



Université
de Toulouse

THÈSE

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

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Sciences des Agroressources

Présentée et soutenue par :
Leslie JACQUEMIN

le : mercredi 12 décembre 2012

Titre :
Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote
Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un
agro-procédé

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle UMR 1010

Directeur(s) de Thèse :
M. Pierre-Yves PONTALIER - Maître de conférences INPT ENSIACET
Mme Caroline SABLAYROLLES - Maître de conférences INPT ENSIACET

Rapporteurs :
M. Jean-Marc ENGASSER - Professeur ENSAIA Nancy
Mme Geneviève GESAN-GUIZIOU - Directrice de recherche INRA Rennes

Membre(s) du jury :
M. Arnaud HELIAS - Maître de conférences Montpellier SupAgro
M. Jean-Marc LE LANN - Professeur INPT ENSIACET
M. Luc SAULNIER - Directeur de recherche INRA Angers-Nantes
M. Carlos VACA GARCIA - Professeur INPT ENSIACET
M. Luc RIGAL - Ingénieur de recherche INPT ENSIACET (membre invité)

RÉSUMÉ

L'objectif de ces travaux vise à évaluer les performances techniques et environnementales d'un procédé de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et sons de blé.

La démarche employée consiste dans un premier temps à évaluer la faisabilité du procédé à une échelle pilote. Celui-ci implique notamment une opération de fractionnement par extrusion bi-vis et des étapes de concentration-purification par une combinaison d'ultrafiltration et de chromatographie sur résine. Il est comparé à un procédé plus classique où l'extrait extrudé subit une évaporation et une précipitation éthanolique. L'étude des compositions chimiques des extraits et des poudres produites à chaque étape du procédé permet d'observer que l'extrusion bi-vis donne des rendements plus faibles que d'autres techniques d'extraction, mais présente des avantages en termes d'échelle, de continuité du procédé, et de faibles consommations d'eau. Par ailleurs, l'ultrafiltration est une technique intéressante car elle permet une purification et une concentration des extraits simultanées et la chromatographie sur résine s'est avérée être une solution attractive pour la décoloration des extraits.

Dans un second temps, la méthodologie d'analyse du cycle de vie (ACV) a été appliquée au procédé. Celle-ci a mis en avant le fort impact environnemental généré par certaines opérations unitaires et a donné lieu à l'identification de priorités d'actions pour l'amélioration du procédé. Ainsi, le scénario mettant en jeu une combinaison de l'ultrafiltration avec une chromatographie sur résine semble plus avantageux que celui mettant en jeu une évaporation sous vide combinée à une précipitation éthanolique. La démarche employée apporte également des réponses méthodologiques sur la démarche d'ACV appliquée aux procédés : l'importance de prendre en compte différentes méthodes de caractérisation, de tester la sensibilité de l'étude à l'unité fonctionnelle et aux hypothèses initiales ont été mises en avant.

Enfin, dans le but de démontrer sa forte potentialité dans le domaine des procédés, l'ACV a été appliquée à certaines opérations unitaires. L'intérêt d'étudier l'influence des conditions opératoires des procédés sur les impacts environnementaux a été démontré. Par ailleurs, la nécessité de développer des outils de modélisation des procédés qui pourront être couplés à ceux de l'ACV afin d'intégrer pleinement les critères environnementaux au dimensionnement des procédés a été mis en avant.

Mots-clés : Analyse du cycle de vie, bioraffinerie, agro-procédé, hémicelluloses, blé.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the technical and environmental performance of a fractionation and purification process of hemicelluloses from wheat straw and bran.

The approach used was first to assess the feasibility of the process on a pilot scale. This implied setting up twin-screw extrusion, concentration steps by ultrafiltration and a purification step by ion exchange chromatography. It was compared to a more traditional process where the extruded extract was treated by evaporation and ethanol precipitation. Study of the chemical composition of extracts and powders produced at each stage of the process, showed that the twin-screw extrusion gave lower yields than other extraction techniques, but had the advantage in terms of scale, continuity of the process and low water consumption. Furthermore, ultrafiltration is an interesting technique because it allows simultaneous purification and concentration of the extracts, and ion exchange chromatography proved to be an attractive solution for the removal of coloured compounds.

In a second step, the life cycle assessment (LCA) methodology was applied to the process. This highlighted the strong environmental impact generated by some unit operations, and resulted in the identification of priorities to improve the process. Thus, the scenario involving a combination of ultrafiltration with ion exchange chromatography appears to be more advantageous than that involving vacuum evaporation combined with ethanol precipitation. The approach used also provides methodological answers for LCA applied to processes: the importance of taking into account different characterization methods, testing the sensitivity of the study to the functional unit, and reconsidering the initial assumptions, has been stressed.

Finally, in order to demonstrate its high potential in the field of processes, LCA has been applied to some unit operations. The interest of studying the influence of process operating conditions on environmental impacts has been demonstrated. In addition, the need to develop tools for modelling processes that can be coupled to those of LCA in order to fully integrate environmental criteria into process design, has been highlighted.

Keywords: Life Cycle Analysis, biorefinery, agro-process, hemicelluloses, wheat.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

| | |
|----------------------|---|
| ABSTRACT/RÉSUMÉ..... | i |
|----------------------|---|

| | |
|-----------------------|-----|
| SOMMAIRE GÉNÉRAL..... | iii |
|-----------------------|-----|

| | |
|--------------------|----|
| REMERCIEMENTS..... | xi |
|--------------------|----|

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....5

| | |
|---|----------|
| 1 LA MATIÈRE PREMIÈRE VÉGÉTALE : LE BLÉ ET SES COPRODUITS..... | 9 |
|---|----------|

| | |
|---|----------|
| 1.1 Le blé, une céréale d'importance | 9 |
|---|----------|

| | |
|----------------------------------|---|
| 1.1.1 Description générale | 9 |
|----------------------------------|---|

| | |
|--|----|
| 1.1.2 Importance économique et stratégique du blé : quelques chiffres..... | 10 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 1.1.3 Utilisation du blé et de ses coproduits en France..... | 12 |
|--|----|

| | |
|--|-----------|
| 1.2 Description des constituants de la plante et de leurs filières de valorisation..... | 12 |
|--|-----------|

| | |
|----------------------------|----|
| 1.2.1 Le grain de blé..... | 12 |
|----------------------------|----|

| | |
|--------------------------|----|
| 1.2.2 Le son de blé..... | 14 |
|--------------------------|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| 1.2.3 La paille de blé..... | 16 |
|-----------------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| 1.3 Caractéristiques physico-chimiques des constituants des pailles et des sons de blé | 21 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| 1.3.1 La paroi cellulaire : source principale de polysaccharides chez les plantes..... | 21 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 1.3.2 Structures chimiques des constituants des parois cellulaires..... | 23 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 1.3.3 Les interactions des différents composants au sein des parois cellulaires | 34 |
|---|----|

| | |
|----------------------------|-----------|
| 1.4 Conclusion..... | 36 |
|----------------------------|-----------|

| | |
|--|-----------|
| 2 LES PROCÉDÉS DE FRACTIONNEMENT, DE PURIFICATION ET DE VALORISATION DES HÉMICELLULOSES | 37 |
|--|-----------|

| | |
|--|-----------|
| 2.1 La bioraffinerie, un concept incontournable pour la valorisation de la biomasse | 37 |
|--|-----------|

| | |
|--|-----------|
| 2.2 Fractionnement des sons et pailles de blé | 37 |
|--|-----------|

| | |
|---|----|
| 2.2.1 Extraction de la fraction amylacée du son de blé..... | 39 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 2.2.2 Extraction de la fraction ligneuse..... | 40 |
|---|----|

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.2.3 | Extraction des fractions hémicellulosiques des céréales..... | 41 |
| 2.3 | Procédés de concentration et de purification des hémicelluloses | 48 |
| 2.3.1 | Emploi de techniques membranaires pour la purification et la concentration des extraits d'hémicelluloses | 48 |
| 2.3.2 | Emploi de la chromatographie sur résine pour la décoloration des extraits d'hémicelluloses..... | 51 |
| 2.4 | Procédés d'isolement et de séchage des hémicelluloses | 52 |
| 2.4.1 | Isolement des hémicelluloses par précipitation éthanolique..... | 53 |
| 2.4.2 | Procédés de séchage..... | 53 |
| 2.5 | Fabrication de films à partir de polymères végétaux..... | 53 |
| 2.5.1 | Des plastiques classiques aux plastiques biosourcés | 53 |
| 2.5.2 | Procédés de fabrication de films à partir d'arabinoxylanes | 55 |
| 2.5.3 | Caractérisation des films..... | 56 |
| 2.5.4 | Amélioration des propriétés filmogènes par l'ajout de plastifiants | 63 |
| 2.5.5 | Etat-de-l'art et perspectives des travaux mis en œuvre pour la fabrication des films d'arabinoxylanes | 64 |
| 2.6 | Conclusion..... | 64 |
| 3 | L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV) | 65 |
| 3.1 | Introduction : Définition, enjeux et méthodologie de l'ACV | 65 |
| 3.1.1 | Définition et enjeux | 65 |
| 3.1.2 | Méthodologie..... | 66 |
| 3.2 | Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review..... | 72 |
| 3.2.1 | Introduction | 73 |
| 3.2.2 | Industrial Ecology and Process Systems Engineering | 74 |
| 3.2.3 | Life Cycle assessment | 79 |
| 3.2.4 | LCA and process design: state of the art and challenges..... | 81 |
| 3.2.5 | Conclusion..... | 88 |
| 4 | CONCLUSION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX..... | 90 |

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES.....93

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ORIGINE ET COMPOSITION INITIALE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE | 97 |
| 1.1 | Le son de blé..... | 97 |
| 1.2 | La paille de blé | 98 |
| 1.3 | Les réactifs chimiques..... | 98 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2 | PROCÉDÉ D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION DES HÉMICELLULOSES DE BLÉ | 99 |
| 2.1 | Introduction..... | 99 |
| 2.2 | Prétraitements | 100 |
| 2.2.1 | Broyage | 100 |
| 2.2.2 | Désamidonnation | 100 |
| 2.3 | Fractionnement de la matière végétale | 103 |
| 2.3.1 | Extrusion bi-vis | 103 |
| 2.3.2 | Séparation liquide-solide..... | 110 |
| 2.4 | Concentration et purification des volumes d'extraits hémicellulosiques | 111 |
| 2.4.1 | Evaporation sous pression réduite..... | 112 |
| 2.4.2 | Ultrafiltration..... | 113 |
| 2.4.3 | Chromatographie sur résine..... | 116 |
| 2.5 | Récupération des poudres d'hémicelluloses et procédés de séchage | 117 |
| 2.5.1 | Précipitation éthanolique..... | 117 |
| 2.5.2 | Lyophilisation..... | 118 |
| 3 | ANALYSE DU CYCLE DE VIE | 120 |
| 3.1 | Réalisation de l'inventaire de production | 120 |
| 3.1.1 | Démarche générale..... | 120 |
| 3.1.2 | Calculs d'inventaire de production | 122 |
| 3.2 | Choix des méthodes d'évaluation | 137 |
| 3.2.1 | ReCiPe 2008..... | 137 |
| 3.2.2 | Impact 2002+..... | 139 |
| 3.2.3 | USEtox™..... | 139 |
| 3.3 | Interprétation..... | 140 |
| 3.3.1 | Présentation des résultats | 140 |
| 3.3.2 | Analyse de sensibilité | 141 |
| 3.3.3 | Analyse des incertitudes | 141 |
| 3.4 | Outils utilisés | 144 |
| 3.4.1 | Bases de données..... | 144 |
| 3.4.2 | Logiciels d'ACV..... | 145 |
| 4 | CONCLUSION : PRÉSENTATION DES CAMPAGNES D'EXTRUSION | 146 |
| 4.1 | Condition A, désamidonnation à l'eau..... | 146 |
| 4.2 | Condition B, désamidonnation à l'eau..... | 148 |
| 4.3 | Condition B, désamidonnation par voie enzymatique | 149 |

CHAPITRE III : ETUDE DES POTENTIALITÉS D'EXTRACTION ET DE VALORISATION D'HÉMICELLULOSES DE BLÉ À UNE ÉCHELLE PILOTE.....151

| | | |
|------------|--|------------|
| 1 | INTRODUCTION | 155 |
| 2 | PERFORMANCE EVALUATION OF A SEMI-INDUSTRIAL PRODUCTION PROCESS OF ARABINOXYLANS FROM WHEAT BRAN | 156 |
| 2.1 | Introduction..... | 158 |
| 2.2 | Materials and Methods..... | 160 |
| 2.2.1 | Extraction process..... | 160 |
| 2.2.2 | Purification process..... | 161 |
| 2.2.3 | Powder recovery..... | 162 |
| 2.2.4 | Analytical | 162 |
| 2.3 | Results and discussion | 163 |
| 2.3.1 | General description of the process | 163 |
| 2.3.2 | Extraction | 164 |
| 2.3.3 | Liquid-solid separation | 166 |
| 2.3.4 | Concentration and purification | 167 |
| 2.4 | Conclusion..... | 172 |
| 3 | COMPARISON OF DIFFERENT TWIN-SCREW EXTRACTION CONDITIONS FOR ARABINOXYLANS PRODUCTION | 173 |
| 3.1 | Introduction..... | 174 |
| 3.2 | Materials and Methods..... | 175 |
| 3.2.1 | General description of the process | 177 |
| 3.2.2 | Extraction process..... | 177 |
| 3.2.3 | Purification process..... | 179 |
| 3.2.4 | Powder recovery..... | 180 |
| 3.2.5 | Analytical | 180 |
| 3.3 | Results and discussion | 181 |
| 3.3.1 | Raw material..... | 181 |
| 3.3.2 | Extraction | 182 |
| 3.3.3 | Concentration and purification | 185 |
| 3.3.4 | Recovery yields | 187 |
| 3.4 | Conclusion..... | 188 |
| 4 | EXTRUDED FILMS FROM WHEAT BRAN HEMICELLULOSES | 190 |
| 4.1 | Introduction..... | 191 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 Materials and Methods | 193 |
| 4.2.1 Hemicelluloses extraction and purification process..... | 193 |
| 4.2.2 Film formation..... | 196 |
| 4.2.3 Film characterisation..... | 197 |
| 4.3 Results and Discussion | 198 |
| 4.3.1 Characteristics of cast and extruded films plasticized with glycerol and sorbitol..... | 198 |
| 4.3.2 Effect of powder composition and plasticizers on extruded film properties..... | 203 |
| 4.4 Conclusion | 206 |
| 5 CONCLUSION | 207 |

CHAPITRE IV : ANALYSE DU CYCLE DE VIE D'UN AGRO-PROCÉDÉ,.....209

| | |
|--|------------|
| 1 INTRODUCTION | 213 |
| 2 DÉFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ÉTUDE | 214 |
| 2.1 Objectifs | 214 |
| 2.2 Champs de l'étude | 214 |
| 2.2.1 Fonction du système et unité fonctionnelle | 214 |
| 2.2.2 Frontières du système | 215 |
| 2.2.3 Hypothèses initiales..... | 215 |
| 2.2.4 Scénarios considérés | 215 |
| 3 INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE | 219 |
| 3.1 Description du cycle de vie et des flux associés | 219 |
| 3.2 Recueil et qualité des données | 220 |
| 3.2.1 Recueil des données de l'inventaire de production : intrants et émissions | 220 |
| 3.2.2 Recueil des données d'émissions et extractions | 220 |
| 3.2.3 Analyse de la qualité des données | 220 |
| 3.3 Résultats de l'inventaire de production | 222 |
| 4 EVALUATION DES IMPACTS : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION | 223 |
| 4.1 Contribution des procédés unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires | 223 |
| 4.2 Comparaison des scénarios pour la condition A | 225 |
| 4.2.1 Comparaison générale des scénarios | 225 |
| 4.2.2 Analyses de Monte Carlo | 229 |
| 4.3 Effets des conditions expérimentales de l'extrusion sur la caractérisation des impacts intermédiaires | 229 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.4 | Conclusion intermédiaire | 230 |
| 5 | ETUDE DE SENSIBILITÉ..... | 233 |
| 5.1 | Sensibilité à la méthode d'évaluation employée | 233 |
| 5.2 | Sensibilité à l'unité fonctionnelle choisie..... | 236 |
| 5.3 | Sensibilité aux limites du système et aux hypothèses initiales..... | 238 |
| 5.3.1 | Prise en compte de la production des résidus de culture dans les limites du système .. | 238 |
| 5.3.2 | Prise en compte des transports dans les limites du système | 241 |
| 5.3.3 | Prise en compte du raffinat en tant que coproduit dans les limites du système | 246 |
| 6 | CONCLUSION | 250 |

CHAPITRE V : MODÉLISATION DES PROCÉDÉS POUR L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE.....253

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | INTRODUCTION | 257 |
| 2 | COUPLAGE DE PROSIMPLUS AVEC LA MÉTHODOLOGIE ACV, EXEMPLE DE L'ÉVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DU RECYCLAGE DE L'ÉTHANOL | 258 |
| 2.1 | Définition des objectifs et du champ de l'étude | 258 |
| 2.1.1 | Objectifs..... | 258 |
| 2.1.2 | Frontières du système et hypothèses | 259 |
| 2.2 | Inventaire du cycle de vie : cadre méthodologique | 259 |
| 2.2.1 | Conditions d'utilisation de ProSimPlus..... | 259 |
| 2.2.2 | Recueil des données | 261 |
| 2.2.3 | Résultats d'inventaire de production | 262 |
| 2.3 | Couplage entre l'ACV et ProSimPlus | 263 |
| 2.3.1 | Etude de l'influence du taux de reflux sur l'impact environnemental du recyclage | 263 |
| 2.3.2 | Etude de l'influence du taux de récupération en éthanol sur l'impact environnemental du recyclage | 265 |
| 2.3.3 | Etude de l'impact environnemental du recyclage de l'éthanol sur le procédé..... | 267 |
| 2.4 | Conclusion..... | 269 |
| 3 | COUPLAGE D'UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL AVEC LA MÉTHODOLOGIE D'ACV, EXEMPLE DE L'ÉTUDE DE L'OPÉRATION UNITAIRE D'ULTRAFILTRATION | 271 |
| 3.1 | Définition des objectifs et du champ de l'étude | 272 |
| 3.1.1 | Objectifs..... | 272 |
| 3.1.2 | Frontières du système et hypothèses | 272 |

| | |
|---|------------|
| 3.2 Inventaire du cycle de vie : cadre méthodologique | 274 |
| 3.2.1 Modèle expérimental d'ultrafiltration | 274 |
| 3.2.2 Recueil des données | 277 |
| 3.2.3 Résultats d'inventaire | 284 |
| 3.3 Réponses amenées par le couplage du modèle expérimental avec la démarche ACV pour l'analyse de l'étape d'ultrafiltration | 289 |
| 3.3.1 ACV préliminaire de l'opération unitaire d'ultrafiltration | 289 |
| 3.3.2 Etude de l'influence des conditions opératoires sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration | 291 |
| 3.3.3 Etude de l'influence des paramètres structurels sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration | 294 |
| 3.4 Conclusion | 297 |
| 4 CONCLUSION ET PRÉCONISATIONS MÉTHODOLOGIQUES..... | 299 |
| | |
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | 301 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 309 |
| | |
| Liste des abréviations françaises et anglaises..... | 325 |
| | |
| PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES AU COURS DE LA THÈSE..... | 329 |

REMERCIEMENTS

L'imaginaire collectif a tendance à se représenter le doctorant comme un être solitaire face à son sujet. Ceci est une idée fautive. Je dirais plutôt qu'au commencement, le doctorant est un être inconscient... Inconscient lorsqu'il débute de l'investissement que sa thèse va lui demander, certes, mais surtout inconscient de toutes les rencontres qu'il va faire et de l'expérience humaine qu'il s'apprête à vivre. Ces remerciements ne décriront jamais assez bien celle qui a été la mienne, mais ils tâcheront de raconter au mieux la richesse des relations engagées lors de ces travaux.

En premier lieu, je souhaite saluer toutes les personnes sans qui ces travaux n'auraient pu voir le jour.

Je remercie chaleureusement le professeur Carlos VACA GARCIA de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle. Votre exigence scientifique et votre souci constant de former au mieux les doctorants du laboratoire au métier de chercheur nous poussent à aller chercher toujours plus loin des résultats d'excellence. Merci également d'avoir accepté de participer à mon jury et pour tous les commentaires judicieux que vous avez formulés.

Je ne remercierai jamais assez mon directeur de thèse, Pierre-Yves PONTALIER et ma co-directrice de thèse, Caroline SABLAYROLLES. Pierre-Yves, merci d'avoir pensé ce projet original et pluridisciplinaire et de t'être battu pour lui. Merci d'avoir su me convaincre d'y prendre part et d'avoir affronté les difficultés techniques à mes côtés ! Caroline, merci pour le regard éclairé que tu as porté sur chacune de mes avancées et surtout pour ton enthousiasme communicatif et ton écoute qui m'ont permis de rebondir dans les moments difficiles. Surtout merci à tous les deux pour vos caractères et visions si complémentaires qui ont été le socle de l'originalité de ce travail !

Je voudrais remercier également les membres du jury qui ont contribué à améliorer ce travail à travers leurs visions respectives. Monsieur Jean-Marc LE LANN, je vous suis très reconnaissante d'avoir accepté de présider ce jury. J'en suis d'autant plus flattée que, étant passée successivement au CPP, à l'ENSAT puis à l'ENSIACET, je suis un « pur produit de l'INPT » dont vous êtes un personnage fort. Merci aux rapporteurs, Madame Geneviève GESAN-GUIZIOU et Monsieur Jean-Marc ENGASSER d'avoir bien voulu juger mon manuscrit. Vous avez fourni des rapports très complets. Vos remarques ont été justes et vos questions pertinentes m'ont aidé à améliorer ce travail comme il se doit. Je voudrais également remercier Monsieur Arnaud HELIAS pour son regard aiguisé sur l'ACV. J'aurais aimé pouvoir discuter plus longuement de la problématique avec vous, mais mon petit doigt me dit que nous nous recroiserons sans doute, au détour d'un congrès. Luc SAULNIER, merci pour votre expertise relative aux hémicelluloses, j'ai beaucoup appris à votre contact, lors des réunions d'avancement de VALOWHEAT. En outre, il n'y a pas meilleur guide que vous pour rendre Helsinki charmante, même en visite expresse, dans la nuit, le froid et à 10 jours d'une soutenance ! Enfin, merci à Monsieur Luc RIGAL d'avoir toujours été

présent en support pendant ces trois années et d'avoir apporté sa grande expertise sur l'extrusion lors des discussions.

Bien entendu, ces travaux n'auraient jamais pu se concrétiser sans l'aide du personnel du LCA qui œuvre au quotidien au bon déroulement de chacun de nos projets...

A commencer par Cathy DOUMENG qui a guidé mes premiers pas en extrusion avec une extrême gentillesse et dont la disparition a été une immense peine pour tous...

Anne LUNG, je te remercie d'avoir fait face à ces moments d'incertitude, lors du redémarrage du Tournaire par exemple, où les circuits d'eau et de vapeur n'ont pas toujours tenu le coup, nous gratifiant au passage d'une petite douche d'eau croupie... Merci aussi pour ta disponibilité au quotidien et tout ces petits « trucs et astuces » partagés. Didier DANGLAS, je ne connais personne d'aussi réactif et qui sache amadouer si subtilement n'importe quelle machine. Je te remercie ainsi qu'Emmanuelle DAO et Ingrid PELLETIER pour votre aide logistique quotidienne. Ces essais de production à l'échelle pilote n'auraient pas pu être réalisés sans l'aide précieuse de Laure CANDY pour l'extrusion et Eric LACROUX pour la centrifugation... Bien entendu, nombre de petites mains travailleuses sont venues prêter main forte pour des tâches parfois plus que pénibles... Merci à mes trois stagiaires Mathilde FEYDEAU, Florian GARCIA et Elodie GLEIZE pour cela et tout le reste ! Les autres travailleurs de l'ombre se reconnaîtront, je leur fais part de toute ma gratitude !

D'un point de vue moins technique et plus scientifique, je dois un grand merci à Antoine ROUILLY pour son expertise sur les biomatériaux. J'espère que les travaux engagés avec Helsinki pourront donner lieu à une belle publication. Merci également à Joël ALBET pour son aide relative à la simulation sur ProsimPlus.

Enfin, ce sont les sourires échangés et les oreilles attentives croisées aux coins des couloirs qui ont rendu le quotidien de ces trois ans plus agréable à vivre. Eric, Mike, Candice, Julie, Marion, Céline, Christophe, Kamal, Glodnaz, Jean-François, Virginie, Philippe... c'est à vous que je les dois.

