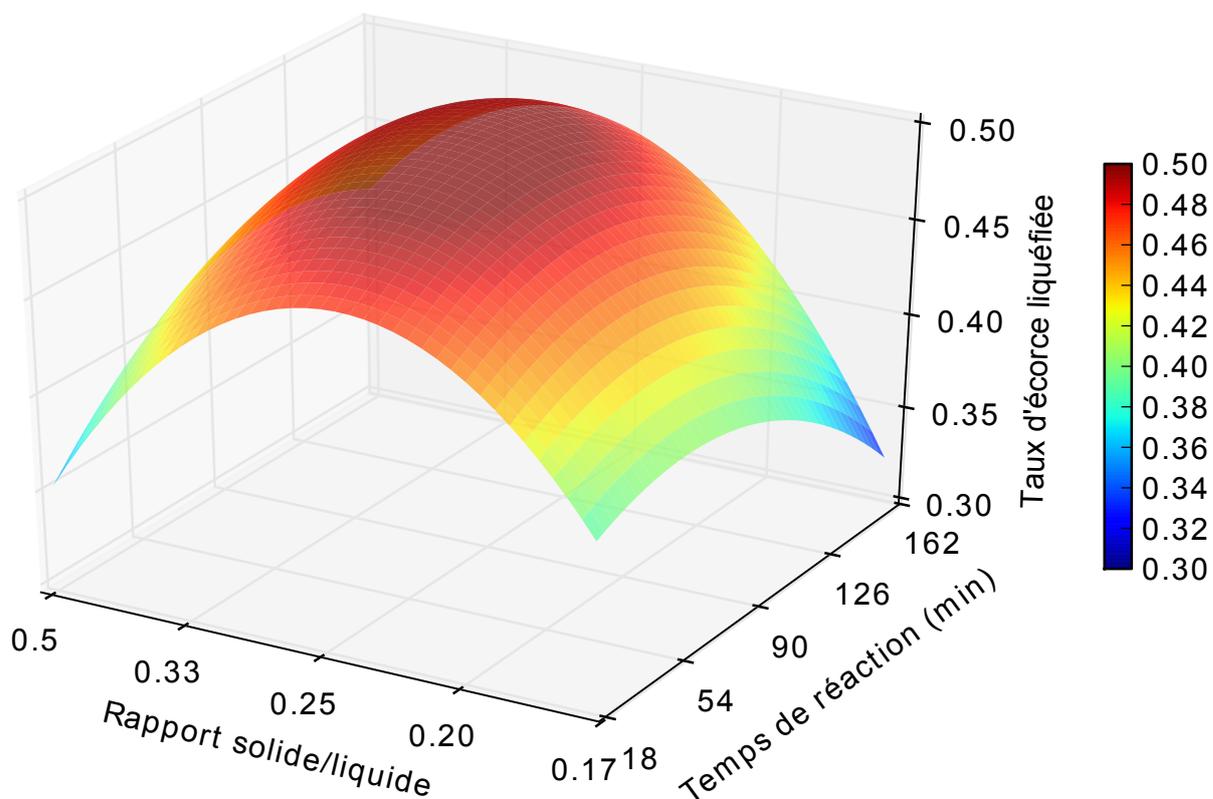


FIGURE 87 – Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du temps de réaction et du rapport solide/liquide, température=200 °C, Concentration en phénol=20 %

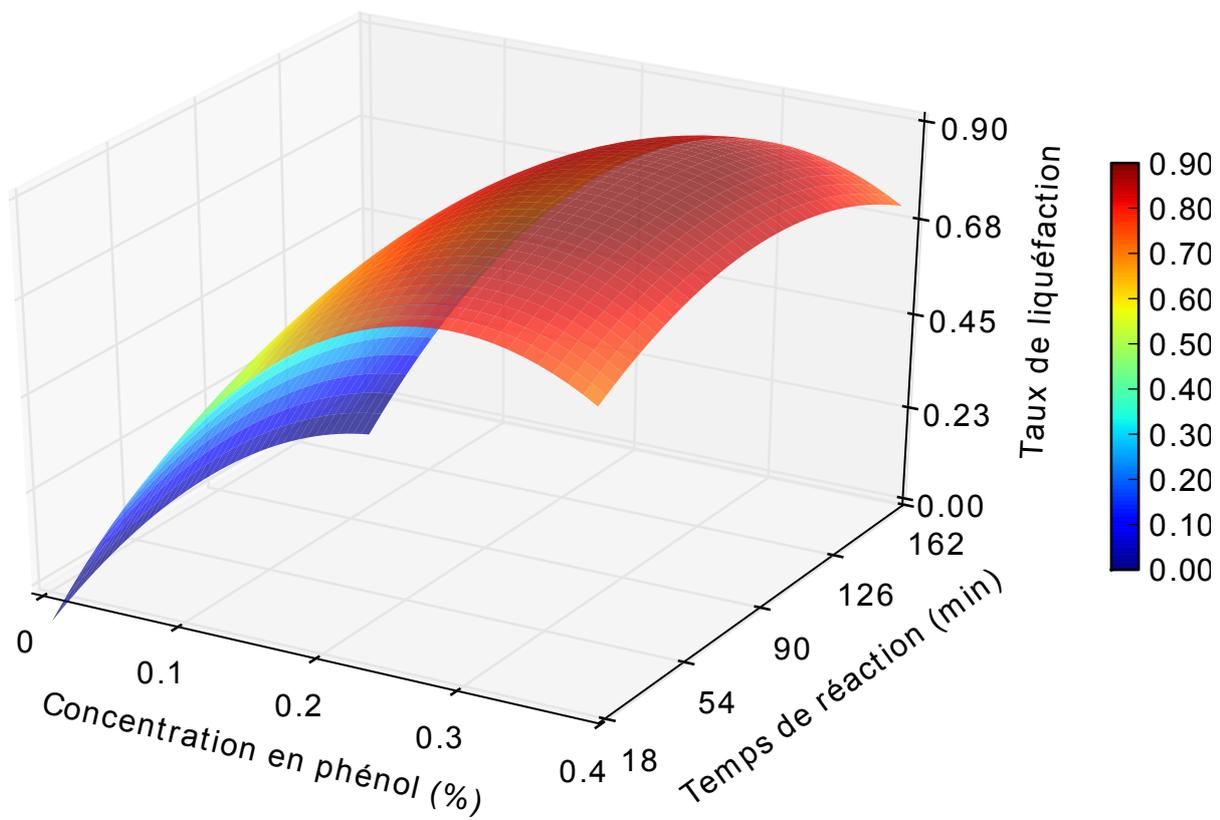


FIGURE 88 – Taux de liquéfaction en fonction du temps de réaction et de la concentration en phénol, température= 200 °C, rapport solide/liquide=0.25

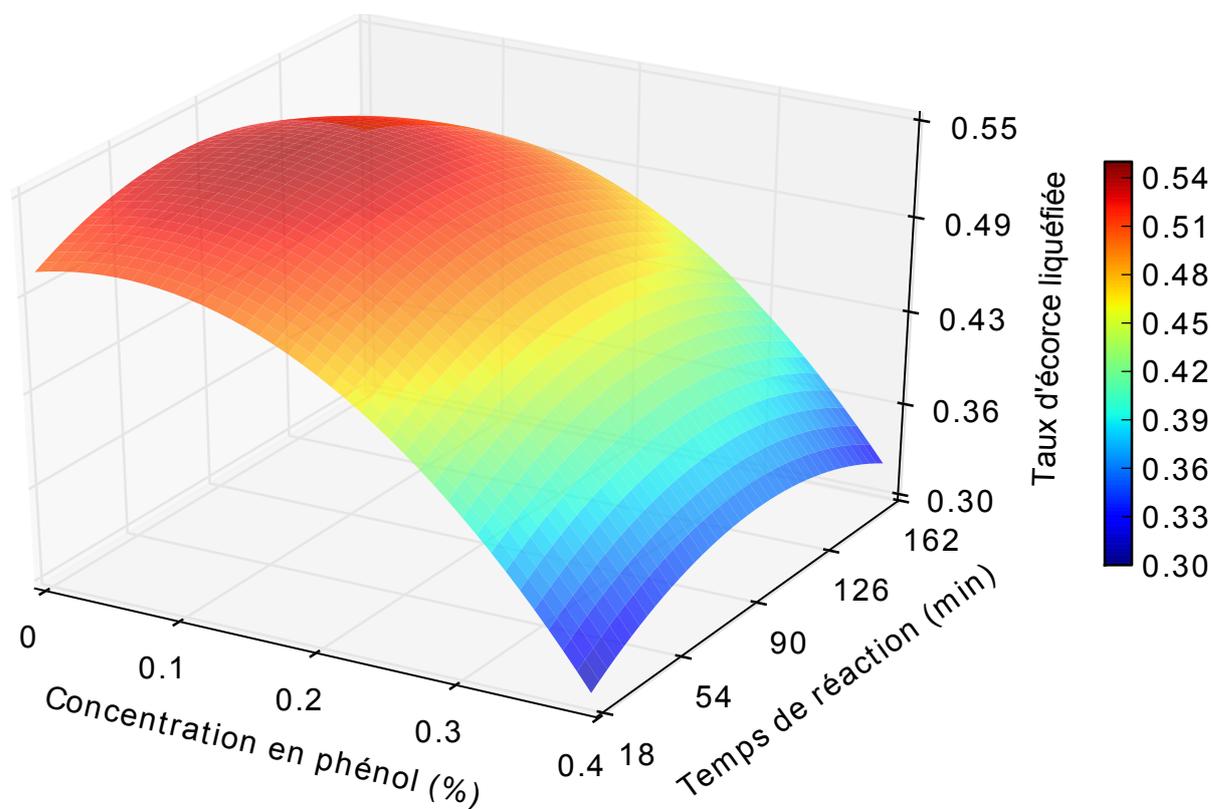


FIGURE 89 – Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du temps de réaction et de la concentration en phénol, température= 200 °C, rapport solide/liquide=0.25

La figure 90 présente l'évolution du taux de liquéfaction en fonction du rapport solide/liquide et de la concentration en phénol. L'interaction entre ces deux facteurs est bien visible. En effet, les courbes présentant l'évolution du taux de liquéfaction en fonction de la concentration en phénol pour des hautes et basses valeurs du rapport S/L sont différentes. Ainsi, l'effet principal de la concentration en phénol est plus important lorsqu'il y a plus de solvant.

La figure 91 présente la surface de réponses du taux d'écorces liquéfiées dans les produits de la liquéfaction en fonction de la concentration en phénol et du rapport solide/liquide. Une concentration en phénol faible donne d'excellents taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol dans les produits de la liquéfaction. Un optimum existe pour le rapport solide/liquide. Les interactions ne sont pas très importantes.

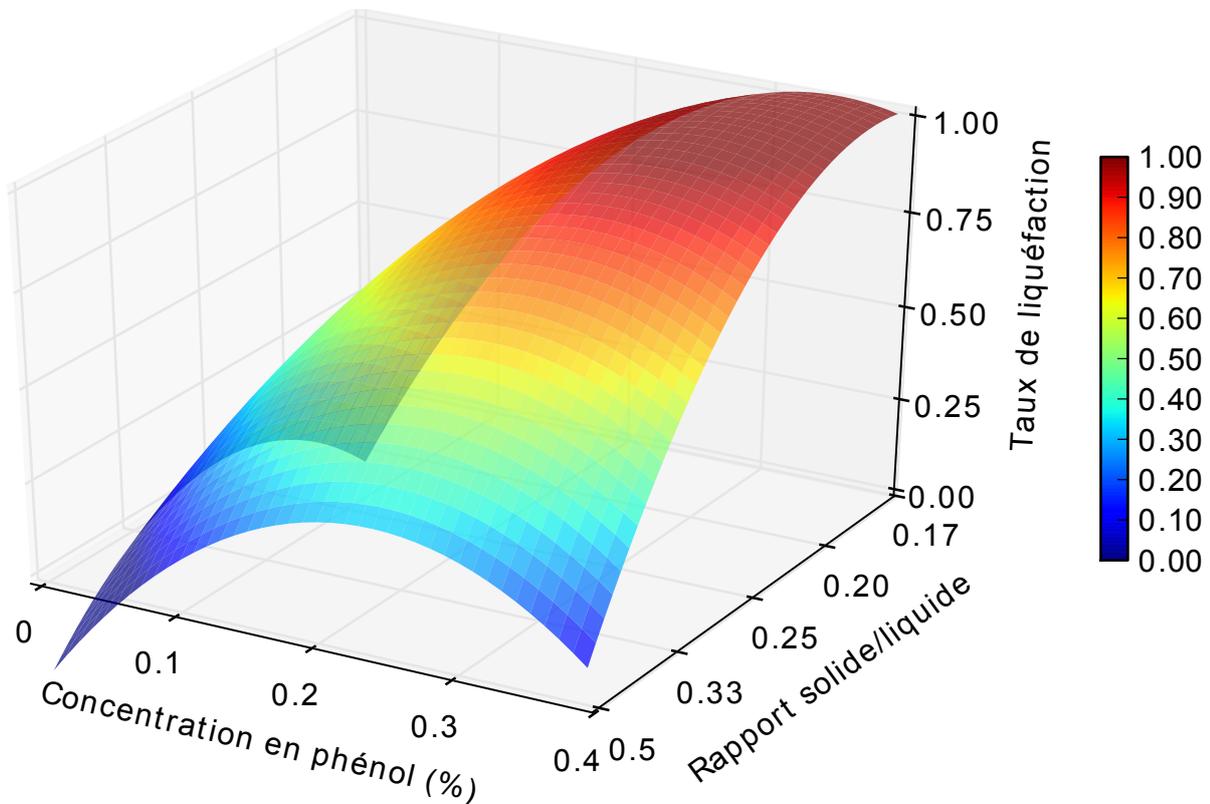


FIGURE 90 – Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du rapport solide/liquide et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, température=200 °C

L'observation des résultats obtenus permet de dire que l'optimisation du taux de liquéfaction et du taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol est un compromis à faire principalement sur la concentration en phénol dans le système solvant. En effet, une faible concentration en phénol permet d'avoir un rapport d'écorces liquéfiées par rapport au phénol important. Cependant, cela ne permet pas d'obtenir des taux de liquéfaction importants.

Dans notre domaine expérimental, les conditions optimales sont une température de 202 °C, un temps de liquéfaction de 86 minutes, un rapport solide/liquide de 0.31, et une concentration en phénol dans le mélange solvant de 22.5 %. Sous ces conditions, le taux de liquéfaction est de 88 % et le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol est de 50 %.

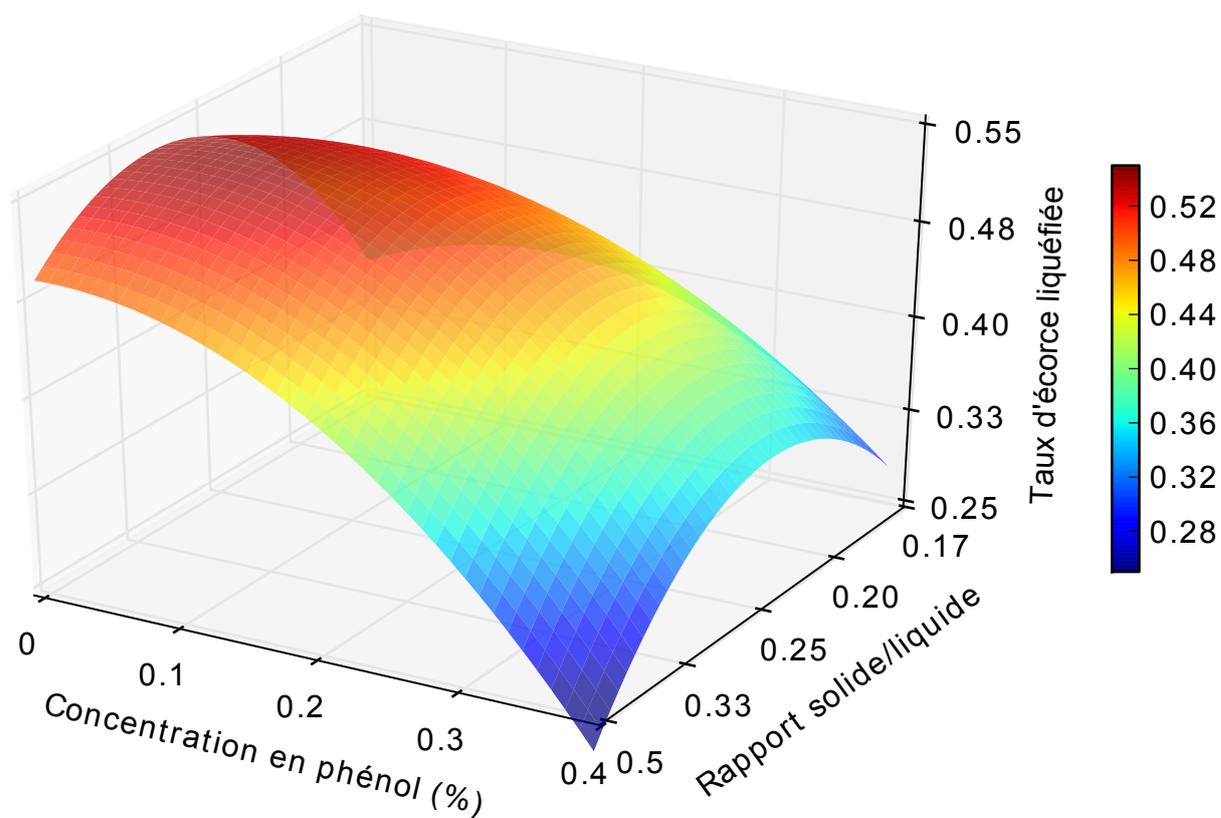


FIGURE 91 – Taux de liquéfaction en fonction du rapport solide/liquide et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, température=200 °C

3.3.2 Caractérisation des écorces liquéfiées dans un mélange phénol/eau/éthanol sous pression

Analyse FTIR

La figure 92 présente les spectres FTIR des écorces et des résidus des essais 1, 4, et 15 (tableau 25). L'essai 1 est réalisé sous des conditions peu sévères, les taux de liquéfaction sont faibles. Le spectre FTIR des résidus est proche de celui des écorces. Les changements portent principalement sur les bandes à 1035, 1061, et 1108 cm^{-1} attribuées aux fonctions C-O-C, C-O et O-H de la cellulose. Dès les premiers stades de la liquéfaction, les polysaccharides sont dégradés.

L'essai 4 présente le taux de liquéfaction le plus important, la comparaison montre des changements importants. Les bandes présentes à 1161 et 1108 cm^{-1} attribuables à des fonctions C-O-C prédominent largement par rapport aux autres signaux. Des bandes de plus forte amplitude apparaissent à 616 et à 673 cm^{-1} .

L'essai 15 est réalisé sous des conditions de liquéfaction sévères, cependant le taux de liquéfaction obtenu est faible, des réactions de recondensation diminuent le taux de liquéfaction. Les bandes d'absorption précédemment observées ont une amplitude plus importante ce qui met en évidence une forte proportion de fonctions C-O-C et C-C dans les résidus issus de la recondensation des produits liquéfiés.

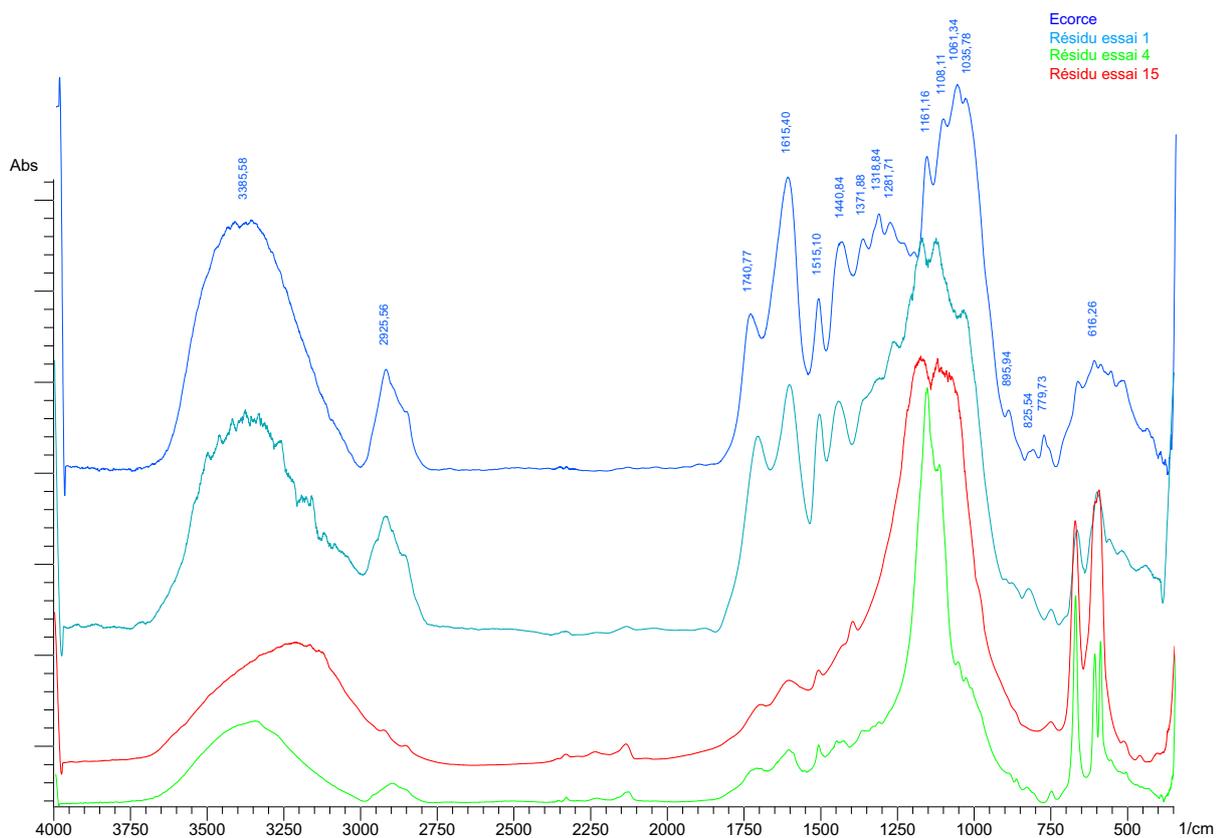


FIGURE 92 – Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans le mélange phénol/eau/éthanol pour les essais 1, 4, et 15

Analyse CPG

L'analyse CPG des produits de la liquéfaction sous les conditions optimales (conditions optimisées pour le taux de liquéfaction et le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol) pour des masses molaires de 1000 à 96000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est présentée dans la figure 93. Un pic important est présent pour des masses molaires de 1012 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lié à la présence de phénol et d'éthanol, ainsi que des produits de la liquéfaction des écorces tels que les sucres simples, l'acide lévulinique, le furfural, l'hydroxyméthylfurfural. Des masses molaires de 3118 et 2232 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont également présentes. Ensuite, des masses molaires plus importantes 31040 et 61835 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont présentes. Enfin, un pic très important hors du domaine de perméation de la colonne est observable à 149 411 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La proportion de composés de haut poids moléculaire est plus importante que lors d'une liquéfaction dans le phénol sous reflux en raison d'une plus grande proportion d'écorces liquéfiées par rapport au phénol.

La figure 94 présente le chromatogramme obtenu pour des masses molaires de 74500 à 6 800 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les pics avec un temps d'éluion de 13.2 et 12.7 minutes sont représentatifs des molécules de faibles masses comme le phénol. Des masses molaires de 314 628 à 1 583 534 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont toujours présentes. Le plus gros massif observé est hors du domaine de perméation de la colonne avec un temps d'éluion de 7 minutes.

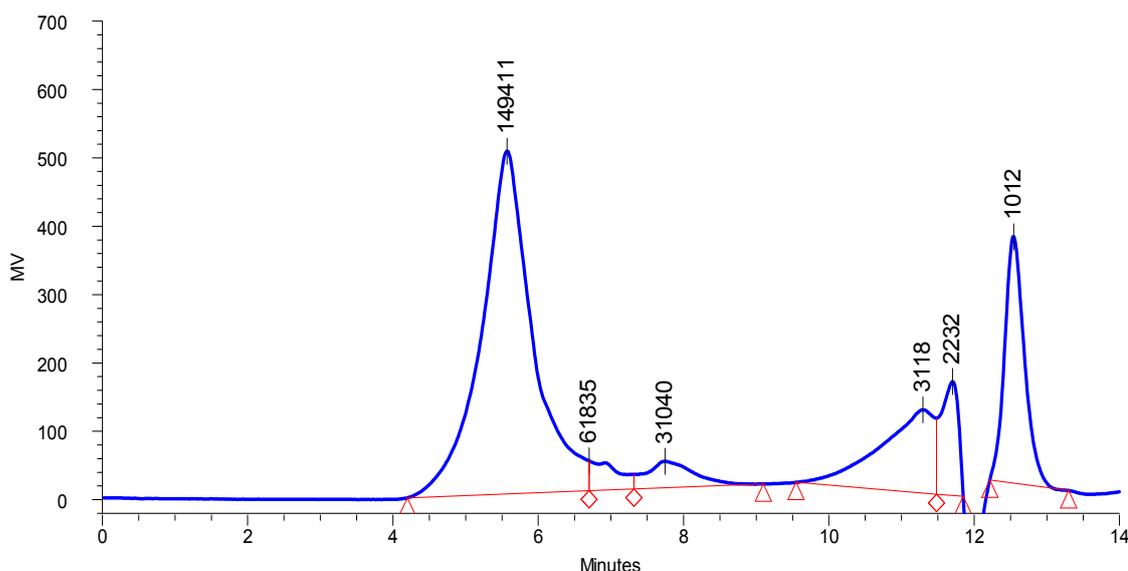


FIGURE 93 – Analyse CPG des écorces liquéfiées dans le mélange solvant phénol/eau/éthanol sous les conditions optimales (masse molaire de 1000 à 96000)

La proportion importante de fortes masses molaires de plusieurs millions risque d'impacter de manière défavorable l'imprégnation du bois. Les parois cellulaires seront difficilement imprégnables avec un tel produit.

La ressemblance des chromatogrammes entre la liquéfaction dans le phénol sous reflux et la liquéfaction dans le mélange phénol/eau/éthanol sous pression laisse supposer des mécanismes de dépolymérisation de la biomasse très proches. Néanmoins, les différences importantes des taux de liquéfaction des écorces hydrolysées obtenus par les deux systèmes laissent penser que dans le détail ces mécanismes de dépolymérisation ne sont pas similaires.

Le procédé de liquéfaction optimisé permet d'obtenir des taux de liquéfaction élevés sur

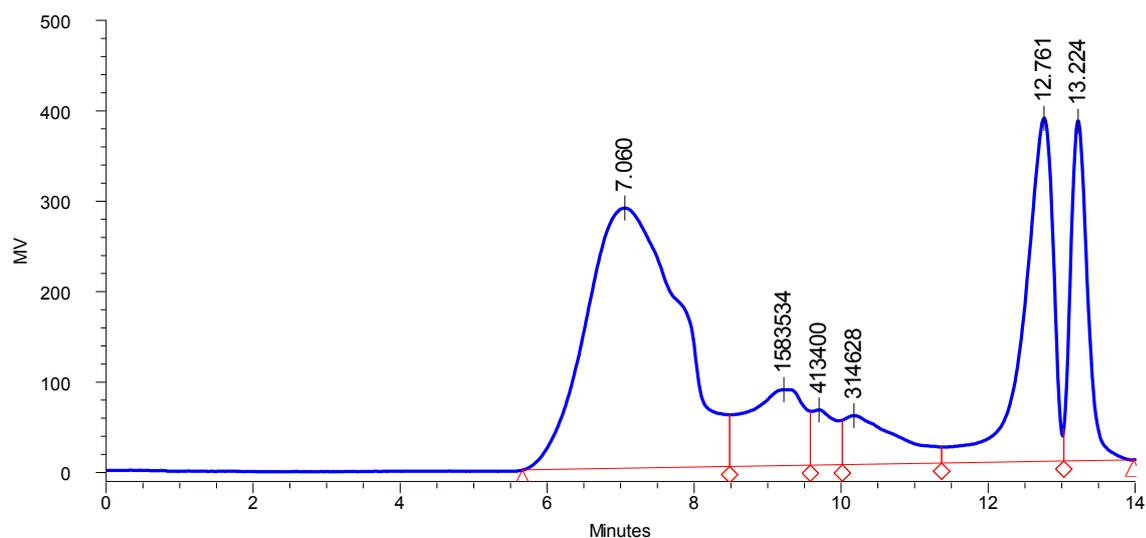


FIGURE 94 – Analyse CPG des écorces liquéfiées dans le mélange solvant phénol/eau/éthanol sous les conditions optimales (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

les écorces non hydrolysées, et un pourcentage important d'écorces liquéfiées dans les produits finaux par rapport au phénol. Nos résultats sont très proches de ceux obtenus par [El-Barbary et Sung \(2002\)](#) (88 % contre 90 % de taux de liquéfaction). Néanmoins, le plan d'expériences a mis en évidence des réactions de recondensation pour des températures supérieures à 202 °C, ainsi que pour un temps de réaction supérieure à 90 minutes. [El-Barbary et Sung \(2002\)](#) ont réalisé la liquéfaction d'écorce de pin jusqu'à 190 °C, et 120 minutes ce qui ne permet pas de mettre en évidence ces réactions de recondensation. De plus, ils n'ont pas étudié l'effet du rapport solide/liquide. Ils ont limité leur étude au taux de liquéfaction, tandis que nous avons également optimisé le taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol. Les deux études sont complémentaires. Enfin, l'analyse CPG met en évidence la présence de molécules de haute masse molaire ce qui est un désavantage pour l'imprégnation du bois. L'utilisation d'écorces hydrolysées pour ce procédé n'a pas été retenue en raison de leur résistance à la liquéfaction.

3.4 La liquéfaction dans les alcools polyhydriques

La liquéfaction dans les alcools polyhydriques est une voie de recherche intéressante. Les solvants comme l'éthylène glycol, le polyéthylène glycol, et le glycérol sont des solvants utilisés dans la liquéfaction qui ont un impact environnemental moins important. De plus, ils peuvent être biosourcés.

La liquéfaction des écorces d'épicéa avec et sans prétraitement est réalisée dans différents solvants, l'éthylène glycol, un mélange de polyéthylène glycol 400 et de glycérol, et le glycérol. Différents essais préliminaires ont été réalisés, les résultats sont présentés dans le tableau 27. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet de recherche avec la Slovénie. Les conditions expérimentales sont déterminées à partir des travaux réalisés par l'équipe de M. Petric à l'université de Ljubljana en Slovénie ([Budija et al., 2009](#); [Humar et al., 2011](#)).

Le rapport solide/liquide, ainsi que la nature du catalyseur (acide ou basique), et la nature de la biomasse sont des paramètres importants de la liquéfaction des écorces d'épicéa. L'éthylène

Tableau 27 – Liquéfaction des écorces dans les alcools polyhydriques à 160 °C pendant 120 minutes

| Solvant | Biomasse | Rapport solide/liquide | Catalyseur | Taux de liquéfaction |
|----------|-------------------|------------------------|------------------------------------|----------------------|
| EG | Ecorce | 1/4 | H ₂ SO ₄ 3 % | 80 % |
| EG | Bois | 1/4 | H ₂ SO ₄ 3 % | 93 % |
| EG | Ecorce | 1/3 | H ₂ SO ₄ 3 % | 60 % |
| EG | Ecorce | 1/4 | NaOH 3 % | 23 % |
| EG | Ecorce hydrolysée | 1/4 | H ₂ SO ₄ 3 % | 0.8 % |
| PEG/Gly | Ecorce | 1/2 | H ₂ SO ₄ 3 % | 62 % |
| Glycérol | Ecorce | 1/4 | H ₂ SO ₄ 3 % | 48 % |

glycol donne de bons rendements de liquéfaction sous catalyse acide. Le polyéthylène glycol 400/glycérol donne également des rendements intéressants qui peuvent être améliorés avec un rapport solide/liquide plus faible. La liquéfaction des écorces est plus difficile dans le glycérol sous les conditions expérimentales envisagées.

3.4.1 Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans l'éthylène glycol

Dans l'éthylène glycol, un rapport solide/liquide de 4/1 est nécessaire pour obtenir un taux de liquéfaction de 80 % pour les écorces et 93 % pour le bois pour un temps de liquéfaction de 210 minutes à 160 °C (figure 95). Le taux de liquéfaction des écorces pour un rapport solide/liquide de 1/3, et un temps de réaction de 120 minutes est seulement de 60 %, alors que le taux de liquéfaction atteint 78 % pour les écorces, et 93 % pour le bois pour un temps de réaction de 120 minutes, et un rapport solide/liquide de 1/4. La liquéfaction des écorces est plus difficile que pour le bois et nécessite un rapport écorce/solvant plus faible. Les écorces hydrolysées ne sont pas liquéfiables dans l'éthylène glycol, le taux de liquéfaction obtenu est inférieur à 1 %.

La figure 96 présente le spectre FTIR des résidus de la liquéfaction dans l'éthylène glycol. Le spectre FTIR présente une bande d'absorption très importante à 1108 cm⁻¹ mettant en évidence la présence de fonctions C-O-C dans les résidus.

Les figures 97 et 98 présentent les chromatogrammes CPG obtenus sur les produits de la liquéfaction dans l'éthylène glycol. La proportion importante de composés de faible masse molaire est liée à la présence de l'éthylène glycol. La bande d'absorption à 3176 cm⁻¹ plus importante que dans les systèmes de liquéfaction dans le phénol peut être expliquée par des réactions de recondensation de l'éthylène glycol et des écorces liquéfiées lors de la liquéfaction. De même, en CPG le pic qui sort hors du domaine de perméation de la colonne présente une amplitude importante alors que le rapport solide/liquide est le même que dans le phénol ce qui peut être lié à une condensation du solvant avec les produits de la liquéfaction des écorces.

3.4.2 Liquéfaction d'écorces d'épicéa dans le polyéthylène glycol 400

La liquéfaction dans le polyéthylène glycol 400/glycérol présente des réactions de recondensation à partir d'un temps de réaction de 180 minutes. Le taux de liquéfaction sous ces conditions est de 63 % pour un temps de liquéfaction de 120 minutes.

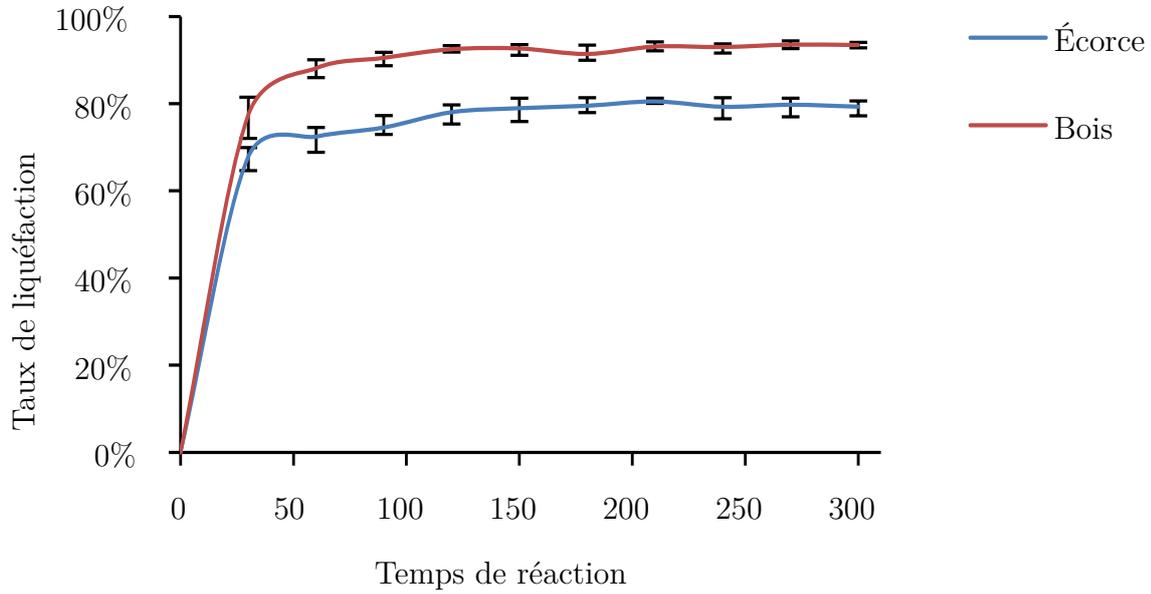


FIGURE 95 – Liquéfaction du bois et des écorces dans l'éthylène glycol à 160 °C, avec 3 % de H₂SO₄, et un rapport solide liquide de 1/4

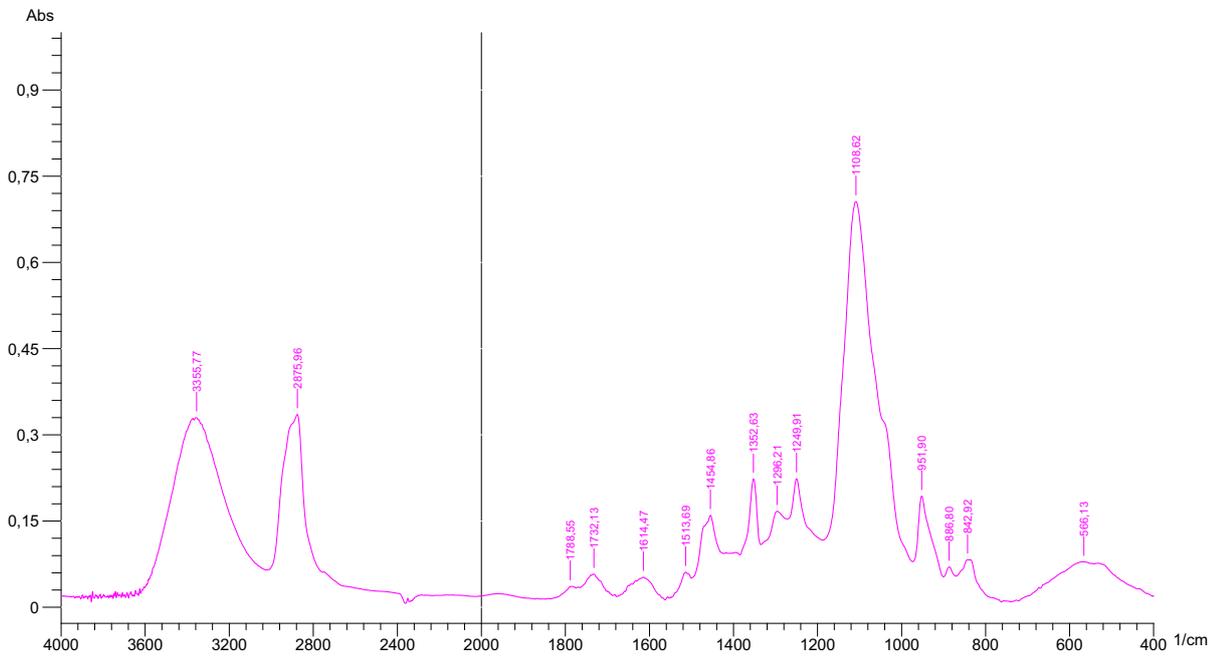


FIGURE 96 – Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans l'éthylène glycol pour un temps de liquéfaction de 90 minutes

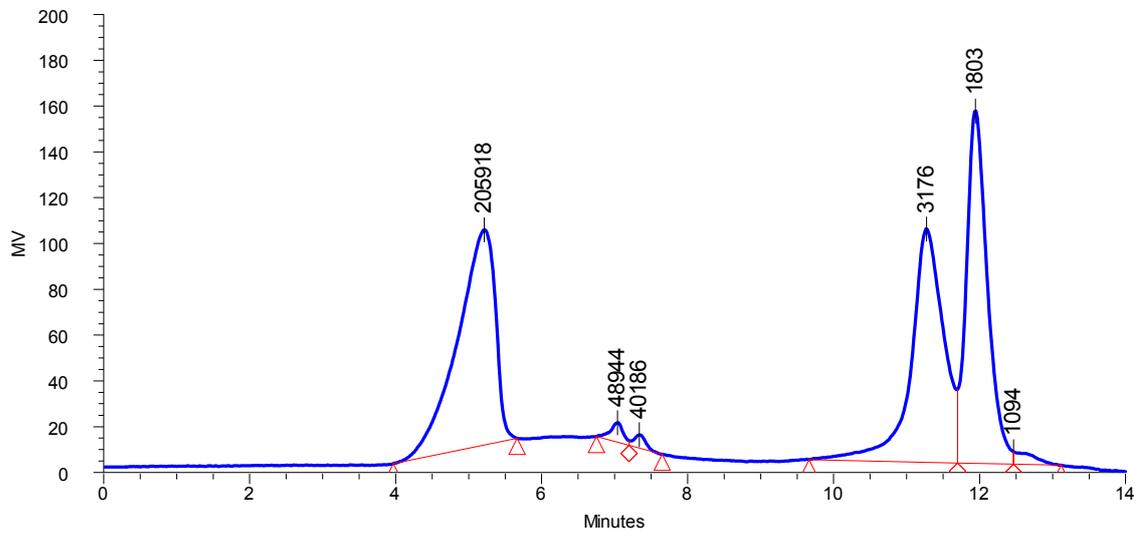


FIGURE 97 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans l'éthylène glycol (masse molaire de 1000 à 96000)

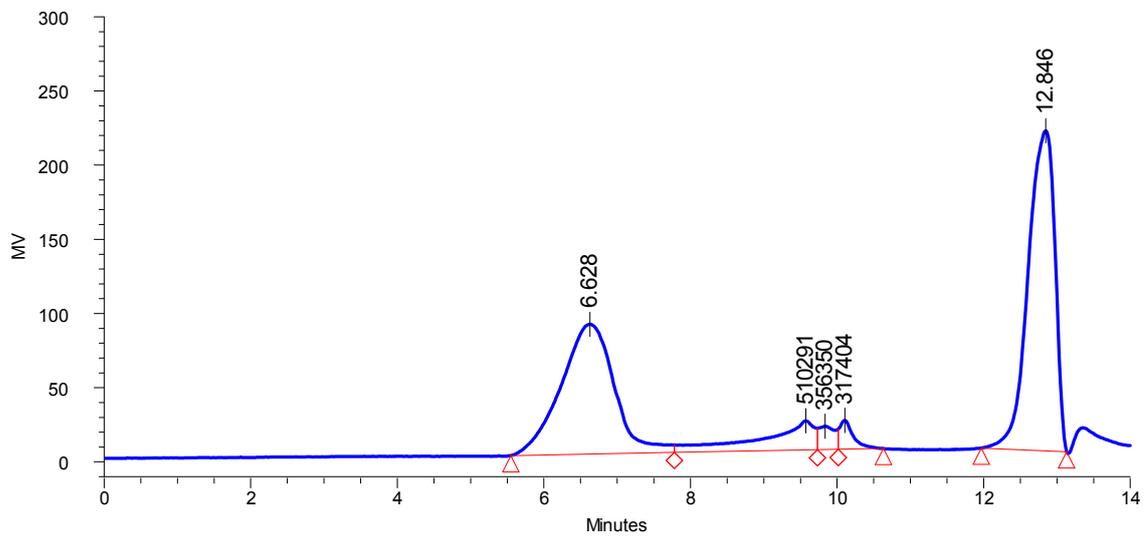


FIGURE 98 – Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans l'éthylène glycol (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

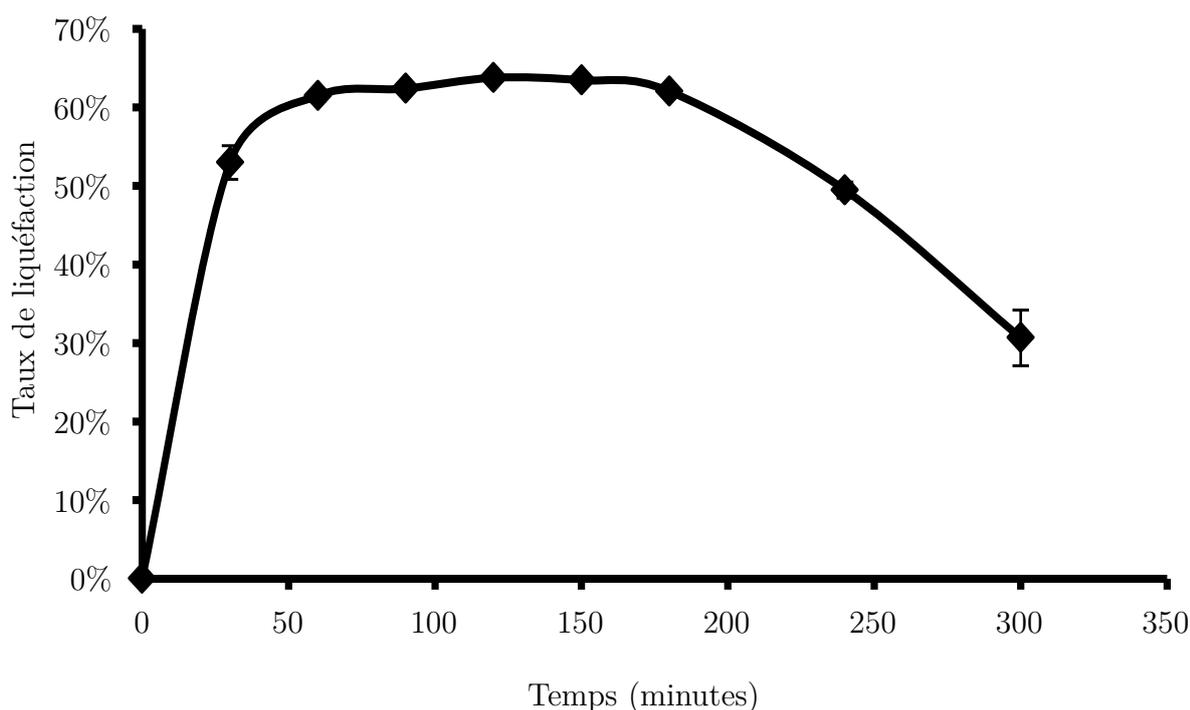


FIGURE 99 – Liquéfaction des écorces dans le polyéthylène glycol 400/ glycérol 80/20 à 160°C, avec 3% de H₂SO₄, et un rapport solide liquide de 1/2

L'utilisation de l'éthylène glycol permet de limiter les réactions de recondensation qui donnent des produits de plus en plus visqueux, ce qui n'est pas avantageux pour l'imprégnation du bois.

3.5 Conclusion

La liquéfaction des écorces est plus difficile que la liquéfaction du bois. Néanmoins, les taux de liquéfaction obtenus sont acceptables. La difficulté est d'obtenir des produits de la liquéfaction riche en écorces liquéfiées. L'utilisation d'autres solvants de liquéfaction plus facilement éliminables permet d'obtenir des produits de la liquéfaction plus riches en écorces par rapport au phénol.

La liquéfaction d'écorces hydrolysées est réalisable dans le phénol sous reflux avec des taux de liquéfaction importants, et une diminution des masses molaires des produits. Néanmoins, les autres systèmes solvants ne permettent pas d'obtenir de bon taux de liquéfaction des écorces hydrolysées. L'hydrolyse rend les écorces plus résistantes à la liquéfaction. Ainsi, le système solvant phénol/eau/éthanol et les alcools polyhydriques ne sont pas adaptés au prétraitement mis au point.

Les fortes masses molaires observées dans tous les systèmes de liquéfaction ne sont probablement pas favorables à l'imprégnation du bois. La pénétration des produits dans les parois cellulaires risque d'être difficile ce qui impactera défavorablement les taux d'imprégnation, et les propriétés du bois imprégné.

Les analyses FTIR mettent en évidence la structure principale des produits des réactions

de recondensation. Cette structure chimique est très proche entre ceux obtenus lors de la liquéfaction dans le mélange phénol/eau/éthanol et ceux obtenus lors de la liquéfaction dans le polyéthylène glycol. Des phénomènes de recondensation similaires sont possibles entre ces deux procédés de liquéfaction ce qui explique leur comportement proche vis-à-vis des écorces hydrolysées.

Obtention d'une résine thermodurcissable

4.1 Introduction

Les produits de liquéfaction ont servi de base pour la synthèse de résines phénoliques phénol/formaldéhyde. Les résines sont caractérisées par le temps de gel, l'analyse thermomécanique (TMA), et l'analyse des masses molaires par chromatographie par perméation de gel (CPG).

4.2 Caractérisation des résines formulées à partir d'écorces liquéfiées dans le phénol sous reflux

Le tableau 28 présente les caractéristiques des résines synthétisées à base de formaldéhyde et de phénol ou des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol. Les résines formulées à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol ont un temps de gel plus court que la résine phénol/formaldéhyde standard. La résine formulée à partir des produits de la liquéfaction des écorces sans hydrolyse a un temps de gel plus court que la résine formulée à partir des écorces hydrolysées. Les analyses thermomécaniques réalisées sur les différentes

Tableau 28 – Caractéristiques des différentes résines phénoliques

| Types de résines | Diluable dans l'eau | pH | Extrait sec | Temps de gel (min) |
|--|------------------------|------|----------------|-----------------------|
| Résine phénol/formaldéhyde standard | oui | 10.9 | 63.45% | 11.5 |
| Résine phénol/formaldéhyde à base d'écorce liquéfiée | oui | 10.8 | 59.41% | 2.5 |
| Résine phénol/formaldéhyde à base d'écorce hydrolysée liquéfiée | oui | 10.8 | 54.24% | 6.1 |

résines sont présentées dans les figures 100, 101, 102. Les figures montrent en noir, un exemple de la courbe de déflexion, ainsi que trois courbes en rouge du module d'élasticité obtenu à partir de trois essais répétés.

La résine formulée à partir des écorces non hydrolysées présente un durcissement plus rapide conformément aux temps de gel mesurés. Pour les résines formulées à partir d'écorces liquéfiées (avec et sans hydrolyse), leur résistance mécanique est supérieure à celle de la résine standard. La présence d'écorces liquéfiées semble accélérer la réticulation des résines.

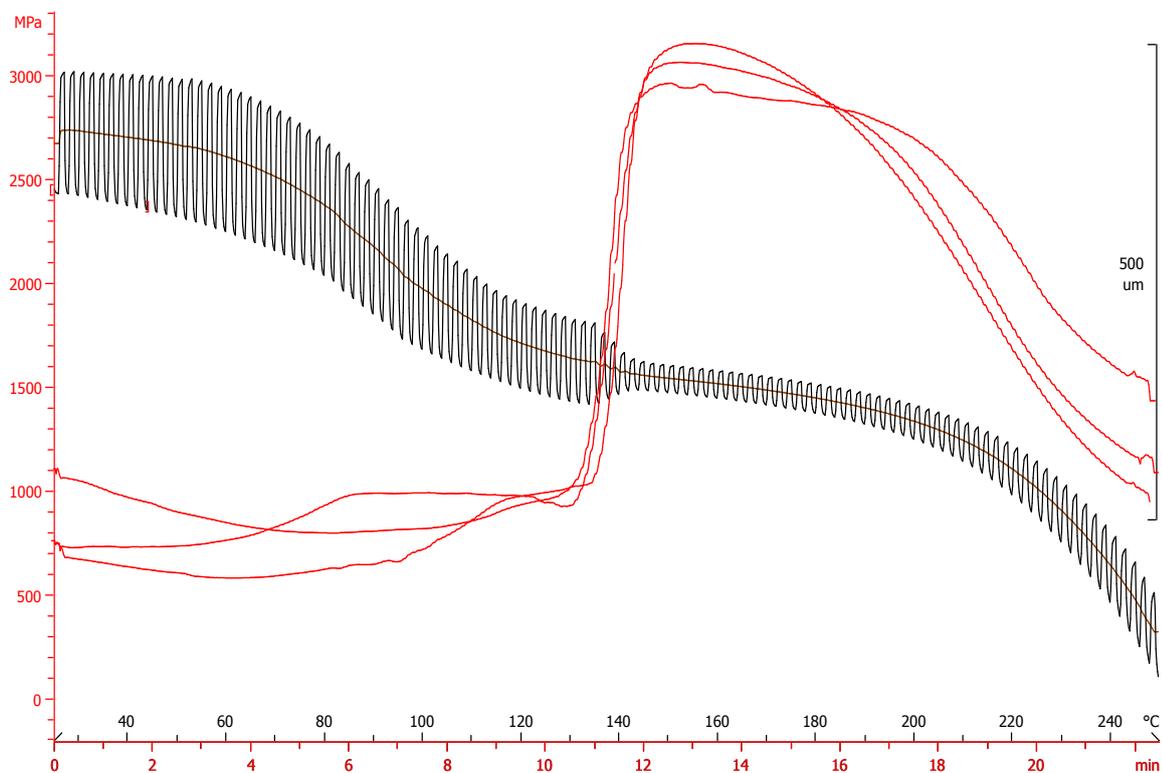


FIGURE 100 – Analyse thermomécanique de la résine phénolique standard

Les figures 103 et 104 présentent les chromatogrammes CPG obtenus sur la résine standard phénol/formaldéhyde. Cette résine présente un important pic à 3505 g.mol^{-1} , et des pics de beaucoup plus faibles amplitudes à $19\ 167$ et $99\ 592 \text{ g.mol}^{-1}$ (figure 103). Le pic à $99\ 592 \text{ g.mol}^{-1}$ est hors du domaine de perméation de la colonne. L'analyse des masses molaires plus élevées (figure 104) montre des pics de très faibles amplitudes avec une large distribution. La présence peu importante de molécules de faible masse molaire est un avantage pour l'imprégnation du bois. Les molécules de faibles masses molaires imprègnent davantage les parois cellulaires et favorisent la stabilité dimensionnelle et la durabilité du bois traité après durcissement.