Le laboratoire est un lieu de mixité où étudiants, techniciens, ingénieurs, cadres et doctorants cherchent en chœur, mais il se crée inévitablement une alchimie particulière entre thésards... La similarité du challenge dans lequel ils se sont engagés en étant sans doute la clef.

Cette alchimie, je la dois à ceux que j'ai vu, avec un pincement au cœur, soutenir avant moi. Matthieu, Emilie, Lupita, William, Claire, Elodie, Sylvain, Dorothée, Bassam, Louise, Romain, Nicoletta, Rawan, merci de m'avoir accueillie, guidée et d'avoir ouvert la route.

Je la dois aussi à mes compagnons de route, ayant commencé en même temps et ayant ou étant sur le point de soutenir... Alla, Anaïs : ce furent des moments importants. Julien, Clément, Zaher, Houssein, Carl, Manon, Audrey, Jordan, Pranudda et les Guillaumes : tout plein de courage dans cette dernière ligne droite ! Enfin, il y a cette nouvelle génération si enthousiaste et

prometteuse dont je ne peux citer tous les noms mais qui font aujourd'hui la vie du laboratoire (une pensée particulière, tout de même, pour Natalia, Alice, Assad, Benjamin et Bastien !). Du ski, des raquettes, des triathlons, des concerts, des bons repas et soirées... continuez à profiter de cette tranche de vie particulière !

Je ressors de ces trois ans de thèse riche de nouvelles amitiés qui me sont très précieuses !

Matthieu, c'est en grande partie à toi que je dois ma décision d'être en thèse ! Merci d'avoir répondu à mes interrogations de manière si objective et d'avoir été par la suite si attentif à mon évolution ! Julien, si on m'avait dit sur les bancs de la maternelle qu'un jour tu serais mon principal soutien lors de ma très lointaine soutenance de thèse, je n'y aurais pas cru, mais aujourd'hui, je suis très heureuse d'avoir pu bénéficier de tes conseils et encouragements ! Guillaume, mon partenaire ACViste, merci pour ton oreille toujours attentive et ces moments de partage, je souhaite qu'il y en ait beaucoup d'autres ! William, ton rire est mon préféré ! J'aime à partager ces moments de vie importants avec toi et je te souhaite toute la réussite possible dans tes projets ! Lupita, Emilie et Emeline, nous voguons peu à peu vers d'autres horizons que ceux du LCA mais c'est toujours des moments de grand bonheur que je partage avec vous. Merci Emilie pour tes conseils toujours avisés lors de mes innombrables questionnements : ils ont porté leurs fruits ! Lupita, ta douceur et ta gentillesse me sont très chères... As-tu déjà été à Rio ? Emeline, tu es mon amie « rayon de soleil », surtout ne change pas ! Enfin, Jul, tu sais tout le bien que je pense de toi. Je te remercie pour tes encouragements perpétuels au cours de ces années. Tu trouves peu à peu ta voie et j'en suis très heureuse !

En dernier lieu, je souhaite remercier ma famille et toute ses « valeurs ajoutées » et assimilées pour leur inconditionnel soutien.

Sophie et Jean, avoir fait le choix de venir vivre à Toulouse était si judicieux... Festoyer avec vous, grands amateurs de produits du terroir, est un plaisir dont je me passerais difficilement ! Vous avez été (et vous êtes !) d'un soutien sans faille ! Merci à toi, Coline, d'être à l'écoute depuis de si nombreuses années. La littéraire et la scientifique - si différentes et pourtant si proches : t'avoir à mes côtés est une immense richesse ! Marion, nous avons évoluées ensemble ces dernières années et tu es devenue une de mes plus proches, pour ma plus grande joie ! Je sais que tu as la force nécessaire pour affronter ces mois à venir difficiles et que tu vas faire une très belle thèse !

Merci à ma belle-famille pour leur constante attention. Avec vous, j'ai découvert les plaisirs d'une famille (toujours plus) nombreuse. C'est un ravissement !

Merci à mes parents, ma Chloé, mon « petit » Simon, et mes grands parents, tout simplement. Car en en disant plus, je n'en dirai jamais assez.

Enfin, merci à toi Cédric d'avoir supporté mon absence et mes doutes de ces derniers mois. Le moment n'était pas idéal mais l'euphorie partagée des premiers pas dans cette nouvelle vie en valait vraiment la peine

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La quantité de biomasse produite sur les continents de la planète est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche annuelle. Elle constitue ainsi le réservoir renouvelable d'une vaste quantité de molécules aux propriétés diverses (molécules de structures, de réserve ou possédant une activité biologique). Aussi, un des leviers identifié pour la réduction des dommages environnementaux générés par les activités humaines réside dans la valorisation de cette biomasse (*Anastas et al., 2000*). Longtemps utilisée dans son intégralité ou après des transformations élémentaires pour la production de textile, de papier, de bois de construction ou de chauffage, la biomasse est entrée depuis le début des années 1980 dans une nouvelle ère : celle de « la bioraffinerie ». Elle consiste à fractionner les végétaux pour en extraire différents composés et obtenir des produits d'usages dans les domaines énergétiques (biocarburants), chimiques (polymères, tensioactifs, solvants, agromatériaux,...) et agroalimentaires.

Le laboratoire de chimie agro-industrielle INPT-ENSIACET contribue depuis plusieurs années, grâce son thème de recherche axé sur la « Valorisation Non-alimentaire des Agro-ressources », à augmenter les connaissances scientifiques relatives à la valorisation de coproduits de l'agriculture actuellement peu ou pas valorisés. Par ailleurs, la majorité des travaux réalisés au laboratoire visent à développer des schémas de bioraffinerie permettant d'isoler les composants de la biomasse et à leur trouver des voies de valorisation non-énergétiques. Ainsi, les fractions ligneuses, cellulosiques, hémicellulosiques, protéiques et amylacées sont considérées pour leurs propriétés fonctionnelles (épaississantes, collantes, etc.) ou leurs aptitudes à développer des matériaux (films, résines, panneaux, etc.).

Dans une logique de valorisation de produits largement disponibles à une échelle régionale, de nombreux travaux ont été réalisés sur la paille et le son de blé. Une suite d'études a ainsi mis en évidence le fort potentiel que représente la technologie d'extrusion bi-vis comme contacteur-séparateur pour le fractionnement combiné de ces deux coproduits de la culture du blé (*Magro, 1995; Raynal-Ioualalen, 1996; Maréchal, 2001*). L'action thermo-mécano-chimique appliquée à la matière grâce à cette technologie conduit à une extraction alcaline relativement douce qui permet l'obtention d'une part d'un extrait contenant des hémicelluloses et des molécules co-extraites (lignines et protéines) et d'autre part de fibres cellulosiques raffinées. Une précipitation éthanolique de l'extrait permet ensuite d'aboutir à une poudre hémicellulosique plus ou moins pure, qui présente des propriétés filmogènes avérées. Par la suite, des essais ont été menés à l'échelle laboratoire afin de purifier les extraits hémicellulosiques des molécules co-extraites lors du traitement thermo-mécano-chimique. Des étapes unitaires d'ultrafiltration et de chromatographie sur résine ont été combinées avec l'ambition de trouver une solution alternative à l'utilisation de la précipitation éthanolique pour la purification des extraits (*Zeitoun, 2011*). Cependant, que ce soit pour le fractionnement des hémicelluloses, leur purification ou bien leur applicabilité potentielle, la faisabilité à l'échelle pilote n'a jusqu'alors jamais été validée. Par ailleurs, jusqu'à présent, ces procédés ont été étudiés selon des critères techniques et aucune considération environnementale n'a été intégrée à leur conception. Or, pour être viable, le concept de bioraffinerie doit répondre à un triple objectif de faisabilité technique, de viabilité économique et de respect de l'environnement.

Ces dernières années, des changements radicaux ont eu lieu dans la manière de mettre en œuvre les procédés dédiés à la fabrication de produits, jusqu'à l'étape même de conception de ces procédés. D'une approche curative visant à « limiter les pollutions » sur un procédé déjà en place (et qui présente très souvent l'inconvénient de reporter les charges polluantes sur une autre phase du cycle de vie), nous sommes passés à une approche préventive qui vise à intégrer les données environnementales en amont des projets industriels, notamment lors de la conception des produits et des procédés de fabrication inhérents (Jolliet *et al.*, 2010). Cette démarche, appelée « éco-conception », est au cœur de ces travaux. Parmi les nombreux outils développés pour permettre l'éco-conception des produits et des procédés, c'est la méthode d'analyse du cycle de vie (ACV) qui est la plus largement employée. Celle-ci consiste à adopter une démarche systémique pour l'analyse environnementale des produits, services et procédés en considérant le système étudié « du berceau à la tombe » afin de prendre en compte les déplacements de pollutions éventuels d'une étape du cycle de vie à une autre. Si l'ACV s'impose finalement comme une méthode phare de l'analyse environnementale, elle a pendant longtemps été développée pour l'analyse de produits, les procédés de fabrication étant alors considérés comme une partie du cycle de vie du produit. Or, les procédés eux-mêmes possèdent leurs propres cycles de vie, et c'est vers l'adaptation de l'ACV à l'analyse environnementale des procédés que s'oriente aujourd'hui une partie des développements réalisés sur la méthode.

« *Valowheat* » est un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui vise à **étudier les performances d'un procédé de production, de purification et de valorisation d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à l'échelle semi-industrielle et à en évaluer les performances environnementales**. Pour cela, le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle a uni ses compétences à celles du laboratoire « Biopolymères, Interactions, Assemblage » de l'Institut National de Recherches Agronomiques (INRA) d'Angers-Nantes et au département de chimie et microbiologie appliquées de l'université d'Helsinki. Les travaux de thèse présentés ici ont consisté à étudier les potentialités d'extraction, de purification et de valorisation à l'échelle pilote d'hémicelluloses provenant de résidus de culture de blé. La réalisation de plusieurs essais expérimentaux a permis d'acquérir des données de terrain pour la réalisation de l'analyse des impacts environnementaux générés par ce procédé. L'étude contribue ainsi à l'augmentation des connaissances en termes d'analyse du cycle de vie (ACV) appliquée aux procédés et ce, à différentes échelles : celle d'un agro-procédé global pour la mise en avant de perspectives d'amélioration, mais également à l'échelle de ses opérations unitaires où l'opportunité de coupler la modélisation des procédés unitaires à l'ACV, afin de prendre en compte les conditions opératoires dans l'analyse environnementale, est démontrée.

Le présent manuscrit est bâti selon cinq chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives inhérentes.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique articulée en trois parties. Après avoir rappelé l'importance de la culture du blé dans le monde et en France, un bilan des connaissances sur la structure et la composition des coproduits de cette culture, que sont la paille et le son, est établi. Cela permet de mettre en avant le gisement d'intérêt que représentent les composants des coproduits de cette culture, notamment en ce qui concerne les hémicelluloses. Ceci amène ensuite à détailler plus précisément, dans une seconde partie, quel est l'état de l'art des procédés de

fractionnement, de purification et de valorisation de celles-ci. Enfin, une troisième partie vise à faire un bilan sur les travaux utilisant la méthodologie d'analyse du cycle de vie pour l'intégration des considérations environnementales lors de la conception des procédés.

Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes employés pour réaliser ces travaux. La composition de la matière première végétale est fournie et une présentation technique des différentes opérations unitaires mises en place pour le raffinage et la valorisation sous forme de films des hémicelluloses y sont détaillées. Enfin, les choix méthodologiques opérés pour la réalisation des ACV présentées dans ce manuscrit sont explicités.

Le troisième chapitre étudie les potentialités d'extraction et de valorisation des hémicelluloses de blé à une échelle pilote. Il s'articule en trois parties rédigées indépendamment sous forme de publications scientifiques. Les deux premières étudient le procédé de fractionnement et de purification des hémicelluloses, afin de justifier du choix des opérations unitaires mises en œuvre, de démontrer sa faisabilité à une échelle pilote, et d'étudier les rendements et les puretés en hémicelluloses obtenus sous différentes conditions de production. Enfin, la dernière partie détaille les propriétés des films obtenus avec les poudres hémicellulosiques issues de ce procédé.

Le quatrième chapitre constitue le cœur de l'analyse environnementale menée sur le procédé considéré au chapitre précédent. Celui-ci est étudié grâce à la méthodologie d'analyse du cycle de vie. Une première analyse évalue le procédé et met en avant les opérations unitaires particulièrement génératrices d'impacts environnementaux, permettant ainsi la formulation de priorités d'actions pour l'amélioration environnementale du procédé. L'originalité de ce chapitre réside dans la réalisation d'une analyse de sensibilité à plusieurs niveaux qui aboutit à des préconisations méthodologiques relatives à l'ACV d'un agro-procédé.

Enfin, le cinquième chapitre s'intéresse à l'ACV d'opérations unitaires. L'intérêt de prendre en compte les conditions opératoires ainsi que les paramètres structurels des procédés lors de leur conception y est démontré. Les potentialités de couplage entre la modélisation des procédés, qu'elle soit issue de modèles expérimentaux ou de modèles simulés à l'aide de logiciels, et la méthodologie d'analyse du cycle de vie y sont étudiées.



SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Description de la matière première végétale et de ses constituants
 - Présentation des procédés de fractionnement, de purification et de valorisation sous forme d'agro-matériaux des hémicelluloses de blé
 - Description de la méthodologie d'analyse du cycle de vie et mise en lumière des perspectives pour une application au domaine des procédés industriels
-

SOMMAIRE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | LA MATIÈRE PREMIÈRE VÉGÉTALE : LE BLÉ ET SES COPRODUITS..... | 9 |
| 1.1 | Le blé, une céréale d'importance | 9 |
| 1.1.1 | Description générale | 9 |
| 1.1.2 | Importance économique et stratégique du blé : quelques chiffres..... | 10 |
| 1.1.3 | Utilisation du blé et de ses coproduits en France..... | 12 |
| 1.2 | Description des constituants de la plante et de leurs filières de valorisation..... | 12 |
| 1.2.1 | Le grain de blé..... | 12 |
| 1.2.2 | Le son de blé..... | 14 |
| 1.2.3 | La paille de blé..... | 16 |
| 1.3 | Caractéristiques physico-chimiques des constituants des pailles et des sons de blé | 21 |
| 1.3.1 | La paroi cellulaire : source principale de polysaccharides chez les plantes..... | 21 |
| 1.3.2 | Structures chimiques des constituants des parois cellulaires..... | 23 |
| 1.3.3 | Les interactions des différents composants au sein des parois cellulaires | 34 |
| 1.4 | Conclusion..... | 36 |
| 2 | LES PROCÉDÉS DE FRACTIONNEMENT, DE PURIFICATION ET DE VALORISATION DES HÉMICELLULOSES | 37 |
| 2.1 | La bioraffinerie, un concept incontournable pour la valorisation de la biomasse | 37 |
| 2.2 | Fractionnement des sons et pailles de blé | 37 |
| 2.2.1 | Extraction de la fraction amylacée du son de blé | 39 |
| 2.2.2 | Extraction de la fraction ligneuse..... | 40 |
| 2.2.3 | Extraction des fractions hémicellulosiques des céréales..... | 41 |
| 2.3 | Procédés de concentration et de purification des hémicelluloses | 48 |
| 2.3.1 | Emploi de techniques membranaires pour la purification et la concentration des extraits d'hémicelluloses | 48 |
| 2.3.2 | Emploi de la chromatographie sur résine pour la décoloration des extraits d'hémicelluloses..... | 51 |
| 2.4 | Procédés d'isolement et de séchage des hémicelluloses | 52 |
| 2.4.1 | Isolement des hémicelluloses par précipitation éthanolique..... | 52 |
| 2.4.2 | Procédés de séchage..... | 53 |
| 2.5 | Fabrication de films à partir de polymères végétaux..... | 53 |
| 2.5.1 | Des plastiques classiques aux plastiques biosourcés | 53 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.5.2 | Procédés de fabrication de films à partir d'arabinoxylanes | 55 |
| 2.5.3 | Caractérisation des films..... | 56 |
| 2.5.4 | Amélioration des propriétés filmogènes par l'ajout de plastifiants | 63 |
| 2.5.5 | Etat-de-l'art et perspectives des travaux mis en œuvre pour la fabrication des films d'arabinoxylanes | 64 |
| 2.6 | Conclusion..... | 64 |
| 3 | L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV) | 65 |
| 3.1 | Introduction : Définition, enjeux et méthodologie de l'ACV | 65 |
| 3.1.1 | Définition et enjeux | 65 |
| 3.1.2 | Méthodologie | 66 |
| 3.2 | Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review | 72 |
| 3.2.1 | Introduction | 73 |
| 3.2.2 | Industrial Ecology and Process Systems Engineering | 74 |
| 3.2.3 | Life Cycle assessment | 79 |
| 3.2.4 | LCA and process design: state of the art and challenges..... | 81 |
| 3.2.5 | Conclusion..... | 88 |
| 4 | CONCLUSION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX..... | 90 |

1 LA MATIÈRE PREMIÈRE VÉGÉTALE : LE BLÉ ET SES COPRODUITS

Dans tous les pays du monde, les céréales constituent la base de l'alimentation humaine en tant que sources protéiques et énergétiques. Actuellement 70 % des surfaces ensemencées sont destinées à la culture de céréales. Ces dernières représentent la denrée alimentaire la plus répandue car selon les espèces, elles peuvent se développer dans des sols et sous des climats les plus variés. De plus, elles présentent l'avantage de pouvoir être entreposées pendant de longues périodes et transportées de manière économique sur de longues distances sans occuper beaucoup d'espace (*Bourdeau et al., 1992*).

Outre l'alimentaire, d'autres usages tels que la production d'agro-carburants ou la valorisation sous forme d'agro-matériaux ont été envisagés pour les céréales. Cependant, les problématiques de concurrence avec les usages alimentaires nécessitent la construction de nouvelles filières de valorisation. Par exemple, les cultures de céréales pour l'alimentaire impliquent la production de coproduits tels que les pailles qui, compte-tenu des volumes de production et des caractéristiques de leurs constituants, pourraient donner lieu à des débouchés aux valeurs ajoutées intéressantes.

Aujourd'hui, si le riz est la céréale la plus populaire dans les pays orientaux, c'est le blé qui prédomine en Europe, en Amérique du Nord, en Afrique du Nord et dans une partie de l'Asie. C'est sur cette culture que nous concentrerons notre analyse.

1.1 LE BLÉ, UNE CÉRÉALE D'IMPORTANCE

1.1.1 Description générale

Le « blé » est un terme générique qui désigne plusieurs céréales appartenant au genre *Triticum*. Ce sont des plantes annuelles, monocotylédones appartenant à l'ordre des Poales et de la famille des graminées, cultivées dans de très nombreux pays. Dans le langage courant, le terme « blé » désigne également le grain (caryopse) produit par ces plantes (*Masclef, 1987*).

Le blé appartient, avec l'orge, l'avoine, le seigle et le riz à la catégorie des céréales à pailles. Elles sont caractérisées par la présence d'une tige (ou chaume), surmontée par des grains indéhiscents riches en hydrates de carbone (Figure 1.1) (*Raynal-Ioualalen, 1996*).

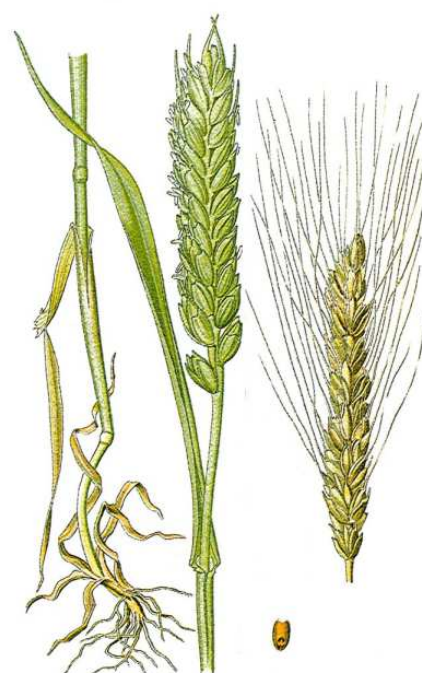


Figure 1.1 Croquis d'un plant de blé (*Masclef, 1987*)

Le blé est une plante qui compte plusieurs espèces parmi lesquelles, à l'heure actuelle, deux ont une grande importance économique en France :

- le **blé tendre**, qui possède une plus grande adaptabilité agro-climatique, est le plus répandu. Il est cultivé dans les hautes latitudes (France, Canada, Ukraine) et trouve ses principaux débouchés dans la fabrication de farines panifiables ;
- le **blé dur**, qui est surtout cultivé dans les zones sèches et semi-arides (sud de l'Europe). Ce blé est assez peu recherché pour un usage en meunerie car ses grains sont difficiles à moudre et ils donnent une farine jaunâtre. En revanche, très riches en gluten, il est surtout recherché pour produire des semoules et pâtes alimentaires (*Mascléf, 1987*).

Les données fournies dans la suite de cet exposé concernent **les quantités de blé dur et de blé tendre confondues**.

1.1.2 Importance économique et stratégique du blé : quelques chiffres

Le blé est la céréale la plus cultivée dans le monde en termes de superficie et arrive juste derrière le riz et le maïs si l'on considère les tonnages produits (**Figure 1.2**).

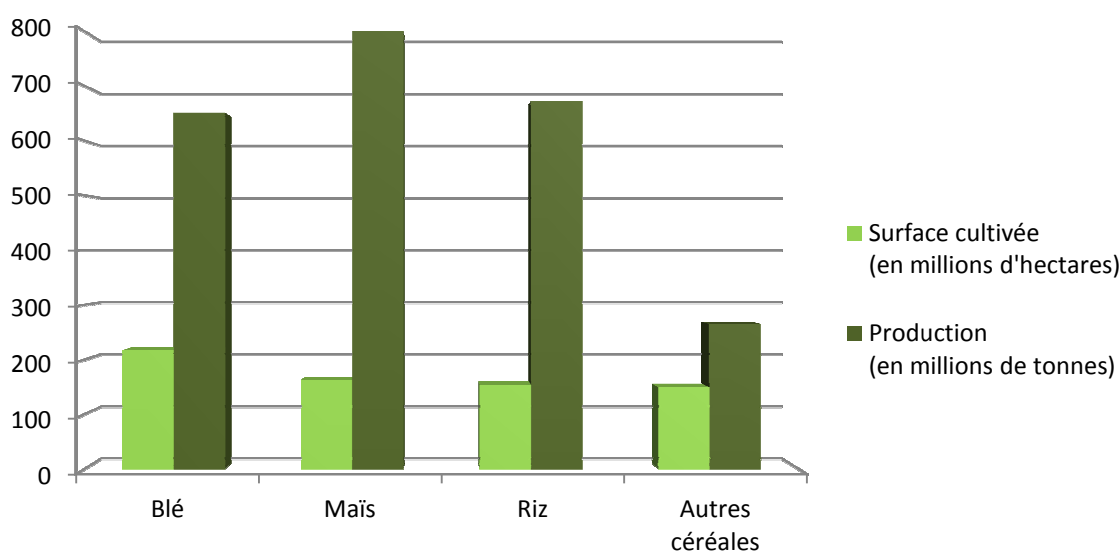


Figure 1.2 Production et superficie occupées par les principales céréales dans le monde en 2010
(*FAOSTAT, 2011*)

Chaque année, plus de 600 millions de tonnes de blé sont récoltées dans le monde, principalement en Asie, en Europe et en Amérique du Nord (**Tableau 1.1**). Mais, à la différence du riz et du maïs, dont l'essentiel de la production est assurée par une seule région du monde (Chine pour le riz et USA pour le maïs), la culture de blé est présente sur tous les continents de la planète (*Maréchal, 2001*).