Les figures 105 et 106 présentent les chromatogrammes CPG obtenus sur la résine d'écorce liquéfiée/formaldéhyde. L'augmentation de l'amplitude des pics de forte masse molaire par rapport aux pics de plus faible masse molaire en comparaison des chromatogrammes des produits de la liquéfaction dans le phénol sous reflux (figures 75, 77) met en évidence la réactivité de ces produits avec le formaldéhyde et le phénol. Le gain en masse des molécules de forte masse molaire risque d'impacter négativement l'imprégnation et les caractéristiques du bois imprégné.

Les figures 107 et 108 présentent les chromatogrammes CPG obtenus sur la résine d'écorce hydrolysée et liquéfiée dans le phénol sous reflux. Les masses molaires élevées observées sur le chromatogramme de la figure 108 présentent des pics dont l'amplitude est moins importante que pour les résines formulées à partir d'écorces non hydrolysées liquéfiées (figures 105 et 106). Cette différence d'amplitude résulte de taux de liquéfaction moins importants, mais aussi de

4.2. Caractérisation des résines formulées à partir d'écorces liquéfiées dans le phénol sous reflux

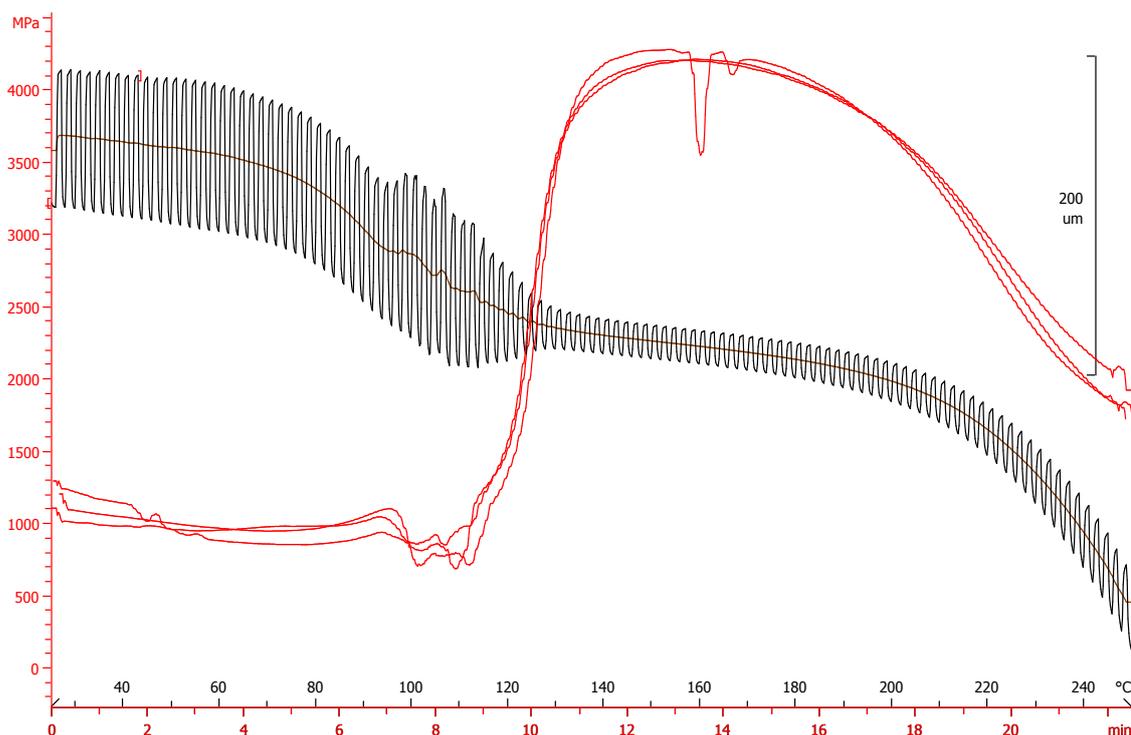


FIGURE 101 – Analyse thermomécanique de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces

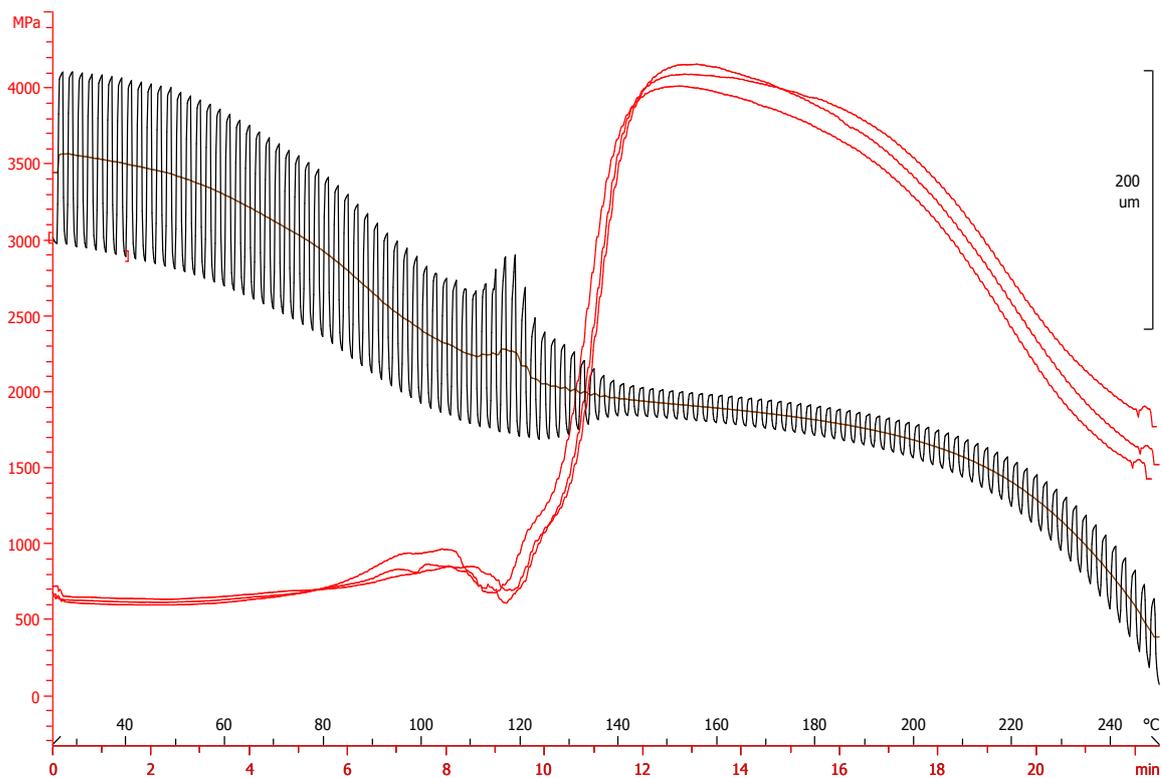


FIGURE 102 – Analyse thermomécanique de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées

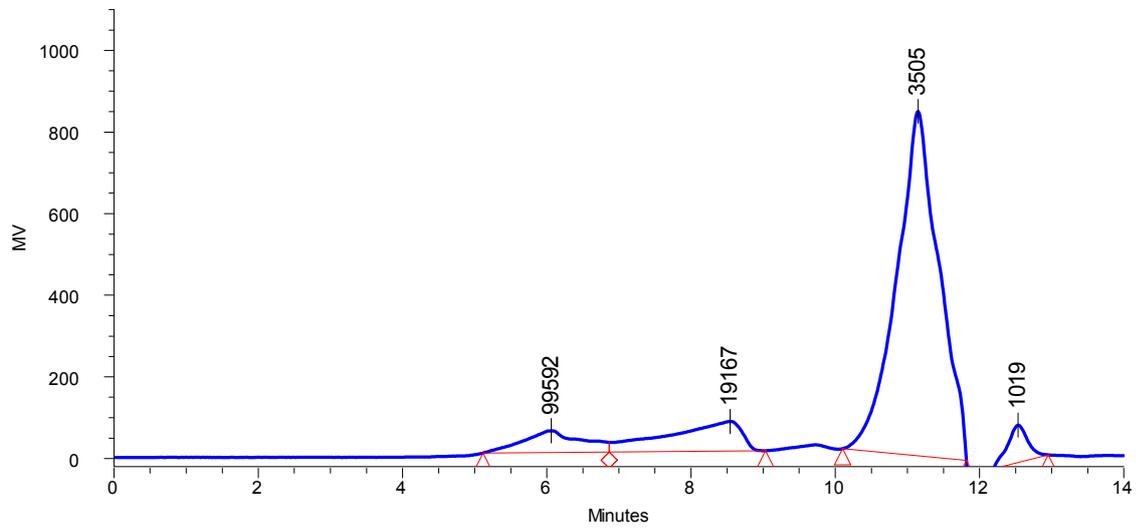


FIGURE 103 – Analyse CPG de la résine phénol/formaldéhyde standard (masse molaire de 1000 à 96000)

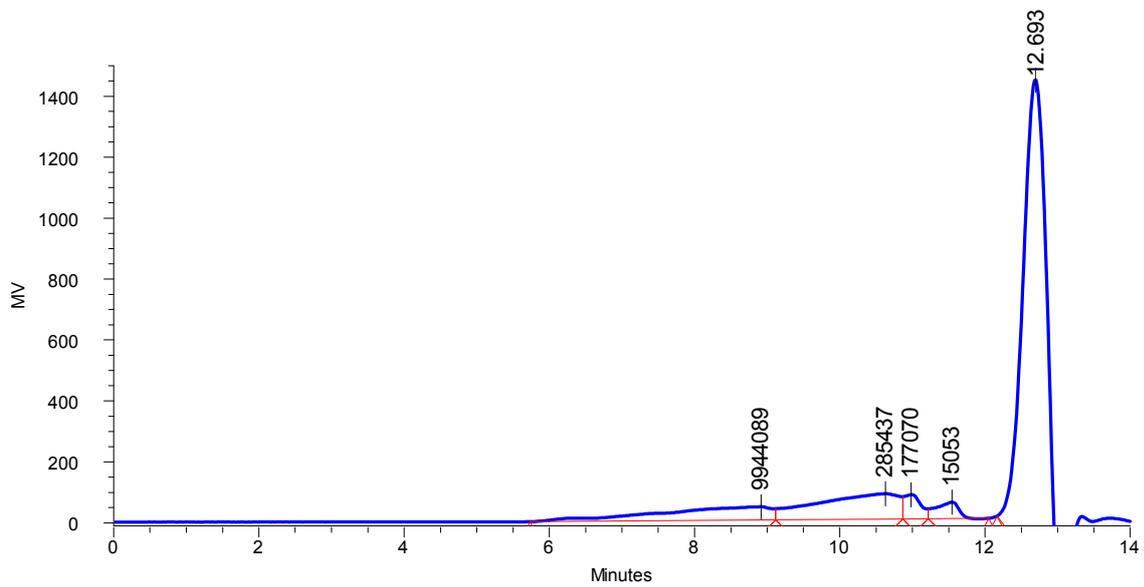


FIGURE 104 – Analyse CPG de la résine phénol/formaldéhyde standard (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

4.2. Caractérisation des résines formulées à partir d'écorces liquéfiées dans le phénol sous reflux

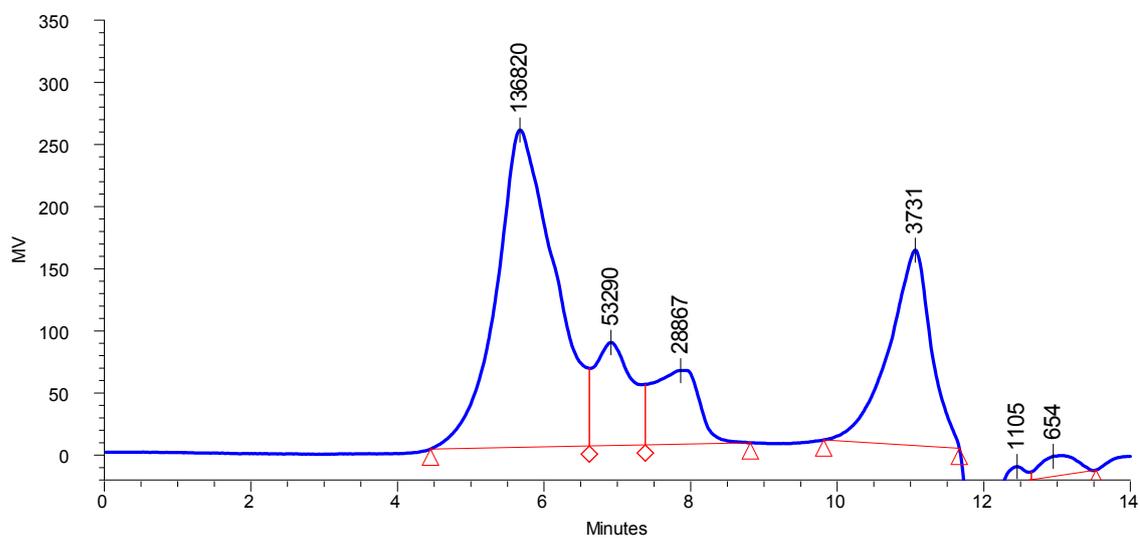


FIGURE 105 – Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000)

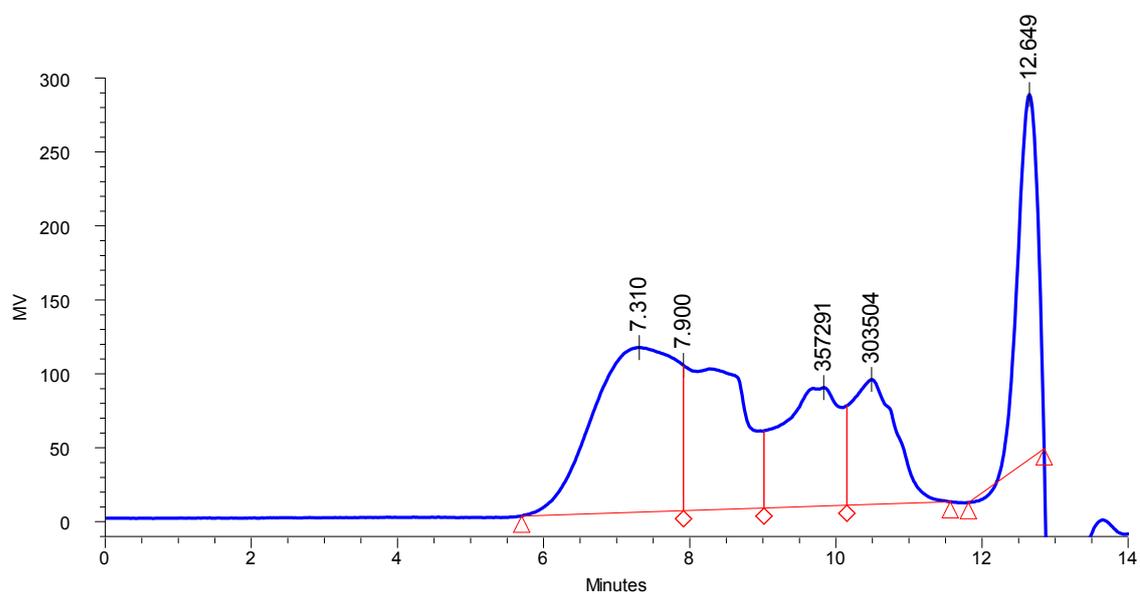


FIGURE 106 – Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

l'absence de molécules favorisant la polymérisation avec le formaldéhyde comme certains produits de dégradation des sucres, et certains composés phénoliques qui sont devenus résistants à la liquéfaction suite à l'hydrolyse.

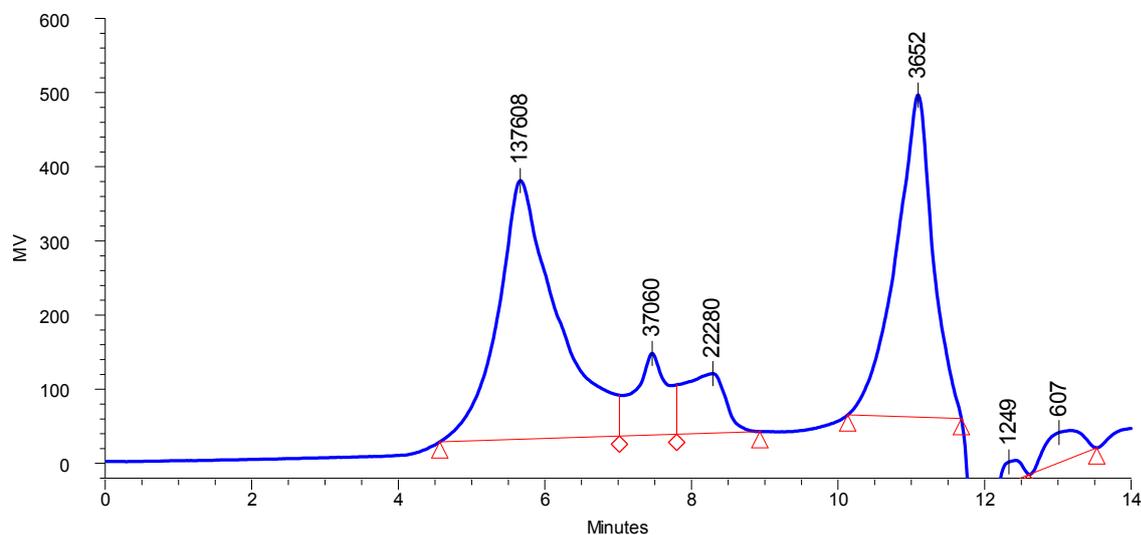


FIGURE 107 – Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000)

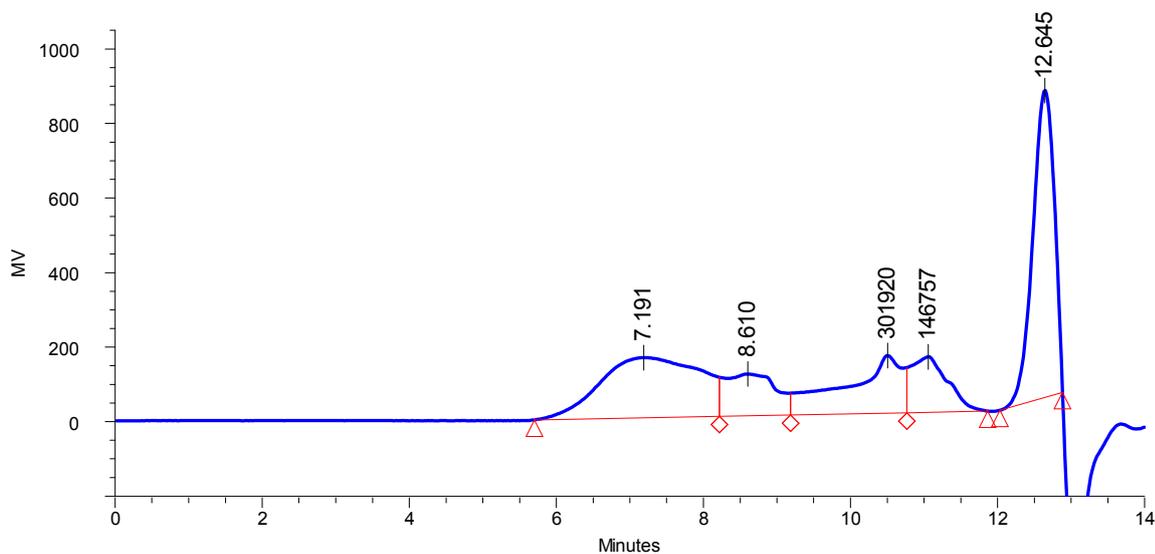


FIGURE 108 – Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000)

4.3 Caractérisation des produits de la liquéfaction dans un mélange phénol/eau/éthanol en tant que résine

Les produits de liquéfaction des écorces dans un mélange phénol/eau/éthanol ont la capacité de durcir sans ajout de formaldéhyde. Néanmoins, le durcissement est long, la réactivité de ces

produits est faible (figure 29).

Tableau 29 – Caractéristiques des produits de la liquéfaction dans le mélange phénol/eau/éthanol en tant que résine

| Types de résines | Diluable dans l'eau | pH | Extrait sec | Temps de gel |
|---|---------------------|-----|-------------|------------------|
| Résine sans formaldéhyde à base d'écorce liquéfiée dans le système phénol/eau/éthanol | non | 3.1 | 40.5% | Plusieurs heures |

L'analyse thermomécanique indique une très faible résistance mécanique du polymère (figure 109). Une synthèse classique de résine de type phénol/formaldéhyde est délicate en raison d'une réactivité trop importante de ces produits vis-à-vis du formaldéhyde. Ces produits ne sont pas miscibles dans l'eau en milieu acide. Le passage à un pH basique permet leur dilution dans l'eau, mais provoque une condensation de ces produits de la liquéfaction en quelques minutes ce qui rend la solution inutilisable pour l'imprégnation du bois, et la synthèse de résine à base de formaldéhyde.

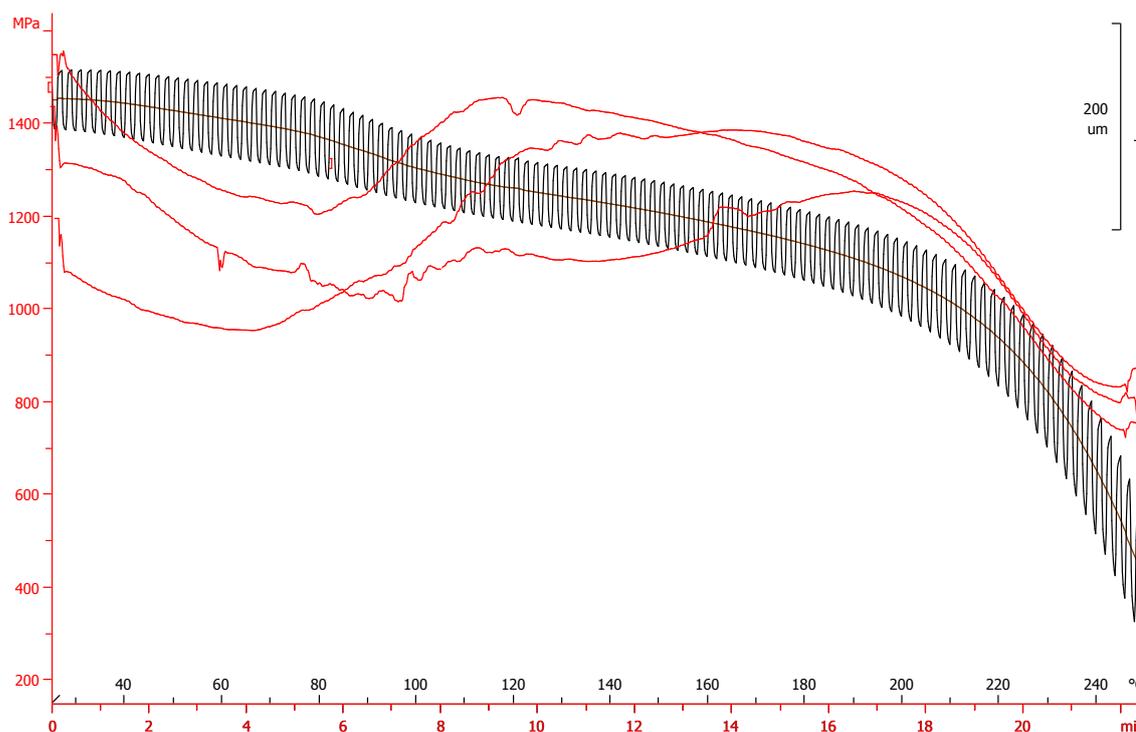


FIGURE 109 – Analyse thermomécanique des produits de la liquéfaction dans le système phénol/eau/éthanol

4.4 Conclusion

Les résines de type phénol/formaldéhyde formulées à partir d'écorce liquéfiée dans le phénol possèdent de bonnes propriétés mécaniques. Leur dilution est possible dans l'eau ce qui repré-

sente un avantage important pour l'imprégnation du bois. Leur réactivité importante avec la température permet des temps de polymérisation plus courts.

Les produits de la liquéfaction des écorces dans le mélange phénol/éthanol/eau ont été imprégnés directement en raison de leur aptitude à polymériser sans agent de réticulation, et ainsi conserver une proportion d'écorce liquéfiée importante.

Néanmoins, les molécules de forte masse molaire présentes en quantité importante dans les résines composées d'écorce liquéfiée sont un inconvénient pour l'imprégnation du bois et les caractéristiques des composites bois/résine, car ces molécules seront plus difficilement imprégnables dans les parois cellulaires du bois. L'hydrolyse des écorces présente l'avantage de produire moins de molécules de forte masse molaire dans les produits de la liquéfaction ce qui favorisera probablement l'imprégnation du bois.

Imprégnation du bois et caractérisation

5.1 Introduction

Les différentes résines sont imprégnées dans du bois de hêtre et de pin, et polymérisées. La durabilité et l'efficacité antigonflement conférées au bois sont évaluées avec ou sans lessivage. Les imprégnations dans le bois sont effectuées à plusieurs taux de dilution (10, 20, et 30 %). Les résines de type phénol/formaldéhyde sont diluées dans l'eau, et la résine sans formaldéhyde est diluée dans l'éthanol.

Les composites présentent un changement de couleur important. Avec les résines à base de formaldéhyde, la couleur du bois est jaune-orangé. L'utilisation des produits de liquéfaction donne une couleur un peu plus foncée. L'imprégnation des produits de la liquéfaction dans le système solvant phénol/eau/éthanol donne des composites bruns noirs (figure 110).

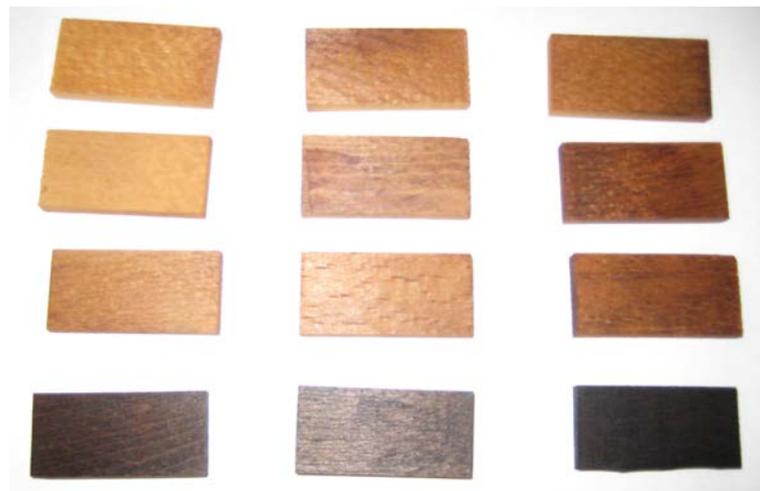


FIGURE 110 – Composites obtenus suite à l'imprégnation d'éprouvettes de hêtre par les différentes résines : de haut en bas, résine standard, résine écorce liquéfiée dans le phénol, résine écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol, et résine écorce liquéfiée dans le système phénol/eau/éthanol ; de gauche à droite, dilution à 10 %, 20 %, et 30 % dans l'eau ou l'éthanol

5.2 Discussion sur les taux d'imprégnation obtenus

Le tableau 30 présente les taux d'imprégnation obtenus sur le hêtre et sur le pin pour différentes résines à différentes dilutions afin d'obtenir une résine d'imprégnation avec un extrait sec de 10, 20 et 30 %.

Les taux d'imprégnation sont bons pour les résines de type phénol/formaldéhyde. L'utilisation de l'eau en milieu basique permet un gonflement des fibres du bois. Ce gonflement favorise l'imprégnation des résines dans les cellules du bois. La résine phénolique standard présente les taux d'imprégnation les plus élevés. La viscosité de cette résine est moins importante que pour les autres ce qui explique les taux d'imprégnation supérieurs à 120 %. Le hêtre et le pin présentent des taux d'imprégnation proches. Le taux de polymère résiduel dans le bois est corrélé aux dilutions effectuées sur les résines. Ainsi, les taux de polymère résiduel dépendent du taux d'imprégnation.

La résine d'imprégnation formulée à partir des écorces liquéfiées dans le phénol donne de bons taux d'imprégnation dans le hêtre. Les meilleurs taux d'imprégnation sont obtenus pour les résines les plus diluées. Le taux de polymère restant dans le hêtre après polymérisation correspond aux dilutions effectuées. Le pin est plus difficilement imprégnable par cette résine. Lorsque la résine est peu diluée, le taux d'imprégnation n'est que de 54 %. Le taux de polymère restant dans le pin après polymérisation est plus faible avec 15 %. La dilution permet d'obtenir des taux de polymère résiduel dans le pin de 17 % pour une dilution à 20 %, et 9 % pour une dilution à 10 %. Les différences observées entre les taux d'imprégnation du pin et du hêtre sont probablement liées à l'anatomie différente de ces deux bois. En effet, le hêtre possède de nombreux vaisseaux plus larges que les trachéides du pin ce qui facilite son imprégnation par un liquide plus visqueux.

La résine formulée à partir de la liquéfaction dans le phénol des écorces hydrolysées présente pour le hêtre des taux d'imprégnation proches de la résine phénolique standard. L'imprégnation du pin est un peu plus difficile que pour le hêtre. Les taux de polymère restant dans le bois après le durcissement de la résine correspondent aux dilutions effectuées sur la résine. L'hydrolyse des écorces permet d'obtenir une résine avec une viscosité plus basse. L'imprégnation est donc plus facile.

Les produits de la liquéfaction des écorces dans un mélange phénol/eau/éthanol donnent des taux d'imprégnation faibles. Le pin est légèrement moins imprégnable que le hêtre, mais les données sont très proches. La dilution permet une meilleure imprégnation. Cette résine est diluée à l'éthanol qui présente une densité plus faible que l'eau ce qui explique en partie les taux d'imprégnation plus faibles. De plus, l'éthanol et l'acidité des produits limitent le gonflement des fibres du bois, ce qui impacte négativement le taux d'imprégnation. Le gonflement du bois par un liquide est conditionné par la basicité du solvant, la masse moléculaire, et la capacité à former des liaisons hydrogène (Rowell, 2005).

5.3 Lixiviation du bois imprégné

Le tableau 31 présente les résultats obtenus sur le lessivage des éprouvettes de hêtre imprégnées avec différentes résines à 10 %, 20 %, 30 % d'extrait sec. Des taux de lessivage de 10 % sont obtenus à partir de la résine phénol/formaldéhyde standard pour un extrait sec de la solution d'imprégnation de 10 %, c'est-à-dire que 10 % de la masse de polymère imprégné dans le bois est lessivée. Le lessivage diminue sensiblement avec la dilution.

Tableau 30 – Taux d'imprégnation obtenus

| Types de résines | Extrait sec (%) | Taux d'imprégnation | | Taux de polymère résiduel | |
|---|-----------------|---------------------|-------|---------------------------|------|
| | | Hêtre | Pin | Hêtre | Pin |
| Résine phénolique standard | 30 | 127 % | 129 % | 36 % | 38 % |
| | 20 | 124 % | 127 % | 25 % | 25 % |
| | 10 | 117 % | 122 % | 13 % | 12 % |
| Résine phénolique écorce | 30 | 117 % | 54 % | 36 % | 15 % |
| | 20 | 127 % | 90 % | 25 % | 17 % |
| | 10 | 129 % | 100 % | 13 % | 9 % |
| Résine phénolique écorce hydrolysée | 30 | 121 % | 116 % | 29 % | 28 % |
| | 20 | 129 % | 113 % | 20 % | 15 % |
| | 10 | 120 % | 113 % | 10 % | 9 % |
| Résine phénol/éthanol/eau acide phase organique | 30 | 38 % | 30 % | 15 % | 12 % |
| | 20 | 47 % | 44 % | 13 % | 15 % |
| | 10 | 60 % | 57 % | 10 % | 9 % |

Les taux de lessivage obtenus sur les éprouvettes de hêtre imprégnées par la résine phénolique formulée à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol sont sensiblement supérieurs à ceux de la résine phénolique standard. Néanmoins, cette augmentation du taux de lessivage reste faible. En fonction de la dilution, le taux de lessivage est relativement constant. Les taux de lessivage légèrement supérieurs à ceux de la résine standard peuvent être expliqués par la présence de molécules qui ne participent pas à la réaction de polymérisation.

Tableau 31 – Taux de lessivage obtenus sur des éprouvettes de hêtre

| Résine | Extrait sec de la solution d'imprégnation | Taux de lessivage (hêtre) |
|---|---|---------------------------|
| Résine phénolique standard | 10 % | 4 % |
| | 20 % | 6 % |
| | 30 % | 10 % |
| Résine phénolique écorce | 10 % | 9 % |
| | 20 % | 11 % |
| | 30 % | 10 % |
| Résine phénolique écorce hydrolysée | 10 % | 11 % |
| | 20 % | 12 % |
| | 30 % | 14 % |
| Résine phénol/éthanol/eau acide phase organique | 10 % | 14 % |
| | 20 % | 19 % |
| | 30 % | 23 % |

La résine phénolique formulée à partir des produits de la liquéfaction dans le phénol des écorces hydrolysées donne un taux de lessivage un peu plus important. Néanmoins, ces valeurs sont proches de la résine phénolique formulée à partir des écorces non hydrolysées. L'hydrolyse ne semble donc pas avoir d'impact très important sur le taux de lessivage malgré l'élimination des polysaccharides qui normalement ne participent pas ou peu aux réactions de polymérisation. La dégradation des sucres lors de la liquéfaction pourrait avoir donné des produits de dégradation

plus réactifs.

La résine imprégnée et durcie sans formaldéhyde donne des taux de lessivage plus importants, jusqu'à 23 %. L'absence de formaldéhyde ne permet pas l'obtention d'un réseau réticulé très dense. D'autre part, le formaldéhyde est très réactif, il est susceptible de réagir avec davantage de molécules pour limiter le lessivage. Néanmoins, les taux de lessivages obtenus restent faibles.

5.4 Stabilité dimensionnelle apportée par les résines d'imprégnation

Le tableau 32 présente les valeurs de l'efficacité antigonflement obtenues pour les différentes résines synthétisées, à différentes dilutions, sur des éprouvettes de hêtre.

La résine phénolique standard confère au bois une bonne stabilité dimensionnelle. Le taux de dilution joue un rôle significatif sur l'efficacité antigonflement. A 10 % de dilution, l'efficacité anti gonflement est de 41.5 % il augmente lorsque la résine est moins diluée pour atteindre à 30 % de dilution une efficacité antigonflement de 67.2 %. Plus la résine est concentrée et plus l'accessibilité des parois cellulaires est difficile pour l'eau. De plus, la résine durcie joue le rôle de liant, ce qui limite également le gonflement. Le lessivage a un effet négatif sur l'efficacité antigonflement probablement lié au cycle de gonflement lors de l'essai de lessivage qui fragilise la résine, et favorise des fissures permettant une meilleure pénétration de l'eau. L'utilisation

Tableau 32 – Efficacité antigonflement apportée par les différentes résines

| Type de résine | Extrait sec | Efficacité antigonflement | |
|---|----------------|---------------------------|----------------|
| | | Sans lessivage | Avec lessivage |
| Résine phénolique standard | 10% | 41.5% | 54.2% |
| | 20% | 63.2% | 56.6% |
| | 30% | 67.2% | 61.9% |
| Résine phénolique écorce | 10% | 37.9% | 37.5% |
| | 20% | 37.2% | 27.6% |
| | 30% | 44.3% | 39.0% |
| Résine phénolique écorce hydrolysée | 10% | 34.3% | 32.5% |
| | 20% | 37.5% | 41.2% |
| | 30% | 47.9% | 39.5% |
| Résine écorce phénol/eau/éthanol acide | 10% | 22.1% | 21.7% |
| | 20% | 17.3% | 26.0% |
| | 30% | 13.0% | 21.3% |

d'écorces hydrolysées ne permet pas d'augmenter de façon significative l'efficacité antigonflement du bois. L'efficacité antigonflement apportée au bois par les produits de la liquéfaction des écorces dans le système solvant phénol/eau/éthanol n'est pas élevée. Contrairement aux autres résines, la dilution a un effet positif sur l'efficacité antigonflement. Cette résine lorsqu'elle est plus diluée permet une meilleure imprégnation du bois et un taux de polymère restant dans le bois après durcissement plus élevé contrairement aux autres résines. De plus, les analyses thermomécaniques ont montré que la résistance de cette résine est faible (figure 109). Le rôle de liant est moins efficace.

5.5 Durabilité du bois imprégné vis-à-vis des champignons de dégradation du bois

Les tableaux 33, 34, 36, et 35 présentent les résultats de perte de masse obtenus sur les éprouvettes de hêtre ou de pin pour différentes espèces de champignons, dont des pourritures blanches ou fibreuses (*Coriolus versicolor*), et des pourritures brunes ou cubiques (*Poria placenta*, *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabeum*). Les agents de pourriture blanche dégradent plus spécifiquement les composés phénoliques tandis que les agents de pourriture brune dégradent plus spécifiquement les polysaccharides.

Les résultats indiquent une bonne durabilité conférée au bois par les résines à base de formaldéhyde pour l'ensemble des champignons testés. L'effet du lessivage est faible sur la durabilité du bois. Il existe également peu de différence entre les dilutions. Le bois traité par les résines à base de formaldéhyde est durable. Par rapport à la résine phénol/formaldéhyde, les résultats obtenus avec le produit de liquéfaction ne montrent pas de gains vraiment significatifs sur les pertes de masse.

L'utilisation d'écorces hydrolysées n'a pas une influence significative sur la durabilité du bois.

L'imprégnation des produits de la liquéfaction des écorces dans le système solvant phénol/eau/éthanol confère au bois une durabilité moins importante. Néanmoins, l'efficacité du traitement sur la résistance aux champignons reste importante avec une réduction significative de la perte de masse.

La figure 111 présentent les cultures de champignons sur milieu gélosé dans les boîtes de Petri. Les différentes espèces de champignons testées ont des difficultés à croître sur les échantillons de bois imprégnés par les résines à base de phénol/formaldéhyde. Le formaldéhyde est connu pour ses propriétés antifongiques. Un relargage du formaldéhyde au cours du temps limite probablement le développement des champignons sur les éprouvettes.

Malgré la capacité de *Coriolus versicolor* à dégrader les composés phénoliques. Celui-ci ne semble pas capable d'attaquer efficacement les résines à base de formaldéhyde.

Tableau 33 – Perte de masse des éprouvettes de pin vis-à-vis de *Poria placenta*

| Type de résine | Extrait sec | <i>Poria placenta</i> | | |
|---|-------------|-----------------------|----------------|--------|
| | | Sans lessivage | Avec lessivage | Témoin |
| Résine phénolique standard | 10% | 5.7% | 7.1% | 22.3% |
| | 20% | 0.4% | 0.6% | 22.9% |
| | 30% | 1.3% | 1.4% | 26.8% |
| Résine phénolique à partir d'écorce liquéfiée dans le phénol | 10% | 1.1% | 2.0% | 22.4% |
| | 20% | 1.5% | 4.6% | 21.6% |
| | 30% | 3.1% | 3.6% | 26.5% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol | 10% | 2.5% | 5.1% | 26.6% |
| | 20% | 0.9% | 1.0% | 22.2% |
| | 30% | 1.1% | 1.6% | 22.6% |
| Résine phénolique d'écorce liquéfiée dans le système phénol/éthanol/eau | 10% | 6.4% | 17.3% | 21.6% |
| | 20% | 2.7% | 11.6% | 21.8% |
| | 30% | 8.0% | 12.8% | 21.8% |



(a) Attaque de *Poria placenta* sur les résines phénol formaldéhyde



(b) Attaque de *Poria placenta* sur la résine phénol/eau/éthanol



(c) Attaque de *Coriolus versicolor* sur les résines phénol formaldéhyde



(d) Attaque de *Coriolus versicolor* sur la résine phénol/eau/éthanol

FIGURE 111 – Attaque sur les éprouvettes de bois imprégnées de résines

Tableau 34 – Perte de masse des éprouvettes de hêtre vis-à-vis de *Coriolus Versicolor*

| Type de résine | Extrait sec | <i>Coriolus Versicolor</i> | | |
|--|----------------|----------------------------|----------------|--------|
| | | Sans lessivage | Avec lessivage | Témoin |
| Résine phénolique standard | 10% | 0.6% | 1.9% | 29.7% |
| | 20% | 0.5% | 0.2% | 26.0% |
| | 30% | 0.7% | 0.3% | 21.0% |
| Résine phénolique à partir d'écorce liquéfiée dans le phénol | 10% | 2.2% | 4.1% | 27.7% |
| | 20% | 1.4% | 0.1% | 22.2% |
| | 30% | 3.1% | 0.2% | 23.2% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol | 10% | 0.6% | 0.1% | 23.5% |
| | 20% | 1.3% | 0.8% | 21.0% |
| | 30% | 1.0% | 0.1% | 29.8% |
| Résine phénolique d'écorce liquéfiée dans le système phénol/éthanol/eau | 10% | 3.9% | 3.0% | 30.0% |
| | 20% | 11.1% | 2.1% | 25.4% |
| | 30% | 7.4% | 5.0% | 24.9% |

Tableau 35 – Perte de masse des éprouvettes vis-à-vis de *Gloephyllum trabeum*

| Type de résine | Extrait sec | Essence de bois | <i>Gloephyllum trabeum</i> | | |
|---|----------------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------|
| | | | Sans lessivage | Avec lessivage | Témoin |
| Résine phénolique standard | 10% | Hêtre | 1.1% | 1.2% | 24.7% |
| | | Pin | 0.9% | 3.1% | 22.5% |
| | 20% | Hêtre | 0.9% | 1.0% | 23.6% |
| | | Pin | 0.1% | 3.6% | 24.5% |
| | 30% | Hêtre | 0.5% | 1.0% | 24.1% |
| | | Pin | 0.5% | 0.9% | 25.4% |
| Résine phénolique à partir d'écorce liquéfiée dans le phénol | 10% | Hêtre | 1.2% | 2.1% | 29.8% |
| | | Pin | 1.3% | 1.5% | 28.6% |
| | 20% | Hêtre | 3.4% | 2.9% | 23.5% |
| | | Pin | 1.8% | 2.2% | 22.1% |
| | 30% | Hêtre | 1.8% | 2.5% | 26.4% |
| | | Pin | 0.5% | 0.7% | 23.5% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol | 10% | Hêtre | 1.2% | 2.8% | 27.3% |
| | | Pin | 1.5% | 3.1% | 25.4% |
| | 20% | Hêtre | 0.8% | 1.2% | 29.8% |
| | | Pin | 0.7% | 2.1% | 23.5% |
| | 30% | Hêtre | 1.1% | 0.4% | 20.3% |
| | | Pin | 0.6% | 1.4% | 24.8% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le système phénol/éthanol/eau | 10% | Hêtre | 4.1% | 3.5% | 26.9% |
| | | Pin | 5.8% | 15.2% | 24.5% |
| | 20% | Hêtre | 4.0% | 6.2% | 23.5% |
| | | Pin | 3.8% | 9.3% | 22.4% |
| | 30% | Hêtre | 6.5% | 7.3% | 25.8% |
| | | Pin | 7.6% | 11.7% | 29.8% |

Tableau 36 – Perte de masse des éprouvettes vis-à-vis de *Coniophora Puteana*

| Type de résine | Extrait sec | Essence de bois | <i>Coniophora Putena</i> | | |
|--|-------------|-----------------|--------------------------|----------------|--------|
| | | | Sans lessivage | Avec lessivage | Témoin |
| Résine phénolique standard | 10% | Hêtre | 0.7% | 1.2% | 24.1% |
| | | Pin | 1.5% | 2.5% | 29.8% |
| | 20% | Hêtre | 0.5% | 1.1% | 23.4% |
| | | Pin | 0.8% | 1.2% | 25.6% |
| | 30% | Hêtre | 0.9% | 0.8% | 21.5% |
| | | Pin | 1.3% | 1.5% | 24.8% |
| Résine phénolique à partir d'écorce liquéfiée dans le phénol | 10% | Hêtre | 3.1% | 4.1% | 27.4% |
| | | Pin | 2.1% | 1.1% | 23.5% |
| | 20% | Hêtre | 1.2% | 1.6% | 21.3% |
| | | Pin | 0.9% | 1.7% | 25.6% |
| | 30% | Hêtre | 2.2% | 1.3% | 24.5% |
| | | Pin | 2.5% | 3.2% | 23.6% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol | 10% | Hêtre | 0.6% | 0.8% | 32.5% |
| | | Pin | 3.1% | 2.5% | 24.5% |
| | 20% | Hêtre | 1.3% | 0.8% | 22.6% |
| | | Pin | 1.4% | 2.0% | 25.8% |
| | 30% | Hêtre | 1.1% | 0.5% | 26.8% |
| | | Pin | 1.2% | 1.4% | 26.1% |
| Résine phénolique d'écorce hydrolysée liquéfiée dans le système phénol/éthanol/eau | 10% | Hêtre | 4.1% | 5.6% | 26.8% |
| | | Pin | 7.2% | 11.6% | 21.5% |
| | 20% | Hêtre | 6.3% | 4.2% | 29.4% |
| | | Pin | 2.9% | 10.6% | 26.8% |
| | 30% | Hêtre | 6.6% | 6.9% | 26.3% |
| | | Pin | 4.6% | 6.9% | 25.4% |

5.6 Conclusion

La durabilité conférée au bois imprégné par les résines à base de formaldéhyde est excellente. Cependant, l'impact des différents taux de dilution n'est pas important.

L'étape supplémentaire d'hydrolyse ne semble pas impacter significativement le lessivage, et la durabilité. Cependant, l'hydrolyse des écorces en prétraitement à la liquéfaction permet d'améliorer l'imprégnation des essences plus difficilement imprégnables. Les taux d'imprégnation dans le pin plus faibles pour les écorces non-hydrolysées peuvent être corrélés à la présence d'une proportion plus importante de molécules de forte masse moléculaire observées avec les analyses CPG.

Mourant *et al.* (2007) ont imprégné le bois avec des résines phénol/formaldéhyde à base d'huile de pyrolyse du bois. De même, Stamm et R.H. (1960) ont étudié la stabilité dimensionnelle et la résistance aux champignons de bois imprégnés par des résines phénol/formaldéhyde. Ils mettent en évidence la corrélation qui existe entre la résistance aux champignons et l'efficacité antigonflement qu'apporte le traitement. Nos résultats ne permettent pas d'établir cette corrélation probablement dû à des essais de résistance aux champignons pas suffisamment discriminants.

L'imprégnation des produits de la liquéfaction des écorces dans le mélange phénol/eau/éthanol est beaucoup plus difficile. L'utilisation d'éthanol pour la dilution, ainsi qu'une solution d'imprégnation acide ne favorise pas le gonflement des fibres et impact négativement l'imprégnation du bois. Le lessivage est plus important et la stabilité dimensionnelle conférée aux bois est moins importante, ainsi que la durabilité. L'utilisation d'un durcisseur serait également nécessaire pour améliorer la polymérisation in situ des produits et donner une résine plus résistante et durable.

Humar *et al.* (2011) ont étudié l'intérêt des produits de la liquéfaction du bois dans les alcools polyhydriques pour la préservation du bois. Les résultats qu'ils ont obtenus indiquent que le bois liquéfié dans l'éthylène glycol n'apporte pas une bonne protection contre les champignons. Les produits de la liquéfaction peuvent éventuellement servir pour fixer des produits biocides inorganiques dans le bois.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de recherche était l'élaboration d'un nouveau produit de traitement pour la préservation du bois à partir d'écorce liquéfiée.

Dans un premier temps, l'intérêt d'un prétraitement à la liquéfaction a été évalué. Ce prétraitement consiste en une hydrolyse acide des écorces dans le but d'éliminer les polysaccharides et de les enrichir en composés phénoliques. L'écorce hydrolysée sous les conditions optimales déterminées par des plans d'expériences présente un taux de lignine de 60 %. La totalité des hémicelluloses a été éliminée, ainsi qu'une partie de la cellulose. Les analyses mettent en évidence des réactions de condensation des composés phénoliques présents dans les extractibles au cours de l'hydrolyse. Ces réactions limitent la perte de composés phénoliques dans l'hydrolysate et augmentent le taux de lignine de Klason. De plus, les extractibles non condensés sur la lignine présents dans les écorces hydrolysées sont plus riches en composés phénoliques.

Néanmoins, ce prétraitement n'apporte pas de propriétés significatives principalement en raison de la faible proportion d'écorce liquéfiée dans les résines de type phénol/formaldéhyde formulées à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol sous reflux. De plus, ce prétraitement rend la liquéfaction des écorces difficile dans les procédés de liquéfaction connus, et notamment dans le système solvant phénol/eau/éthanol, ainsi que dans les alcools polyhydriques.

L'optimisation de la liquéfaction des écorces d'épicéa dans un système phénol/eau/éthanol a permis d'obtenir des produits de liquéfaction avec un pourcentage d'écorce liquéfiée supérieur à 50 %. Le taux de liquéfaction obtenu est également intéressant avec 88 % de la masse d'écorces initiale liquéfiée. Les produits obtenus sont capables de durcir sans ajout de durcisseur, mais la résistance mécanique reste faible. Par ailleurs, ces produits ne sont pas solubles dans l'eau, et leur viscosité importante ne permet pas une imprégnation du bois sans dilution, l'utilisation d'éthanol pour la dilution est donc nécessaire. De plus, l'absence d'eau et l'acidité de ces produits limitent le gonflement du bois et de ce fait son imprégnation.

Au vu des résultats obtenus, la préservation du bois au moyen de l'imprégnation de résines phénoliques thermodurcissables formulées à partir d'écorces liquéfiées est réalisable. La durabilité conférée au bois est importante pour les résines de type phénol/formaldéhyde, ce procédé de préservation est efficace. Néanmoins, la quantité d'écorces présente dans les résines de type phénol/formaldéhyde formulées à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol est faible.

Les produits obtenus lors de la liquéfaction dans un système phénol/eau/éthanol ne sont pas particulièrement avantageux pour l'imprégnation du bois. Cependant, d'autres domaines d'application seraient plus appropriés à ce type de produits comme la réalisation de composites à renfort fibreux. En effet, la viscosité importante est moins gênante pour ce type d'application et

l'utilisation d'un durcisseur serait alors envisageable ce qui permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques de la résine.

Les écorces présentent une résistance à la liquéfaction supérieure au bois, et leur hydrolyse les rend plus résistantes à la liquéfaction. Il serait intéressant de comprendre l'origine de cette différence. La compréhension des réactions intervenant pendant la liquéfaction de la biomasse permettrait la mise au point de procédés de liquéfaction des écorces plus efficaces, avec une utilisation moins importante de solvant. L'évaluation de l'impact des extractibles, notamment des tanins sur les rendements de la liquéfaction serait un point de départ intéressant.

Des incertitudes existent sur les analyses CPG. En effet, les deux solvants utilisés comme phase mobile ne donnent pas les mêmes masses molaires des produits de la liquéfaction. D'autres techniques d'analyse des masses molaires doivent être utilisées afin de lever les incertitudes. L'utilisation d'un instrument de type MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/ionisation-Time of light) peut être une méthode adéquate de mesure des masses molaires.

L'utilisation de solvant alternatif au phénol doit être développée ce qui permettrait de limiter l'impact environnemental des résines. Le développement de méthode de liquéfaction avec le glycérol comme solvant serait une bonne alternative. Les résines thermodurcissables pouvant être formulées sont principalement des résines époxy, polyuréthanes, et polyesters.