Tableau 1.1 Production mondiale de blé (AGPB, 2011)

| | 2009 | | 2010 | | 2011 | |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | Tonnage (Millions de tonnes) | % de la production mondiale | Tonnage (Millions de tonnes) | % de la production mondiale | Tonnage (Millions de tonnes) | % de la production mondiale |
| Europe | 143 | 21,1 | 140,7 | 21,6 | 142,9 | 20,9 |
| <i>dont Union-Européenne</i> | <i>138,3</i> | <i>20,4</i> | <i>136,8</i> | <i>21,0</i> | <i>138,4</i> | <i>20,3</i> |
| Ex-URSS | 113,6 | 16,7 | 82,3 | 12,6 | 112,3 | 16,4 |
| Nord et Centre Amérique | 91,5 | 13,5 | 87 | 13,3 | 82,3 | 12,0 |
| Amérique du Sud | 17,9 | 2,6 | 24,6 | 3,8 | 21,9 | 3,2 |
| Asie | 264,6 | 39,0 | 267,8 | 41,0 | 263 | 38,5 |
| Afrique | 25,7 | 3,8 | 22,1 | 3,4 | 24,3 | 3,6 |
| Océanie | 22,2 | 3,3 | 28,2 | 4,3 | 26,5 | 3,9 |
| PRODUCTION MONDIALE | 678,5 | | 652,6 | | 683,2 | |

La France est le premier pays européen producteur de céréales (22,5 % de la production de l'Union Européenne en 2010, avec une surface dédiée de 9,3 millions d'hectares) et de blé en particulier (26,2 % de la production de l'Union Européenne en 2010, avec une surface dédiée de 5,4 millions d'hectares), avec des rendements de 7,2 t/ha et 4,9 t/ha respectivement pour le blé tendre et le blé dur en 2009 (AGPB, 2011).

Le blé est la première culture française, que ce soit en termes de superficie (**Figure 1.3**) ou de tonnage, avec une production de 36 millions de tonnes en 2010. Le blé tendre est produit majoritairement dans la moitié nord du pays. Il est consacré à des utilisations intérieures (boulangerie, semences, alimentation du bétail, etc.) et exporté à hauteur de 50 % (**Tableau 1.2**). La différence entre les quantités produites et les quantités consommées est destinée au stockage. Le blé dur, quant à lui, est cultivé en quantité bien moins importante, et plutôt dans la partie sud de la France.

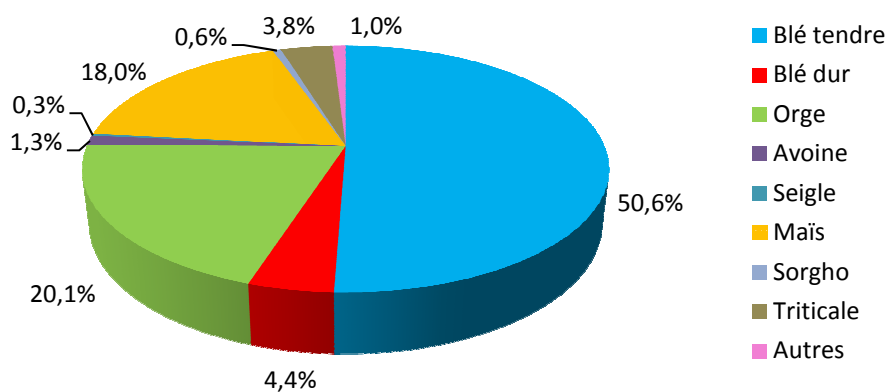


Figure 1.3 Pourcentage des surfaces cultivées en France en 2009 par types de céréales (AGPB, 2011).

Tableau 1.2 Bilan sur l'année 2009-2010 de la production de blé en France (AGPB, 2011)

| | Blé tendre En millions de tonnes | Blé dur En millions de tonnes |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| PRODUCTION | 36,5 | 2,1 |
| DISPONIBLE (avec report de l'année précédente) | 37,2 | 2,3 |
| UTILISATIONS INTERIEURES | 15,7 | 0,6 |
| EXPORTATIONS | 18,1 | 1,4 |
| <i>dont grains → U.E.</i> | <i>7,7</i> | <i>0,7</i> |
| <i>dont grains → Pays tiers</i> | <i>10,4</i> | <i>0,7</i> |
| REPORT | 3,4 | 0,3 |

1.1.3 Utilisation du blé et de ses coproduits en France

L'utilisation du blé n'est pas restreinte à la satisfaction des besoins alimentaires. En effet, l'intensification de sa culture et la mécanisation poussée de sa récolte, permettent de considérer les traitements menés au champ comme une première étape du fractionnement de la plante entière. Aujourd'hui, bien que le blé possède des rendements en biomasse moins importants que d'autres céréales (76,6 Q/ha pour le blé tendre contre 91,1 Q/ha pour le maïs en France en 2009) (AGPB, 2011), la mécanisation de la récolte rend disponible de façon compacte, relativement sèche et stockable, une grande quantité de matière sèche, sous forme de réserve glucidique d'une part (le grain) et de fibre d'autre part (les pailles). Par ailleurs, la transformation du grain valorisé à des fins alimentaires (meunerie, semoulerie, glutennerie, pâtes alimentaires, etc.) donne lieu à une production de sons (Bourdeau et al., 1992).

Les résidus de récoltes (pailles) et les coproduits de transformation du grain (sons), contiennent des composés d'intérêts pouvant constituer des coproduits dont les opportunités de valorisation offrent des perspectives intéressantes dans de nombreux domaines (Dumon, 1986). Avant de décrire ces composés plus en détails, les constituants de la plante ainsi que les différentes filières de valorisation existantes vont être décrites.

1.2 DESCRIPTION DES CONSTITUANTS DE LA PLANTE ET DE LEURS FILIÈRES DE VALORISATION

1.2.1 Le grain de blé

1.2.1.1 Structure générale

Le grain de blé est obtenu après « battage », c'est à dire une fois que les balles enveloppant le grain ont été supprimées. Le grain de blé se caractérise par une brosse et un sillon longitudinal qui parcourt sa surface. Il se décompose en trois parties (Figure 1.4) riches en matières minérales, en fibres et en acide phytique :

- L'**albumen** ou **endosperme** (84 % de la masse totale du grain), qui représente un organe de réserve, est constitué de granules d'amidon enchâssées dans le réseau protéique, en particulier le gluten (*Bourdeau et al., 1992*). C'est lui qui, une fois broyé, donnera la farine.
- Le **tégument** (13 %), enveloppe extérieure du grain de blé, est une superposition multilamellaire d'enveloppes soudées à l'albumen. Il est composé du péricarpe (lui-même constitué de plusieurs couches) et d'une couche protéique qui sert d'assise à la constitution de l'albumen. C'est à partir de cette partie que le son est obtenu.
- Enfin le **germe** (3 %), qui constitue la future plante et assure l'identité génétique de la variété.

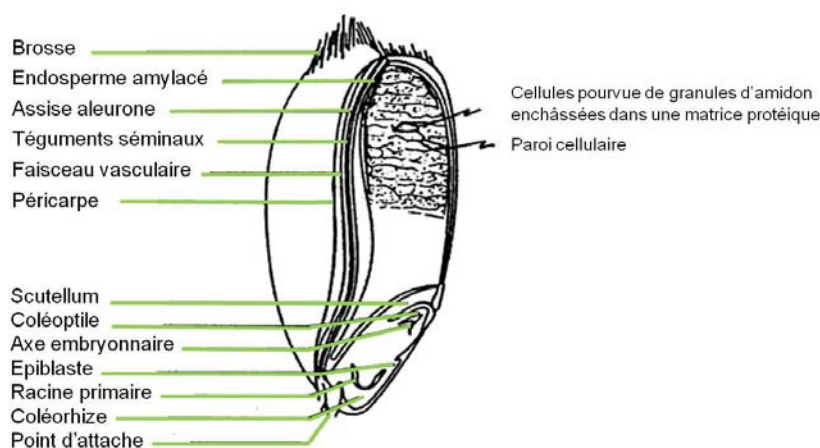


Figure 1.4 Structure anatomique d'un grain de blé (*Bourdeau et al., 1992*)

1.2.1.2 Composition chimique

La mouture du grain de blé a pour objectif d'extraire l'albumen du caryopse et de le broyer par une meule afin d'obtenir de la farine. La farine est donc composée de l'amidon et du gluten contenu dans le grain broyé. Le résidu de broyage constitue le son, qui se compose des enveloppes restantes des grains (téguments), aplaties après la séparation et formant ainsi des écailles de tailles variables. Celui-ci peut être commercialisé tel quel ou subir une seconde opération de mouture : le remoulage. Ainsi le **Tableau 1.3** présente les compositions du grain de blé et des diverses fractions obtenues.

Tableau 1.3 Compositions chimiques moyennes et rendements des produits de mouture d'un mélange de variétés de blé panifiable (%) (*Bourdeau et al., 1992*)

| | Grain entier | Farine | Son | Remoulage | Germe |
|----------------------|--------------|--------|------|-----------|-------|
| Humidité * | 13,5 | 14,0 | 14,1 | 13,5 | 10,5 |
| Protéines * | 13,3 | 12,9 | 14,5 | 16,0 | 30,0 |
| Fibres * | 2,5 | n.d. | 10,0 | 5,5 | 2,0 |
| Amidon * | 67,1 | 71,8 | 52,1 | 56,4 | 10,0 |
| Lipides * | 2,1 | 0,8 | 3,3 | 4,5 | 43,5 |
| Matières minérales * | 1,8 | 0,5 | 6,0 | 4,1 | 4,0 |

* Les résultats sont exprimés en % de la matière sèche.

1.2.2 Le son de blé

1.2.2.1 Structure macroscopique et microscopique des sons de blé

Pour comprendre la structure du son, il faut tout d'abord aborder plus en détail la structure des tissus maternels qui constituent le tégument, enveloppe du grain de blé. Ces tissus maternels sont constitués, de l'intérieur vers l'extérieur d'une assise aleurone, du tégument séminal, du péricarpe et d'une coque externe (cuticule) (**Figure 1.5**).

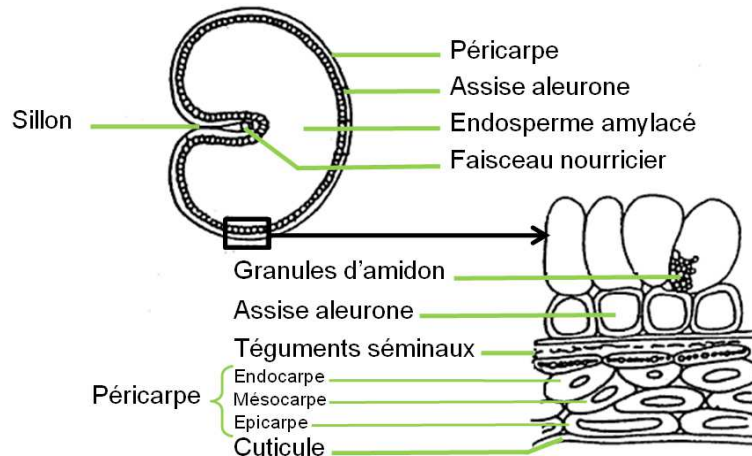


Figure 1.5 Structure anatomique du son de blé (*Bourdeau et al., 1992*)

La **couche nucellaire** (assise aleurone) recouvre directement le grain et constitue le plan de clivage lors du broyage du grain de blé. Lorsque le grain est à maturité, cette couche d'une épaisseur de 7 μm environ, est composée de cellules à parois fines et non lignifiées qui adhèrent fortement aux couches voisines. Le **tégument séminal** est épais d'environ 5 à 8 μm et est lui-même formé de plusieurs couches lui conférant une bonne perméabilité à l'eau (une cuticule interne, une couche contenant les pigments et une cuticule externe épaisse). Le **péricarpe** est lui aussi organisé en plusieurs couches :

- le péricarpe interne qui comporte une couche de cellules tubulaires à parois lignifiées et d'une couche de cellules transversales étroitement liées présentant des parois lignifiées alvéolées ;
- le péricarpe externe est formé d'une agglomération de cellules du parenchyme aplaties, recouvertes par l'hypoderme et l'épiderme. L'épiderme présente une cuticule relativement épaisse et subit une modification au niveau de l'apex du grain où les cellules deviennent excessivement épaisses pour former des « cheveux » qui constituent la « brosse » (**Figure 1.4**).

Enfin, la **coque** se compose de couches cellulaires provenant des tissus de la feuille, généralement éliminée lors du battage des céréales.

1.2.2.2 Composition chimique des sons de blé

Du fait des variétés, des origines et des maturités différentes des grains de blé, ainsi que des techniques de mouture et de conservation variées qui sont employées, les sons de blé peuvent présenter des compositions très variables. De plus, les méthodes de dosage mises en œuvre vont aussi influencer sur la précision des mesures. Aussi, les travaux recensant la composition chimique des sons de blé présentent une hétérogénéité forte (**Tableau 1.4**).

Tableau 1.4 Compositions chimiques de sons de blé de différentes origines

| | <i>(Raynal-Ioualalen, 1996)</i> | | <i>(Bataillon et al., 1998)</i> | | <i>(Maréchal, 2001)</i> |
|----------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------|
| | Son brut | Son désamidonné | Son brut | Son désamidonné | Son désamidonné |
| Cellulose * | 9,2 ⁽¹⁾ | 15,5 ⁽¹⁾ | 11,0 ⁽²⁾ | 25,0 ⁽²⁾ | 18,7 ⁽¹⁾ |
| Hémicelluloses * | 37,0 ⁽¹⁾ | 60,0 ⁽¹⁾ | 19,0 ⁽²⁾ | 45,0 ⁽²⁾ | 62,3 ⁽¹⁾ |
| Lignine * | 6,7 ⁽¹⁾ | 8,0 ⁽¹⁾ | 6,0 ⁽¹⁾ | 3,0 ⁽¹⁾ | 3,8 ⁽¹⁾ |
| Amidon * | 20,0 ⁽³⁾ | n.d.** | 29,0 ⁽⁴⁾ | 1,0 | n.d.** |
| Protéines * | 14,8 ⁽⁵⁾ | 15,2 ⁽⁵⁾ | 14,0 ⁽⁵⁾ | 9,0 ⁽⁵⁾ | 15,6 ⁽⁵⁾ |
| Lipides * | n.d.** | n.d.** | 6,0 | 6,0 | n.d.** |
| Matières minérales * | 5,3 ⁽⁶⁾ | 1,0 ⁽⁶⁾ | 4,0 ⁽⁶⁾ | 1,0 ⁽⁶⁾ | 1,5 ⁽⁶⁾ |

* Les résultats sont exprimés en % de la matière sèche.

** n.d. = non déterminé.

¹ Cellulose, lignine et hémicelluloses dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF) (*Van Soest et al., 1968*).

² Détermination simplifiée des monosaccharides neutres par chromatographie gaz-liquide (*Hoebler et al., 1989; Gruppen et al., 1992*).

³ Méthode polarimétrique de Ewers (*ISO, 1998*).

⁴ Détermination après traitement termamyl et hydrolyse enzymatique.

⁵ Dosées par la méthode de Kjeldhal (N x 5,7 ou 6,25 selon les sources).

⁶ Calcination à 550 °C.

Les hémicelluloses sont, après l'amidon, les constituants majoritaires des sons de blé. Elles sont principalement constituées d'arabinoxylanes, comme en témoigne la composition en sucres simples présentée au **Tableau 1.5**. Par ailleurs, il peut être observé qu'une part non négligeable de protéines est présente, provenant de la couche aleurone. Une caractéristique de ces fibres de son est que la fraction en hémicelluloses est particulièrement importante (60 à 70 % de la somme des trois constituants de la fraction fibre) et que la fraction de lignine est peu représentée (généralement inférieure à 10 %) alors que la fraction cellulose est minoritaire (*Zeitoun, 2011*). Une désamidonnation du son permet d'augmenter la proportion relative des hémicelluloses qui représentent alors la fraction majoritaire des constituants du son.

Tableau 1.5 Composition en sucre du son désamidonné

| | <i>(Hromádková et al., 2008)</i> |
|-------------|----------------------------------|
| Xylose * | 39,2 |
| Arabinose * | 25,2 |
| Mannose * | 0,9 |
| Galactose * | 2,1 |
| Glucose * | 32,6 |

* Les résultats sont exprimés en % de la totalité des carbohydrates dosés. La composition en sucres est déterminée après hydrolyse acide et chromatographie en phase gazeuse.

1.2.2.3 Organisation de la filière son en France

1.2.2.3.1 Production et voies de valorisation des sons de blé en France

En France, la production de blé tendre et de blé dur confondus avoisinant les 40 millions de tonnes, et compte tenu que le son représente environ 13 % en masse du grain de blé, la production annuelle de son est estimée à environ 5,2 millions de tonnes. Aujourd'hui, le son qui est récupéré est essentiellement celui issu des coproduits de la meunerie. Avec 4,4 millions de tonnes de farine produites en 2008, dont environ 687 000 tonnes destinées à l'exportation (15 %), la France est l'un des leaders européens de production de farine de blé tendre (et donc de son) (3^{ème} rang) suivie par l'Italie, l'Allemagne et le Royaume-Uni. Les activités de meunerie à l'échelle française sont assez dispersées sur le territoire (50 % des moulins ont une capacité inférieure à 2000 t/an), exception faite d'un regroupement de 20 % de cette production en Ile de France, en raison de la demande liée à la forte population de la région (*Bureau des grandes cultures de la direction générale des politiques agricole agroalimentaire et des territoires, 2010*).

Le son est le plus souvent employé pour **P'alimentation animale**, particulièrement celle des ruminants, en tant que source de protéines et qu'agent de charge. Cependant, ses qualités nutritionnelles font qu'il est également utilisé pour **P'alimentation humaine** en tant que « fibre alimentaire » (effets positifs sur la digestion et la régulation du cholestérol). Dans le domaine industriel, le son de blé, plus ou moins traité pour éliminer l'amidon, trouve aussi des débouchés dans les domaines **de l'industrie papetière** où sa faible teneur en lignine peut représenter un avantage.

1.2.2.3.2 Les leviers et les verrous de la valorisation des sons de blé

Le prix de vente du son de blé varie de manière saisonnière, en fonction de la demande pour l'alimentation du bétail. Il est d'environ 80 €/t pendant l'été, période de l'année où les animaux mangent de l'herbe dans les prairies, et de 100 €/t durant l'hiver, l'augmentation du prix étant liée à l'augmentation de la consommation par les bêtes rentrées dans les étables (chiffres de 2000).

Cependant, la forte masse volumique apparente du son (0,35 t/m³ pour le son ; 0,05 à 0,1 t/m³ pour la paille) et son conditionnement en silo sur des sites concentrés font que les prix sont nettement moins pénalisés par les coûts de transport que dans le cas de la paille. Enfin, remarquons que sa teneur en amidon et en protéines extractibles à l'eau pourrait conduire à une valorisation primaire de 40 % de la matière sèche sous forme de mélasse amylicée pour le marché de l'alimentation animale. Cette première étape du fractionnement des sons de blé a fait l'objet de plusieurs travaux (*Raynal-Ioualalen, 1996*), intégrant ou non la valorisation de constituants minoritaires. Mais, c'est sans doute l'extraction des hétéroxylanes de son de blé et l'évaluation de leurs propriétés fonctionnelles qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux de recherche ces dernières années (*Du et al., 2009*).

1.2.3 La paille de blé

1.2.3.1 Structure macroscopique de la paille

Lors de la récolte, la paille de blé est coupée par une moissonneuse-batteuse à une hauteur variable. Le grain est débarrassé de la paille et des feuilles qui sont rejetées au champ sous forme

« d'andains ». La partie de la tige de faible hauteur qui reste au sol s'appelle le « chaume » et le terme de « paille » est alors utilisé pour désigner les tiges et feuilles sèches débarrassées de grains.

La paille est donc constituée de trois parties majeures : la tige, les nœuds et les feuilles. La tige a pour rôle de porter les organes reproducteurs et les feuilles, ainsi que le système de transport de l'eau et des nutriments. C'est un cylindre creux (lumen), constitué de couches concentriques et divisé par les nœuds sur lesquels se développent les feuilles (Stephen *et al.*, 1981). Dans le cas du blé, il y a 5 à 6 nœuds sur la plante à maturité. Les entre-nœuds, qui représentent environ 50 % de la masse de la paille, lui donnent sa résistance mécanique alors que les nœuds et les feuilles ont une moins bonne tenue mécanique, car ils contiennent plus de minéraux et moins de cellulose. Afin d'augmenter leur résistance à la verse, les blés cultivés de nos jours ont des pailles relativement courtes (70 à 90 cm) pour un diamètre compris entre 3,0 et 3,5 mm (Maréchal, 2001).

1.2.3.2 Structure microscopique et composition chimique

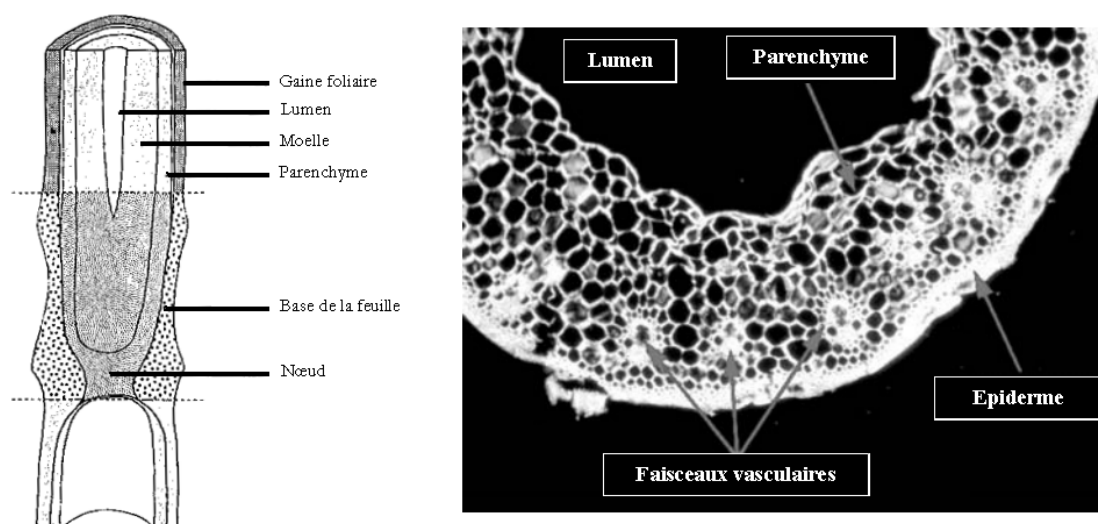


Figure 1.6 Schéma d'une coupe longitudinale (à gauche) et photographie d'une coupe radiale au microscope optique polarisé d'une paille de blé (à droite). (Stephen *et al.*, 1981; Liu *et al.*, 2005)

Les coupes longitudinales et radiales (**Figure 1.6**) apportent des informations sur la structure microscopique de la paille de blé. Cette céréale est constituée de couches à la structure tubulaire qui s'organisent de manière concentrique autour du lumen. En allant de la périphérie vers le centre, se trouvent l'épiderme, le sclérenchyme, le parenchyme et la moelle (cette dernière n'est pas toujours présente et parfois confondue avec le parenchyme). Chacune de ces couches se compose de cellules de natures diverses qui peuvent être décrites rapidement. **L'épiderme** est riche en cellulose et forme la couche externe dure et rigide qui entoure la tige. Il est aidé dans cette fonction par **le sclérenchyme** qui est un tissu très lignifié et donc très rigide. **Le parenchyme** quant à lui, est un matériau cellulaire composé principalement de cellulose et qui contient de larges faisceaux vasculaires chargés du transport de l'eau et des nutriments le long de la tige. Chacun de ses tissus sont présents dans des proportions variables (**Tableau 1.6**).

Tableau 1.6 Caractéristiques anatomiques des pailles de blé (*Montané et al., 1998*)

| Structure macroscopique des pailles de blé | | |
|---|-------------|------------|
| Diamètre des tiges (mm) | 3 - 3,5 | |
| Longueur des tiges (mm) | 700 - 900 | |
| Masse des tiges (g) | 1,3 - 2,0 | |
| Proportion des différents organes des pailles de blé | | |
| Entre-nœud (%) | 50 | |
| Nœud (%) | 4 | |
| Epi (%) | 16 | |
| Feuilles (%) | 30 | |
| Proportion des différentes couches anatomiques des pailles de blé | | |
| | % en volume | % en masse |
| Epiderme (%) | 5 - 7 | 15 |
| Sclérenchyme (%) | 25 - 27 | 55 |
| Parenchyme (%) | 65 - 69 | 30 |

De nombreux travaux ont été réalisés pour caractériser la composition chimique des pailles de blé, mettant en jeu des méthodes de dosage très variées (**Tableau 1.7** et **Tableau 1.8**).

Tableau 1.7 Composition chimique de pailles de blé de différentes origines

| | (<i>Magro, 1995</i>) | (<i>Maréchal, 2001</i>) | (<i>Markessini et al., 1997</i>) |
|------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| Hémicelluloses * | 28,7 ⁽¹⁾ | 31,7 (± 2,2) ⁽¹⁾ | 34,0 ⁽¹⁾ |
| Lignine * | 12,7 ⁽¹⁾ | 10,0 (± 1,3) ⁽¹⁾ | 14,1 ⁽¹⁾ |
| Cellulose * | 43 ⁽¹⁾ | 40,8 (± 3,0) ⁽¹⁾ | 38,1 ⁽¹⁾ |
| Protéines * | 2,6 ⁽²⁾ | 2,4 (± 0,4) ⁽²⁾ | n.d.** |
| Cendres * | 3,2 ⁽³⁾ | 5,9 (± 1,0) ⁽³⁾ | 6,4 ⁽³⁾ |
| Rapport X/A | 7,6 | n.d.** | n.d.** |

* Les résultats sont exprimés en % de la matière sèche.