Table des figures

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Acétylation du bois | 6 |
| 2 | Coupe transversale d'un tronc d'arbre | 12 |
| 3 | Écorces interne et externe d'épicéa (<i>Picea abies</i>) | 12 |
| 4 | Structure de l'isoprène | 14 |
| 5 | Structure des principaux extractibles lipophiles | 15 |
| 6 | Structure des daphmanes | 16 |
| 7 | Structure des principaux extractibles phénoliques | 17 |
| 8 | Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses | 18 |
| 9 | Structure des hémicelluloses | 19 |
| 10 | Structure partielle de la cellulose | 19 |
| 11 | Structure des précurseurs de la lignine : (1) alcool p-coumarylique, (2) alcool coniférylique and (3) alcool sinapylique | 20 |
| 12 | Structure partielle de la lignine (Rowell, 2005) | 21 |
| 13 | Modèle de la structure macromoléculaire de la subérine proposée par Graça et Santos (2007) | 22 |
| 14 | Pourcentage de résidus restant pour la liquéfaction du bois (AT1=150 °C, pression atmosphérique; AT2=180 °C, pression atmosphérique; PT1=150 °C, réacteur scellé; PT2=180 °C, réacteur scellé) (Pan <i>et al.</i> , 2007) | 30 |
| 15 | Pourcentages massiques des résidus restants après la liquéfaction de la cellulose : Δ éthylène glycol, \square PEG/EG 80/20, \diamond carbonate de propylène, \circ carbonate d'éthylène (Yamada et Ono, 1999) | 33 |
| 16 | Pourcentages massiques de résidus restant après liquéfaction de différentes essences de bois dans le carbonate d'éthylène : \circ bouleau à 150 °C, \square cyprès japonais à 150 °C, \diamond cèdre japonais à 150 °C, Δ bouleau à 120 °C, (Yamada et Ono, 1999) | 34 |
| 17 | Hydrolyse de <i>Pinus taeda</i> à différentes températures (Sievers <i>et al.</i> , 2009) | 36 |
| 18 | Compositions des produits issus du bois traité dans l'éthyl-3-méthylimidazolium chloride(C2mim)(Cl) a : 90 °C, b : 100 °C, c : 110 °C, et d : 120 °C (Miyafuji <i>et al.</i> , 2009) | 36 |

| | | |
|----|--|----|
| 19 | Structure d'un glycoside d'éthylène glycol, le 2-hydroxyéthyl- α,β -D glucopyranoside (a) et le 2-hydroxyéthyl lévulinate (b) | 39 |
| 20 | Mécanisme de dégradation et décomposition de la cellulose pendant la réaction de liquéfaction dans l'éthylène glycol (Yamada <i>et al.</i> , 2007) | 41 |
| 21 | Hydrolyse du 2-hydroxyéthyle lévulinate (Yamada et Ono, 2001) | 42 |
| 22 | Les dérivés de l'acide lévulinique (Andrej, 2009) | 42 |
| 23 | Solubilités dans le DMF des composants du bois, de la cellulose, de la lignine obtenue à la vapeur, et la lignine alcaline liquéfiées. Le rapport biomasse/solvant est de 2/3. ● : bois; □ : cellulose en poudre; X : Lignine traitement vapeur; Δ : lignine alcaline (Kobayashi <i>et al.</i> , 2004) | 44 |
| 24 | Application des produits de liquéfaction (Andrej, 2009) | 46 |
| 25 | Phénol | 48 |
| 26 | Activation du formaldéhyde en milieu acide (Pizzi et Mittal, 2003) | 48 |
| 27 | Réaction entre le phénol et le formaldéhyde en milieu acide (Pizzi et Mittal, 2003) | 49 |
| 28 | Formation du benzylcarbanion en milieu alcalin (Pizzi et Mittal, 2003) | 49 |
| 29 | Formation du prépolymère d'une résine résol (Pizzi et Mittal, 2003) | 50 |
| 30 | Équation bilan de la synthèse d'une résine époxy au bisphénol-A | 52 |
| 31 | Réaction de polymérisation du PMDI sur un diol | 53 |
| 32 | Structure de l'acide polylactique et du polytéraphalate d'éthylène | 54 |
| 33 | Ecorce d'épicéa (<i>Picea abies</i>) | 61 |
| 34 | Préparation des écorces d'épicéa (<i>Picea abies</i>) | 62 |
| 35 | Montages pour l'extraction au soxhlet | 63 |
| 36 | Évaporateur rotatif | 63 |
| 37 | Représentation graphique d'un domaine expérimental et des essais d'un plan complet 2^3 | 69 |
| 38 | Montage pour l'hydrolyse des écorces sous reflux | 77 |
| 39 | Centrifugeuse Rotiner 38 hettich | 79 |
| 40 | Réacteur pour les réactions de liquéfaction sous pression | 81 |
| 41 | Courbe de calibration CPG (masses moléculaires de 1000 à 96000). | 85 |
| 42 | Courbe de calibration CPG (masses moléculaires de 74500 à 6 800 000). | 85 |
| 43 | Extraction des écorces à l'éther de pétrole | 96 |
| 44 | Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'éther de pétrole sur les écorces brutes | 97 |
| 45 | Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'éther de pétrole | 98 |

| | | |
|----|---|-----|
| 46 | Extraction des écorces par un mélange toluène/éthanol | 99 |
| 47 | Structure chimique des stilbènes présents dans les écorces d'épicéa | 99 |
| 48 | Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction avec le mélange toluène/éthanol sur les écorces brutes | 100 |
| 49 | Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction avec le mélange toluène/éthanol | 100 |
| 50 | Extraction des écorces à l'eau | 102 |
| 51 | Spectre FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'eau sur les écorces brutes | 102 |
| 52 | Ensemble des spectres FTIR des extractibles obtenus par une extraction à l'eau | 103 |
| 53 | Composition chimique des écorces d'épicéa | 106 |
| 54 | Extraction des écorces par une solution d'hydroxyde de sodium | 108 |
| 55 | Nombre de Stiasny des fractions extraites des écorces d'épicéa par différents solvants | 109 |
| 56 | Effets des facteurs sur la perte de masse | 117 |
| 57 | Effets des facteurs sur le dosage des phénols totaux dans l'hydrolysat | 117 |
| 58 | Effets des facteurs sur le taux d'holocellulose | 118 |
| 59 | Effets des facteurs sur le taux de lignine de Klason | 118 |
| 60 | Effets des facteurs sur le taux de furfural | 119 |
| 61 | Surfaces de réponses obtenues pour la perte de masse | 123 |
| 62 | Surfaces de réponses obtenues pour le taux de lignine de Klason | 124 |
| 63 | Surface de réponses obtenue pour le taux d'holocellulose | 125 |
| 64 | Surface de réponses obtenue pour le taux de sucres simples dans l'hydrolysat | 126 |
| 65 | Surfaces de réponses obtenues pour le taux de glucose dans l'hydrolysat | 127 |
| 66 | Surface de réponses obtenue pour le taux de sucres simples non-glucosidiques | 128 |
| 67 | Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus par l'éther de pétrole | 128 |
| 68 | Structure chimique des acides résiniques et des terpènes | 129 |
| 69 | Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus par le mélange toluène/éthanol | 129 |
| 70 | Comparaison des spectres FTIR des extractibles des écorces avec et sans hydrolyse obtenus avec l'eau | 130 |
| 71 | Comparaison des spectres FTIR des écorces et des écorces hydrolysées | 130 |
| 72 | Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol sous reflux | 135 |
| 73 | Comparaison des spectres FTIR des écorces hydrolysées et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans le phénol sous reflux | 135 |

| | | |
|----|---|-----|
| 74 | Comparaison des spectres FTIR des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces et des écorces hydrolysées dans le phénol sous reflux | 136 |
| 75 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000) | 137 |
| 76 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 138 |
| 77 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000) | 138 |
| 78 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 139 |
| 79 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces dans le phénol dilués dans le Tétrahydrofurane | 140 |
| 80 | Taux de liquéfaction en fonction de la température et du temps de réaction, rapport solide/liquide=0.25, concentration en phénol=20 % | 145 |
| 81 | Taux d'écorce liquéfiée par rapport au phénol en fonction de la température et du temps de réaction, rapport solide/liquide=0.25, concentration en phénol=20 % | 146 |
| 82 | Taux de liquéfaction en fonction de la température et du rapport solide/liquide, temps de réaction=90 min, concentration en phénol=20% | 147 |
| 83 | Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction de la température et du rapport solide/liquide, temps de réaction=90 min, concentration en phénol=20% | 148 |
| 84 | Taux de liquéfaction en fonction de la température et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, rapport solide/liquide=0.25 | 150 |
| 85 | Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction de la température et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, rapport solide/liquide=0.25 | 151 |
| 86 | Taux de liquéfaction en fonction du temps de réaction et du rapport solide/liquide, température=200 °C, Concentration en phénol=20 % | 152 |
| 87 | Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du temps de réaction et du rapport solide/liquide, température=200 °C, Concentration en phénol=20 % | 153 |
| 88 | Taux de liquéfaction en fonction du temps de réaction et de la concentration en phénol, température= 200 °C, rapport solide/liquide=0.25 | 154 |
| 89 | Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du temps de réaction et de la concentration en phénol, température= 200 °C, rapport solide/liquide=0.25 | 155 |
| 90 | Taux d'écorces liquéfiées par rapport au phénol en fonction du rapport solide/-liquide et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, température=200 °C | 156 |
| 91 | Taux de liquéfaction en fonction du rapport solide/liquide et de la concentration en phénol, temps de réaction=90 min, température=200 °C | 157 |
| 92 | Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans le mélange phénol/eau/éthanol pour les essais 1, 4, et 15 | 158 |
| 93 | Analyse CPG des écorces liquéfiées dans le mélange solvant phénol/eau/éthanol sous les conditions optimales (masse molaire de 1000 à 96000) | 159 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 94 | Analyse CPG des écorces liquéfiées dans le mélange solvant phénol/eau/éthanol sous les conditions optimales (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 160 |
| 95 | Liquéfaction du bois et des écorces dans l'éthylène glycol à 160 °C, avec 3 % de H ₂ SO ₄ , et un rapport solide liquide de 1/4 | 162 |
| 96 | Comparaison des spectres FTIR des écorces et des résidus obtenus lors de la liquéfaction des écorces dans l'éthylène glycol pour un temps de liquéfaction de 90 minutes | 162 |
| 97 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans l'éthylène glycol (masse molaire de 1000 à 96000) | 163 |
| 98 | Analyse CPG des produits de liquéfaction des écorces hydrolysées dans l'éthylène glycol (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 163 |
| 99 | Liquéfaction des écorces dans le polyéthylène glycol 400/ glycérol 80/20 à 160°C, avec 3% de H ₂ SO ₄ , et un rapport solide liquide de 1/2 | 164 |
| 100 | Analyse thermomécanique de la résine phénolique standard | 168 |
| 101 | Analyse thermomécanique de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces | 169 |
| 102 | Analyse thermomécanique de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées | 169 |
| 103 | Analyse CPG de la résine phénol/formaldéhyde standard (masse molaire de 1000 à 96000) | 170 |
| 104 | Analyse CPG de la résine phénol/formaldéhyde standard (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 170 |
| 105 | Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000) | 171 |
| 106 | Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 171 |
| 107 | Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 1000 à 96000) | 172 |
| 108 | Analyse CPG de la résine phénolique synthétisée à partir des produits de la liquéfaction des écorces hydrolysées dans le phénol (masse molaire de 74500 à 6 800 000) | 172 |
| 109 | Analyse thermomécanique des produits de la liquéfaction dans le système phénol/eau/éthanol | 173 |
| 110 | Composites obtenus suite à l'imprégnation d'éprouvettes de hêtre par les différentes résines : de haut en bas, résine standard, résine écorce liquéfiée dans le phénol, résine écorce hydrolysée liquéfiée dans le phénol, et résine écorce liquéfiée dans le système phénol/eau/éthanol; de gauche à droite, dilution à 10 %, 20 %, et 30 % dans l'eau ou l'éthanol | 175 |
| 111 | Attaque sur les éprouvettes de bois imprégnées de résines | 180 |

Liste des tableaux

| | | |
|----|---|-----|
| 1 | Composition chimique de l'écorce et du bois (Nhguele, 2008) | 13 |
| 2 | Différentes utilisations d'écorces de diverses origines dans la médecine orientale (Kokki, 2001) | 24 |
| 3 | Rendement en écorces en fonction des essences (Florentin, 2011) | 26 |
| 4 | Composition des extraits d'écorce externe et interne de <i>Picea abies</i> en fonction des saisons et solvants (Zhang et Gellerstedt, 2008) | 26 |
| 5 | Analyse de la lignine de Klason et des carbohydrates des résidus insolubles obtenus à l'issu d'extractions successives (exprimés en pourcentage de la masse initiale anhydre), (Zhang et Gellerstedt, 2008) | 27 |
| 6 | Conditions de liquéfaction pour un chauffage micro-ondes (Wu <i>et al.</i> , 2009) | 32 |
| 7 | Matrice d'expériences d'un plan complet 2^3 (2 niveaux et 3 facteurs) | 68 |
| 8 | Tableau d'analyse de la variance | 73 |
| 9 | Tableau d'analyse du défaut d'ajustement | 74 |
| 10 | Dosage des phénols totaux dans les extractibles | 104 |
| 11 | Analyse des sucres simples dans les extractibles sans hydrolyse | 104 |
| 12 | Analyse des sucres simples dans l'hydrolysate après la détermination du taux de lignine de Klason | 105 |
| 13 | Taux de lignine et d'holocellulose suite à une extraction alcaline | 108 |
| 14 | Les facteurs et leurs niveaux | 113 |
| 15 | Le plan d'expériences choisi | 113 |
| 16 | Ensemble des résultats par essai | 114 |
| 17 | Analyse du plan factoriel fractionnaire sur l'hydrolyse des écorces sous reflux | 114 |
| 18 | Analyse des sucres pour les différents essais (% de la masse d'holocellulose) | 119 |
| 19 | Analyse des sucres et comparaison avec la bibliographie (% de la masse d'holocellulose) | 120 |
| 20 | Niveaux codés et réels des facteurs du plan d'expériences composite centré | 121 |
| 21 | Facteurs, niveaux et réponses du plan composite centré | 121 |

| | | |
|----|--|-----|
| 22 | Analyse du plan composite centré de l'hydrolyse des écorces sous reflux | 122 |
| 23 | Taux de liquéfaction des écorces brutes et hydrolysées | 134 |
| 24 | Taux de liquéfaction des écorces brutes et hydrolysées | 141 |
| 25 | Ensemble des essais et des réponses correspondantes du plan composite centré pour l'optimisation de la liquéfaction des écorces dans un système phénol/éthanol/eau | 142 |
| 26 | Analyse des résultats du plan d'expériences composite centré pour l'optimisation de la liquéfaction sous pression dans un système solvant phénol/eau/éthanol . . . | 143 |
| 27 | Liquéfaction des écorces dans les alcools polyhydriques à 160 °C pendant 120 minutes | 161 |
| 28 | Caractéristiques des différentes résines phénoliques | 167 |
| 29 | Caractéristiques des produits de la liquéfaction dans le mélange phénol/eau/éthanol en tant que résine | 173 |
| 30 | Taux d'imprégnation obtenus | 177 |
| 31 | Taux de lessivage obtenus sur des éprouvettes de hêtre | 177 |
| 32 | Efficacité antigonflement apportée par les différentes résines | 178 |
| 33 | Perte de masse des éprouvettes de pin vis-à-vis de <i>Poria placenta</i> | 179 |
| 34 | Perte de masse des éprouvettes de hêtre vis-à-vis de <i>Coriolus Versicolor</i> | 181 |
| 35 | Perte de masse des éprouvettes vis-à-vis de <i>Gloeophyllum trabeum</i> | 181 |
| 36 | Perte de masse des éprouvettes vis-à-vis de <i>Coniophora Puteana</i> | 182 |

Publications

Woodchem 2011
SPRUCE BARK HYDROLYSIS TO OPTIMIZE
PHENOLIC CONTENT

DURET XAVIER,^{a,b,d} FREDON EMMANUEL,^{a,b} GERARDIN PHILIPPE,^{a,c} and
MASSON ERIC^d

^a*Laboratory of Studies and Research on Wood Material (LERMaB), EA 4370, Nancy
University, France*

^b*ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 ÉPINAL Cedex 9, France*

^c*Science and Technology Faculty, BP 70239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France*

^d*Centre of Resources for the Wood Industry (CRITT Bois),
27, rue Philippe Séguin, B.P 91067 88051, ÉPINAL cedex 9, France*

Received November 21, 2012

In this study, the optimization of polysaccharides hydrolysis in order to increase the phenolic content of *Picea Abies* bark was investigated by screening experimental design. The high phenolic content of bark was interesting in the thermosetting resins synthesis, but the carbohydrate fraction had a negative effect on the mechanical properties and durability of phenolic resins. The purpose of this paper was to determine the main factors influencing the phenolic content of bark during acid hydrolysis. The hydrolysis was performed under atmospheric pressure in an aqueous solution of sulfuric acid. The effects of the reaction time (5 to 24 hours), acid concentration (3 to 10%), solid/liquid ratio (1/10 to 1/5), and particle sizes on the weight loss, lignin content, holocellulose content, and sugar, as well as degradation products of the hydrolysis, were studied.

Keywords: Norway spruce bark, acid hydrolysis, high phenolic content, experimental design

INTRODUCTION

Phenolic adhesives for wood products have been derived largely from petroleum, a finite natural resource. Some efforts have been devoted to develop thermosetting phenol-formaldehyde type adhesives of vegetable origins. The use of tannins or lignin to replace a part of phenol in the thermosetting resins is often studied.^{1,2,3} Bark is a low-value wood by-product. It is a readily available and renewable resource, amounting to about 7-13% of the total volume of a tree. The naturally higher phenolic content and lower polysaccharides content of bark, compared to wood, are convenient in the phenolic thermosetting resin synthesis. Nevertheless, the carbohydrate fraction has a negative effect on the curing, mechanical properties and durability of resins.^{4,5,6} A method to eliminate the carbohydrate fraction in biomass is to degrade it. Polysaccharides can be degraded by thermal, chemical or enzymatic reaction.^{7,8,9} Bark is a source of phenolic compounds that are enzymatic inhibitors in the production of ethanol.¹¹ An optimization of the tannins and lignin content of bark for chemical feedstock could be better to upgrade spruce bark than ethanol production. The phenolics-enriched lignocellulosic biomass could be liquefied to synthesize resin. The aim of this study has been to optimize the phenolic content of *Picea Abies* bark by hydrolysis of polysaccharides. The pretreated bark will be used to synthesize thermosetting resins, which can be used as adhesives,¹² foams,¹³ films,¹⁴ composites¹⁵ or wood preservative.

EXPERIMENTAL

Bark material

Picea Abies bark particles were used in this study. *Picea Abies* bark was collected in a sawmill of the Vosges department of France. The samples were dried, milled and screened. Particle sizes were set by the experimental design.

Extractive content

The yield of extractives of *Picea Abies* bark was determined by successive extraction. The solvents used were petroleum ether, a mixture of toluene/ethanol (80/20), and water. The extraction was carried out by a Soxhlet apparatus, with more than four siphonings per hour for 9 hours. All the chemicals used were reagent-grade and obtained from commercial sources.

Holocellulose content

The holocellulose content was determined by the chlorite method.¹⁶ To 1 g of sample, 32 ml of hot distilled water, 0.2 μ L of acetic acid and 0.4 g of chlorite sodium were added. The mixture was heated in water bath at 75 °C. After each hour, a fresh portion of 0.2 μ L of acetic acid and 0.4 g of sodium chlorite were added while shaking. The addition of acetic acid and sodium chlorite was repeated until total delignification. After, the mixture was left in a water bath at 75 °C overnight without further addition of acetic acid and sodium chlorite. The sample was then cooled, filtrated on a sintered glass filter (No. 3), and washed with acetone. Holocellulose was dried at 103 °C until constant weight. The holocellulose content was based on the weight of bark with extractive.

Klason lignin content

Klason lignin is acid-insoluble lignin.¹⁷ A first hydrolysis was achieved in 72% sulfuric acid at 30 °C for 60 minutes. Then, the reaction mixture was diluted to obtain 3% sulfuric acid, and heated at 120 °C in autoclave for one hour. The reaction mixture was filtered in a sintered glass filter (No. 3), and washed with hot water. The crucible was dried at 103 °C overnight, and weighed. The yield of acid insoluble lignin was based on dried bark with extractives.

Total phenolic content

The reaction is based on the reduction of phosphomolybdic acid by phenols in aqueous alkali. The method determines the total soluble phenolics. Tannins and many other phenolics are not differentiated. The sample was diluted in water. 2 mL of freshly prepared 2% (w/v) sodium carbonate was added to 0.1 mL of dilute sample and mixed on a vortex mixer. After 5 minutes, 0.1 mL of 1:1 dilution of Folin Ciocalteu reagent was added. After 30 minutes, the absorbance was read at 750 nm. Gallic acid was used to generate a calibration curve. The results were then reported as gallic acid equivalents.

Bark hydrolysis

Bark was hydrolyzed in an aqueous solution of sulfuric acid. The bark was mixed with an acid solution and heated in oil bath, under reflux, with magnetic stirring. The temperature, reaction time, acid concentration, solid/liquid ratio and particle sizes were determined by the experimental design (table 2). At the end of the reaction time, the mixture was cooled in a cooling bath to stop the reaction. The mixture was filtrated under reduced pressure on a glass fiber filter. The bark was rinsed with distilled water. The hydrolyzed bark was dried to a constant weight at 105 °C. The hydrolysate of bark was completed to 1 L and was kept refrigerated for further analysis.

HPLC analyses

Separation and quantification of hydroxymethylfurfural and furfural in the bark hydrolysate were performed using a Waters system consisting of 600 Waters pump with 600 Waters controller, column thermostat, and UV detector at 280 nm. A C18 column was used as a stationary phase using isocratic conditions with water:methanol:acetic acid (80:10:3) as the eluent. All eluents were

degassed before use by flushing helium through for 20 min. The samples were injected through a 20 μ L full loop and separations were performed at 25 °C with a flow rate of 1 mL/min.

Screening experimental design methodology

In order to study and optimize the phenolic content in bark by polysaccharides hydrolysis, a 2⁵ factorial fractional screening experimental design with two levels was used. The effects of five factors on the weight loss, holocellulose content, Klason lignin, simple sugar yield, furfural and hydroxymethylfurfural yield were studied. The real and experimental coded factors are shown in the table 1. The aim of this approach was to identify the main factors that had effects on the responses and to validate the first-order model (equation 1). The model was composed of three terms: a constant term (β_0), a sum of the main effects for each factor, and a sum of the interaction effects. In the second term, β_i is the coefficient of the effect of the i factor, and x_i is the level of the i factor. In the third term, β_{ij} is the coefficient of the effect of the interaction between factors i and j . Some factors' effects were aliased with second-order interactions considered as negligible. The third-order interactions were also negligible. The experimental design is shown in Table 2.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i x_i + \sum_{i,j=1}^5 \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of chemical bark composition

The chemical composition of Norway spruce bark is shown in Table 3. The major components in bark are phenolic compounds, mainly represented by lignin, tannins and carbohydrates – represented by cellulose and hemicelluloses. Inner bark has lower lignin content, compared to outer bark – respectively, 12% and 32.8%. Nevertheless, inner bark has more extractives than outer bark – respectively, 32.1% and 15.6%. The total phenolic content of each extractive fraction is presented in Table 4. The yield of total phenols in the toluene/ethanol extracts and water was 772.6 mg/g and 401.6 mg/g (gallic acid equivalent), respectively. Inner bark had a lower phenolic content in water extracts than outer bark – respectively, 275.5 mg/g and 436.1 mg/g. We can deduce that the bark extractives are composed of 51% phenolic compounds. Then, the separation between the inner and outer bark was difficult with low advantages and high cost. It will be important to keep this fraction in order to increase the phenolic content of bark and enhance the resins property.

Table 1
Factors, real and coded level of fractional factorial experimental design

| Factors | Level | |
|--------------------|--------------|-------------------|
| Coded level | -1 | 1 |
| Temperature | 80 °C | 100 °C |
| Reaction time | 5 hours | 24 hours |
| Acid concentration | 3% | 10% |
| Solid/liquid ratio | 1/5 | 1/10 |
| Particle size | <420 μ m | 420<d<800 μ m |

Table 2
Experimental table and responses of fractional factorial experimental design

| Run | Experimental factors | | | | | Responses | | | | |
|-----|----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|----------|
| | Temperature (X1) | Reaction time (X2) | Acid concentration (X3) | Solid/liquid ratio (X4) | Particle size (X5) | Mass loss | Klason lignin | Holocellulose | Total phenols | Furfural |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2900 | 0.4303 | 0.4064 | 21.709 | 0.012 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.2806 | 0.4376 | 0.5348 | 9.846 | 0.140 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2892 | 0.4095 | 0.5337 | 13.556 | 0.781 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3490 | 0.6097 | 0.3869 | 14.604 | 1.199 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2863 | 0.4331 | 0.5486 | 9.571 | 0.011 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3832 | 0.5012 | 0.4679 | 8.107 | 3.471 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3869 | 0.4738 | 0.4813 | 8.053 | 2.564 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2690 | 0.6148 | 0.3727 | 4.0638 | 11.144 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2890 | 0.4518 | 0.3917 | 21.088 | 0.012 |
| 10 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.2875 | 0.4496 | 0.4884 | 8.931 | 0.372 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2662 | 0.3903 | 0.4843 | 14.289 | 0.442 |
| 12 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3336 | 0.5885 | 0.3465 | 14.263 | 0.853 |
| 13 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2685 | 0.4453 | 0.5125 | 8.366 | 0.014 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3926 | 0.5178 | 0.4987 | 6.883 | 2.890 |
| 15 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3833 | 0.4888 | 0.4790 | 8.319 | 2.894 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2686 | 0.6261 | 0.3467 | 4.3974 | 15.120 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.2791 | 0.4411 | 0.4212 | 20.468 | 0.014 |
| 18 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0.3041 | 0.4379 | 0.4807 | 7.610 | 0.256 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.2744 | 0.3929 | 0.4715 | 13.105 | 0.667 |
| 20 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.3522 | 0.6366 | 0.3667 | 13.314 | 1.019 |
| 21 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0.2774 | 0.4722 | 0.5415 | 10.677 | 0.109 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0.3851 | 0.4910 | 0.5296 | 6.481 | 3.073 |
| 23 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3846 | 0.4717 | 0.4863 | 9.396 | 3.441 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.2682 | 0.6374 | 0.3207 | 13.132 | 13.132 |

Screening experimental design analysis

The results of screening experimental design are presented in Table 2. The analysis of variance and the coefficients of the model are presented in Table 5. The screening experimental design chosen allows selecting the main factors that influence the responses. The effects of five factors were analyzed on three responses. The considered responses were mass loss, Klason lignin content, and holocellulose content of spruce bark, the soluble phenolic compounds and the furfural yield in the hydrolysis solution.