** n.d. = non déterminé.

¹ Cellulose, lignine et hémicelluloses dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF) (*Van Soest et al., 1968*).

² Dosées par la méthode de Kjeldahl (N x 5,7 ou 6,25 selon les sources).

³ Calcination à 550 °C.

Tableau 1.8 Composition en sucres simples de la paille

| | (<i>Pan et al., 2005</i>) |
|-------------|-----------------------------|
| Xylose * | 34,6 |
| Arabinose * | 5,6 |
| Mannose * | 1,5 |
| Galactose * | 2,7 |
| Glucose * | 55,4 |

* Les résultats sont exprimés en % de la totalité des carbohydrates dosés (soit 56,9 % de la matière sèche de la paille dosée dans ce cas). La composition en sucres est déterminée par chromatographie en phase gazeuse après réduction des monosaccharides en acétate d'alditol (*Sawardeker et al., 1965*).

Les différentes techniques culturales utilisées, la nature des sols et les variations du climat impliquent une variabilité de la matière première analysée et donc des résultats assez dispersés. Cependant, quelle que soit la source bibliographique, la cellulose est le constituant majoritaire des pailles de blé, suivi par les hémicelluloses. La proportion en lignine est relativement élevée comparativement à celle du son de blé et représente environ 14 % de la matière sèche de la plante. Les minéraux et protéines représentent, quant à eux, une fraction minoritaire (respectivement 7 % et 2 %).

1.2.3.3 Organisation de la filière paille

1.2.3.3.1 Production de paille en France

La paille est la partie résiduelle issue du battage des céréales. C'est une ressource, dont le volume dépend des conditions de récolte et des régions :

- la hauteur de coupe est choisie selon que l'on désire ou non récolter un maximum de paille ;
- la nature du sol et les variétés choisies influencent les quantités d'engrais apportées et les rotations effectuées et donc les rendements de production ;
- enfin, la date choisie pour la moisson entraîne des variations dans la quantité de matière sèche récoltée (les feuilles seront tombées si la récolte est tardive).

Une étude de l'agence de l'environnement et de la maîtrise l'énergie (ADEME) estime en moyenne à 24 millions de tonnes par an la production de pailles, toutes céréales confondues. La production potentielle pour le blé est estimée à 10 tonnes de matière sèche par hectare. Mais ceci ne tient pas compte de la quantité de paille qu'il faut laisser au sol afin de ne pas l'appauvrir. La quantité de paille qui reste au sol (enfouies pour la plupart et brûlées dans une moindre mesure) est estimée à 40 % de la quantité de paille totale. En France, sur les 14 millions de tonnes effectivement récoltées, la paille de blé est la plus disponible (environ 10 millions de tonnes), devant l'orge (3 millions de tonnes) et les céréales secondaires (ADEME, 1998).

1.2.3.3.2 Voies de valorisation traditionnelles des pailles de blé en France

Comme nous venons de l'évoquer, lors de la récolte, les pailles de blé peuvent soit être laissées au champ, soit être récoltées.

Lorsqu'elles sont laissées au champ, les pailles sont soit directement enfouies, soit brûlées. La première solution représente une solution agronomique convenable car elle permet de restituer au sol une partie de la matière organique exportée par la croissance et la récolte du blé. Cette restitution est précieuse car elle contribue aux fonctions de stockage et d'échange nécessaires à la vie de la plante (eau - éléments nutritifs) ainsi qu'au maintien de la structure du substrat, assurant ainsi une activité microbienne indispensable à la pérennité de la qualité agronomique des sols (Dumon, 1986). De plus, cela évite des opérations de récolte et de transport, relativement coûteuses, surtout dans les régions céréalières sans élevage (comme le bassin parisien). Cependant, il est à noter que « 60 % des pailles non récoltées pourraient être disponibles pour de nouveaux usages sans concurrencer les usages traditionnels ou mettre en péril le bilan organique et minéral des sols » (Magro, 1995). La seconde option, qui concerne environ 20 % des pailles,

représente une alternative plus simple dans la mesure où elle permet ainsi de dégager rapidement le sol à un faible coût (surplus de main d'œuvre faible). Cependant, l'apport au sol se réduit alors essentiellement aux éléments minéraux (essentiellement le potassium car l'azote n'est alors pas restitué), ce qui n'est pas idéal. Cette technique tend à être abandonnée.

Lorsqu'elles sont récoltées, l'utilisation traditionnelle des pailles tend à valoriser la forte part de matières lignocellulosiques qu'elles contiennent. Actuellement, 92 % des pailles de céréales récoltées sont utilisées comme litière pour bétail et forment ainsi la base du fumier, qui peut être utilisé comme fertilisant biologique. Les pailles peuvent aussi être vouées à l'alimentation des animaux (chevaux, bovins, porcins et ovins notamment), mais leur qualité nutritionnelle est assez faible ce qui n'en fait pas une valorisation très intéressante hormis comme lest digestif. Aujourd'hui, ce sont 1,6 millions de tonnes de pailles par an qui trouvent des débouchés dans l'alimentation animale (ADEME, 1998). Une voie mineure de valorisation des pailles de blé (à hauteur de 200 000 t/an) est leur mélange avec du fumier de cheval pour servir de substrat de culture pour les champignons de couche. Ce substrat, après cueillette des champignons, constitue un très bon amendement calcique (Maréchal, 2001). Enfin, une faible portion est également utilisée aujourd'hui pour la production d'énergie grâce à des chaudières (100 000 t/an) et il apparaît de plus en plus d'études pour la valorisation de ces résidus de culture pour la production d'énergie ou de chaleur par méthanisation.

Avec l'explosion des problématiques de raréfaction des ressources pétrochimiques et de développement durable, des travaux sur la valorisation de la paille ont pris leur essor. Les premières études se sont focalisées sur la valorisation de la fraction lignocellulosique des pailles de blé pour la fabrication de bioéthanol (Kristensen et al., 2007; Qureshi et al., 2007), d'agro-matériaux (Markessini et al., 1997; Panthapulakkal et al., 2006) ou encore de biocomposites (Alemdar et al., 2008). Plus récemment, les travaux se sont orientés sur la production de biohydrogène ou de biogaz (Kaparaju et al., 2009). Enfin, de nombreuses études ont été menées sur le fractionnement chimique des pailles de blé pour la production de xylose. Ce sucre pourrait alors trouver des applications en tant que tel ou après transformation par chimie du furfural. Parmi les domaines d'application, peuvent notamment être cités : l'agroalimentaire (substitution du saccharose), les adhésifs, les épaississants, les stabilisants, les émulsifiants et la formation de films (Fang et al., 1999).

1.2.3.3.3 Les leviers et les verrous

La paille de céréales représente une ressource renouvelable annuellement contenant des constituants d'intérêt et qui présente des possibilités de valorisation certaines. Cependant, il convient tout de même d'avoir une réflexion sur les verrous qu'il faudra lever et les leviers qui pourront être utilisés pour assurer le développement correct de cette filière à l'échelle française.

En premier lieu, il semble indispensable d'assurer une restitution partielle de pailles aux sols pour éviter de grandes variations de l'architecture de ceux-ci et assurer ainsi la germination des graines et la croissance optimisée des cultures (Dumon, 1986). Il ne saurait donc être question de récolter plus de pailles que ce qu'il est indispensable d'enfouir pour limiter l'usage d'engrais et assurer la pérennité du sol. Malgré cela, d'importants volumes de paille pourraient être mobilisés, et potentiellement utilisés pour des applications non-alimentaires des résidus de culture du blé.

Cependant, à l'instar des biocarburants, l'usage des pailles pour des utilisations sous forme d'agro-matériaux risque, par la création d'une concurrence, de venir perturber des filières de valorisation déjà existantes de la paille (*La France Agricole*, 25 Juin 2012). Actuellement, cette problématique est prise en compte par les différents acteurs de la filière et des études sont menées pour étudier l'opportunité de remplacer certains usages des pailles de blé par d'autres matériaux. A titre d'exemple, une étude menée par Arvalis a permis de montrer que l'utilisation d'une couche de plaquettes de bois sous la paille de litière du bétail a permis de réduire de 30 % la quantité de paille de blé utilisée (*Réussir Bovins Viande*, 21 Juin 2012).

Un autre verrou d'importance réside dans la variation des stocks de paille (et donc des prix) qu'impliquent notamment les conditions climatiques. A titre d'exemple, peuvent être cités l'épisode de gel survenu au mois de février 2012 sur le Grand Ouest (*La France Agricole*, 05 Juin 2012) ou encore la sécheresse de 2011 (*La France Agricole*, 13 Mai 2011). Ces variations dans l'approvisionnement des filières actuelles déstabilisent le marché et ont tendance à faire augmenter les prix de la paille. Aujourd'hui, le prix de la paille est évalué par le bureau commun des pailles et des fourrages (BCPF) à 25 €/t (calculé sur la base du coût des engrais nécessaires pour la remplacer et en prenant en compte la perte de matière organique liée à son exportation). A ce prix, vient s'ajouter le prix des transports de cette paille qui avoisine les 1,10 - 1,50 € par kilomètre et par tonne de paille et qui implique qu'un usage local de la ressource devra être envisagé.

1.3 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONSTITUANTS DES PAILLES ET DES SONS DE BLÉ

1.3.1 La paroi cellulaire : source principale de polysaccharides chez les plantes

La paroi qui sépare le cytoplasme du milieu extérieur est constituée d'une structure pluri-lamellaire composée principalement de polyosides et de lignine, dans laquelle chaque couche a une structure différente (**Figure 1.7**). Les cellules végétales sont séparées les unes des autres par **la lamelle moyenne**. **La paroi primaire** des cellules est constituée d'une phase amorphe d'hémicelluloses dans laquelle baigne un réseau de fibres de celluloses peu organisées formant ainsi une structure assez lâche, plastique et hydrophile. **La paroi secondaire** quant à elle, apparaît avec une maturité plus avancée du végétal. Elle est plus organisée et composée de strates de cellulose organisées en réseau cristallin, avec insertion de lignine, qui forment une charpente compacte, très peu hydratée et inextensible qui confère à cette couche une grande résistance mécanique. Enfin, **la membrane plasmique** isole le cytoplasme.

La plupart des polysaccharides constitutifs des parois cellulaires sont insolubles dans l'eau mais partiellement ou entièrement solubles dans des solutions alcalines ou d'autres solvants. Une classification générale, basée sur la solubilité de ces différents polysaccharides et leur structure chimique est présentée **Tableau 1.9**.

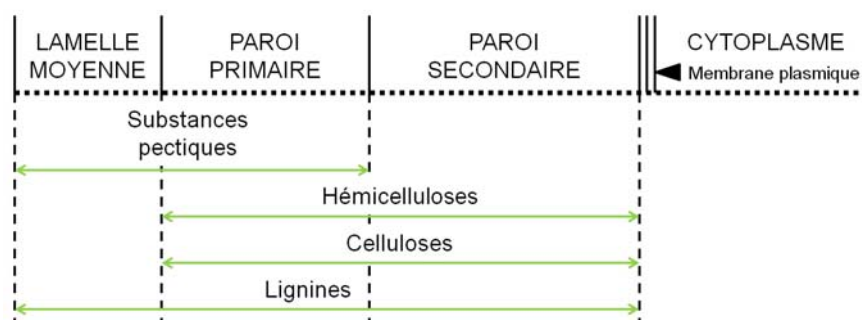
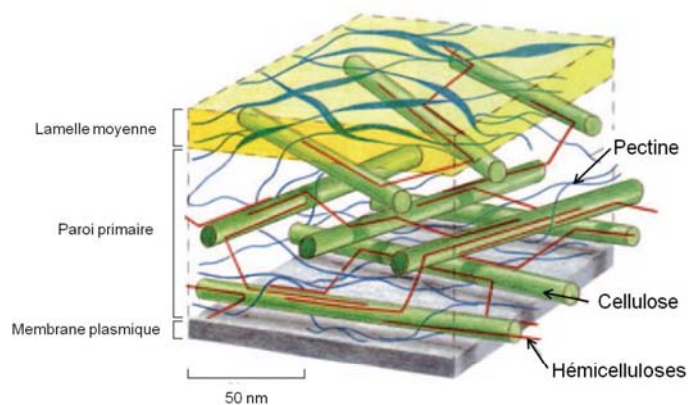


Figure 1.7 Modèle simplifié de la paroi primaire d'une cellule végétale (en haut) et distribution des constituants (en bas) (Guignard, 2000; Scheller et al., 2010)

Tableau 1.9 Classification des polysaccharides des plantes (Douglas et al., 1985)

| Classification générale | Solubilité | Classification Structurale |
|-------------------------|---|--|
| Cellulose | Insoluble | (1→4)-β-D-glucanes |
| Substances pectiques | Soluble en solutions aqueuses d'agents chélatants | Galacturonanes et rhamnogalacturonanes |
| | | Arabinanes |
| | | Galactanes et arabinogalactanes |
| Hémicelluloses | Soluble en solutions alcalines diluées | Xylanes (arabinoxylanes) |
| | | Glucomannanes, galactoglucomannanes |
| | | Xyloglucanes |
| | | β-D-glucanes |
| Autres polysaccharides | - | (1→3)-β-D-glucanes (calloses) |
| | | Glucuronomannanes |
| | | Arabinogalactanes |

1.3.2 Structures chimiques des constituants des parois cellulaires

1.3.2.1 La cellulose

La cellulose représente le composé structural de base des parois cellulaires des végétaux supérieurs et est, de ce fait, le constituant organique majoritaire des plantes et le plus largement synthétisé sur Terre (Douglas *et al.*, 1985; Gatenholm *et al.*, 2004). La cellulose constitue ainsi une ressource renouvelable et quasiment inépuisable qui suscite aujourd'hui l'intérêt de la communauté scientifique pour des applications diverses telles que le bois de construction, les fibres textiles, la pâte à papier, etc.

D'un point de vue structural, la cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes dont le motif répétitif est la cellobiose, constitué de deux β -D-glucopyranoses (**Figure 1.8**). C'est donc une molécule linéaire constituée d'un enchaînement de (1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranose avec un degré de polymérisation variant entre 400 et 14 000 en fonction de l'espèce végétale d'origine (Aspinall, 1980; Douglas *et al.*, 1985; Nevell *et al.*, 1985; Klemm *et al.*, 2004). L'enchaînement des molécules de glucose de la cellulose forme une hélice à deux résidus par tour, stabilisée par des liaisons hydrogènes qui bloquent le polysaccharide sous forme d'un ruban plat très rigide.

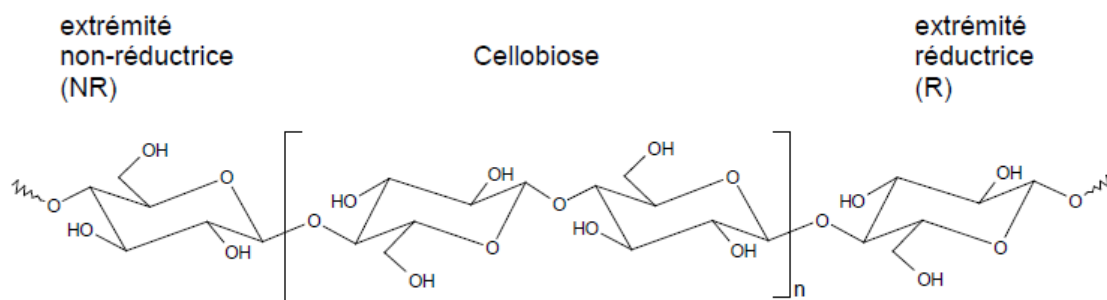


Figure 1.8 Représentation de la molécule de cellulose (Mazza, 2009)

En outre, l'absence de substituants latéraux permet un arrangement parallèle des rubans entre eux (structure tertiaire), et ainsi la formation d'une structure microcristalline, qui par assemblage successif, stabilisé par des liaisons hydrogènes, finit par former des micro-fibrilles (Klemm *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2004). En revanche, la cellulose comporte également des zones amorphes et présente donc un taux de cristallinité variable, d'environ 45 % pour la paille de blé (Liu *et al.*, 2005), et qui peut atteindre 70 % pour certaines algues (Lin *et al.*, 1987).

En ce qui concerne l'agencement de la cellulose dans les parois végétales, il est observé que **dans les parois primaires**, les molécules ont un degré de polymérisation assez faible et forme des chaînes courtes (35 Å de diamètre) et peu cristallines. **Dans les parois secondaires** en revanche, le degré de polymérisation est plus élevé et les molécules sont d'environ 200 Å de diamètre (Raynal-Ionalalen, 1996). La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa haute résistance **aux attaques chimiques** (la cellulose est insoluble dans nombres de solvants)(Aspinall, 1980), mais également sa haute **résistance mécanique à la traction**, qui implique son emploi fréquent dans les textiles et cordages (Guignard, 2000).

1.3.2.2 La lignine

La lignine est une substance non glucidique qui se dépose dans certaines cellules végétales à la fin de la formation des parois primaires et secondaires. Elle confère aux végétaux lignifiés une structure rigide et ainsi une plus forte résistance mécanique. C'est la matière organique la plus abondante sur Terre après la cellulose. Elle forme un réseau amorphe tridimensionnel hydrophobe complexe composé de trois unités différentes : les alcools p-coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques (**Figure 1.9**) (*Theander et al., 1993*).

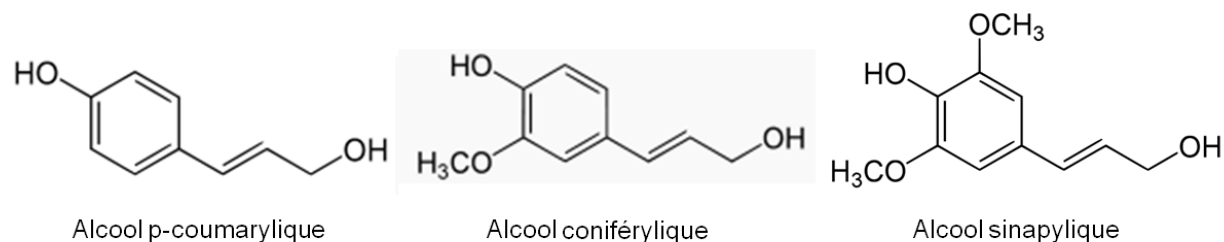


Figure 1.9 Monomères constitutifs de la lignine

Ces alcools copolymérisent pour former la structure complexe de haut poids moléculaire qu'est le polymère de lignine. La réticulation se fait grâce à différentes liaisons, classées en deux catégories : les liaisons éther et les liaisons carbone-carbone (**Figure 1.10**).

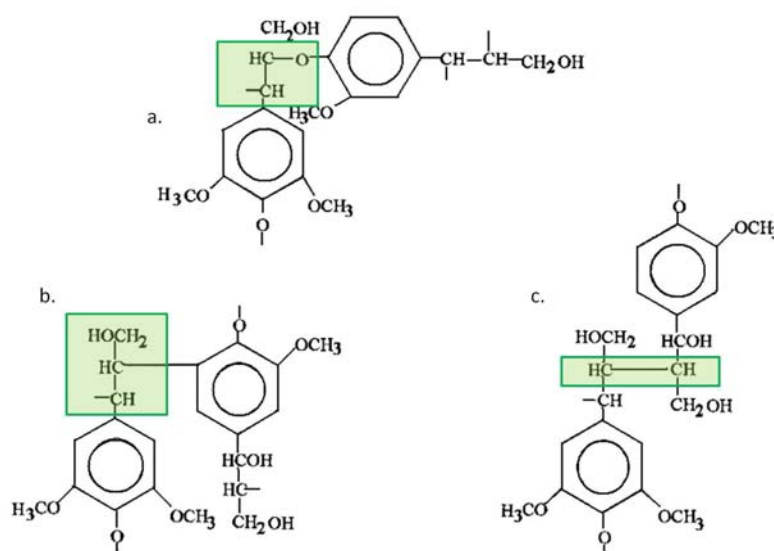


Figure 1.10 Représentation de liaisons β -aryl ether (a.) et carbone-carbone : β -5 (b.) et β - β (c.) (*Sun et al., 1998*)

La composition du polymère est différente selon les végétaux et selon leur état de maturité. De plus, cette hétérogénéité est accentuée par l'existence de liaisons intermoléculaires et de

copolymérisation avec d'autres composés pariétaux, tels que les xylanes par exemple. L'étude de la structure de la lignine de paille de blé a fait l'objet de travaux avancés (*Sun et al., 1998; Sun et al., 1998*). Le modèle de la structure, déterminé par ces travaux, est présenté **Figure 1.11**.

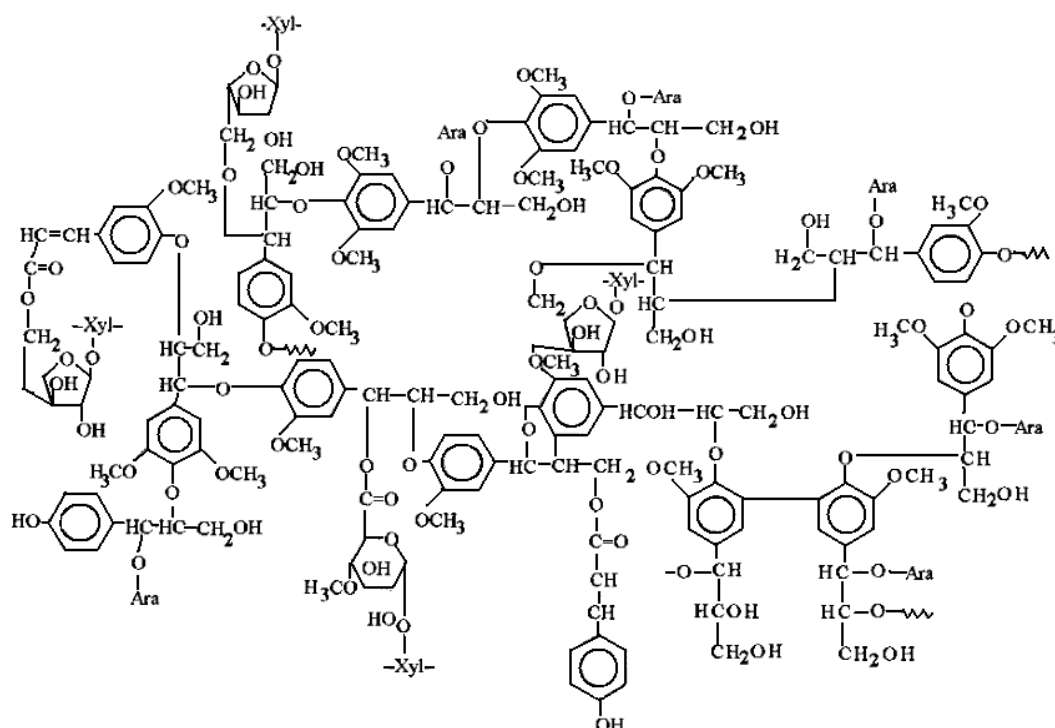


Figure 1.11 Exemple de structure de la lignine de la paille de blé (*Sun et al., 1998*)

Il convient de noter que la lignine de paille de blé est très soluble dans les solutions alcalines : à 100 °C, 60 à 70 % de la lignine est solubilisée dans une solution alcaline diluée. Si cette particularité est utilisée pour augmenter la digestibilité des pailles par les ruminants ou pour les délignifier avant de les transformer en pâte à papier, elle est source de co-extraction lors de l'extraction alcaline des hémicelluloses de paille de blé (*Zeitoun, 2011*).

Aucune donnée sur la structure de la lignine du son n'est disponible à notre connaissance, mais de manière générale, les parois cellulaires des sons sont très peu lignifiées. Les cellules de l'épiderme et de l'hypoderme du péricarpe externe sont partiellement lignifiées, mais les couches aleurones en sont dépourvues.

1.3.2.3 Les hémicelluloses

1.3.2.3.1 Définition générale et nomenclature

Les quantités annuelles d'hémicelluloses synthétisées par les végétaux terrestres sont estimées à 60 milliards de tonnes (*Gatenholm et al., 2004*). Bien que ce polysaccharide ne compose qu'une part infime du grain des céréales, il constitue en revanche une part considérable (environ 20 à 30 %) de la matière sèche des parois cellulaires des plantes.