Table 3
Chemical composition of spruce bark

| | Extractives | Cellulose | Hemicellulose | Klason lignin |
|------------|-------------|-----------|---------------|---------------|
| Whole bark | 23.3% | 29.0% | 21.7% | 24.5% |
| Inner bark | 32.1% | 25.4% | 26.0% | 12.0% |
| Outer bark | 15.6% | 32.8% | 16.1% | 32.8% |

Table 4
Total phenolic content of spruce bark extracts

| Solvent | Material | Total phenolics (mg/g of extract) |
|--------------------|------------|--------------------------------------|
| Toluene ethanol | Bark | 772.6 |
| | Inner bark | 775.5 |
| | Outer bark | 758.8 |
| Water | Bark | 401.6 |
| | Inner bark | 436.1 |
| | Outer bark | 276.3 |

Table 5
Analysis of fractional factorial experimental design

| Coefficients | Mass loss | Klason lignin | Holocellulose | Total phenolics | Furfural |
|----------------------------|--------------|------------------|---------------|--------------------|----------|
| β_0 | 0.31450 | 0.49371 | 0.45410 | 10.90951 | 2.65123 |
| β_1 | 0.01495 | 0.02073 | 0.01136 | -3.48910 | 2.17066 |
| β_2 | 0.00425 | 0.03464 | -0.03107 | -0.73527 | 1.78680 |
| β_3 | 0.00829 | 0.05197 | -0.02574 | -2.30689 | 1.73784 |
| β_4 | -0.03619 | -0.01481 | 0.01557 | -1.81417 | 0.86443 |
| β_5 | -0.02027 | 0.03853 | -0.04059 | 1.36158 | 0.90194 |
| β_{24} | -0.00693 | 0.00303 | -0.01995 | -0.19190 | 1.44051 |
| β_{34} | -0.00997 | -0.00169 | -0.01702 | 0.66363 | 1.57864 |
| R2 | 0.9804 | 0.9742 | 0.9193 | 0.9823 | 0.9794 |
| R2 adjusted | 0.9718 | 0.9639 | 0.8871 | 0.9760 | 0.9721 |
| Residual standard error | 8.080e-3 | 1.436e-2 | 2.388e-2 | 8.003e-1 | 7.734e-1 |
| Fexp | 11.86 | 86.47 | 26.05 | 126.66 | 108.46 |
| Prob > F | 6.370e-5 | 1.622e-11 | 1.320e-7 | 8.321e-13 | 2.79e-12 |

The Pareto chart presents the effects of all the factors on the response. The light gray bar presents the effect value of the factors. The dark gray zone presents the limit between significant and negligible factors. The significant value was calculated from statistical student tests for a p-value of 5%. The curve presents the cumulative effects of the factors on the response. The factors are ranked from most to least significant. A factor with a negative effect has a higher value for the low level than the value for the high level.

The R-square value of the mass loss response was 0.9804, meaning that 98.04% of the total variation in the mass loss value can be attributed to the factors that were investigated. The total mass loss variation set between 21.5% and 39%. The R-square of Klason lignin content was 0.9742. The Klason lignin content set between 33.6% and 58.9%. The R-square of holocellulose content response was 0.9193. The minimum and maximum values of the holocellulose content were, respectively, 31.7% and 61.5%. The R-square of soluble phenolic content was 0.9823. The total phenolic content variation set between 21.1 mg/g (mg per g of dried bark in gallic acid equivalent) and 1.4 mg/g. The R-square of furfural response was 0.9794. The variation was comprised between 0 and 13.1 mg of furfural per gram of dried bark. All responses variations are explained by the factors investigated.

Effect of temperature

Temperature had a significant impact on the mass loss (Figure 1) and Klason lignin content of hydrolyzed bark (Figure 2) with effects of 15 and 12%, respectively, of the response variation, and on the total phenolics (Figure 3) and furfural (Figure 4) contents of the acid solution after bark hydrolysis with, respectively, 33% and 21% of the response variation. Temperature effects were positive on the mass loss, Klason lignin content of bark and furfural content. The hydrolysis of bark and, probably, the extraction of soluble phenolic compounds were enhanced by high temperature. High temperature increased the degradation of polysaccharides and produced higher contents of degradation products, like furfural. Furfural is a degradation product of pentose from hemicelluloses. The temperature effect was negative on the total soluble phenolics. The total soluble phenolic compounds in the acid solution decreased when the temperature increased due to the degradation and condensation reactions of phenolics, such as tannins, lignin and furfural.^{18,19}

Effect of reaction time

Reaction time had a significant effect on the Klason lignin content of hydrolyzed bark and holocellulose (Figure 5) and furfural contents with, respectively, 21%, 19% and 17% of the response variation. Reaction time had a negligible effect on the mass loss. Reaction time had a low effect on the total phenolics in solution. Nevertheless, this effect was not negligible. Reaction time effects were positive on Klason lignin content of bark and on furfural in solution. A reaction time of 24 hours increased the Klason lignin content of bark due to a better polysaccharides hydrolysis and soluble compounds extraction. The degradation of polysaccharides increased with a long reaction time. Reaction time effects were negative on the holocellulose content of bark due to the increase of holocellulose hydrolysis.

Effect of acid concentration

Acid concentration had significant effects on the Klason lignin and holocellulose contents of bark with, respectively, 31% and 16% of the total response variation, and also on the total phenolics and furfural in the acid solution with, respectively, 22% and 17% of

the response variation. Acid concentration had a low effect on the mass loss. The effects were positive on the Klason lignin content of bark and on the furfural content of the acid solution after the reaction. An acid concentration of 10% increased Klason lignin content due to a better hydrolysis of polysaccharides, compared to the hydrolysis with an acid concentration of 3%. Acid concentration effects were negative on the holocellulose content of bark due to an increasing hydrolysis rate, and also on the soluble phenolics content of the acid solution after the reaction, due to the degradation or polymerization reaction of phenolic compounds.^{20,21}

Effect of particle size

Particle size had a significant effect on all factors. The holocellulose content, Klason lignin content, and mass loss of bark were important with effects of 25, 24 and 20%, respectively, of the total response variation. Particle size effects were positive on the Klason lignin content of bark and soluble phenolic compounds in the acid solution after bark hydrolysis. Particle size effects were negative on the mass loss and holocellulose content of bark after hydrolysis. Small particles were more easily hydrolyzed and more soluble compound could be extracted from bark, compared to large particles, due to the diffusion of the solvent into the particles of bark. Normally the Klason lignin content increases with the hydrolysis rate, and the holocellulose content decreases with the hydrolysis rate. Then, the particle size effects should be negative on the Klason lignin content, because the hydrolysis rate of large particles is lower than hydrolysis rate of small particles. The particle size effect should be positive on the holocellulose content of hydrolyzed bark for the same reasons. This phenomenon could be explained by the impact of hydrolysis rate on the grinding of bark and by the impact of interactions, which were considered as negligible. A high hydrolysis rate gives smaller particles of bark after grinding, compared to a low hydrolysis rate. A factor aliased with an important interaction is biased by this interaction.

Effect of solid/liquid ratio

Solid/liquid ratio had a significant effect particularly on the mass loss and total phenolics in bark hydrolysate with, respectively, 36 and 17% of the response variation. The effects of solid/liquid ratio were less significant on the Klason lignin and holocellulose content of bark, and on the phenolics and furfural contents of the acid solution. A low solid/liquid ratio increased the mass loss, Klason lignin content and total phenolics of bark hydrolysate and decreased the holocellulose content of bark and furfural content of bark hydrolysate, due to the extraction and hydrolysis enhanced by more acidic solution, compared to a high solid/liquid ratio. Its effect on the Klason lignin yield and holocellulose content was less significant than on the mass loss and soluble phenolic compounds, which could be explained by the effect of the solid/liquid ratio on the solubilisation of the extractive content of bark. A low solid/liquid ratio enhanced the extraction of tannins and simple phenolic compounds. So, a high solid/liquid ratio would be preferred in order to enhance the polysaccharides degradation and to limit the phenolic compounds extraction.

Effects of interactions

The interactions that were not considered negligible were the following: solid/liquid ratio x acid concentration aliased with temperature x reaction time and temperature x acid concentration aliased with reaction time x solid/liquid ratio. These interactions had an

important effect on the mass loss and on the furfural and holocellulose contents of bark. These interactions must be considered in a further study.

First-order model validation

The model chosen for the screening experimental design was a first-order model. A new assay was realized and the experimental conditions were set to the center points (level 0) of each factor in order to verify the first-order hypothesis. The predicted mass loss for the center point was 33.5%. The measured mass loss for the center point was 32.6%, i.e. there was no significant difference between the predicted and the measured values. The first-order polynomial model was accepted for the experimental domain explored. The phenomena can be described by a first-order model probably due to the easy hydrolysis of hemicelluloses with a low severity of the experimental conditions, and the low hydrolysis of cellulose, despite the high severity of the experimental conditions. Some interactions were not studied, nevertheless the interactions that were investigated were not negligible and will be considered in a further study.

CONCLUSION

Cellulose hydrolysis was difficult under the conditions of our experimental design. The hemicelluloses were hydrolyzed and degradation products were formed, such as hydroxymethylfurfural from hexoses and furfural from pentose. All factors investigated had significant effects on the responses. The phenolic content of bark was optimized. Nevertheless, there were probably some condensation reactions among the degradation products of carbohydrates, tannins and lignin. The first-order polynomial model was accepted on the experimental domain investigated. It would be interesting to study bark hydrolysis with a large experimental domain. Hemicelluloses hydrolysis could be optimized under lighter conditions than the conditions investigated in this experimental design. Harsher conditions are required to hydrolyze cellulose.

ACKNOWLEDGEMENTS: We acknowledge CG88 (General Council of Vosges), and ANRT (National Association of Research and Technology) for their financial support.

REFERENCES

- ¹ A. Pizzi, Natural phenolic adhesives I and II, in "Handbook of Adhesive Technology", edited by A. Pizzi and K.L. Mittal, Marcel Dekker inc., 2003, pp. 347-368.
- ² Y. Yasaki and P. Collins, *Holz Roh Werkst.*, 52, pp. 185-190 (1994).
- ³ Y. Yasaki and P. Collins, *Holz Roh Werkst.*, 52, pp. 307-310 (1994).
- ⁴ A. Christiansen and R. Gillespie, *Forest Prod J*, 36, pp. 20-28 (1986).
- ⁵ I. Yang, M. Kuo, and D. J. Myers, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, 3, pp. 231-237 (2006).
- ⁶ L. Pilato, Phenolic resins: a century of progress. Edited by L. Pilato, Springer, 2010, pp. 175.
- ⁷ R. Mehrotra, P. Singh, and H. Kandpal, *Thermochim. Acta*, 507-508, 13, pp. 60-65 (2010).
- ⁸ F. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. Duarte, M. S., and R. Bogel Lukasik, *Bioresour. Technol.*, 101, 13, pp. 4775-4800 (2010).
- ⁹ Y. Matsushita, K. Yamauchi, K. Takabe, T. Awan, A. Yoshinaga, M. Kato, T. Kobayashi, T. Asada, A. Furujo, and Fukushima, *Bioresour. Technol.*, 101, 13, pp. 4936-4939 (2010).
- ¹⁰ M. J. Taberzadeh and K. Karimi, *Biores.*, 2, 3, pp. 472-499 (2007).
- ¹¹ A. Tejirian and F. Xu, *Enzyme Microb. Technol.*, 48, pp. 239-247 (2011).
- ¹² H. Pan, PhD thesis, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2007.
- ¹³ M. Alma and N. Shiraishi, *Holz Roh Werkst.*, 56, 4, pp. 245-246 (1998).
- ¹⁴ Y. Kurimoto, A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura, and H. Ono, *Biomass Bioenergy*, 21, 5, pp. 381-

390 (2001).

¹⁵ H. Kishi and A. Fijita, *Environ. Eng. Manage. J.*, 7, 5, pp. 517-523 (2008).

¹⁶ R. M. Rowell, R. Pettersen, J.S. Han, J.S. Rowell, M.A. Tshabalala, Cell wall chemistry, in "Handbook of wood chemistry and wood composites", edited by R.M. Rowell, CRC Press, 2005, pp. 35-74.

¹⁷ American standard D1106 96, Test method for acid-insoluble lignin in wood, ASTM International, 2007.

¹⁸ K. Frieda Bamford and W. G. Campbell, *Biochem. J.*, 31, 9, pp. 1567-1574 (1937).

¹⁹ K. Frieda Bamford and W. G. Campbell, *Biochem. J.*, 30, 3, pp. 419-428 (1936).

²⁰ Q. A. Nguyen, M.P. Tucker, F.A. Keller, D.A. Beaty, K.M. Connors, F.P. Eddy, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 77-79, pp. 133-142 (1999).

²¹ C. Stanciu and A. Ciurea, *Materiale Plastice*, 45, 3, (2008).

Figures

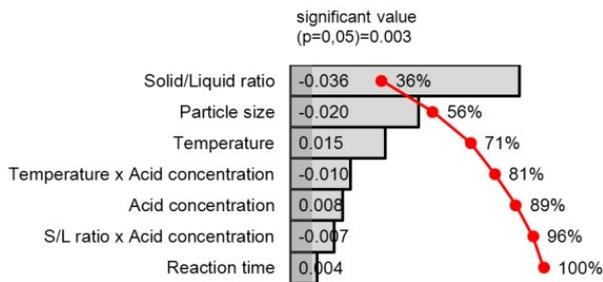


Figure 1: Pareto chart with significant factors on mass loss of hydrolyzed bark.

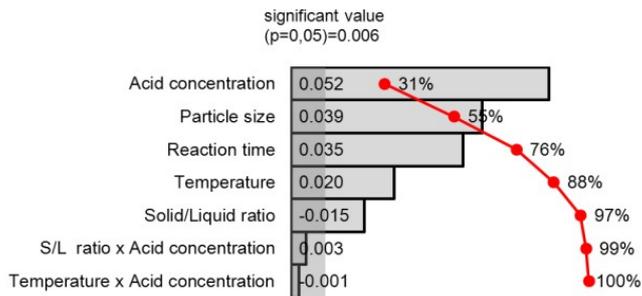


Figure 2: Pareto chart with significant factors on Klason lignin content of hydrolyzed bark.

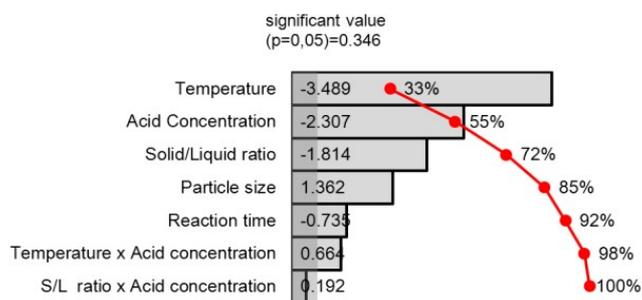


Figure 3: Pareto chart with significant factors on total phenolics in acid solution after bark hydrolysis.

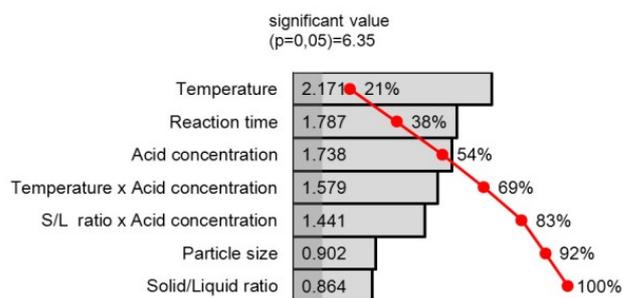


Figure 4: Pareto chart with significant factors on furfural in acid solution after bark hydrolysis

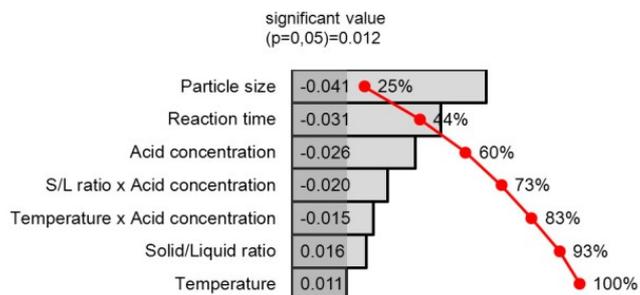


Figure 5: Pareto chart with significant factors on holocellulose content of hydrolyzed bark

Optimization of Acid Pretreatment in order to Increase the Phenolic Content of *Picea abies* Bark by Surface Response Methodology

Xavier Duret,^{a,b,d,*} Emmanuel Fredon,^{a,b,*} Eric Masson,^d Lyne Desharnais,^a and Philippe Gérardin^{a,c}

The purpose of this work was to determine the main factors influencing the phenolic content of bark during acid hydrolysis. The optimization of polysaccharides hydrolysis was done by response surface methodology. The hydrolysis was performed under atmospheric pressure in an aqueous solution of sulfuric acid. An experimental design was applied to analyze the effects of the reaction time (5 to 24 hours), acid concentration (3 to 20%), and solid/liquid ratio (1/10 to 1/5) on the weight loss, lignin content, holocellulose content, and sugar yield for the hydrolysis. The pretreated bark had a high lignin content of 60% resulting from hemicelluloses hydrolysis and phenolic compound condensation.

Keywords: Norway spruce; Bark; Acid hydrolysis; Phenolic content optimization; Response surface methodology

Contact information: a: Université de Lorraine, Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB), Nancy, EA 4370, F-54506 France; b: ENSTIB, 27 rue Philippe Séguin, BP 1041, 88051 EPINAL Cedex 9, France; c: Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, 54506 Vandœuvre les Nancy, France; d: Centre de ressources pour les industries du bois (CRITT Bois), 27 rue Philippe Séguin, B.P 91067 88051, EPINAL cedex 9, France;

* Corresponding authors: rhodanis@wanadoo.fr; emmanuel.fredon@enstib.uhp-nancy.fr

INTRODUCTION

Phenolic resins for wood products have been derived largely from petroleum, a finite natural resource. Some efforts have been devoted to the development of thermosetting phenol-formaldehyde type adhesives from vegetable origins. The best way is the use of tannins or lignin to replace a part of the phenol (Pizzi and Mittal 2003; Yasaki and Collins 1994a,b; Navarette *et al.* 2012). Bark is a low-value wood by-product of sawmills and paper mills, which is a readily available and renewable resource, amounting to about 7% of the total weight of a tree and 12% of the total volume of a tree (Florentin 2011). Investigation of alternative higher value added uses of bark could be economically advantageous according to the biorefinery concept. Moreover, it brings a new contribution to the attempt concerning the climate change by incorporating the carbon from a photosynthetic material into a durable product. The naturally higher phenolic content of bark and lower polysaccharides content relative to wood is convenient for the phenolic thermosetting resins synthesis. Nevertheless, the still remaining carbohydrate fraction is known to induce a negative effect on the curing of the resins, mechanical properties, and durability (Christiansen and Gillespie 1986; Pilato 2010; Yang *et al.* 2006). The aim of this study was to increase the phenolic content (mainly tannins and lignin) in *Picea abies* bark solids remaining after pretreatment with acid hydrolysis. As a consequence, the best way to eliminate the carbohydrate fraction in

biomass is to degrade them. The polysaccharides can be hydrolyzed by thermal, chemical, or enzymatic reaction (Girio *et al.* 2010; Matsushita *et al.* 2010; Mehrotra *et al.* 2010). Bark is a source of phenolic compounds that are enzymatic inhibitors in the enzymatic hydrolysis, and the thermal treatment induces important chemical changes (Tejirian and Xu 2011). These are the reasons why the pretreatment needs to be performed under acid hydrolysis. Optimization of the phenolic content of bark for chemical feedstock could be a better way to upgrade the spruce bark than ethanol production. The pretreated bark will be liquefied and used to synthesize thermosetting resins, which can be used as adhesives (Pan 2007), foams (Alma and Shiraishi 1998), films (Kurimoto *et al.* 2001), composites (Kishi and Fijita 2008), or wood impregnation to improve its durability.

EXPERIMENTAL

Materials

Anhydrous *Picea abies* bark particles were used. The bark was collected in a sawmill of Vosges Department of France. Samples were dried at 103°C until constant weight. Results are based on the anhydrous weight of bark. For higher scale this step will be not necessary. Nevertheless, low moisture is necessary to prevent the degradation of bark in the stock. Bark was milled to pass through a sieve of 400 µm.

Extractive Content

The extractive content of *Picea abies* bark was determined by successive extractions. The solvents were petroleum ether, a mixture of toluene/ethanol (80/20), and water. The extraction was carried in soxhlet apparatus with more than four cycles per hour for 9 h. The extractive content is calculated as a percentage based on the weight of anhydrous bark.

Total Phenolic Content of Extracts

Analysis of total phenolic content of bark was performed employing the literature method involving Folin-Ciocalteu reagent and gallic acid as standard (Wilfred and Ralph 2006). The reaction is based on the reduction of phosphomolybdic acid by phenols in aqueous alkali, allowing determination of total soluble phenolic compounds. The sample was diluted in water (10 mg/mL). Two milliliters of freshly prepared 2% (w/v) of sodium carbonate was added to 0.1 mL of dilute sample and mixed on a vortex mixer. After 5 min at 25°C, 0.1 mL of 1:1 dilution of Folin-Ciocalteu reagent was added. After 30 min at 25°C, the absorbance was read at 750 nm. Gallic acid was used to generate a calibration curve. The results were then reported as gallic acid equivalent per gram of the extract.

Holocellulose Content

The holocellulose content was determined by the chlorite method (Rowell 2005). To 1 g of the sample, 32 mL of hot distilled water was added with 200 µL of acetic acid and 0.4 g of sodium chlorite. The mixture was heated in a water bath at 75°C. After each hour, a fresh portion of 200 µL of acetic acid and 0.4 g of sodium chlorite was added with shaking. The addition of acetic acid and sodium chlorite was repeated until total delignification and the mixture was let in the water bath at 75°C overnight without

further addition of acetic acid and sodium chlorite. After the reaction, the sample was cooled, filtrated on a sintered glass number 3, and washed with acetone and water. Holocellulose was dried at 105°C until constant weight. The holocellulose content was based on the weight of bark without treatment.

Cellulose and Hemicelluloses Content

The hemicelluloses and α -cellulose content was determined by treatment of holocellulose with sodium hydroxide solution and then with acetic acid according to the procedure described by Rowell (2005). Cellulose content was directly calculated from dry residue weight. One-half grams of anhydrous holocellulose was placed into a glass beaker. Two and a half milliliters of 17.5% NaOH solution was added to the holocellulose. A glass rod was used to manipulate lightly the holocellulose until it became soaked with NaOH solution. After the first addition of NaOH solution, 1.25 mL of 17.5% NaOH solution was added three times at 5 min intervals. The mixture was kept at 20°C for 30 min. Then 8.25 mL of distilled water was added, and the mixture was kept at 20°C for 1 h. The cellulose was filtered with a fritted glass crucible of medium porosity with suction and washed with 25 mL of 8.3% NaOH solution. Then the residues were washed with distilled water; 3.75 mL of 10% acetic acid solution was added into the crucible without suction for 3 min. Then, the suction was applied to filter the residues. The residues were washed for the last time with distilled water until the cellulose was free of acid as indicated by pH paper. The residues were dried at 103°C until constant weight. The cellulose content was expressed as the ratio of residues weight on the initial mass of anhydrous bark (with extractive content). The hemicellulose content was deduced from the cellulose content and holocellulose content of the bark.

Klason Lignin Content

Klason lignin is acid-insoluble lignin (ASTM standard D1106 - 96, 2007). A first hydrolysis was achieved in 72% sulfuric acid at 30°C for 60 min. For 0.1 g of the sample, 1.5 mL of 72% sulfuric acid solution was added. Then the reaction mixture was diluted to obtain 3% sulfuric acid and heated at 120°C in an autoclave for 1 h. The reaction mixture was filtered in sintered glass filter number 3 and washed with hot water. The solid residues were dried at 105°C overnight and weighted. The yield of acid insoluble lignin was based on oven dried original bark (%).

Bark Hydrolysis

Bark was hydrolyzed in aqueous solution of sulfuric acid. The unwashed bark was mixed with an acid solution and heated in oil bath at 100°C, under reflux, with a magnetic stirring. The reaction time, acid concentration, and solid/liquid ratio are set by the experimental design (Table 1).

Table 1. Experimental Domain of Central Composite Design

| Factors | Levels | | | | |
|--------------------------|--------|-----------|------------|------------|----------|
| Coded Values | -1.668 | -1 | 0 | 1 | 1.668 |
| Reaction Time | 1 hour | 5.6 hours | 12.5 hours | 19.4 hours | 24 hours |
| Acid Concentration | 3% | 6.4% | 11.5% | 16.6% | 20% |
| Solid/Liquid Ratio (w/w) | 0.01 | 0.0382 | 0.08 | 0.1219 | 0.15 |

At the end of the reaction time the mixture was cooled in an ice bath to stop the reaction. The mixture was filtrated under reduced pressure on a glass fiber filter. The bark was rinsed with distilled water. The hydrolyzed bark was dried to a constant weight at 105°C. The hydrolysate was completed to 1 L with distilled water and was kept refrigerated for further analysis. The mass loss was expressed as the ratio of the mass of bark before and after hydrolysis.

HPAEC-PAD Analyses

Separation and quantification of neutral sugars were performed using a Dionex ICS-3000 system consisting of a SP gradient pump, an AS auto sampler, an ED electrochemical detector with a gold working electrode, an Ag/AgCl reference electrode and Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp., USA). A Carbopac PA1 (4 x 250 mm, Dionex) column with a guard column (4 x 50 mm, Dionex) was used as a stationary phase using isocratic conditions with 1 mM sodium hydroxide as the eluent. Eluents were prepared by dilution of a 46 to 48% NaOH solution (PA S/4930/05 Fisher Scientific) in ultra-pure water. All eluents were degassed before use by flushing helium through for 20 min; subsequently they were kept under a constant helium pressure (eluent degassing module, Dionex). After each run, the column was washed for 10 min with 200 mM NaOH solution and reequilibrated for 15 min with 1 mM sodium hydroxide. Samples were injected through a 25 μ L full loop and separations were performed at 25°C at a rate of 1 mL/min. The pulse sequence for pulsed amperometric detection consisted of a potential of +100 mV (0-200 ms), +100 mV integration (200-400 ms), -2000 mV (410-420 ms), +600 mV (430 ms), and -100 mV (440-500 ms). The results were expressed as a percentage of glucose and non-glucosidic sugars based on the initial mass of anhydrous bark.

Response Surface Methodology

In order to determine the optimal conditions to obtain a maximum phenolic content in the bark, an experimental design with response surface methodology was applied. This experimental design allows studying a phenomenon that can be explained by a quadratic model (Equation 1). β_0 is a constant coefficient, β_i is the coefficient of the factors i , X_i is the level of the factor i , X_j is the level of the factor j , $\beta_{i,j}$ is the coefficient of the first order interaction between the factor i and j , and $\beta_{i,i}$ is the coefficient of the quadratic term of the coefficient i . Three factors determined from a previous experimental design were studied, and their effects on the weight loss, holocellulose content, and Klason lignin yield were determined. For this experimental design, the experimental domain is presented in the Table 1. The experimental design was a central

composite design, and it is showed in Table 4. The results were analyzed using the statistic software R (R Development Core Team 2011). The optimal region were calculated through the first derivate of the mathematical function. Thus, the optimal point was determined by solving the first grade system formed by first derivate equations equal to zero.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^k \beta_i x_i + \sum_{i=0}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=0}^k \beta_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Chemical Bark Composition

The chemical composition of Norway spruce bark is shown in Table 2. Values were examined in the objective of enrichment of phenolic part and minimization of polysaccharides. For this purpose, fresh bark was separated following inner and outer bark. Each of them was analyzed for its main components, cellulose, hemicelluloses, lignin, and total phenol content of extracts. The holocellulose content of inner bark and outer bark were quite similar, with 51.4 and 48.9%, respectively. But outer bark also contained more lignin (32%) than the inner bark (12%). Nevertheless, the Klason lignin of bark is composed of lignin and condensed tannins which are not extracted by the common extraction process.

Table 2. Chemical Composition of *Picea abies* Bark

| | Extractives (%) ^{*1} | | Cellulose (%) [*] | | Hemicellulose (%) [*] | | Klason Lignin (%) [*] | |
|---|-------------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | Average | Standard Deviation | Average | Standard Deviation | Average | Standard Deviation | Average | Standard Deviation |
| Whole Bark | 23.3 | 0.5 | 29.0 | 0.91 | 21.7 | 0.66 | 24.5 | 0.21 |
| Inner Bark | 32.1 | 0.75 | 25.4 | 0.79 | 26.0 | 1.05 | 12.0 | 0.05 |
| Outer Bark | 15.6 | 0.44 | 32.8 | 1.02 | 16.1 | 0.97 | 32.8 | 0.84 |
| *:Based on the weight of anhydrous bark with extractives | | | | | | | | |
| ¹ :Extractives from petroleum ether, toluene/ethanol and water extract | | | | | | | | |

Moreover, bark extracts are known to be constituted of non-cellulosic polysaccharides, stilbene glucosides, low molecular weight phenolic compounds, and condensed tannins (Krogell *et al.* 2011). The inner bark extractives content was twice that of outer bark. Nevertheless, inner bark had lower total phenolic content in water extracts than outer bark with 276 mg/g and 436 mg/g, respectively (Table 3). Phenolic compounds are

a predominant fraction in bark extracts: The yield of total phenols in the toluene/ethanol and water bark extracts were 773 mg/g (gallic acid equivalent) and 401 mg/g, respectively (Table 3). In toluene ethanol extracts, inner bark contained as much phenolic compounds as outer bark. In water extracts, inner bark contains less than outer bark. Krogell *et al.* (2011) indeed found, in inner bark water extracts, predominantly phenolic extractives such as stilbene glucosides and non-phenolic extractives such as saccharides. Most of the condensed tannins, which have a great importance in resin formulation, are found in the inner bark.

Table 3. Total Phenolic Content of *Picea abies* Bark extracts

| | | Average* | Standard Deviation |
|-----------------|------------|----------|--------------------|
| Toluene/Ethanol | Bark | 772.6 | 0.2 |
| | Outer Bark | 775.5 | 0.3 |
| | Inner Bark | 758.8 | 0.2 |
| Water | Bark | 401.6 | 0.03 |
| | Outer Bark | 436.1 | 0.05 |
| | Inner Bark | 276.3 | 0.04 |

*: gallic acid equivalent (mg/g of extracts)

Finally, the difference in global phenolic and carbohydrate parts between outer and inner bark was not important enough to discard one of the fractions. Then, the whole pretreated bark will be used for the thermosetting resins formulation. Nevertheless, it is advantageous to remove the carbohydrate fraction in order to enhance the thermosetting ability.

Response Surface Experimental Design Analysis

Response surface methodology was used to optimize the phenolic content of spruce bark. This method allows finding the quadratic model describing the responses with the factors that were investigated. This kind of experimental design allows for the study of second order phenomena. The response surfaces are presented with only the significant effects. The results of central composite experimental design are presented in Table 4. The analysis of variance and coefficients of response surface are presented in Table 5. The R^2 adjusted was acceptable for studied surfaces responses. Nevertheless, caution should be taken with the surface responses of holocellulose due to a low R^2 adjusted.

Table 4. Factors, Coded Levels, and Responses of Central Composite Experimental Design

| Run | Experimental Factor | | | Responses | | | | | |
|-----|---------------------|--------------------|--------------------|------------|----------------|---------------|----------|------------------------|----------------|
| | Reaction Time | Acid Concentration | Solid/Liquid Ratio | Mass Loss* | Klason Lignin* | Total Sugars* | Glucose* | Non-glucosidic Sugars* | Holocellulose* |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 0.3415 | 0.5013 | 0.1725 | 0.0716 | 0.1010 | 0.3817 |
| 2 | -1 | -1 | 1 | 0.3500 | 0.5080 | 0.1839 | 0.0669 | 0.1170 | 0.3413 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 0.4014 | 0.5666 | 0.1956 | 0.0794 | 0.1161 | 0.2995 |
| 4 | -1 | 1 | 1 | 0.3627 | 0.5438 | 0.1932 | 0.0790 | 0.1142 | 0.3284 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 0.3885 | 0.5139 | 0.2023 | 0.0790 | 0.1233 | 0.3455 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 0.3073 | 0.5163 | 0.1959 | 0.0746 | 0.1213 | 0.3601 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 0.4151 | 0.5865 | 0.1584 | 0.0811 | 0.0773 | 0.3021 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 0.3180 | 0.5877 | 0.1607 | 0.0746 | 0.0860 | 0.2980 |
| 9 | -1.668 | 0 | 0 | 0.3033 | 0.5114 | 0.1782 | 0.0643 | 0.1139 | 0.3870 |
| 10 | 1.668 | 0 | 0 | 0.3754 | 0.5921 | 0.1690 | 0.0783 | 0.0907 | 0.3199 |
| 11 | 0 | -1.668 | 0 | 0.3418 | 0.5007 | 0.1898 | 0.0693 | 0.1205 | 0.3870 |
| 12 | 0 | 1.668 | 0 | 0.3732 | 0.6067 | 0.1479 | 0.0802 | 0.067 | 0.2815 |
| 13 | 0 | 0 | -1.668 | 0.4279 | 0.5463 | 0.1825 | 0.0775 | 0.1050 | 0.3615 |
| 14 | 0 | 0 | 1.668 | 0.3496 | 0.5791 | 0.1827 | 0.0766 | 0.1061 | 0.2939 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0.3856 | 0.5895 | 0.1818 | 0.0743 | 0.1074 | 0.3235 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 0.3895 | 0.5768 | 0.1853 | 0.0769 | 0.1084 | 0.3035 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0.3850 | 0.5791 | 0.1891 | 0.0775 | 0.1115 | 0.3389 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0.3790 | 0.5761 | 0.1868 | 0.0770 | 0.1098 | 0.3112 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0.3822 | 0.5724 | 0.1813 | 0.0766 | 0.1047 | 0.3241 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0.3783 | 0.5831 | 0.1870 | 0.0771 | 0.1099 | 0.3375 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 0.3807 | 0.6010 | 0.1924 | 0.0790 | 0.1134 | 0.3391 |
| 22 | 0 | 0 | 0 | 0.3801 | 0.5706 | 0.1922 | 0.0783 | 0.1139 | 0.3294 |
| 23 | 0 | 0 | 0 | 0.3796 | 0.5998 | 0.1866 | 0.0769 | 0.1096 | 0.3040 |

*: Based on the weight of anhydrous hydrolyzed spruce bark with extractives

The F test value for variance analysis was good with a p-value lower than 0.01. The F test value for the lack of fit was good with a p-value lower than 0.02, except for Klason lignin content and holocellulose content. A p-value lower than 0.05 is usually taken as a limit, but a p-value of 0.1 is still significant. Holocellulose content and Klason lignin content could be fitted better with another model (third order), (Table 4).

Table 5. Analysis of Central Composite Experimental Design for Quadratic Model

| Coefficients | Mass Loss | Klason Lignin | Total Sugars | Glucose | Non-Glucosidic Sugars | Holocellulose Content |
|---|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| β_0 | 0.3822 | 0.5835 | 0.1867 | 0.0770 | 0.1097 | 0.3237 |
| β_1 | 0.0069 ° | 0.0162 ** | -0.0032 | 0.0026 *** | -0.0058 ** | -0.0116 * |
| β_2 | 0.0120 ** | 0.0311 *** | -0.0086 *** | 0.0030 *** | -0.0116 *** | -0.0278 *** |
| β_3 | -0.0250 *** | 0.0031 | 0.0004 | -0.0013 * | 0.0017 | -0.0084 |
| β_{12} | -0.0044 | 0.0054 | -0.0139 *** | -0.0022 * | -0.0117 *** | -0.0013 |
| β_{13} | -0.0185 ** | 0.0025 | -0.0016 | -0.0007 | -0.0009 | 0.0028 |
| β_{23} | -0.0079 | -0.0038 | -0.0006 | 0.0003 | -0.0009 | 0.0633 |
| β_{11} | -0.0154 *** | -0.0141 ** | -0.0029 | -0.0017 ** | -0.0012 | 0.0092 ° |
| β_{22} | -0.0088 * | -0.0134 ** | -0.0047 * | -0.0005 | -0.0042 * | 0.0023 |
| β_{33} | 0.0024 | -0.0102 * | 0.0003 | 0.0003 | -0.00003 | -0.00008 |
| R^2 | 0,8914 | 0,9009 | 0,8471 | 0,8461 | 0,8762 | 0,752 |
| R^2 Adjusted | 0,8163 | 0,8322 | 0,7413 | 0,7395 | 0,7904 | 0,5803 |
| Residual Standart Error | 0.0135 | 0.0145 | 0.0067 | 0.0022 | 0.0064 | 0.0195 |
| Variance analysis | | | | | | |
| F_{exp} | 11,86 | 13.13 | 8.00 | 7.94 | 10.22 | 4.38 |
| Prob>F | 0.0001 | <0.0001 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0001 | 0.0083 |
| Lack of fit | | | | | | |
| F_{exp} | 32.25 | 2.68 | 5.88 | 5.62 | 11.05 | 3.22 |
| Prob>F | <0.0001 | 0.1037 | 0.0143 | 0.0162 | 0.0020 | 0.0689 |
| Significant Factors: P value<0.001=***; P value<0.01=**; P value<0.05=*; P value<0.1=°. | | | | | | |

Mass loss analysis

Figure 1 shows the response surface of the mass loss. The mass loss is represented as a function of reaction time and acid concentration. One response surface is presented for each solid/liquid ratio levels of -1.668, 0, and 1.668. The most significant effects were the solid/liquid ratio (β_3) and the quadratic effect of the reaction time (β_{11}). The acid concentration (β_2) and the interaction between reaction time and solid/liquid ratio were also significant (β_{13}). The reaction time (β_1) and the quadratic effect of the acid concentration (β_{22}) had low effect on the mass loss. The interactions β_{12} , β_{23} , and the quadratic effect of solid/liquid ratio (β_{33}) were negligible (Table 5). The mass loss as a function of reaction time reached a maximum. The optimal reaction time did not change greatly with the acid concentration, but the mass loss was higher when the acid concentration increased. The optimal reaction time and the mass loss were greatly influenced by the solid/liquid ratio. The optimal reaction time was longer and the mass loss was higher when the solid/liquid ratio was lower. Then, the interaction between reaction time and solid/liquid ratio was significant and was the only significant interaction. The non-negligible quadratic effect of the reaction time on the mass loss could be explained by condensation reactions resulting from degradation products of

carbohydrate as furfural (Nguyen *et al.* 1999; Sakostschikoff *et al.* 1934; Stanciu and Ciurea 2008) and condensed tannins polymerization under acidic conditions (Evelyn *et al.* 1960).

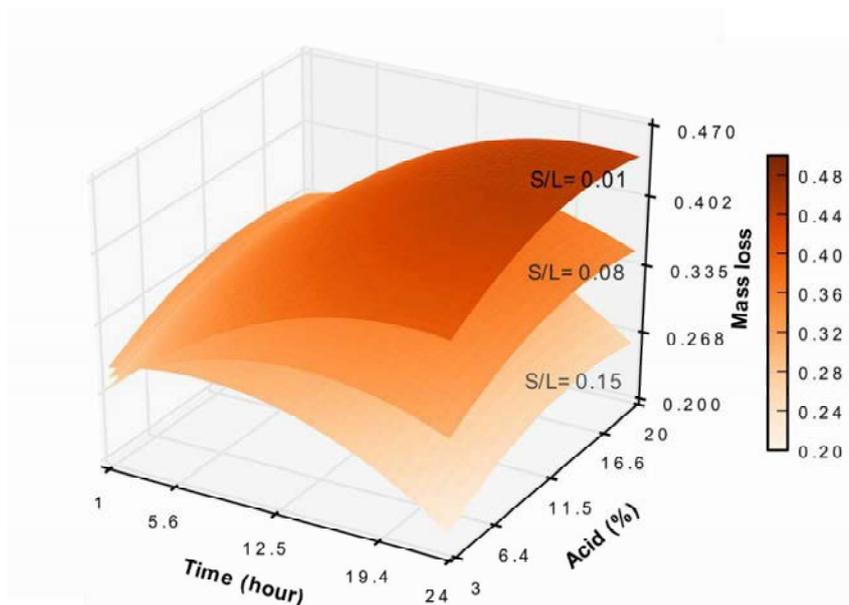


Fig. 1. Response surface of mass loss

Klason lignin content

The Klason lignin of hydrolyzed barks is composed of lignin and condensed tannin. Figure 2 shows the response surface of the Klason lignin content, represented as a function of reaction time and acid concentration.

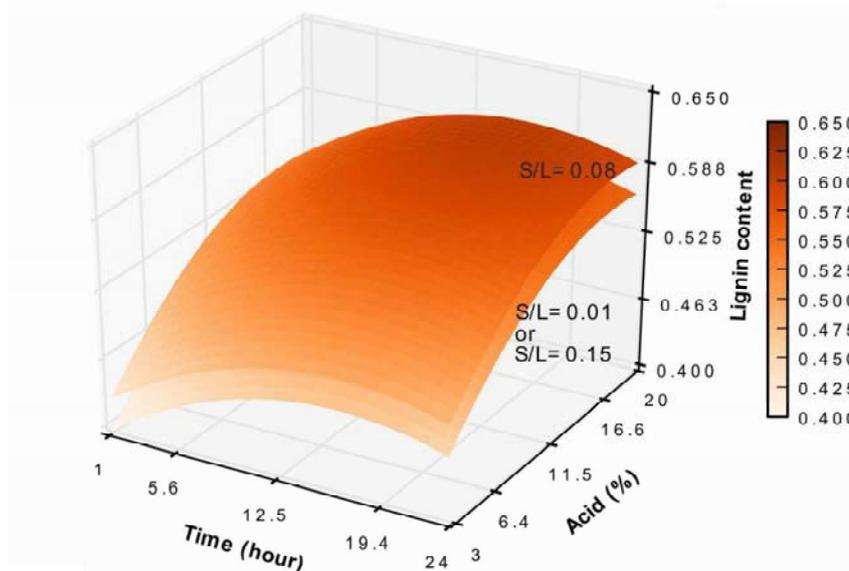


Fig. 2. Response surface of lignin content

Response surfaces are presented for the following solid/liquid ratio levels: -1.668, 0, and 1.668. The levels -1.668 and 1.668 are represented by the same surface. The Klason lignin content was most significantly influenced by the main effect of acid

concentration (β_1), then by the main effect of reaction time (β_2) and all the quadratic effects (β_{11} , β_{22} , β_{33}). The interactions and the solid/liquid ratio were negligible (Table 5). Klason lignin content increased with high acid concentration and reached a maximum of 60% at optimal reaction time.

Holocellulose content

Figure 3 shows the response surface of the holocellulose content. The holocellulose content is represented as a function of reaction time and acid concentration. The holocellulose content was mainly influenced by the main effect of reaction time (β_1) and acid concentration (β_2), and also the quadratic effect of the reaction time (β_{11}). The effects of solid/liquid ratio (β_3), the interactions (β_{12} , β_{13} , β_{23}), the quadratic effects of the acid concentration (β_{22}), and the solid/liquid ratio (β_{33}) were negligible. The acid concentration (β_2) is the most significant factor (Table 5). Holocellulose content clearly decreased with increasing of reaction time and acid concentration due to hydrolysis of polysaccharides.

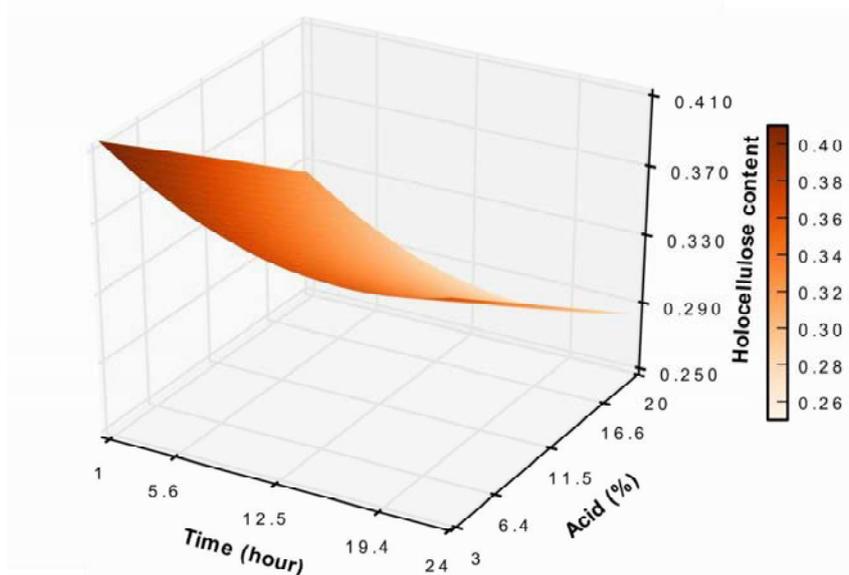


Fig. 3. Response surface of holocellulose content

Total sugar recovery

Figure 4 shows the response surface of sugar recovery. The sugar recovery in hydrolysate is represented as a function of reaction time and acid concentration. The sugar recovery was mainly influenced by the acid concentration, the interaction between reaction time and acid concentration (β_{12}), and the quadratic effect of acid concentration (β_{22}). The other coefficients were negligible (Table 5). For a low acid concentration, the sugar recovery increased with increasing of the reaction time. For a high acid concentration, the sugar recovery decreases with increasing of the reaction time. That is the reason why the interaction between reaction time and acid concentration is so important. The decreasing of sugar recovery is due to furfural formation from sugar degradation reaction.

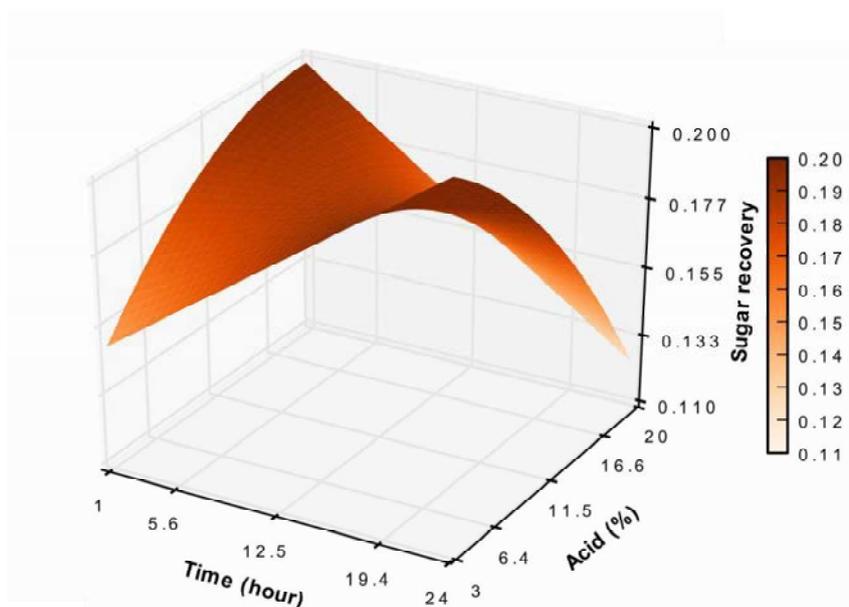


Fig. 4. Response surface of sugar recovery

Glucose and non-glucosidic sugars recovery

Figures 5 and 6 show the response surface of glucose and non-glucosidic sugars from hemicelluloses, respectively. The glucose and other sugars are represented as a function of reaction time and acid concentration. The glucose content of hydrolysate after bark hydrolysis was influenced by the reaction time, the acid concentration, the solid/liquid ratio, the interaction between the reaction time and the acid concentration, and also the quadratic effect of the reaction time. The other effects were negligible. Variations of the glucose content were low. Cellulose is difficult to hydrolyze. The effect of the acid concentration was higher for a short reaction time. The effect of reaction time was also higher for a low acid concentration. This means that the interaction between reaction time and acid concentration was important.

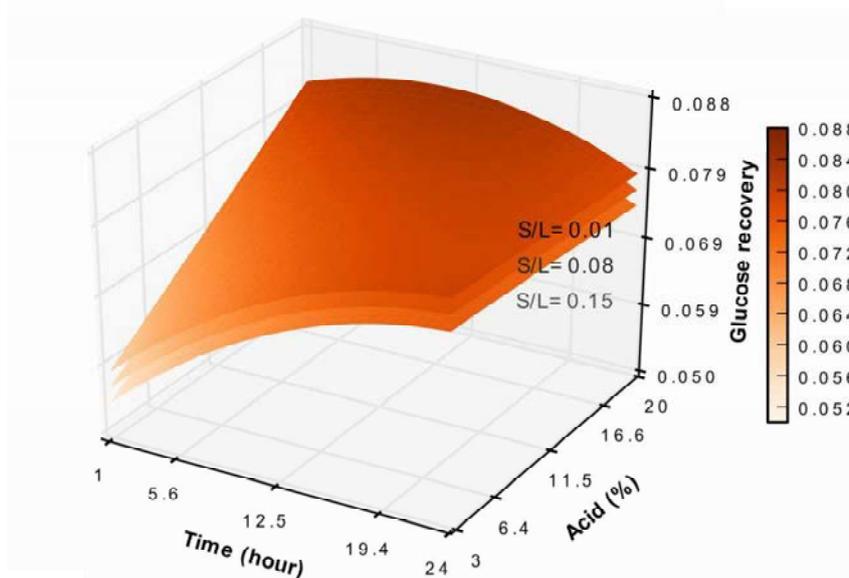


Fig. 5. Response surface of glucose recovery

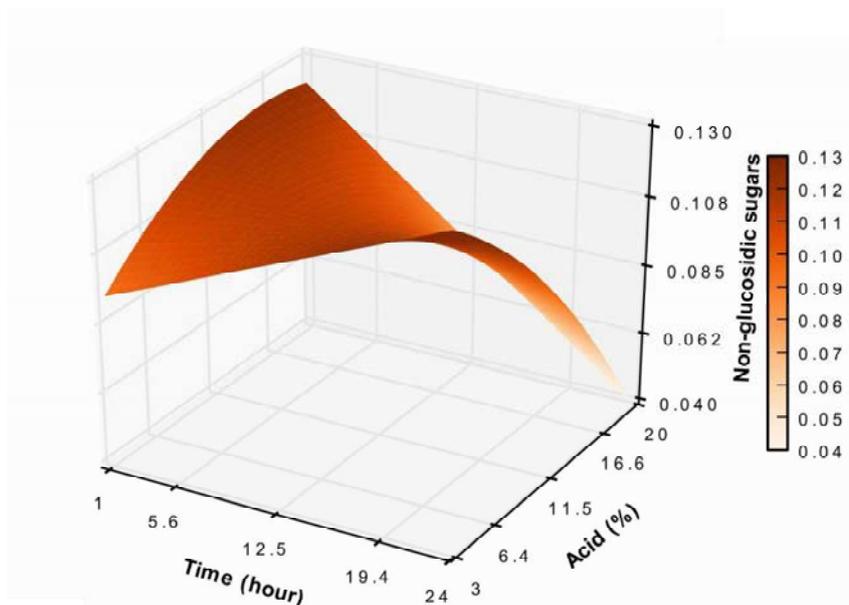


Fig. 6. Response surface of non-glucosidic sugars recovery

The sugars from hemicellulose content of hydrolysate after bark hydrolysis is influenced by the reaction time, acid concentration, the interaction between the reaction time and acid concentration, and the quadratic effects of acid concentration. Other effects like solid/liquid ratio are negligible. The response surfaces of total sugar recovery are mainly influenced by the hemicelluloses hydrolysis. The variation of the glucose content in hydrolysate is low. High reaction time and high acid concentration enhance the sugar degradation.

Extractive content

The extractives content of the initial bark was 23.3% and decreased to about 15% after hydrolysis. The extractives content of hydrolyzed spruce bark could not be described by the model because the adjusted R^2 value was too low. The extractives content did not seem to be influenced significantly by the factors in the experimental domain that was investigated.

Response Surface Experimental Design Analysis

The optimized conditions are based mainly on the Klason lignin and holocellulose content of bark due to the condensation of phenolic compounds such as tannins under acidic condition and non-extractive condensed tannin (Evelyn *et al.* 1960; Krogell *et al.* 2011). The optimized conditions were a reaction time of 18.12 h, an acid concentration of 18%, and a solid/liquid ratio of 0.08. A total hemicelluloses hydrolysis is reached under reflux at 100°C with these optimal conditions. The final chemical composition of spruce bark reached 60% of lignin content. The holocellulose content was quite similar to the cellulose content of initial bark, and the extractives content reached 15%.

The optimized holocellulose content was 28%. It was lowered to the cellulose content of initial spruce bark (29%). It can be deduced that cellulose is not totally hydrolyzed in our experimental domain, due to its high crystallinity. Amorphous cellulose may contribute to a small part of the holocellulose hydrolysis. Cellulose hydrolysis under acidic conditions would require a two-step hydrolysis with concentrated acid and dilute acid, or a hydrolysis reaction in a pressurized reactor at high temperature

with dilute acid (Taberzadeh and Karimi 2007). On the contrary, all of the hemicelluloses seemed to be degraded. Otherwise, glucose recovery showed a low variation, as indicated in Fig. 5. It may be released by hemicelluloses such as glucomannans and storage polysaccharides such as starch. The non-glucosidic sugars of *Picea abies* bark are composed of arabinose, mannose, galactose, and xylose. The predominant sugar in the *Picea abies* bark was arabinose with approximately 4%. The yield of galactose, mannose, and xylose were close to 2%.