Selon une première définition, qui s'inspire de la classification basée sur la différence de solubilité des constituants des plantes, les hémicelluloses sont « les polysaccharides liés à la cellulose dans les plantes qui sont facilement extractibles par l'action d'une solution alcaline après élimination de la lignine » (*Fang et al., 1999*). Une définition plus large prévaut et se base plutôt sur la classification structurale des hémicelluloses où elles sont définies comme « l'ensemble des polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présents dans les parois cellulaires des plantes terrestres, solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines » (*Monties, 1991; Fitchett, 1998*).

Les propriétés fonctionnelles de ces composés au sein de la plante sont multiples (*Izidorczyk et al., 1995*), parmi elles, peuvent être citées :

- La contribution à l'intégrité des tissus des plantes par leur capacité à absorber de grandes quantités d'eau, qui est à l'origine du comportement élastique des tissus cellulaires des plantes et qui leur confère une meilleure résistance.
- La formation d'un gel avec la matrice des parois cellulaires par un alignement entre les différents polymères constitutifs des cellules (par liaison intermoléculaires, avec la cellulose par exemple), qui permet de protéger la plante contre le gel en empêchant la formation de glace entre les cellules.
- La constitution d'un réseau poreux autour des fibres de celluloses, qui contribue à un meilleur transport des métabolites et des nutriments au sein des végétaux.

Il est difficile de dépeindre un tableau précis des caractéristiques des hémicelluloses car leur structure et leur concentration dépend de l'espèce végétale et de la localisation au sein même des cellules. Les hémicelluloses peuvent toutefois être décrites comme des polymères mixtes d'oses neutres et d'acides uroniques, plus ou moins substitués. Elles peuvent être regroupées en quatre grandes classes en fonction de la nature de leur chaîne principale : les xylanes, les mannanes, les β -glucanes, et les xyloglycanes (*Ebringerová et al., 2005*). Une description des principales hémicelluloses est faite **Tableau 1.10**.

La nomenclature des hémicelluloses est déterminée de la manière suivante :

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

1.3.2.3.2 Les hémicelluloses de céréales

Les hémicelluloses de céréales sont généralement constituées d'un squelette de D-xylopyranoses liés en β -(1 \rightarrow 4) par des liaisons glucosidiques (*Izidorczyk et al., 1995; Ebringerová et al., 2005*). Les motifs de xylose sont le plus souvent substitués en position 3 par des motifs L-arabinofuranoses. Cependant, certaines ramifications peuvent également être des D-galactoses, D-xylopyranoses et même des motifs de D-glucoses. Elles peuvent aussi être substituées en position 2 par des

groupements acides glucuroniques, éther 4-O-méthylglucuroniques (**Tableau 1.10**). La manière dont sont reliées les unités annexes au squelette principal est très variable et fait l'objet de nombreux travaux de recherche que nous ne pouvons intégralement détailler ici. En revanche, il convient de souligner que si les arabinoxyanes de céréales possèdent une structure physico-chimique générale similaire, c'est la manière dont les différentes substitutions sont effectuées qui les différencient. Les principales caractéristiques vont résider dans le ratio xyloses/arabinoses, qui caractérise la proportion relative et les séquences des différentes liaisons entre les deux sucres. A titre d'exemple, après extraction alcaline et hydrolyse acide d'hémicelluloses de pailles de blé, *Fang et al. (1999)* obtiennent un rapport entre le nombre de motifs de xylose et le nombre de motifs d'arabinose égal à 5,6.

Globalement, les **hémicelluloses de paille** présentent une structure peu ramifiées d'une longueur moyenne de la chaîne xylanique de 200 unités de xyloses. La structure des hémicelluloses de pailles de blé et de leurs dérivés est notamment décrite par *Sun et al. (2004)*.

Du fait de leur forte teneur en hémicelluloses, les sons de blé représentent une des ressources les plus importantes pour ce polysaccharide. Les **hémicelluloses des sons de blé** sont différentes de celles des pailles. Elles présentent un plus large spectre de composition osidique et de structure chimique, ce qui rend leur description difficile et implique une diversité d'appellation : β -glucanes, arabinoxyanes, glucuronoarabinoxyanes, arabinogalactanes, glucomannanes. Ces polysaccharides à la structure très ramifiée sont décrits dans de nombreuses publications (*Brillonet et al., 1982; Shiiba et al., 1993; Izydorczyk et al., 1995; Ebringerová et al., 2000*). Nous nous attacherons ici à détailler les deux principaux : les arabinoxyanes et les β -glucanes.

1.3.2.3.2.1 *Les arabinoxyanes*

Les arabinoxyanes, principaux polymères présents dans les sons de blé, présentent une structure branchée caractérisée par un squelette d'unités de D-xylopyranoses (xyloses) liées en β -(1 \rightarrow 4) et ramifiées par de courtes chaînes d'arabinoses liées en α -(1-2) et α -(1-3) (**Figure 1.12**). Des groupements d'acides glucuroniques peuvent également se trouver en position terminale (*Bataillon et al., 1998*). Concernant leur composition, il apparaît que la chaîne xylanique β -1-4 présente environ 22 % de résidus de xyloses non substitués et une quantité équivalente de monosubstitués (37 %) et disubstitués (41 %).

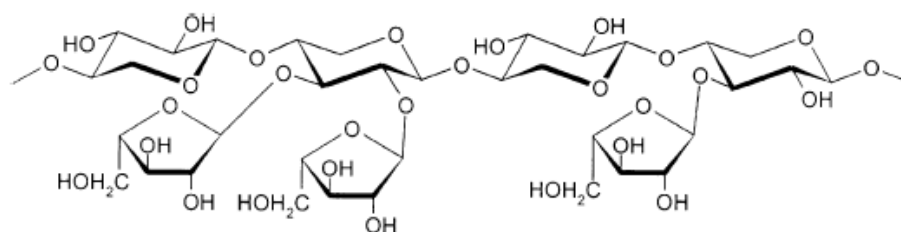
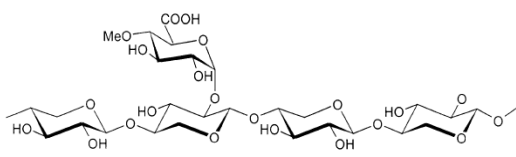
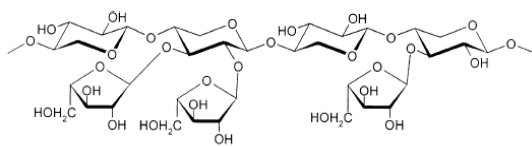
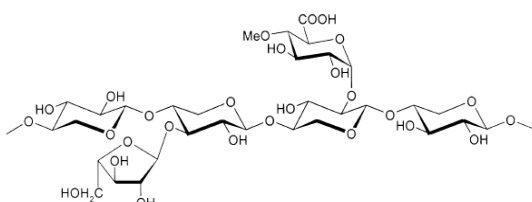
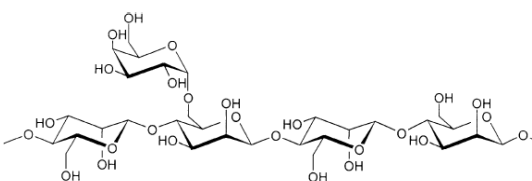
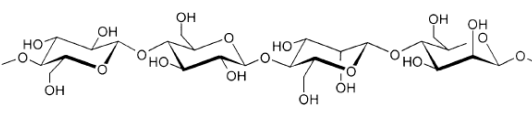
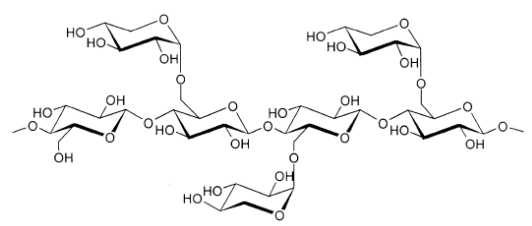
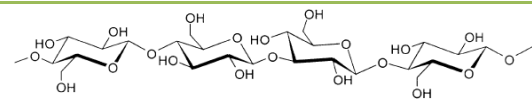


Figure 1.12 Structure des arabinoxyanes (*Ebringerová et al., 2005*)

Tableau 1.10 Composition des hémicelluloses (Ebringerová et al., 2005)

| Hémicelluloses | | Structures | Sources |
|--------------------|--|---|---|
| D-Xyloglycane | Glucuronoxylanes | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-xylopyranose</p> <p>Résidu : Acide 4-O-méthyl-α-D-glucopyranosyl uronique</p>  | Bois durs Fruits Graines Betteraves Peaux de raisins |
| | Arabinoxylanes | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-xylopyranose</p> <p>Résidu : α-L-arabinofuranose</p>  | Céréales |
| | Arabino-glucuronoxylanes et Glucurono-arabinoxylanes | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-xylopyranose</p> <p>Résidus : Acide 4-O-méthyl-α-D-glucopyranosyl uronique et α-L-arabinofuranose</p>  | Conifères Tissus lignifiés des herbes et céréales |
| D-Mannoglycane | Galactomannanes | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-mannopyranose</p> <p>Résidu : β-D-galactopyranose</p>  | Palmiers Dattes Graines de Guar Graines de café vert Graines de caroube |
| | Glucomannanes | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-mannopyranose</p> <p>Résidu : β-D-glucopyranose</p>  | Bois durs |
| D-xylo-D-glucane | <p>Squelette : β-(1\rightarrow4)-D-glucopyranose</p> <p>Résidu : α-D-xylopyranose</p>  | Herbes Bulbes d'oignons | |
| β -D-glucane | <p>Squelette : β-(1\rightarrow3, 1\rightarrow4)-D-glucopyranose</p> <p>Résidu : α-D-xylopyranose</p>  | Céréales | |

Par ailleurs, le ratio xylose/arabinose des sons de blé est variable : les arabinoxylanes sont plus ramifiés dans les couches externes du son et les méthodes d'extraction de ceux-ci vont également influencer ce ratio. La littérature voit apparaître des valeurs comprises entre 1,2 et 2,4 selon les auteurs (Raynal-Ionalalen, 1996; Bataillon et al., 1998; Maréchal, 2001). Il est à noter que plus le degré de substitution des chaînes est élevé, plus la solubilité des hémicelluloses dans l'eau est élevée (Gröndahl et al., 2004). La masse moléculaire des arabinoxylanes est d'environ 300 kDa, mais ils ont tendance à former des liaisons intermoléculaires et à s'agréger. La présence sur les chaînes de séquences de xyloses non substituées se traduit par la formation de macrostructures stabilisées par des liaisons hydrogènes, par alignement de ces séquences au niveau de plusieurs chaînes, ce qui favorise l'agrégation.

De plus, les chaînes de polymères peuvent être liées entre elles par la dimérisation d'acides féruliques. La répartition de ces ponts diféruliques et les interactions avec les β -glucanes seraient à l'origine des difficultés d'extraction des hémicelluloses à l'eau et expliqueraient qu'une partie seulement des arabinoxylanes à l'état natif soit soluble dans l'eau.

Nombre d'études classent les hémicelluloses de son de blé en fonction de leur solubilité dans différents solvants, mais l'extraction des composés hémicellulosiques permet d'isoler essentiellement deux types d'hémicelluloses :

- **Les hémicelluloses A.** Après solubilisation en milieu alcalin, ces hémicelluloses précipitent par acidification du filtrat d'extraction (Brisson, 1994). Les composés, assez peu décrits dans la littérature, sont constitués d'une chaîne xylanique très peu substituée par des unités d'arabinoses, galactoses et acides uroniques. Elles représentent 5 à 6 % du son sec initial (Brillouet et al., 1982).
- **Les hémicelluloses B.** Celles-ci représentent la fraction hémicellulosique majoritaire. Elles sont isolées de l'extrait alcalin par précipitation en milieu alcoolique, après élimination des hémicelluloses A (Brillouet et al., 1982; Brisson, 1994). Elles présentent la caractéristique d'avoir une structure très fortement branchée, en majorité par des résidus arabinoses (Sun et al., 1998).

1.3.2.3.2.2 Les β -glucanes

Une partie des β -glucanes sont considérés comme appartenant à la catégorie des hémicelluloses, tandis que d'autres, tels que la callose n'en font pas partie (Douglas et al., 1985). Les β -glucanes sont des courtes chaînes linéaires de D-glucose reliés par des liaisons β -1,3 (minoritaires : 30 %) et β -1,4 (majoritaires : 70 %) (**Figure 1.13**). A la différence des arabinoxylanes, ils sont le plus souvent extractibles à l'eau, mais une certaine fraction, en revanche, nécessite l'emploi de solutions alcalines pour permettre leur extraction, probablement du fait de la présence de liaisons covalentes entre les β -glucanes et d'autres macromolécules (Aspinall, 1980).

Les β -glucanes sont étudiés pour leurs bénéfices sur la santé, notamment car ils auraient un effet positif sur la diminution du cholestérol, sur la régulation du niveau de glucose et une activité immuno-stimulatrice chez les hommes et les animaux (Ebringerová et al., 2005).

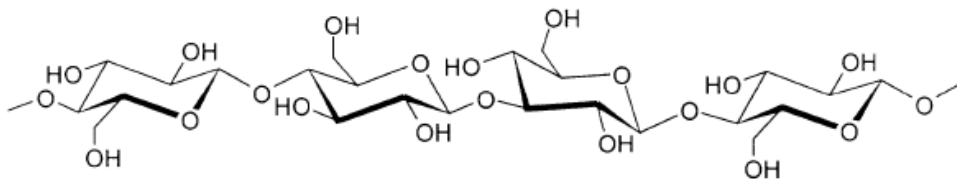


Figure 1.13 Structure primaire des β -glucanes (Ebringerová et al., 2005)

1.3.2.3.3 Les propriétés fonctionnelles des hémicelluloses de céréales

Un certain nombre de macromolécules d'origine naturelle possèdent la propriété de se disperser aisément dans l'eau et d'augmenter alors la viscosité du mélange (pouvoir épaississant). Ceci aboutit même parfois à un effet gélifiant, même à des concentrations faibles. Ces épaississants et gélifiants naturels sont appelés gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes. Si lors de l'hydratation d'un colloïde les molécules restent individualisées, l'augmentation de la viscosité dénote alors de propriétés épaississantes. Par ailleurs, après hydratation, les molécules peuvent également s'associer et former un réseau tridimensionnel, dénotant de propriétés gélifiantes. Enfin, si la viscosité développée permet d'éviter la séparation de plusieurs phases d'une formulation, on parle alors de pouvoir stabilisant.

1.3.2.3.3.1 Les propriétés épaississantes

Les chaînes de xylanes peu substituées ont tendance à s'aligner pour former des agrégats stabilisés par des liaisons hydrogènes intermoléculaires conduisant à une structure partiellement cristalline. Un xylane très peu, ou pas substitué, sera ainsi quasiment insoluble dans l'eau. Ainsi, la présence de substituants arabinofuranoses, même en faible quantité, limite l'agrégation, pour des raisons de gêne stérique, alors que de longs segments de xyloses contigus et non-substitués favorisent les associations intramoléculaires et les alignements inter-chaînes (Izydorczyk et al., 1995).

Les arabinoxylanes de paille, peu substitués et qui peuvent donc facilement se replier sur eux-mêmes, ont une sphère hydrodynamique de petite taille. En conséquence, ils développeront peu de viscosité en solution dans l'eau. Par contre, les arabinoxylanes de son, plus ramifiés, permettent la formation de solutions très visqueuses. Cette viscosité diminue avec une augmentation de la température ou une diminution de la concentration. Par ailleurs, les études de Brisson et al. (1994) ont mis en évidence que le pH a une influence sur la viscosité des solutions d'hémicelluloses. Celle-ci est minimale pour un pH compris entre 5 et 6, stable pour des pH basiques, et elle augmente fortement pour des pH acides (un phénomène de gélification est observé).

1.3.2.3.3.2 Les propriétés gélifiantes

Un gel est un réseau de macromolécules entre les mailles duquel se logent d'autres molécules et le solvant. Lors de la gélification, les macromolécules prennent une conformation particulière en établissant entre elles de nouvelles liaisons : elles construisent un réseau tridimensionnel dans lequel les ponts intermoléculaires peuvent être des liaisons covalentes ou des liaisons faibles (Monties, 1991). Une solution visqueuse forme un gel lorsque les interactions polymère-polymère deviennent plus importantes que les interactions polymère-solvant. De façon générale, une

modification du pH ou l'addition de sels, spécialement d'ions calcium, peuvent augmenter la vitesse de formation ou la fermeté d'un gel en modifiant les répulsions électroniques entre les chaînes. Un gel peut aussi être obtenu en réduisant l'activité de l'eau, par exemple par l'ajout de molécules de faible masse molaire (Maréchal, 2001)

Dans ses travaux, Raynal (1996) a mis en évidence la capacité des arabinoxylanes de son de blé extraits en conditions alcalines (soude) à former un gel. Ce gel a un comportement élastique significatif, caractéristique d'un gel moyen et peut rester stable pendant une semaine sans addition de conservateur.

La capacité des hémicelluloses de blé à former un gel sous l'effet d'agents oxydants a également été étudiée et a montré des résultats probants. Afin de permettre cette gélification oxydative, il convient cependant que le traitement d'extraction des hémicelluloses n'ait pas été mené dans des conditions trop dures afin de ne pas hydrolyser les groupements d'acides féruliques et les protéines liées aux hémicelluloses qui permettent cette gélification (Fitchett, 1998).

1.3.2.3.4 Valorisation des hémicelluloses de pailles et de sons de blé

Si aujourd'hui la cellulose est largement valorisée dans l'industrie papetière et que l'amidon trouve des débouchés pour la fabrication d'agro-matériaux, l'utilisation commerciale des hémicelluloses est largement sous-développée. Une des raisons à ceci, évoquée par Gröndahl et al. (2004), est que les méthodes de fractionnement de la matière sont souvent néfastes à la qualité des hémicelluloses ne permettant pas d'obtenir des molécules à haut poids moléculaire. Pourtant, quelques exemples d'application sont tout de même présents dans la littérature. Par exemple, le retrait des hémicelluloses de la pâte à papier permet d'obtenir de meilleurs rendements et des propriétés mécaniques améliorées (Gröndahl et al., 2004). Aujourd'hui, certains travaux cherchent à valoriser ces constituants comme épaississants ou comme émulsifiants pour l'industrie alimentaire. Des valorisations marginales comme leur utilisation dans le domaine médical en tant qu'inhibiteur du sida ou comme agent anti-tumoral ont également été envisagées (Gröndahl et al., 2004). L'hydrolyse des polymères de xylane en monosaccharides permet d'obtenir du furfural ou du xylitol, qui, une fois fermentés, peuvent être employés pour la fabrication d'éthanol ou d'acide lactique (Gabriellii et al., 2000). Par ailleurs, la diversité de structure qu'ils présentent en fonction de leur origine, leur rôle et leur accessibilité dans la structure pariétale font de ces polysaccharides une source de biopolymères aux propriétés très intéressantes en matière de comportements rhéologiques et de leur capacité à former des films souples et résistants (Brisson, 1994).

A travers ces quelques exemples, l'intérêt de développer des procédés permettant de fractionner la matière végétale en optimisant les rendements et la qualité des composés isolés est largement compréhensible.

1.3.2.4 **L'amidon**

Après la cellulose, **l'amidon** est la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux terrestres. L'amidon est pratiquement absent de la paille, mais reste présent en grande quantité dans le son puisqu'il est contenu dans les cellules de l'albumen (endosperme du grain), sous forme de corpuscules sphériques (5 à 15 μm) et ovales (25 à 40 μm) dans des proportions allant

de 15 % (pour les gros sons) à 25 % (pour les fins sons). Il est le résultat du mélange de deux polymères d'alpha-D-glucose : l'**amylopectine** (75 %) et l'**amylose** (25 %) (Guilbot *et al.*, 1985).

L'**amylose** a une masse moléculaire comprise entre 10 et 1 000 kDa. Elle est formée de chaînes presque entièrement linéaires, unies par des liaisons α -(1-4) en majorité ou, plus rarement, par quelques liaisons α -(1-6) pour les portions ramifiées. La position en α de la liaison osidique impose une rotation entre les plans de deux monomères consécutifs ; cette rotation conduit à une structure hélicoïdale de la macromolécule. Entre les tours d'hélice il y a peu de liaisons hydrogènes directes, mais l'hélice est stabilisée par des pontages avec des molécules d'eau (Guilbot *et al.*, 1985; Guignard, 2000).

L'**amylopectine** quant à elle, est prépondérante par son poids (masse moléculaire de 1000 à 100 000 kDa). C'est un polymère ramifié dont la chaîne principale est constituée de D-glucopyranoses liés en α -(1-4) et sur laquelle viennent se greffer (tous les 20 à 25 monomères) les chaînes latérales plus courtes, également constituées de D-glucopyranoses (**Figure 1.14**) (Guilbot *et al.*, 1985; Bourdeau *et al.*, 1992).

Les interactions entre l'amylose et l'amylopectine se font par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes intermoléculaires qui, du fait de leur hétérogénéité, confèrent des formes et des tailles différentes aux granules d'amidon et induisent alternativement dans la structure des zones amorphes et des zones cristallines (Guilbot *et al.*, 1985).

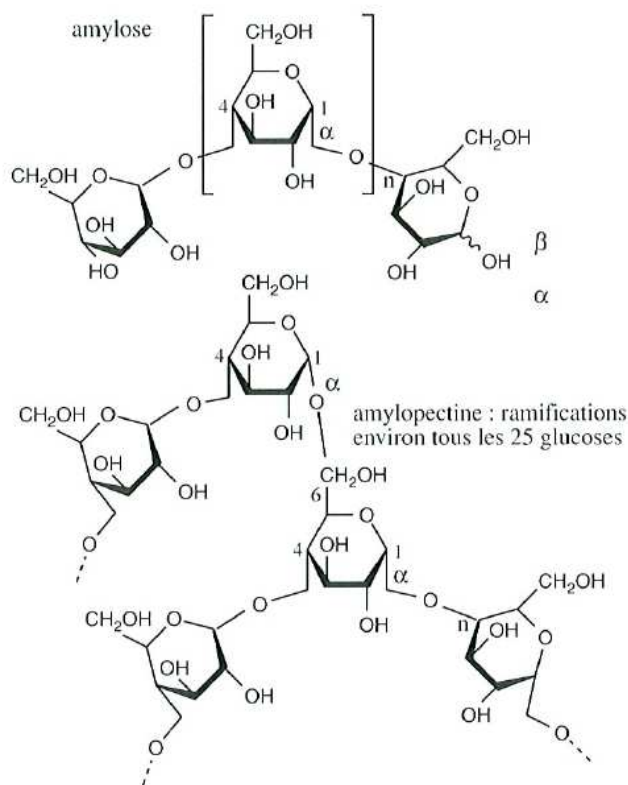


Figure 1.14 Structure de l'amidon (Guignard, 2000)

1.3.2.5 Les protéines

Les **Tableau 1.4** et **Tableau 1.7** permettent de constater que la fraction en protéines est minoritaire dans les pailles de blé et représente jusqu'à 20 % de la matière sèche dans les sons.

Selon *Idris et al. (2003)*, les principales protéines du son sont :

- **Les gluténines** (25,5 %). Ce sont des composés légèrement solubles dans l'eau, les solutions salines et les milieux alcooliques. En revanche, elles sont très facilement solubilisées en milieux alcalins à partir desquels elles peuvent être précipitées par neutralisation. Ces protéines n'apparaissent pas dans la couche aleurone, leur présence est donc fonction de la quantité d'endosperme isolé avec le son. Elles sont caractérisées par des masses moléculaires importantes allant de 500 kDa à 10 000 kDa.
- **Les albumines** (23,5 %). Ce sont des protéines solubles dans l'eau et les solutions salines diluées, mais insolubles dans l'alcool. Elles forment des sels solubles en milieux acides et alcalins et coagulent à la chaleur au dessous de la température d'ébullition de l'eau. Leur taille n'excède pas les 70 kDa.
- **Les prolamines** (18,5 %). Aussi nommées gliadines, elles sont solubles dans l'alcool. Ces protéines ne possèdent pas de propriétés biologiques connues, elles servent de réserve d'azote, de carbone et de soufre pour la plantule au moment de la germination. Elles possèdent une masse moléculaire comprise entre 30 et 80 kDa selon le type de gliadines.
- **Les globulines** (15,5 %). Elles sont moins abondantes, mais également solubles en solutions salines diluées et peuvent être précipitées en phase alcoolique. Leur taille n'excède pas les 90 kDa.

Les auteurs considèrent que 82,5 % des protéines du son peuvent être extraites par des solvants, le reste correspondant à la fraction des protéines insolubles. La solubilité des protéines étant alors meilleure pour des pH basiques. Celles-ci possèdent des propriétés émulsifiantes et moussantes qui permettent d'envisager leur valorisation sous forme d'additifs alimentaires (*Idris et al., 2003*).

1.3.2.6 Les pectines

Les substances pectiques sont un groupe de polysaccharides également isolées à partir des parois primaires de cellules végétales. D'un point de vue structural, ce sont des hétéropolymères complexes constitués d'un squelette de rhamnogalacturonane formé par l'enchaînement d'acides galacturoniques liés en α -(1-4) et l'insertion de résidus de L-rhamnose liés en α -(1-2) (*Douglas et al., 1985*). D'autres constituants peuvent également être liés aux chaînes de pectines tels que le D-glucose, L-arabinose, D-xylose, etc. (*Aspinall, 1980*). Ces polysaccharides essentiellement acides peuvent être extraits par l'eau, les agents chélatants (l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA)), les acides dilués, ou l'oxalate d'ammonium.

Selon la nature des substituants, elles sont minoritaires dans les parois des graminées et plus nombreuses chez les dicotylédones. Elles représentent seulement 0,6 à 2 % du son de blé sec et 1 à 2 % des pailles de blé. Elles se trouvent principalement entre les cellules végétales dans la lamelle moyenne, où elles jouent un rôle de ciment (*Aman et al., 1996*).

1.3.2.7 Les constituants minoritaires

En dehors des composés majoritaires qui viennent d'être détaillés, les pailles et les sons de blé contiennent également des composés minoritaires tels que :

- **Les minéraux.** Les pailles et les sons de blé contiennent respectivement entre 3 et 7 % et 1 et 5 % de matière minérale. Les principaux minéraux présents dans le blé sont : la silice (plus de la moitié des minéraux présents), le phosphore, le potassium, le calcium et le magnésium. Ce contenu varie selon la partie de la plante considérée, sa variété et son état de maturité (*Theander et al., 1993*).
- **Les lipides.** La fraction lipidique des pailles de blé est faible (0,5 à 1 %) et essentiellement contenue dans la cuticule, couche protectrice, attachée aux cellules de l'épiderme (*Markessini et al., 1997*). Elle est composée d'un polyester tridimensionnel constitué d'hydroxyacides à longues chaînes (la cutine) enrobé dans un mélange de lipides apolaires (les cires) qui forment une barrière à la diffusion d'eau et d'autres composés. Les lipides représentent environ 4 % de la matière sèche du son et sont présents à 80 % sous forme libre. Ils se composent de glycérides, glycolipides, phospholipides et stérols (*Pomeranz, 1988*).
- **Les acides phénoliques.** Les pailles et sons de céréales contiennent également des traces d'acides phénoliques (0,1 à 0,7 %). Ceux-ci sont liés aux polymères de la paroi végétale par des liaisons ester (*Theander et al., 1993*). Ce sont des composés aromatiques présentant simultanément un groupement carboxyle, une fonction phénol et une chaîne propane insaturée. Ces composés sont représentés majoritairement, dans le blé, par les acides p-coumariques (précurseur de la lignine) et féruliques (acide 4-hydroxy 3-méthoxycinnamique) et, en moindre quantité, par les acides vanilliques, synapiques et parahydroxybenzoïques (*Zhou et al., 2004*).
- **Les sucres libres.** Ils sont présents en faibles quantités dans le son de blé (environ 5 %) et principalement représentés par le sucrose et le raffinose. Dans la paille, ils sont présents en plus faibles quantités (environ 3 %). Les principaux monomères présents sont l'arabinose et le galactose, bien qu'une faible quantité de xylose et de glucose ait aussi été détectée (*Lawther et al., 1995*).
- **Les vitamines.** Le son de blé est un composé riche en vitamines qui jouent un rôle prépondérant pour ses qualités nutritionnelles. Il contient notamment de la niacine, la thiamine et la riboflavine. Le son de blé contient également des provitamines A sous forme de caroténoïdes (luteïnes et zeaxantines), qui sont des pigments qui confèrent au son une couleur jaune, mais également du tocophérol qui lui confère des propriétés anti-oxydantes (*Zhou et al., 2004; Moore et al., 2005; Ortiz-Monasterio et al., 2007*).

1.3.3 Les interactions des différents composants au sein des parois cellulaires

La cohésion des parois cellulaires des plantes est assurée par un enchaînement de liaisons cellulose – hémicelluloses – lignine avec, pour chaque interface, un mode d'interaction spécifique. Les constituants peuvent être liés soit par des liaisons faibles, du type liaison de Van der Waals ou liaisons hydrogènes, soit par des liaisons covalentes. La diversité des types de liaisons, associée à l'enchevêtrement des différents constituants dans la structure pariétale rend

ainsi difficile l'extraction sélective et totale de chaque composé et nécessite souvent la combinaison d'actions chimiques et physiques.

1.3.3.1 Liaisons hémicelluloses – cellulose

Au sein des parois cellulaires des végétaux, les microfibrilles de cellulose sont noyées dans une phase amorphe constituée d'hémicelluloses et de lignine (Sun *et al.*, 2004). Le fait que la structure des xylanes et de la cellulose soient très proches (le D-xylose et le D-glucose possèdent les mêmes liaisons glucosidiques et diffèrent seulement par l'absence du groupement CH_2OH en C6) permet la formation de liaisons hydrogènes avec la cellulose au sein de la paroi cellulaire (Theander *et al.*, 1993). Bien que non-covalentes, les liaisons entre la cellulose et les hétéroxylanes dans la paille conduisent à des associations très résistantes du fait de leur grand nombre et ne peuvent être rompues totalement ni par un traitement alcalin, même en présence de peroxyde, ni par des acides. Ceci explique que même par des traitements très durs, la totalité des hémicelluloses ne peut être extraite (Sun *et al.*, 2004).

1.3.3.2 Liaisons hémicelluloses – lignine

Les liaisons hémicellulose-lignine sont des liaisons covalentes du type ester et éther (Theander *et al.*, 1993). La majorité des lignines sont liées aux polymères d'arabinoxylanes par des liaisons éthers au niveau des ramifications d'arabinoses. Environ 1 % des lignines peut également être liées aux ramifications d'acides glucuroniques par des liaisons esters. Ce même type de liaison peut aussi être présent en C6, entre la lignine et le groupe carboxyle d'un résidu d'acide uronique (Figure 1.15). La lignine établit des liaisons covalentes avec les hémicelluloses, mais elle peut également être liée aux autres constituants de la paroi cellulaires par ce même type de liaison (Salmen *et al.*, 1998).

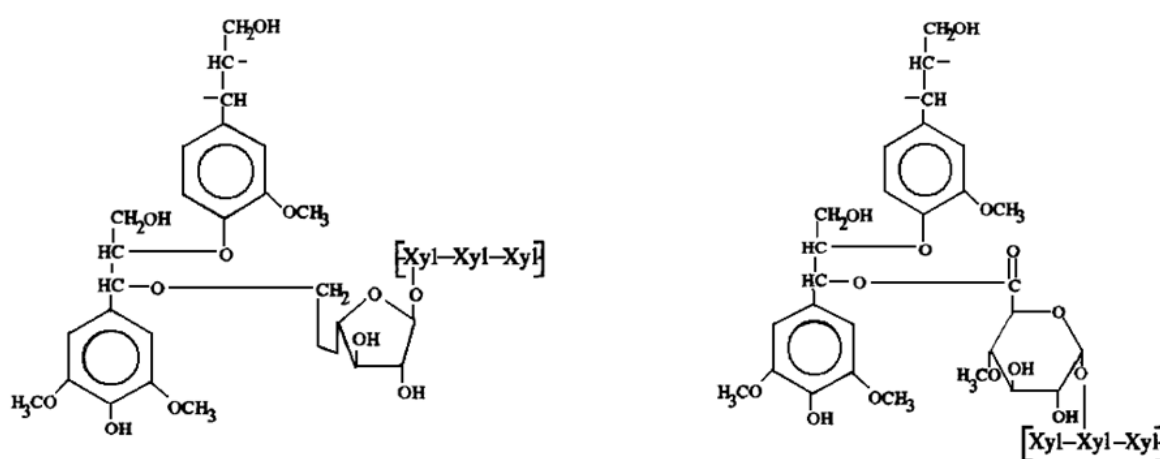


Figure 1.15 Représentation simple de liaisons benzyl-ether (à gauche) et d'une liaison benzyl-ester (à droite) entre la lignine et les arabinoxylanes (Sun *et al.*, 1997)

1.3.3.3 Liaisons hémicelluloses – protéines

Les protéines de la matière végétale sont liées aux hémicelluloses et aux β -glucanes par le biais de liaisons « acide aminé – sucre » du même type que les liaisons osidiques, avec un groupement

hydroxyle d'une molécule d'hydroxyproline (*Shiiba et al., 1993*). Dans le blé, des liaisons N-glycosidique ont par ailleurs été mises en évidence entre des molécules de glucose et d'asparagine, et des liaisons O-glycosidique ont été détectées entre xylose et tyrosine, galactose et serine, galactose et hydroxyproline, et arabinose et hydroxyproline. Ce dernier type de liaison serait le plus fréquent dans le son. Des liaisons peuvent aussi s'établir entre les acides féruliques greffés latéralement sur les arabinoxylanes, et les protéines. Un acide férulique possède en effet trois sites réactifs pouvant interagir avec les protéines : deux sur le noyau aromatique, et un sur la double liaison aliphatique. Ces sites pourraient se lier au N-terminal d'un groupe amine ou à une molécule de tyrosine (*Izydorczyk et al., 1995*).

1.3.3.4 Liaisons arabinoxylanes - β -glucanes

Les β -glucanes sont liés aux hétéroxylanes par des liaisons non covalentes. En effet, il existe des analogies de structure entre ces courtes chaînes de glucose et les portions de chaînes xylaniques non substituées. Ces analogies permettent des alignements intermoléculaires et la formation d'interactions non-covalentes entre les chaînes sous la forme de liaisons hydrogènes de la même manière que les xylanes peu substitués s'agrègent entre eux (*Izydorczyk et al., 2000*).

1.4 CONCLUSION

La biomasse, avec des quantités annuelles produites avoisinant les 300 milliards de tonnes, est la source de carbone renouvelable la plus importante sur terre. Outre les valorisations alimentaires et énergétiques qui peuvent être faites de cette biomasse, celle-ci possède de nombreuses autres voies de valorisation. En effet, elle contient des polymères, parmi lesquels la cellulose, qui est la plus largement synthétisée. Ce polysaccharide possède de nombreux débouchés industriels comme la papeterie, les textiles, les emballages, la cosmétique, la pharmacologie et les additifs alimentaires.

En outre, au sein de cette biomasse, la production annuelle des hémicelluloses est estimée à 60 milliards de tonnes, et ceci ne prend pas en compte l'immense potentiel que représente le milieu marin... Avec de telles productions, les hémicelluloses représentent donc une des familles de polymères la plus abondante après la cellulose et ainsi, une énorme source de matériaux renouvelables encore aujourd'hui très peu exploitée.

Au sein des végétaux, les hémicelluloses ont un rôle structurant et constituent souvent le lien entre les fibres de cellulose et de lignine. Contrairement à la cellulose, qui est constituée d'un enchaînement de polymères homogènes, les hémicelluloses possèdent des compositions en sucres variées. Cette hétérogénéité engendre une structure non cristalline et une réactivité plus importante, ce qui explique qu'elles soient souvent dégradées lors de l'extraction des fibres de cellulose. C'est en partie pour cela que cette portion des végétaux ne trouve pas de valorisation à la hauteur des quantités initialement disponibles. Récemment, les recherches s'orientent donc vers la mise en place de procédés qui permettraient l'extraction combinée et l'isolement des parties cellulosiques et hémicellulosiques. Ceci permettrait alors de voir naître de nouvelles voies de valorisation telles que la fabrication de films ou de gels basés sur une nouvelle bio-ressource. C'est l'état de l'art de ces procédés qui va être présenté maintenant.

2 LES PROCÉDÉS DE FRACTIONNEMENT, DE PURIFICATION ET DE VALORISATION DES HÉMICELLULOSES

2.1 LA BIORAFFINERIE, UN CONCEPT INCONTOURNABLE POUR LA VALORISATION DE LA BIOMASSE

La bioraffinerie consiste à fractionner la biomasse puis à purifier et transformer ses différents éléments afin d'obtenir des produits aux usages divers dans les domaines énergétiques (biocarburants), non énergétiques (polymères, tensioactifs, solvants, agromatériaux...) et agroalimentaires. Les biotechnologies ont déjà largement exploré certains de ces domaines, depuis la valorisation complète de la plante entière, pour donner des produits de masse à faible valeur ajoutée (carburants), jusqu'à des segments à faible volume et très forte valeur ajoutée (chimie fine), en passant par des intermédiaires en termes de volume et de prix (polymères, tensioactifs...). La bioraffinerie présente une démarche intégrée de ces différentes voies de valorisation, en s'appuyant sur les progrès récents de la technologie (*Christian et al., 2007*). Par ailleurs, l'utilisation de ressources renouvelables pour la production de produits d'intérêts, rappelle le 7^{ème} principe de la chimie verte et fait de la bioraffinerie un concept très souvent associé à cette approche (*Clark et al., 2006; Clark, 2007*). Il existe plusieurs types de bioraffineries qui dépendent de la nature de la biomasse qu'elles mettent en jeu : bioraffinerie des huiles végétales (colza, tournesol,...), des matériaux lignocellulosiques, des plantes industrielles entières (le maïs par exemple), ou les bioraffineries dites « vertes », à partir de biomasse humides (herbe, trèfles, luzerne). De manière plus spécifique, la littérature présente de nombreux travaux présentant des modèles intégrés de bioraffinerie de pailles de blé (*Deswarte et al., 2007; Kaparaju et al., 2009*) et de sons de blé (*Du et al., 2009*). Cependant, même si certains modèles font intervenir la combinaison de pailles avec d'autres natures de biomasses (*Thomsen et al., 2008*), aucun ne traite d'une valorisation combinée des pailles et sons de blé. La **Figure 2.1** illustre le concept de bioraffineire.

2.2 FRACTIONNEMENT DES SONS ET PAILLES DE BLÉ

Lors de la récolte de la plante, celle-ci subit un fractionnement mécanique primaire qui conduit à la séparation des grains d'une part et des pailles d'autre part. Un fractionnement mécanique secondaire est réalisé sur le grain lors des activités de meunerie qui engendre deux fractions : la farine et les issues (sons, remoulages, etc.). **Le fractionnement** dans son acception plus générale englobe également toutes les opérations unitaires de transformation qui conduisent à l'extraction, la séparation et la purification des constituants de ces sous produits de la récolte du blé. Le fractionnement des co-produits de la culture du blé que sont la paille et le son consiste donc à récupérer les fractions principales, que sont l'amidon, la cellulose, la lignine et les hémicelluloses (**Figure 2.2**).

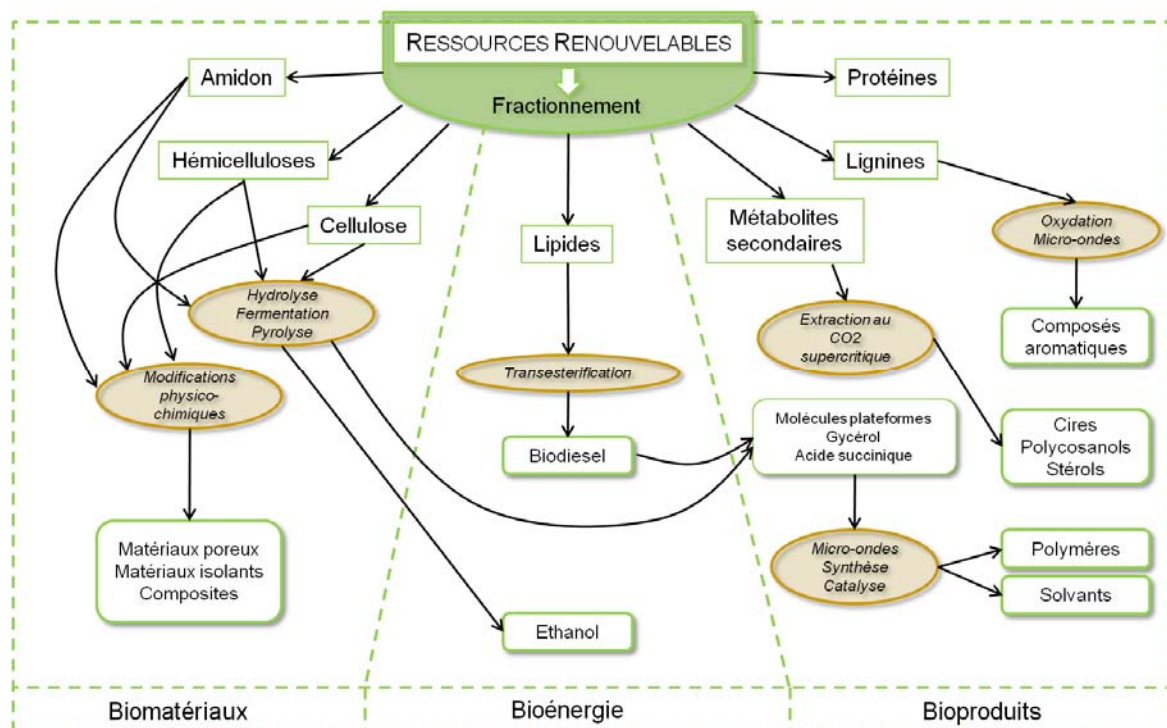


Figure 2.1 Illustration du concept de bioraffinerie (inspiré de (Clark et al., 2006))

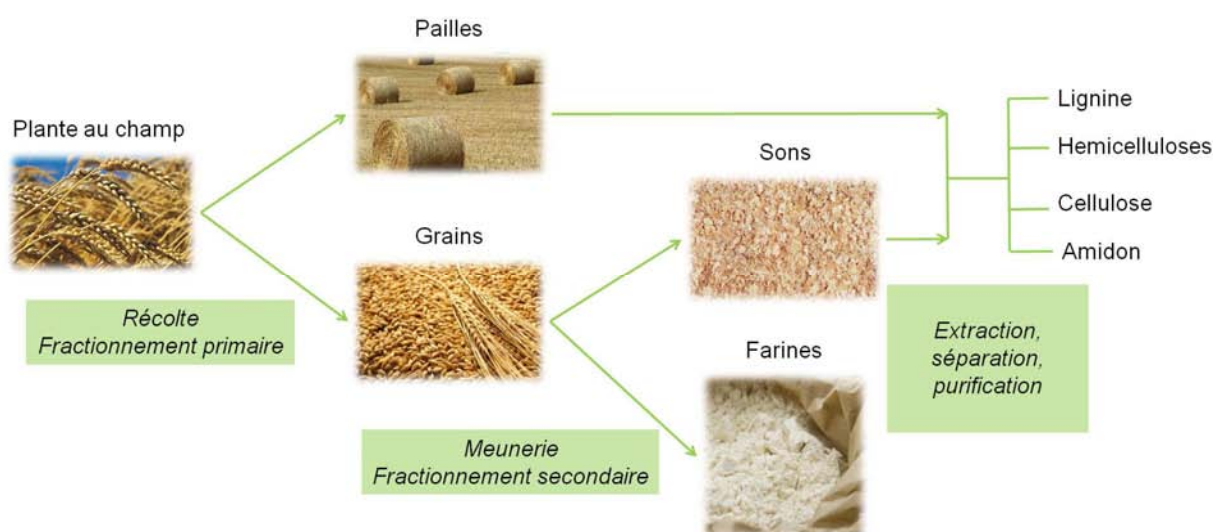


Figure 2.2 Illustration générale du fractionnement du blé

Cependant, l'organisation des substrats végétaux considérés est régie par des liaisons de natures différentes : liaisons hydrogènes, liaisons ioniques, forces de Van Der Waals, liaisons esters, ou encore liaisons éthers. Du fait que la cellulose est difficilement extractible, les études sont souvent focalisées sur la solubilisation fractionnée des autres constituants (lignine, amidon, hémicelluloses). Les procédés de fractionnement, et notamment les agents de solubilisation, doivent tenir compte de la complexité de ces structures, afin d'isoler préférentiellement les composés recherchés.

Divers traitements sont applicables aux pailles et sons de céréales afin d'en isoler les différentes fractions. Ainsi, les **traitements à l'eau** permettent essentiellement l'extraction des composés solubles (sucres, composés phénoliques et acides aminés). Les **traitements acides** permettent la mise en solution des polysaccharides (celluloses et hémicelluloses) de la paille ainsi que des changements de structure de la lignine. En ce qui concerne les **traitements alcalins**, les traitements à l'ammoniaque sont différenciés de ceux à la soude. Les premiers correspondent à des conditions douces qui permettent une solubilisation des hémicelluloses et le gonflement de la structure cristalline de la cellulose. Les seconds ont les mêmes effets que les traitements à l'ammoniaque mais permettent également la mise en solution importante (50 %) des lignines. Enfin, il existe également **des traitements à l'ozone, à l'eau oxygénée et au chlorite de sodium**, principalement utilisés dans l'industrie papetière pour le blanchiment des pâtes à papier et dans l'industrie agro-alimentaire pour la délignification des pailles dédiées à l'alimentation du bétail.

Cette partie sera plus particulièrement dédiée à la description des procédés de fractionnement de la matière végétale pour la valorisation de ses différents constituants (lignine, hémicelluloses, cellulose, amidon).

2.2.1 Extraction de la fraction amylacée du son de blé

Le son de blé présente des quantités non négligeables d'amidon du fait de la contamination de celui-ci par l'endosperme résiduel du grain. Une des difficultés principales rencontrées lors des procédés d'extraction des composés d'intérêts des sons de blé est due à la présence de ces résidus d'amidon. En effet, en milieu aqueux, l'amidon peut conduire à des phénomènes de gélatinisation qui induisent une augmentation de la viscosité. Ceci se produit suite à la rupture de liaisons intermoléculaires et à l'hydratation successive des molécules polysaccharidiques de l'amidon. Ces phénomènes apparaissent en milieu aqueux pour des températures comprises entre 50 et 100 °C. Cependant, en milieu alcalin, la température de gélatinisation est abaissée de 80 °C et ce phénomène se produit donc à température ambiante. La gélatinisation se traduit par de fortes interactions avec les autres constituants solubles en milieu alcalin (protéines, hémicelluloses) lors de l'extraction, allant jusqu'à rendre impossible les échanges de matières solides-liquides du fait de la viscosité du milieu. De plus, lors de l'extraction des composés d'intérêt de la matière végétale, les propriétés rhéologiques du milieu d'extraction sont d'une grande importance car elles peuvent rendre impossible des opérations industrielles de base telles que la centrifugation ou la filtration. Ainsi, la présence d'amidon dans le son de blé apparaît comme un obstacle majeur à une séparation correcte de la fraction hémicellulosique du blé.

Compte tenu du fait que l'amidon présent dans le son ne présente pas de réelles interactions chimiques avec la matière, certains protocoles employés dans la bibliographie se basent sur les procédés existants en amidonnerie-glutennerie. Ils consistent à entraîner la phase amylacée dans une suspension aqueuse puis à la séparer de la phase solide initiale. Les paramètres importants de ce procédé sont la température de réaction, le temps de contact, et le ratio liquide/solide et peuvent varier selon les auteurs (*Raynal-Ioualalen, 1996; Gaset et al., 1997; Beaugrand et al., 2004*). D'autres traitements consistent à appliquer à la matière un traitement enzymatique séquentiel (*Schooneveld-Bergmans et al., 1998; Agger et al., 2010; Rasmussen et al., 2010*). Le **Tableau 2.1** suivant résume les conditions employées par les quelques auteurs recensés.