Comparison of surfaces response between total sugars, glucose, and other sugar content shows that sugars recovery was mainly influenced by the hemicellulose hydrolysis. In our experimental domain, both reaction time and acid concentration led to strong decreases in sugar recovery, which has been correlated to furfural formation. This compound is known to be able to condense with some phenolic compounds such as tannins and lignin (Nguyen *et al.* 1999; Sakostschikoff *et al.* 1934; Stanciu and Ciurea 2008).

The total phenolic content release during acid hydrolysis is low. Reported concentration of aromatic/phenolic compounds is normally a few milligrams per liter. This is due to the low solubility of phenolic compounds and low degradation of lignin during the hydrolysis process (Taberzadeh and Karimi 2007). The determination of total phenolic compounds for a low concentration was not reliable due to the effect of the variation in phenolic compounds composition which can influence the efficiency of the reduction of the Folin-Ciocalteu reagent (Wilfred and Ralph 2006).

Extractives were decreased to 15%: some extractives, especially hydrophilic compounds were released during the hydrolysis. Tannins are subject to self-condensation due to the acidity of the hydrolysis solution (Evelyn *et al.* 1960; Krogell *et al.* 2011). Condensed tannins under heat and mineral acid produce compounds like phlobaphenes that are insoluble in water (Hemingway and Dward Laks 1992).

The results show an important effect of the solid/liquid ratio on the mass loss. Nevertheless, this factor had low effects on the other responses. This could be explained by the addition of the low effects on the holocellulose content, Klason lignin, and sugar recovery. Tannins condensation and condensation between phenolic compounds and furfural can explain that mass loss is not optimal when most severe conditions are applied. According to the low effect of the solid/liquid ratio on the Klason lignin and holocellulose content, it will be good to keep high solid/liquid ratio in order to reduce the water and energy consumption.

Our optimal conditions are not usual in the hydrolysis process because of the low resulting sugar recovery. For example, the optimal conditions of hemicellulose hydrolysis of sorghum straw in hydrochloric acid were 6% HCl at 100°C, 83 min for a hydrolysis of 88% of theoretical xylose (Herrera *et al.* 2004). Under this condition, 88% of hemicelluloses could be hydrolyzed in our experimental design. In our experimental domain, the simple sugar recovery was optimized under low acid concentration and long reaction time (3% sulfuric acid for 24 h) and also under high acid concentration with a short reaction time (20% sulfuric acid for 1 h). For comparison, our optimal conditions for phenolic content optimization were a high acid concentration for a long time (18% of sulfuric acid for 18 h).

CONCLUSIONS

1. The objective of this study was to optimize the phenolic content of spruce bark. For this purpose, the carbohydrate content was reduced by the acid hydrolysis process. The phenolic content of bark is represented by the Klason lignin content due to the condensation of soluble phenolic compound in the acidic solution, and the non-extractable condensed tannins. The goal was achieved, such that the pretreated bark reached a Klason lignin content of 60% under optimal conditions.
2. Hemicelluloses were totally hydrolyzed and cellulose was not totally degraded, due to its crystallinity.
3. The phenolic compounds such as tannin condensed under the acidic conditions employed, increasing the Klason lignin yield.
4. Compared to usual studies dealing with biomass hydrolysis for ethanol, our work explored unusual experimental domain with more severe conditions leading to degradation of sugars.
5. The pretreated bark is expected to be more convenient for the synthesis of liquefied products based thermosetting phenolic resins because of higher phenolic content.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge CG88 (Conseil général des Vosges), ANRT (Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie) and the CPeR 2007-2013, Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand est (Competitiveness Fibre Cluster) for their financial support.

REFERENCES CITED

- Alma, M. H., and Shiraishi, N. (1998). "Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood," *Holz als Roh-und Werkstoff* 56, 245-246.
- ASTM standard D1106 - 96 (2007). "Test method for acid-insoluble lignin in wood," *ASTM International*.
- Christiansen, A. W., and Gillespie, R. H. (1986). "Potential of carbohydrates for exterior types adhesives," *Forest Products Journal* 36, 20-28.
- Evelyn, S. R., Maihs, E. A., and Roux, D. G. (1960). "The oxidative condensation of (+)-catechin," *Biochemical Journal* 76, 23-27.
- Florentin, G. H. (2011). "Mémento 2010-2011," *Technical Report*, Technologic Institute FCBA, France.
- Girio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Marques, S., and Bogel Lukasik, R. (2010). "Hemicellulose for a fuel ethanol: A review," *Bioresource Technology* 101, 4775-4800.
- Hemingway, R. W., and Dward Laks, P. (1992). *Plants Polyphenols, Synthesis, Properties, Significance*, Springer Science, United States.

- Herrera, A., Téllez-Luis, S. J., Gonzalez-Cabriaes, J. J., Ramirez, J. A., and Vasquez, M. (2004). "Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure," *Journal of Food Engineering* 63, 103-109.
- Kishi, H., and Fijita, A. (2008). "Wood-base epoxy resins and the ramie fiber reinforced composites," *Environmental Engineering and Management Journal* 7, 517-523.
- Krogell, J., Holmbom, B., Pranovich, A., Hemming, J., and Willfor, S. (2011). "Extraction and chemical characterization of Norway spruce inner and outer bark," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, In press.
- Kurimoto, Y., Koizumi, A., Doi, S., Tamura, Y., and Ono, H. (2001). "Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood," *Biomass and Bioenergy* 21, 381-390.
- Matsushita, Y., Yamauchi, K., Takabe, K., Awan, T., Yoshinaga, A., Kato, M., Kobayashi, T., Asada, T., Furujo, A., and Fukushima, K. (2010). "Enzymatic saccharification of eucalyptus bark using hydrothermal pretreatment with carbon dioxide," *Bioresource Technology* 101, 4936-4939.
- Mehrotra, R., Singh, P., and Kandpal, H. (2010). "Near infrared spectroscopic investigation of the thermal degradation of wood," *Thermochimica Acta* 507-508, 60-65.
- Navarette, P., Pizzi, A., Pasch, H., and Delmotte, L. (2012). "Study on lignin-glyoxal reaction by MALDI-TOF and CP-MAS 13C-NMR," *Journal of Adhesion Science and Technology* 26(8-9), 1069-1082.
- Nguyen, Q. A., Tucker, M. P., Keller, F. A., Beaty, D. A., Connors, K. M., and Eddy, F. P. (1999). "Dilute acid hydrolysis of softwoods," *Apply Biochemistry and Biotechnology* 77-79.
- Pan, H. (2007). "Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives," Ph.D. thesis, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.
- Pilato, L. (2010). *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer, United States.
- Pizzi, A., and Mittal, K. (2003). *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York.
- R Development Core Team (2011). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Rowell, R. M. (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, United States.
- Sakostschikoff, A. P., Iwanova, W. T., Kurennowa, A. M. (1934). "Determination of pentosans in vegetable containing tannins," *Industrial and Engineering Chemistry* 6, 205-208.
- Stanciu, C., and Ciurea, A. (2008). "Research concerning formation, characterization and recovery of lignin polymeric deposits in order to get some lignin-phenol-formaldehyde resins," *Materiale Plastice* 45.
- Taberzadeh, M. J., and Karimi, K. (2007). "Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review," *BioResources* 2, 472-499.
- Tejirian, A., and Xu, F. (2011). "Inhibition of enzymatic cellulolysis by phenolic compounds," *Enzyme and Microbial Technology* 48, 239-247.
- Wilfred, V., and Ralph, N. (2006). *Phenolic Compounds Biochemistry*, Springer Sciences, Netherlands.

- Yang, I., Kuo, M., and Myers, D. J. (2006). "Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood," *Journal of the American Oil Chemists Society* 83, 231-237.
- Yasaki, Y., and Collins, P. J. (1994a). "Wood adhesives from *Pinus radiata* bark," *Holz als Roh-und Werkstoff* 52, 185-190.
- Yasaki, Y., and Collins, P. J. (1994b). "Wood adhesives on tannin extracts from barks of some pine and spruce species," *Holz als Roh-und Werkstoff* 52, 307-310.

Article submitted: October 14, 2012; Peer review completed: November 27, 2012;
Revised version received and accepted: January 11, 2013; Published: January 23, 2013.

Bibliographie

- K. ACIKALIN, F. KARACA et E. BOLAT : Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks. *Fuel Processing Technology*, 87(1):17–24, 2005.
- ADEME : Feuille de route : Chimie du végétal. *Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie*, p. 1–35, 2012.
- M. H. ALMA et N. SHIRAIISHI : Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(4):245–246, 1998.
- K. ANDREJ : Wood liquefaction. In *Next generation biofuels and biobased chemicals*, Ljubljana, Slovenia, 2009. National institute of chemistry.
- ASTM D1106 - 96 : Standard test method for acid-insoluble lignin in wood. Rapport technique, ASTM International, 2007.
- F. BEHRENDT, Y. NEUBAUER, M. OEVERMANN, B. WILMES et N. ZOBEL : Direct liquefaction of biomass. *Chemical Engineering and Technology*, 31(5):667–677, 2008.
- F. BUDIJA, C. TAVZES, L. ZUPANCIC-KRALIJ et M. PETRIC : Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource Technology*, 100:3316–3323, 2009.
- N. CORDEIRO, M. BELGACEM, A. SILVESTRE, C. PASCOAL NETO et A. GANDINI : Cork suberin as a new source of chemicals. 1. isolation and chemical characterization of its composition. *Biological Macromolecules*, 22:71–80, 1998.
- M. DEKA et C. SAIKA : Chemical modification of wood with thermosetting resin : effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, 73:179–181, 2000.
- R. DEWITT : Polymeres bio-sourcés, normalisation et activités du groupe solvay. In *AG Valbiom*, vol. 98, p. 1961–1968. Solvay, 2010.
- F. DIETRICH et W. GERD : *Wood : Chemistry, Ultrastructure, reactions*. Walter DeGruyter, Berlin, New York, 1983.
- M. H. EL-BARBARY et P. M. SUNG : Liquefaction of pine bark using phenol and lower alcohol with methanesulfonic acid catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8(4): 359–364, 2002.
- S. R. EVELYN, E. A. MAIHS et D. G. ROUX : The oxidative condensation of (+)-catechin. *Biochemical Journal*, 76:23–27, 1960.

- Z. FANG, T. SATO, R. SMITH, H. INOMATA, K. ARAI et J. KOZINSKI : Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, 99(9):3424–3430, 2008.
- G. H. FLORENTIN : Mémento 2010-2011. Rapport technique, Technologic Institut FCBA, 2011.
- T. FURUNO, I. Y. et H. KAJITA : The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin : a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls. *Journal of Wood Science and Technology*, 37:349–361, 2004.
- C. P. GABRIELLI et F. A. KAMKE : Phenol-formaldehyde impregnation of densified wood for improved dimensional stability. *Wood Science and Technology*, 44:95–104, 2010.
- J. GE, W. ZHONG, Z. GUO, W. LI et K. SAKAI : Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. highly resilient foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(12):2575–2580, 2000.
- W. GINDL, F. ZARGAR-YAGHUBI et R. WIMMER : Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. *Bioresource Technology*, 87:325–330, 2003.
- J. GRAÇA et S. SANTOS : Suberin : A biopolyester of plant 's skin. *Macromolecular Bioscience*, 7:128–135, 2007.
- K. HAJIME, F. AKIRA, M. HIKARU, M. SATOSHI et M. ATSUSHI : Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Applied Polymer Science*, 102(3):2285–2292, 2006.
- R. W. HEMINGWAY et P. DWARD LAKS, éditeurs. *Plants polyphenols, synthesis, properties, significance*. Springer Science, 1992.
- A. HERRERA, S. J. TÉLLEZ-LUIS, J. J. GONZÁLEZ-CABRIALES, J. A. RAMÍREZ et M. VÁSQUEZ : Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. *Journal of Food Engineering*, 63:103–109, 2004.
- F. HUANG, P. M. SINGH et A. J. RAGAUSKAS : Characterization of milled wood lignin in loblolly pine stem wood, residue, and bark. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59:12910–12916, 2011.
- M. HUMAR, F. BUDIJA, D. HRASTNIK, B. LESAR et M. PETRIC : Potentials of liquefied CCB treated waste wood for wood preservation. *Drvna Industrija*, 62(3):213–218, 2011.
- A. JABBAR et T. TIMELL : Isolation and characterization of a cellulose from the inner bark of white birch (*Betula papyrifera*). *Canadian Journal of Chemistry*, 38, 1960.
- G. JACQUES et C. LEE : *Introduction to experimental design with JMP software examples*. SAS publishing, Etats-Unis, 2007.
- E. JASIUKAITYTE, M. KUNAVER et M. STRLIC : Cellulose liquefaction in acidified ethylene glycol. *Cellulose*, 16(3):393–405, 2009.
- F. KARACA : Molecular mass distribution and structural characterization of liquefaction products of a biomass waste material. *Energy Fuels*, 20(1):383–387, 2006.

-
- S. S. KIM, H. N. YU, H. I. UK et D. GIL LEE : Characteristics of wood-polymer composite for journal bearing materials. *Composite Structures*, 86:279–284, 2008.
- H. KISHI et A. FIJITA : Wood-base epoxy resins and the ramie fiber reinforced composites. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5):517–523, 2008.
- M. KOBAYASHI, T. ASANO, M. KAJIYAMA et B. TOMITA : Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of Wood Science*, 50(5):407–414, 2004.
- S. KOKKI : *Chemistry of Bark, Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, Inc, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, seconde édition, 2001.
- J. KROGELL, B. HOLMBOM, A. PRANOVICH, J. HEMMING et S. WILLFOR : Extraction and chemical characterization of norway spruce inner and outer bark. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, In press, 2011.
- A. KRZAN et M. KUNAVER : Microwave heating in wood liquefaction. *Applied Polymer Science*, 101(2):1051–1056, 2006.
- A. KRZAN, M. KUNAVER et V. TISLER : Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. *Acta Chemica SLoventica*, 52:253–258, 2005.
- A. KRZAN et E. ZAGAR : Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresource Technology*, 100(12):3143–3146, 2009.
- M. KUNAVER, E. JASIUKAITYTE, N. CUK et J. G. GUTHRIE : Liquefaction of wood, synthesis and characterization of liquefied wood polyester derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, 115:1265–1271, 2010.
- Y. KURIMOTO, A. KOIZUMI, S. DOI, Y. TAMURA et H. ONO : Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass and Bioenergy*, 21(5):381–390, 2001.
- S. LATIEULE : L'industrie chimique confirme son engagement. *Formule Verte*, 2:8–9, 2010.
- L. LIN, Y. YAO, M. YOSHIOKA et N. SHIRAISHI : Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(2):351–357, 1997.
- L. LIN, S. NAKAGAME, Y. YAO, M. YOSHIOKA et N. SHIRAISHI : Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. *Holzforschung*, 55:625–630, 2001.
- D. MALDAS et N. SHIRAISHI : Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 12(4):273–279, 1997.
- A. MAMHOUD, A. EISSA, M. OMAR, E. sawy A.A. et S. A.F. : Improvements of white pine wood properties by impregnation with unsaturated polyesters in admixture with styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 82:1410–1416, 2001.
- F. MARTIN-DUPONT, V. GLOAGUEN, R. GRANET, M. GUILBTON, H. MORVAN et P. KRAUSZ : Heavy metals adsorption by crude coniferous barks : a modelling study. *Journal of Environmental Science and Health*, 37:1063–1073, 2002.

- F. MARTIN-DUPONT, V. GLOAGUEN, M. GUILLOTON, R. GRANET et P. KRAUSZ : Study of the chemical interaction between barks and heavy metal cations in the sorption process. *Journal of Environmental Science and Health*, 41:149–160, 2006.
- K. MATZKE et M. RIEDERER : A comparative study into the chemical constitution of cutins and suberins from *Picea abies* (L.) Karst., *Quercus robur* L., and *Fagus sylvatica* L. *Planta*, 185:233–245, 1991.
- H. MIYAFUJI, K. MIYATA, S. SAKA, F. UEDA et M. MORI : Reaction behavior of wood in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Wood Science*, 55(3):215–219, 2009.
- D. MOURANT, D.-Q. YANG et C. ROY : Decay resistance of PF-pyrolytic oil resin-treated wood. *Forest Products Journal*, 57(5):30–35, 2007.
- S. P. MUN, I. A. GILMOUR et P. J. JORDAN : Effect of organic sulfonic acids as catalysts during phenol liquefaction of *Pinus radiata* bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(5):720–726, 2006.
- Q. A. NGUYEN, M. P. TUCKER, F. A. KELLER, D. A. BEATY, K. M. CONNORS et F. P. EDDY : Dilute acid hydrolysis of softwoods. *Apply Biochemistry and biotechnology*, 77–79, 1999.
- M. C. NHGUELE : *Développement de panneaux de particules à base d'écorces d'épinette noire et de peuplier faux tremble*. Doctorat en science du bois, Université de Laval, 2008.
- NORME NF EN 12092 T76-102 : Adhésifs, détermination de la viscosité. Rapport technique, AFNOR, 2002.
- NORME NF EN 1245 T76-103 : Adhésifs, détermination du pH. Rapport technique, AFNOR, 1999.
- NORME NF EN 827 T76-101 : Adhésifs à l'eau - détermination de l'extrait sec conventionnel et de l'extrait à masse constante. Rapport technique, AFNOR, 1983.
- NORME NF ISO 9396 : Détermination du temps de gélification pour les résols. Rapport technique, AFNOR, 2001.
- H. PAN : *Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives*. Thèse de doctorat, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2007.
- H. PAN, T. SHUPE et C. HSE : Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), 2007.
- H. PAN, T. F. SHUPE et C.-Y. HSE : Synthesis and cure kinetics of liquefied wood/phenol/formaldehyde resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108:1837–1844, 2008.
- H. PAN, Z. ZHENG et C. Y. HSE : Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its applications in preparation of polyurethane foams. *European Journal of Wood and Wood Products*, p. 1–10, 2011.
- D. PARMENTELOT : *Ecoscopie des vosges*. Direction départementale de l'Agriculture et de la Forêt des Vosges, 2008.

-
- H. PEREIRA : Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber L.* *Wood Science and Technology*, 22:211–218, 1988.
- A. PIZZI et K. MITTAL : *Handbook of adhesive technology*. Marcel Dekker, New York, United States, 2003.
- rapport PIPAM : Marché actuel des nouveaux produits issus du bois et évolutions à échéance 2020. *Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques*, p. 1–200, 2012.
- S. REZZOUG et R. CAPART : Liquefaction of wood in two successive steps, solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment. *Applied energy*, 72(3-4):631–644, 2002.
- S. REZZOUG et R. CAPART : Assessment of wood liquefaction in acidified ethylene glycol using experimental design methodology. *Energy conversion and Management*, 44(5):781–792, 2003.
- R. M. ROWELL : *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, United States, 2005.
- J. RUSSELL et W. RIEMATH : Method for making adhesive from biomass, 1985.
- A. P. SAKOSTSCHIKOFF, W. T. IWANOVA et A. M. KURENOWA : Determination of pentosans in vegetable containing tannins. *Industrial and Engineering Chemistry*, 6(3):205–208, 1934.
- C. SCHÄDEL, A. BLÖCHL, A. RICHTER et G. HOCH : Quantification and monosaccharides composition of hemicelluloses from different plant functional types. *Plant Physiology and biochemistry*, 48:1–8, 2010.
- M. I. SHAMS, N. KAGEMORI et H. YANO : Compressive deformation of wood impregnated with low molecular weight phenol formaldehyde (PF) resin. IV : species dependency. *Journal of Wood Science Technology*, 52:179–183, 2006.
- M. I. SHAMS et H. YANO : Compressive deformation of phenol formaldehyde (PF) resin-impregnated wood related to the molecular weight of resin. *Wood Science and Technology*, 45:73–81, 2011.
- H. SHUI, Z. CHEN, Z. WANG et D. ZHANG : Kinetics of shenhua coal liquefaction catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 solid acid. *Fuel*, 2009.
- C. SIEVERS, M. VALENZUELA-OLARTE, T. MARZIALETTI, I. MUSIN, P. AGRAWAL et C. JONES : Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3):1277–1286, 2009.
- J. SORVARI, E. SJÖSTRÖM, A. KLEMOLA et J. LAINE : Chemical characterization of wood constituents, especially lignin, in fractions separated from middle lamella and secondary wall of norway spruce. *Wood Science and Technology*, 20:35–51, 1986.
- A. J. STAMM et B. R.H. : Decay resistance and dimensional stability of five modified woods. *Forest Product Journal*, p. 22–26, 1960.
- C. STANCIU et A. CIUREA : Research concerning formation, characterization and recovery of lignin polymeric deposits in order to get some lignin-phenol-formaldehyde resins. *Materiale Plastice*, 45(3), 2008.

- M. J. TABERZADEH et K. KARIMI : Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials : A review. *BioResources*, 2(3):472–499, 2007.
- S. TOHMURA, G. LI et T. QIN : Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2), 2005.
- G. TONDI, A. PIZZI et R. OLIVES : Natural tannin based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Ciencia y tecnologia*, 10(3):219–227, 2008.
- M.-C. TROUY-TRIBOULOT et P. TRIBOULOT : Matériau bois - durabilité. *Techniques de l'Ingénieur*, C926:1–17, 2012.
- H. WANG et H.-Z. CHEN : A novel method of utilizing the biomass : Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38:95–102, 2007.
- M. WANG, C. XU et M. LEITCH : Liquefaction of cornstalk in hot-compressed phenol-water medium to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resin. *Bioresource Technology*, 100(7):2305–2307, 2009.
- V. WILFRED et N. RALPH : *Phenolic Compounds Biochemistry*. Springer Sciences, P.O. Box 17.3300 AA Dordrecht, The Netherlands, 2006.
- L. WU, S. GUO, C. WANG et Z. YANG : Production of alkanes (C7–C29) from different part of poplar tree via direct deoxy-liquefaction. *Bioresource Technology*, 100(6):2069–2076, 2009.
- Q. XIANG, Y. LEE, P. O. PETERSON et R. W. TORGET : Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, p. 105–108, 2003.
- T. XIE et F. CHEN : Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(5):1961–1968, 2005.
- T. YAMADA, M. ARATANI, S. KUBO et H. ONO : Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *Journal of Wood Science*, 53(6):487–493, 2007.
- T. YAMADA et H. ONO : Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, 70(1):61–67, 1999.
- T. YAMADA et H. ONO : Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47(6):458–464, 2001.
- Y. YANG, A. GILBERT et C. XU : Production of bio-crude from forestry waste by hydro-liquefaction in sub-/super-critical methanol. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 55(3), 2009.
- F. YU, Y. LIU, X. PAN, X. LIN, C. LIU, P. CHEN et R. RUAN : Liquefaction of corn stover and preparation of polyester from the liquefied polyol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 130:574–585, 2006.
- X. YUAN, H. CAO, H. LI, G. ZENG, J. TONG et L. WANG : Quantitative and qualitative analysis of products formed during co-liquefaction of biomass and synthetic polymer mixtures in sub- and supercritical water. *Fuel Processing Technology*, 90(3):428–434, 2009.

-
- M. ZANETTI et A. PIZZI : Colloidal aggregation of MUF polycondensation resins : Formulation influence and storage stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 91:2690–2699, 2004.
- L. ZHANG et G. GELLERSTEDT : *Characterization of lignocellulosic materials : 2D Hetero-nuclear (^1H - ^{13}C) single quantum correlation (HSQC) NMR analysis of norway spruce bark components*. Blackwell Publishing, 2008.
- Q. ZHANG, G. ZHAO et S. HU : Factors affecting the resinification of liquefied phenolated wood. *Forestry Studies in China*, 7(2):38–42, 2005.
- T. ZHANG, Y. ZHOU, D. LIU et L. PETRUS : Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresource Technology*, 98(7):1454–1459, 2007.
- G. ZHENHUA et L. DOONG : Chemical modification of poplar wood with foaming polyurethane resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 104:2980–2985, 2007.
- J. ZHU, H. ABHYANKAR, NASSIOPOULOS et J. NJUGANE : Tannin based flax fibre reinforced composites for structural applications in vehicles. *Materials Science and Engineering*, 40:1–8, 2012.

Liquéfaction d'écorces en vue de leur valorisation pour le développement de nouveaux produits de traitement du bois

Résumé

Les travaux de recherche présentés portent sur l'utilisation des produits de la liquéfaction des écorces d'épicéa dans le phénol pour la préservation du bois. Les produits de la liquéfaction permettent la synthèse d'une résine thermodurcissable de type phénolique. Les résines formulées sont imprégnées dans le bois suivi d'un durcissement in situ. Un prétraitement est mis au point dans le but d'enrichir la fraction phénolique des écorces. Ce prétraitement consiste à hydrolyser les polysaccharides principalement la cellulose et les hémicelluloses dans une solution acide. Ce prétraitement permet d'obtenir un taux de lignine dans les écorces de 60 %, et un taux de cellulose de 28 %.

Un procédé de liquéfaction dans un système composé de phénol, d'eau et d'éthanol est optimisé dans le but d'obtenir des taux de liquéfaction supérieur à 85 %, et un taux d'écorces liquéfiées par rapport à la masse de phénol supérieur à 50 %. Les produits de la liquéfaction présentent l'avantage de polymériser sans ajout de formaldéhyde.

La durabilité conférée au bois par les résines est bonne, surtout pour les résines phénol/formaldéhyde. Les résines sont peu lessivables. L'imprégnation du bois par les résines provoque un gonflement du bois ce qui améliore la stabilité dimensionnelle de ce dernier.

Mots-clés: hydrolyse, écorce, liquéfaction, résine thermodurcissable, préservation du bois.

Liquefaction of bark for the development of new products for wood preservation

Abstract

This work focuses on the use of liquefaction products of spruce bark in phenol for the wood preservation. The liquefaction products allow the synthesis of phenolic thermosetting resins. The formulated resins were impregnated into the wood followed by in situ polymerization. A pretreatment was developed in order to increase the phenolic compounds in the spruce bark. This step is an acid hydrolysis of polysaccharides. This pretreatment allowed obtaining a Klason lignin content of 60 %, and a cellulose content of 28 %.

A liquefaction process was developed in a mixture of solvent composed of phenol, ethanol, and water. The optimized experimental conditions allowed obtaining a liquefaction yield superior to 85 %, with liquified bark/phenol ratio superior to 50 %. The liquified products had the advantage to polymerize without formaldehyde.

The resins enhanced the wood durability especially for the phenol/formaldehyde resins. The leaching was low. The wood impregnation allowed a wood swelling, thereby the impregnated wood had a better dimensional stability.

Keywords: hydrolysis, bark, liquefaction, thermosetting resin, wood preservation.