Tableau 2.1 Exemples de procédés de désamidonnation

| Procédé d'extraction aqueuse de la fraction amylacée | | |
|---|--|---|
| <i>(Raynal-Ioualalen, 1996)</i> | <i>(Beaugrand et al., 2004)</i> | |
| Son de blé | Son de blé | |
| L/S = 10, T°C = 40°C | L/S = 10, T°C = 40 °C | |
| Temps de contact = 15 min | Temps de contact = 10 min, | |
| Vitesse d'agitation = 400 rpm | Filtration (40 - 100 mm de porosité) | |
| Répétition : 3 fois | Répétition : 2 fois | |
| Procédés d'extraction enzymatique de la fraction amylacée | | |
| <i>(Rasmussen et al., 2010)</i> | <i>(Agger et al., 2010)</i> | <i>(Schooneveld-Bergmans et al., 1998)</i> |
| Son de blé | Son de maïs | Son de blé |
| α -amylase (Termamyl SC) 95 °C, pH 6, 60 min | α -amylase (Termamyl SC) 95 °C, pH 6, 30 min | α -amylase (Termamyl SC) 95 °C, pH 6, 120 min |
| amyloglucosidase 60 °C, pH 4,5, 30 min | amyloglucosidase 60 °C, pH 5, 60 min | – |

2.2.2 Extraction de la fraction ligneuse

La lignine est rarement extraite pour être utilisée en tant que telle. Cependant, lors du fractionnement de la matière végétale, il peut être intéressant de réaliser une **délicnification de la matière première** afin de rendre les autres composés plus accessibles par la suite (*Gröndahl et al., 2004*). Ainsi, quelques procédés de délicnification des pailles sont recensés :

- **La dissolution chimique** consiste à solubiliser la lignine dans un solvant. *Bataillon, al. (1998)* utilisent du chlorite de sodium pour délicnifier le son. L'emploi d'une solution de chlorite de sodium à 40 % est optimal pour la délicnification. Celle-ci peut aussi s'effectuer à l'aide de dioxyde de chlore (*Sun et al., 2004*) ou d'acide peroxylique (*Kham et al., 2005*).
- **La solubilisation alcaline** consiste à exploiter la bonne solubilité de la lignine en milieu alcalin pour extraire en même temps la lignine et les hémicelluloses et à les séparer ensuite en les faisant précipiter consécutivement grâce à une différence de pH. *Sun et al. (1995)* étudient en détail les prétraitements alcalins des pailles de blé.
- La **digestion enzymatique** permet d'hydrolyser par digestion enzymatique les polymères des parois des cellules des pailles à l'exception de la lignine (*Jung et al., 1989; Sun et al., 1998*).
- **L'explosion à la vapeur** permet de solubiliser les hémicelluloses, un traitement consécutif à la soude permet ensuite de récupérer la lignine plus ou moins dépolymérisée (*Montané et al., 1998*).

Cependant, il est à noter que ces procédés ne sont pas parfaitement sélectifs et que lors de leur application, une quantité plus ou moins importante de polysaccharides est isolée en même temps

que la lignine. De ce fait, les traitements de délignification avant fractionnement de la matière sont relativement peu employés afin de limiter les pertes (*Sun et al., 2004; Sun et al., 2005*).

2.2.3 Extraction des fractions hémicellulosiques des céréales

La solubilisation des hémicelluloses en vue de leur isolement fait intervenir une grande diversité de techniques telles que des traitements chimiques, mécaniques, thermiques ou physiques, avec souvent, la combinaison de plusieurs d'entre-eux. Le rendement d'extraction, la pureté, le degré de polymérisation et le type de substitution des arabinoxyanes isolés sont alors très variables.

2.2.3.1 Extraction hydro-thermique

Nombre de schémas de fractionnement des hémicelluloses font intervenir des **extractions aqueuses** (*Dervilly et al., 2000; Rao et al., 2007*). Cependant, les interactions hémicelluloses-lignine limitent l'efficacité de l'extraction car l'eau, à température ambiante, n'est pas en mesure de désorganiser suffisamment le réseau tridimensionnel formé par la lignine. Ainsi, une fraction non négligeable des hémicelluloses n'est pas extractible à l'eau et nécessite la mise en place d'un second traitement (souvent chimique) pour augmenter les rendements d'extractions.

Aussi, certains procédés combinent l'utilisation d'eau et de chaleur pour augmenter les rendements d'extraction. En effet, les hautes températures favorisent la solubilisation des hémicelluloses alors que des temps de séjour courts permettent d'éviter la dégradation trop importante de celles-ci. Une des techniques les plus usitées est **l'explosion à la vapeur**. L'emploi de températures élevées, la mise sous pression, et une rapide décompression permet l'auto-hydrolyse des pailles et ainsi la rupture des liaisons glucosidiques entre la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ceci permet la dépolymérisation des hémicelluloses, qui deviennent alors plus accessibles pour des traitements ultérieurs, ainsi que la libération de quelques composés ligneux hydrosolubles présents dans les parois de la matière végétale (*Glasser et al., 1998*). *Montané et al. (1998)* ont étudié un procédé mettant en jeu un prétraitement des pailles de blé par explosion à la vapeur suivi d'une délignification alcaline. *Hongzhang et al. (2007)* étudient un procédé de fractionnement des pailles de blé par explosion à la vapeur suivi d'un lavage à l'eau permettant de récupérer la fraction hémicellulosique. Une extraction à l'éthanol permet ensuite de séparer la fraction ligneuse de la fraction cellulosique. Ce procédé présente l'intérêt environnemental de ne pas utiliser de traitements acide ou alcalin et permet un rendement en hémicelluloses de 80 %.

A une échelle semi-industrielle (capacité de traitement de 100 kg/h), un **traitement hydro-thermique** de la paille a été mis en place pour la production combinée de bioéthanol (à partir des fractions cellulosique et hémicellulosique) et d'énergie (à partir de la fraction ligneuse) (*Thomsen et al., 2008*). Un premier réacteur, chauffé à 80 °C, permet le prétraitement de la matière végétale et un second réacteur, chauffé à haute température (200 °C), permet l'extraction des hémicelluloses. Enfin, un dernier réacteur est mis en place pour permettre la digestion enzymatique de la cellulose et la récupération d'un résidu fibreux. Un temps de séjour plus long, associé à de forts débits d'eau, permet d'obtenir un bon rendement en hémicelluloses (80 %).

2.2.3.2 Extraction chimique

2.2.3.2.1 Extraction par des solutions alcalines

Il est possible d'extraire les arabinoxylanes des sons de blé par une mise en contact avec de **l'hydroxyde de sodium**. En effet, les solutions alcalines permettent de détruire les parois cellulaires (*Sun et al., 1996*) et de rompre les liaisons existantes entre les hémicelluloses d'une part et les hémicelluloses et les autres constituants pariétaux (cellulose, lignine, protéines) d'autre part. L'agent alcalin induit une ionisation et une rupture des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, la solvataion des groupements hydroxyles par l'eau et saponifie les liaisons ester des acides uroniques et acétiques qui lient les chaînes d'hémicelluloses entre elles ainsi qu'à la lignine (*Lawther et al., 1996*). Ceci provoque un changement de conformation des différentes molécules et a pour effet de faire gonfler la cellulose. Ainsi, l'accessibilité aux différents constituants des parois cellulaires est accrue. Si aucun traitement préalable n'a été pratiqué, les polysaccharides solubilisés entraînent avec eux la lignine qui est aussi soluble en milieu alcalin ainsi que les protéines et les acides phénoliques. A forte concentration en soude, il peut y avoir une réaction de saponification des groupements acétyls et acides uroniques liés aux hémicelluloses ce qui va modifier leur structure, notamment par la diminution du degré de polymérisation (*Gabrielli et al., 2000*). L'extraction alcaline d'arabinoxylanes de sons d'orge a été étudiée et, suite à un prétraitement à l'acide chlorhydrique, 57 % des arabinoxylanes initialement présents ont pu être récupérés (*Höjje et al., 2005*). L'effet de la concentration de la soude et de la température sur l'extraction des arabinoxylanes du son a également fait l'objet de travaux. Les rendements d'extraction en fonction de la faisabilité de mise en place du procédé à l'échelle industrielle ont été discutés (*Bataillon et al., 1998*). Ainsi, les auteurs déterminent que l'extraction idéale dans des conditions industrielles se fait pour une soude concentrée à 40 % et une température de 40 °C. Ils obtiennent alors un rendement de 34 % pour une pureté en arabinoxylanes de 42,3 %. Par ailleurs, l'extraction alcaline en réacteur agité d'hémicelluloses de sons de blé (échelle laboratoire), menée avec un ratio liquide/solide de 50 et un ratio son/soude de 1 à une température de 40 °C pendant 1 h, peut atteindre un rendement en hémicelluloses par rapport au contenu initial du son de 59 % (*Zeitoun et al., 2010*).

D'autres agents alcalins peuvent être utilisés comme **l'hydroxyde de potassium** (KOH) (*Chanliaud et al., 1995; Curling et al., 2007*), **l'hydroxyde de baryum** ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) (*Bergmans et al., 1996; Sun et al., 2000; Curling et al., 2007*) ou **l'hydroxyde de calcium** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (*Bergmans et al., 1996*).

2.2.3.2.2 Extraction avec d'autres agents chimiques

Une autre voie d'extraction des hémicelluloses passe par l'utilisation de **peroxyde d'hydrogène** (H_2O_2). Son utilisation est issue des procédés utilisés en papèterie (*pulping*, blanchiment des pâtes à papier) et nécessite que le pH soit fortement basique (autour de 11,5) pour permettre la dissociation de l' H_2O_2 et la réaction avec la lignine (*Fang et al., 1999*). L'utilisation du peroxyde d'hydrogène (2 % H_2O_2 à 50 °C et pH 12,5 pendant 16 h) permet d'obtenir un rendement de 26,6 % en hémicelluloses avec un contenu en lignine résiduelle compris entre 3,5 et 4,7 %. Cette faible teneur en lignine explique que les hémicelluloses ainsi obtenues possèdent une coloration plus claire que par extraction alcaline. En outre, l'utilisation d' H_2O_2 permet d'obtenir des hémicelluloses moins dégradées et donc de conserver leurs propriétés originelles (*Sun et al., 2000*).

Par ailleurs, si une part importante des procédés employés pour isoler les hémicelluloses de pailles de blé fait intervenir de la soude, il existe d'autres procédés d'extraction, faisant intervenir notamment des **solvants organiques**. Parmi ceux-ci, sont recensés : des alcools, des phénols, des amines et des acides organiques qui ont largement été testés en pulpeur. Cependant, seule une faible part d'entre eux a été envisagée jusqu'à l'échelle pilote : le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique et l'acide formique (*Puls et al., 2004*). L'extraction à l'acide posant des problèmes de dégradation des hémicelluloses, c'est surtout l'extraction au méthanol ou à l'éthanol en pulpeur qui est privilégiée. L'extraction consiste à mettre la matière première (prétraitee ou non) en contact avec le solvant dans un réacteur agité, chauffé ou non, pour hydrolyser la lignine. Ensuite, l'ajout d'eau permet de dissoudre les hémicelluloses, alors plus accessibles.

L'extraction par des **solvants acides** est généralement peu utilisée, afin d'éviter le clivage des liaisons glucosidiques sensibles aux acides, notamment les liaisons mettant en jeu des résidus d'arabinoses. L'étude de l'action de l'acide acétique sous pression atmosphérique a été réalisée, dans le but d'hydrolyser des polysaccharides en monosaccharides (*Pan et al., 2005*). Le procédé est conduit sous pression atmosphérique avec de l'acide acétique. Les hexoses (cellulose) restent dans la pulpe tandis que la structure xylanique se dissout, ce qui permet de séparer les composants essentiels de la matière végétale. L'acide acétique peut être recyclé et réutilisé ; et l'extrait obtenu peut être décoloré jusqu'à 85 % par une séquence de post-traitements. Ce type de traitement est surtout utilisé en papeterie, pour la fabrication des adhésifs et la bioconversion des matières lignocellulosiques en biocarburants (*Zeitoun, 2011*). *Quoc Lam et al. (2001)* ont étudié le fractionnement des pailles de triticales à l'aide d'acide formique et d'acide acétique à pression atmosphérique. Par ailleurs, *Sun et al. (2005)* ont étudié l'extraction des hémicelluloses par traitement acide suivi d'un traitement au diméthylsulfoxyde (DMSO), et ont obtenu un rendement de seulement 16,9 %.

2.2.3.3 Extraction assistée par ultrasons

L'**utilisation d'ultrasons** a été étudiée par certains auteurs comme un vecteur d'amélioration des rendements d'extraction. En effet, du fait d'une action mécanique exercée par les ultrasons sur les parois cellulaires, l'emploi de cette technique permet d'augmenter l'accessibilité et donc l'extractibilité des hémicelluloses de la matière végétale (*Hromádková et al., 1999; Ebringerová et al., 2002; Hromádková et al., 2008*). Ces études montrent que la nature du solvant d'extraction, le ratio liquide/solide, la température, ainsi que la puissance et le temps de mise en œuvre des ultrasons ont une influence forte sur les résultats. Globalement, les études montrent qu'une utilisation d'ultrasons sur une période de temps assez courte (200 W, 10 min) permet d'obtenir des résultats identiques qu'avec des températures plus élevées et des temps d'extraction plus long sans emploi d'ultrasons. Dans des conditions optimales, des rendements de 52,8 % en arabinoxylanes peuvent être atteints.

2.2.3.4 Extraction thermo-mécano-chimique : extrusion bi-vis

L'**extrusion bi-vis** est une technologie de fractionnement en continu qui permet de combiner des actions mécaniques, thermiques et chimiques dans un même appareil. Cette définition implique que cette opération est parfois également qualifiée de réacteur thermo-mécano-chimique (TMC).

Un extrudeur se compose de deux arbres rotatifs parallèles sur lesquels sont disposées deux séries de vis sans fin co-rotatives et co-pénétrantes contenues dans un fourreau bilobé. L'agencement successif de vis de conformation différentes définit un profil de vis qui est choisi en fonction de l'effet souhaité sur la matière première (**Figure 2.3**).

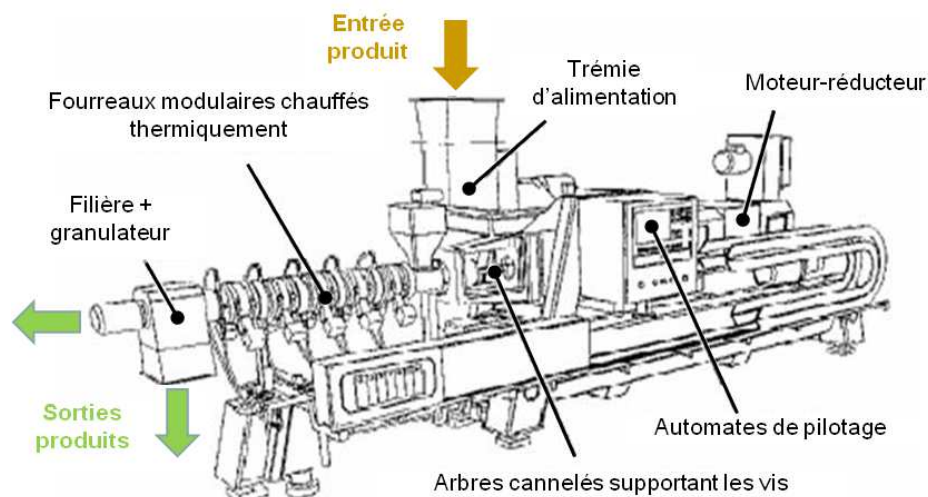


Figure 2.3 Schéma descriptif d'un extrudeur bi-vis

L'extrusion est très couramment utilisée dans **l'industrie agro-alimentaire**, notamment la cuisson-extrusion, pour la pré-cuisson des céréales et des oléagineux pour l'alimentation animale, la fabrication de snacks et de céréales pour le petit-déjeuner ou encore pour la texturation de protéines végétales (Colas, 2012). Elle peut également trouver son utilité dans le domaine de **l'industrie papetière** où elle est utilisée dans le cadre de la production de fibres, notamment à partir de bois ou de paille, en vue de la fabrication de pâte à papier (défibrage, imprégnation des réactifs, délignification et blanchiment) (Zeitoun, 2011). Enfin, cette technologie est également employée pour le **fractionnement de la matière végétale**. En effet, différentes opérations peuvent être exercées : broyage et trituration de la matière, imprégnation par un solvant, cisaillement, compression et détente de la matière ou encore séparation liquide-solide permettant d'obtenir en sortie d'extrudeur, un extrait liquide riche en solutés extraits (huiles essentielles, fractions lipidiques et protéiques, sucres,...) et un raffinat solide. Ainsi, l'action thermo-mécano-chimique permet l'extraction de solutés contenus dans les matrices végétales, mais également la transformation mécanique de la matière afin de la prétraiter ou encore d'améliorer ses propriétés thermoplastiques. Le **Tableau 2.2** récapitule quelques travaux référencés dans la littérature en extrusion bi-vis et témoigne de la diversité des matières végétales potentiellement exploitables à travers cette technologie.

Tableau 2.2 Travaux exploitant la technologie bi-vis pour le traitement de la matière végétale

| Types de matières végétales | Objectifs | Références |
|-----------------------------|--|---|
| Peuplier | Extraction alcaline des hémicelluloses de peuplier | (N'Diaye et al., 1996; N'Diaye et al., 2000) |
| Tournesol | Extraction aqueuse d'huile de graines de tournesol | (Dufaire et al., 1999; Amalia Kartika et al., 2006; Evon et al., 2007; Evon et al., 2009) |
| Tournesol | Extraction par solvant d'huile de graines de tournesol | (Amalia Kartika et al., 2010) |
| Blé | Extraction alcaline des hémicelluloses de pailles et sons de blé combinés | (Maréchal et al., 2004) |
| Blé | Extraction alcaline des hémicelluloses de pailles de blé | (Magro, 1995) |
| Coriandre | Extraction d'huile de coriandre | (Sriti et al., 2012) |
| Betterave | Déstructuration de la pulpe de betterave pour l'amélioration de ses propriétés plastifiantes | (Rouilly et al., 2006) |
| Bois dur | Prétraitement dur bois dur | (Senturk-Ozger et al., 2011) |

Ainsi, l'extrusion bi-vis pour le traitement des pailles et sons de blé est utilisée pour la séparation de la part lignocellulosique et des hémicelluloses (Maréchal et al., 2004). Celle-ci comprend plusieurs étapes :

- la mise en contact de la matière végétale et du solvant ;
- l'extraction et la solubilisation des polysaccharides dans le solvant ;
- et la séparation des phases liquide et solide.

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

Ces résultats sont issus d'études antérieures, qui ont montré que :

- **Le fractionnement en extrusion bi-vis de la paille de blé seule est possible.** L'augmentation des ratios soude/paille et liquide/solide permet alors d'isoler les hémicelluloses avec des rendements élevés ($\approx 75\%$ de la matière sèche), à des températures limitées à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Magro, 1995).
- A la différence de la paille, de nature essentiellement fibreuse, **l'extraction des hémicelluloses du son de blé en extrusion bi-vis s'avère délicate.** En effet, l'extrudeur constitue un bon contacteur entre la solution alcaline et le son, permettant d'obtenir des rendements d'extraction identiques à l'extraction en réacteur agité, mais avec des temps de contact, et des ratios liquide/solide et soude/son, nettement plus faibles. En revanche, la granulométrie fine du son associée à l'effet lubrifiant de la soude ne permet pas d'obtenir une mise en pression de la matière au niveau des éléments restrictifs du profil de vis. En l'absence de pressage de la matière humide, les hémicelluloses extraites restent prisonnières de la matrice végétale sous forme d'un gel. La séparation liquide-solide ne peut pas être réalisée au sein même de l'extrudeur, ce qui diminue l'intérêt de son utilisation (Raynal-Ioualalen, 1996).

- **La faisabilité de l'extrusion bi-vis de pailles et sons combinés est, quant à elle, fonction des paramètres de fonctionnement.** Deux ensembles de conditions, dans lesquelles la productivité en hémicelluloses est importante, ont été mis en évidence (Maréchal, 2001) :

→ L'un à faible teneur en soude (son/soude = 7), dans lequel l'augmentation de la quantité de paille favorise l'efficacité de la séparation (meilleur bouchon hydrodynamique), mais diminue la quantité d'hémicelluloses extraites. Un rapport paille/son faible (= 2) combiné à un fort débit de lavage et une vitesse de vis faible (pour diminuer le travail mécanique) est donc privilégié dans ce domaine.

→ L'autre à forte teneur en soude (son/soude = 2) et fort ratio paille/son (= 6), toujours dans des conditions de travail mécanique assez faible.

Les rendements d'extraction en hémicelluloses, calculés par rapport aux quantités présentes dans le son initial (la paille est alors considérée comme une matrice d'extraction) sont alors compris entre 25 % et 40 %.

Ainsi, l'extrusion bi-vis constitue un procédé d'extraction intéressant dans la mesure où il permet un fractionnement continu et combiné des pailles et de sons de blé. Il permet d'obtenir un rendement supérieur à 30 % par rapport à la matière sèche du son, au prix d'une consommation en eau nettement plus faible que dans le cas d'une extraction alcaline en réacteur agité.

2.2.3.5 Bilan des techniques d'extraction des hémicelluloses

De nombreuses études ont été menées pour extraire les hémicelluloses du blé à l'échelle laboratoire mais également à l'échelle pilote. Le **Tableau 2.3** dresse un bilan des études mettant en jeu ces techniques et aborde leurs avantages et inconvénients.

Globalement, il peut être observé que la majorité des procédés d'extraction sont développés à une échelle laboratoire et qu'assez peu d'études s'intéressent à la production de quantités plus conséquentes d'hémicelluloses purifiées. Pourtant, l'intérêt de produire des hémicelluloses à échelle industrielle a été identifié comme un enjeu fort (Du et al., 2009). En outre, peu de procédés proposent une production continue. Seule l'extrusion bi-vis combine une extraction à une échelle pilote et de manière continue. Par ailleurs, elle met en œuvre de faibles quantités d'eau et de soude, ce qui représente un avantage en termes de coûts et d'impacts sur l'environnement. Son inconvénient majeur réside dans les faibles rendements obtenus, mais qui peut être contrebalancé par la production d'un raffinat qui trouve des valorisations certaines dans le domaine des matériaux. En outre, la faible sélectivité du procédé entraîne la production d'un extrait complexe, et une faible pureté des hémicelluloses extraites, mais des voies de purification peuvent être envisagées.

Tableau 2.3 Avantages et inconvénients des principales techniques d'extraction des hémicelluloses recensées dans la littérature

| | Extraction à H ₂ O ₂ en milieu alcalin (Fang et al., 1999) | Extraction alcaline en réacteur agité (Zeitoun et al., 2010) | Extraction alcaline en extrudeur bi-vis (Zeitoun et al., 2010) | Extraction aqueuse assistée par ultrasons (Hromádková et al., 2008) | Extraction par explosion à la vapeur (Hongzhang et al., 2007) | Traitement aqueux à l'échelle pilote (Thomsen et al., 2008) |
|------------------------------|--|---|--|---|---|--|
| Matières premières traitées | Paille de blé | Son de blé | Paille et son de blé | Son de blé | Paille de blé | Paille de blé |
| Conditions opératoires | Traitement de la paille avec une solution aqueuse d'EDTA pendant 1 h. Extraction à l'H ₂ O ₂ à 2 %, ajusté à un pH de 12,5 avec 4 M de KOH | Ratio L/S ¹ = 50 Ratio son/soude = 1 Agitation continue à 60 °C pendant 1 h | Ratio L/S ¹ = 7 Ratio son/soude = 6,6 50 °C | Ratio L/S ¹ = 10 Traitement aux ultrasons 5 min pour une extraction aqueuse réalisée à 40 °C pendant 1 h Seconde extraction alcaline pour récupérer les hémicelluloses non extraites à l'eau | Explosion à la vapeur (1,5 MPa ; 34 % d'humidité, 4,5 min) suivie d'un lavage à l'eau à contre-courant pour la récupération de la fraction hémicellulosique (L/S ¹ = 20 ; T°C = 75 °C) | Extraction grâce à trois réacteurs successifs. 1- 80 °C, 20 min 2- 180 °C, 15 min 3- 195 °C, 3 min L/S ¹ = 5 |
| Rendements en hémicelluloses | 27 % | 59 % | 24 % ² | 55 % | 80 % | 83 % |
| Pureté | Bonne | Moyenne | Moyenne | n.d.* | Moyenne | n.d.* |
| Avantages | Production d'hémicelluloses à hauts poids moléculaires, avec peu de lignine associée, grâce à l'action du peroxyde d'oxygène | Bon rendement d'extraction | Fonctionnement continu, faible temps de séjour Echelle industrielle Faibles quantités de soude et d'eau employées Valorisation du raffinat possible | L'utilisation d'ultrasons permet de réduire l'utilisation de soude et les temps d'extractions Elle augmente de 8 % le rendement en hémicelluloses | Très bon rendement en hémicelluloses Pas d'utilisation d'agents chimiques | Echelle pilote : capacité de traitement de 100 kg de paille/h Hauts rendements d'extraction Valorisation de tous les co-produits |
| Inconvénients | Rendement d'extraction faible comparé à d'autres techniques | Extraction discontinue Quantités d'eau et de soude conséquentes Nécessite l'emploi de techniques de purification pour augmenter la pureté | Rendement d'extraction plus faible qu'avec d'autres techniques Nécessite l'emploi de techniques de purification pour augmenter la pureté | Extraction réalisée en discontinu et à petite échelle | Forte utilisation d'eau (de nombreux lavages sont réalisés pour obtenir un rendement aussi bon) Procédé à échelle laboratoire | Grande utilisation d'énergie pour la chauffe |

* n.d. = non déterminé

¹ L/S = ratio liquide/solide

² Les rendements en hémicelluloses sont calculés par rapport au contenu en hémicelluloses du son uniquement

2.3 PROCÉDÉS DE CONCENTRATION ET DE PURIFICATION DES HÉMICELLULOSES

L'extraction des polysaccharides pariétaux conduit, par entraînement des résidus de lignine, de protéines, d'acides phénoliques et de minéraux, à la production de solutions complexes et colorées. Afin de produire des fractions purifiées d'hémicelluloses, ces molécules doivent être éliminées.

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

2.3.1 Emploi de techniques membranaires pour la purification et la concentration des extraits d'hémicelluloses

2.3.1.1 Description générale

Trois grands types de filtration sont définis selon la force motrice appliquée : filtration sous gradient de pression, filtration sous gradient de concentration et filtration sous gradient de potentiel électrique, mais il est aussi possible de classifier les techniques de séparation membranaires selon la taille de leurs pores (**Tableau 2.4**).

Tableau 2.4 Classification des techniques de séparation membranaire (*Baker, 2000*)

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

A l'issue de la filtration, deux fractions sont obtenues : **le rétentat**, composé des molécules retenues par la membrane, et **le perméat**. La différence de vitesse de transport des molécules, à l'interface avec la membrane, permet la séparation des solutés et est à l'origine de la sélectivité des membranes.

De manière générale, les procédés membranaires sont couramment employés dans l'industrie chimique et agroalimentaire. Ils permettent de fractionner, purifier et concentrer des phases

liquides. C'est le cas par exemple de la nanofiltration et de l'osmose inverse dans le traitement des effluents de l'industrie laitière (*Balannec et al., 2002*), de la microfiltration pour la purification du lait (*Gésan-Guizjou, 2010*) et de l'ultrafiltration pour la séparation des protéines d'intérêt contenues dans des extraits de ray-grass (*Koschub et al., 2004*).

2.3.1.2 L'ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique de séparation membranaire, mettant en jeu un gradient de pression, qui est utilisée pour séparer des molécules de faibles tailles (entre 5 nm et 0,1 μm) en solution (**Tableau 2.4**). C'est une méthode rapide est relativement peu coûteuse qui peut être mise en œuvre à température ambiante et permet la concentration et la purification simultanée des molécules sans engendrer leur dénaturation.

Les modules d'ultrafiltration peuvent être de diverses natures (fibres creuses, spiralés, plans, tubulaires) et composés de membranes différentes : isotropes (microporeuses, denses, chargées) ou anisotropes (composites) (*Baker, 2000*). Elles se caractérisent par leur **seuil de coupure** (MWCO : Molecular Weight Cut-Off) qui représente le poids moléculaire de la plus petite molécule retenue à 90 % par la membrane. L'efficacité de la séparation est habituellement évaluée en considérant :

- **la pression transmembranaire** (PTM) qui caractérise la force agissante, permettant le passage de la solution à travers la membrane ;
- **le flux de perméation** (J) qui dénote de la productivité de l'opération ;
- **le taux de rejet** (T_R), qui décrit la sélectivité de la membrane à une molécule en particulier ;
- **le facteur de concentration massique** (FCM) ;
- **la vitesse tangentielle** au niveau de la membrane (u).

Les formules relatives au calcul de ces valeurs sont référencés **Figure 2.4**.

$$PTM = \frac{P_A + P_R}{2} - P_P$$

Où
 P_A est la pression à l'alimentation
 P_R est la pression au rétentat
 P_P est la pression au perméat

$$J = \frac{Q_P}{S}$$

Où
 Q_P est le débit de perméat
 S est la surface membranaire

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

Où
 C_P est la concentration de l'élément au perméat
 C_A est la concentration de l'élément à l'alimentation

$$FCM = \frac{m_i}{m_t}$$

Où
 m_i est la masse initiale de solution
 m_t est la masse de solution de recirculation à l'instant t

$$u = \frac{Q_R}{N_f \times \Omega_T} = \frac{Q_R}{N_f \times \frac{\pi d^2}{4}}$$

Où
 u est la vitesse tangentielle ($m \cdot s^{-1}$)
 Q_R est le débit de recirculation ($m^3 \cdot s^{-1}$)
 N_f est le nombre de fibres dans le module de filtration
 Ω_T est la section totale des fibres (m^2)
 d est le diamètre d'une fibre (m)

Figure 2.4 Formules utilisées pour le calcul des paramètres de l'ultrafiltration (Baker, 2000)

2.3.1.3 Application de l'ultrafiltration pour la concentration et la purification des hémicelluloses

La concentration et la purification des extraits hémicellulosiques à l'issue de l'extraction est souvent difficile, car elle fait entrer en jeu une combinaison de techniques qui peuvent s'avérer coûteuses et compliquées à mettre en œuvre à une échelle industrielle. **L'ultrafiltration** se présente comme une solution efficace pour concentrer et purifier simultanément des extraits sans les altérer et avec un faible coût énergétique.

Plusieurs auteurs ont étudié la possibilité de mettre en œuvre une étape d'ultrafiltration afin de concentrer et purifier simultanément des extraits contenant des hémicelluloses. Un des objectifs premiers est de réduire les volumes d'extrait pour limiter l'utilisation d'éthanol lors de la précipitation ultérieure des hémicelluloses (Jorda et al., 2002; Swennen et al., 2005). Un autre objectif est la mise en place d'une solution alternative à l'évaporation sous vide (Fang et al., 1999; Maréchal et al., 2004). Swennen et al. (2005) ont comparé une purification des hémicelluloses par précipitation avec l'ultrafiltration. Si l'ultrafiltration semble moins sélective, ils arrivent tout de même à la conclusion que c'est une solution intéressante et économiquement viable, même si de nombreux travaux restent à faire au cas-par-cas, selon la nature des solutions à purifier. Jorda et al. (2002) ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser l'ultrafiltration comme moyen de purifier des solutions de biopolymères (notamment en sels minéraux) mais ils ont aussi soulevé la complexité du choix du type de membrane (qui doit être adapté à la nature de la solution à filtrer), et des conditions opératoires afin de limiter leur colmatage. Des essais menés sur des extraits issus de l'hydrolyse de

résidus de maïs ont montré qu'avec l'utilisation de membranes céramiques, un seuil de coupure de 10 kDa permet d'obtenir les meilleurs taux de rétention en hémicelluloses et le moins d'impuretés (Egüès *et al.*, 2011). Maréchal *et al.* (2004) ont étudié l'ultrafiltration d'extraits hémicellulosiques obtenus par fractionnement combiné de pailles et sons de blé en extrudeur bi-vis. Plusieurs membranes ont été testées, en polysulfone et acétate de cellulose, pour des seuils de coupure compris entre 1 et 50 kDa. Un seuil de coupure de 30 kDa permet d'obtenir les meilleures performances de filtration.

Certaines études mettent en œuvre une combinaison de l'ultrafiltration avec un autre procédé membranaire. Persson *et al.* (2010) proposent une purification d'hémicelluloses extraites en pulpeur par microfiltration, permettant de débarrasser l'extrait de sa matière en suspension, suivie d'une ultrafiltration permettant de concentrer et purifier l'extrait. Ils comparent les performances de membranes hydrophiles en polysulfone à différents seuils de coupure (1 kDa, 5 kDa et 10 kDa). Ils mettent en évidence la faisabilité de l'utilisation de membranes d'ultrafiltration pour la rétention d'hémicelluloses (rétention supérieure à 90 %) et leur purification (50 % de la lignine est enlevée), cependant, l'importance du choix des conditions d'utilisation et du seuil de coupure, pour conserver une bonne rétention et limiter le colmatage, est soulignée. L'ultrafiltration est employée par Kravczyk *et al.* (2007) dans le but de concentrer des extraits d'hémicelluloses de son d'orge obtenus par explosion à la vapeur et de les purifier ensuite par diafiltration. Celle-ci permet d'augmenter la pureté des molécules retenues en diluant le rétentat puis en le filtrant afin d'obtenir une séparation sélective. Des membranes de 10 kDa sont là aussi employées et permettent une augmentation de la concentration en polysaccharides de 30 % dans l'extrait final.

2.3.2 Emploi de la chromatographie sur résine pour la décoloration des extraits d'hémicelluloses

Les hémicelluloses de blé extraites en milieu alcalin ou aqueux présentent souvent une couleur foncée. Cette coloration peut être le fait de réactions de polymérisation et/ou de dégradation chimique ou enzymatique, et peut être un frein à l'utilisation des extraits à plus grande échelle. Les composés pouvant être responsables de cette coloration sont les suivants :

- **Les composés polyphénoliques libres.** Lors des procédés d'extraction des hémicelluloses, une certaine proportion de la fraction ligneuse est également solubilisée, pourvoyeuse de motifs phénoliques qui peuvent alors être oxydés et donner une coloration foncée (Bucheli *et al.*, 1994).
- **Les composés phénoliques associés aux polysaccharides.** Bien que les conditions alcalines souvent employées lors de l'extraction des hémicelluloses soient favorables à l'hydrolyse des liaisons esters entre les sucres et les acides phénoliques, ces composés peuvent néanmoins être entraînés lors de la précipitation éventuelle du polysaccharide. De la même manière que pour les polyphénols, une oxydation peut alors entraîner une coloration sombre.
- **Composés azotés.** Ces composés, issus de l'hydrolyse des protéines, peuvent être à l'origine des réactions de Maillard en présence des sucres co-extraits.

Aussi, un certain nombre de travaux relatifs à la purification des hémicelluloses afin d'obtenir un produit final peu coloré sont recensés (Shimizu *et al.*, 1998; Glasser *et al.*, 2000; Hongzhang *et al.*,

2007). Ceux-ci font majoritairement intervenir des procédés de décoloration par utilisation d'un procédé de **chromatographie sur résine**. *Shiiba et al. (1993)* notamment, sont les premiers à coupler une technique chromatographique avec une concentration des extraits par ultrafiltration.

Les résines utilisées pour la décoloration des extraits d'hémicelluloses peuvent être classées en deux familles : les résines échangeuses d'ions et les résines adsorbantes. Des études préliminaires ont été réalisées au laboratoire, afin de comparer l'efficacité des résines échangeuses d'anions et des résines adsorbantes sur la décoloration des extraits d'hémicelluloses de sons de maïs. Ces études ont montré que les résines adsorbantes sont les moins efficaces : les composés colorés (composés phénoliques et composés de Maillard) ne s'adsorbent par interactions hydrophiles-hydrophobes que partiellement. Les résines échangeuses d'anions à matrice polystyrénique, sous forme Cl⁻, permettent d'obtenir des poudres hémicellulosiques de couleur relativement claire, mais leur capacité de traitement reste faible. En revanche, les résines échangeuses d'anions à matrice acrylique, conduisent à de meilleurs résultats de blancheur. De plus, leur capacité de traitement est élevée et leur régénération par une solution de chlorure de sodium est facile.

2.4 PROCÉDÉS D'ISOLEMENT ET DE SÉCHAGE DES HÉMICELLULOSES

2.4.1 Isolement des hémicelluloses par précipitation éthanolique

Les procédés d'extraction décrits ci-dessus permettent, après séparation de la fraction solide (classiquement par centrifugation) et purification, d'obtenir les hémicelluloses sous forme d'un extrait plus ou moins pur. Une des méthodes de récupération des hémicelluloses en solution passe par la réalisation d'une étape de **précipitation**. Pour cela, l'extrait est acidifié jusqu'à un pH de 5 avec de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique et de l'alcool est ensuite ajouté (méthanol, éthanol, isopropanol) (*Brillouet et al., 1982; Fang et al., 1999*).

Le mécanisme de précipitation des hémicelluloses en lui-même n'est pas très bien connu, mais il pourrait trouver son origine dans l'agrégation, du fait de l'alcool, de parties de chaînes xylaniques non-substituées (*Izydorczyk et al., 1995*). Concrètement, lors de la précipitation, deux étapes sont observées : à un pH acide (autour de 5), et pour des quantités d'alcool allant de 0 à 20 %, ce sont les **hémicelluloses A** qui précipitent. Au-delà de 60 % d'éthanol, ce sont les **hémicelluloses B** (*Sun et al., 1998*). Il est à noter que même si cette étape constitue une étape de purification, puisqu'elle ne précipite pas tous les composés de l'extrait, le nombre de produits co-précipités avec les hémicelluloses n'est pas négligeable (minéraux, β -glucanes).

Cette technique de précipitation présente l'inconvénient de recourir à beaucoup d'éthanol, ce qui augmente fortement les impacts économiques et environnementaux du procédé. Aussi, il peut être envisagé d'ajouter des étapes de concentration et de purification au procédé de fractionnement (dialyse, ultrafiltration, etc.), mais elles aussi ont un coût. Pour obtenir des poudres hémicellulosiques, d'autres solutions peuvent être envisagées telles que la lyophilisation ou l'atomisation, mais ces solutions présentent l'inconvénient de ne pas purifier les hémicelluloses.

2.4.2 Procédés de séchage

Dans la littérature, plusieurs méthodes de séchage des hémicelluloses sont référencées. Premièrement **le séchage en étuve** est utilisé par certains auteurs (*Raynal-Ionalalen, 1996; Maréchal, 2001*), mais présente l'inconvénient de provoquer le brunissement des hémicelluloses.

Une autre solution largement envisagée est l'emploi de **la lyophilisation** (*Doner et al., 1997; Glasser et al., 2000*). C'est une opération de séchage par phase continue qui consiste à ôter l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide d'une congélation puis d'une sublimation. Cette technique permet de conserver à la fois l'aspect et les propriétés du produit à traiter. Les hémicelluloses lyophilisées conservent ainsi leurs structures et leurs caractéristiques et le retour à l'état initial se fait rapidement par simple absorption d'eau. Mais contrairement à la précipitation éthanolique, la lyophilisation ne participe pas à la purification des extraits hémicellulosiques et reste un procédé très coûteux.

Enfin, **l'atomisation** est également employée par certains auteurs (*Doner et al., 1997; Gabrielli et al., 2000; Glasser et al., 2000*). C'est une technique de séchage par convection qui consiste à céder au produit à sécher, une énergie thermique par un flux gazeux. Le séchage s'effectue d'une manière dispersive : le produit est atomisé sous la forme de fines gouttelettes. La principale caractéristique de ce type de déshydratation est le haut niveau de transfert de chaleur consécutif au haut degré de mélange des phases et surtout à la très grande surface d'échange disponible. Elle permet le séchage de produits très dilués et, malgré les valeurs extrêmes que peut atteindre la température du gaz dessiccateur ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$), la température du produit dans la chambre ne peut pas dépasser la température d'ébullition de la phase liquide. De plus, les débits de produit à déshydrater peuvent être très importants comparé à ceux des autres techniques de séchage.

2.5 FABRICATION DE FILMS À PARTIR DE POLYMÈRES VÉGÉTAUX

2.5.1 Des plastiques classiques aux plastiques biosourcés

La plupart des plastiques sont actuellement produits à partir de dérivés pétrochimiques. Les thermoplastiques les plus répandus sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET), et le polyuréthane (PUR) (**Figure 2.5**). Aujourd'hui, leur production est en constante augmentation et dépasse, au niveau mondial, les 250 millions de tonnes (**Figure 2.6**). Leurs coûts peu élevés et leurs caractéristiques intrinsèques (propriétés barrières, résistance mécanique, etc.) en font des matériaux aux caractéristiques inégalées. Cependant, la raréfaction des ressources, la forte variation des prix, la pollution qu'ils engendrent et l'essor du développement durable poussent les fabricants à trouver des alternatives. En effet, l'utilisation de ces plastiques fait qu'ils ne sont pas toujours recyclables (plastique souillés) et la biodégradabilité fait rarement partie de leurs caractéristiques intrinsèques, malgré le fait que leur durée d'utilisation est relativement courte (surtout lorsqu'ils sont utilisés comme emballage).

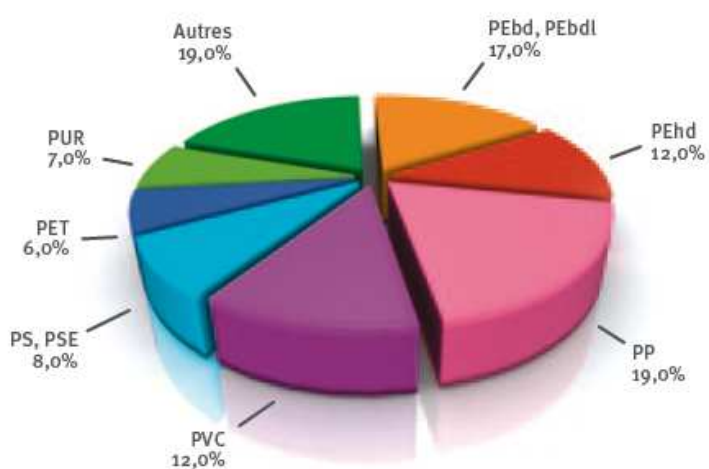


Figure 2.5 Demande des plasturgistes par type de résine en Europe en 2010 (*Producteurs européens de matières plastiques et leurs partenaires, 2011*)

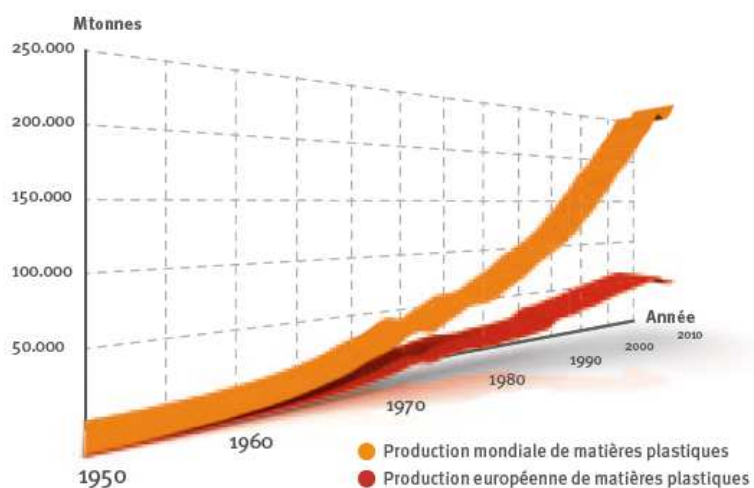


Figure 2.6 Production mondiale de matières plastiques de 1950 à 2010 (*Producteurs européens de matières plastiques et leurs partenaires, 2011*)

Les résidus de cultures, de part leur disponibilité, leur caractère renouvelable, et leurs teneurs en constituants d'intérêts, font naître des opportunités de valorisation dans le domaine des agromatériaux. Selon la définition que donne la commission européenne, les bioproduits (« bio » fait référence « aux ressources renouvelables » et non à la « biotechnologie »...) désignent les **produits non alimentaires tirés de la biomasse**. Les biopolymères sont, à ce titre, des bioproduits. En 2007, la production de plastiques biosourcés au niveau mondial, s'élevait à 260 000 tonnes (*Producteurs européens de matières plastiques et leurs partenaires, 2011*).

Fort de cette constatation, la recherche dans le domaine des bioplastiques est, à l'heure actuelle, en forte expansion. L'intérêt de développer des plastiques biosourcés qui soient également biodégradables apparaît comme un enjeu majeur. En effet, il convient de préciser que le caractère biosourcé d'un produit n'est en aucun cas un gage de biodégradabilité ultérieure : la biodégradabilité du plastique ne dépend pas de la matière première dont il est constitué, c'est une caractéristique corrélée à la structure chimique du polymère et non pas à son origine. La voie envisagée dans ces travaux est la production de films à partir d'hémicelluloses.

2.5.2 Procédés de fabrication de films à partir d'arabinoxylanes

Plusieurs procédés peuvent être envisagés pour la fabrication de films à partir de xylanes. Ces films peuvent être à usage alimentaire ou non, mais quelle que soit leur fonction lors de leur utilisation, leur durée de vie est toujours relativement courte (inférieure à un an). Ainsi, selon *Gröndahl et al. (2004)*, il convient de s'intéresser surtout aux propriétés mécaniques des films fabriqués ainsi qu'à leurs aptitudes à faire barrière avec l'environnement extérieur et au fait qu'ils ne doivent pas interagir avec le contenu qu'ils protègent. Dans cette partie, nous détaillerons donc les procédés employés pour concevoir des films à partir de molécules de xylane et les propriétés filmogènes à prendre en compte.

2.5.2.1 Le casting

A l'échelle laboratoire, afin de fabriquer des échantillons de films qui permettront, par la suite, de déterminer leurs caractéristiques, c'est souvent la technique du **casting** qui est employée. Cette méthode consiste à dissoudre les polymères dans un solvant et, si nécessaire, y ajouter des additifs. Afin de les solubiliser totalement, il peut être utile d'agiter et de chauffer le mélange un certain temps. Le mélange est ensuite placé dans une boîte de Petri et séché afin d'évaporer le solvant et d'obtenir un réseau de molécules formant un film aux caractéristiques variables selon les matériaux employés. Dans le cas des polymères naturels, le solvant est le plus souvent de l'eau et le pH de la solution est modifié en fonction de la structure du polymère à dissoudre. Ainsi, *Ayblon-Meixueiro et al. (2000)* étudient la fabrication et les propriétés mécaniques de films formés par casting à partir de protéines de tournesol. *Gröndahl et al. (2004)* fabriquent par cette méthode des films à partir de glucuronoxylanes de tremble et d'arabinoxylanes de son d'orge. D'autres auteurs peuvent également être cités comme utilisant cette technique (*Gabrieli et al., 2000; Kayserilioglu et al., 2003; Højje et al., 2005; Hartman et al., 2006; Mikkonen et al., 2009*). Les conditions expérimentales employées sont décrites dans le **Tableau 2.5**.

Tableau 2.5 Protocoles de réalisation de films par casting

| | <i>(Mikkonen et al., 2009)</i> | <i>(Gröndahl et al., 2004)</i> | <i>(Ayhllon-Meixueiro et al., 2000)</i> |
|------------------------------------|--|--|---|
| Matériel de base | Arabinoxylanes d'avoine | Glucuronoxylanes de tremble et arabinoxylanes d'orge | Protéines de tournesol |
| % de matière sèche solubilisée | 1,4 % | 0,3 % | 1 % |
| Solvant utilisé | Eau | Eau | Eau |
| Ajustement du pH | Néant | Néant | Ajustement à la soude jusqu'à pH 12 |
| Protocole | Agitation magnétique à 95 °C pendant 15 minutes Centrifugation à 17000 rpm pendant 15 minutes | Agitation magnétique à 95 °C pendant 15 minutes | Agitation à 19 000 rpm pendant 2 à 30 minutes |
| Ajout de plastifiants ^a | Glycérol ou sorbitol à une concentration de 30 % | Eventuellement du Xylitol ou du sorbitol | Glycérol entre 16 % et 50 % |
| Casting | 125 ml dans des boîtes de 14 cm de diamètre | Boites de Petri de diamètre 14 cm | Boites de Petri de 12x12 cm |
| Séchage et conditionnement | A 23 °C et à un taux d'humidité de 50 % | A 23 °C et à un taux d'humidité de 50 % | 24 h à 24±2 °C puis conditionnement à 50 % d'humidité |

^a Un **plastifiant** est une molécule ou un oligomère généralement ajouté lors de la formulation des matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Le sorbitol et le glycérol sont les plus largement rencontrés dans la littérature. Le choix de ces plastifiants est justifié **Paragraphe 2.5.4.**

2.5.2.2 L'extrusion mono-vis

Cette technique s'oppose au casting par le fait qu'elle n'implique pas la solubilisation des hémicelluloses. Elle est basée sur les caractéristiques thermoplastiques des molécules à mettre en forme et combine l'utilisation de la chaleur et de la pression pour exploiter leurs propriétés plastifiantes et ainsi former des films par passage à travers une filière. Bien que cette technique nécessite du matériel plus évolué, elle présente deux avantages majeurs :

- elle est adaptée à une utilisation à l'échelle industrielle et permet de former des films continus aux caractéristiques mécaniques et chimiques intéressantes ;
- elle permet l'utilisation d'additifs et ainsi l'amélioration des caractéristiques des films obtenus.

La littérature présente un nombre restreint d'études mettant en avant l'utilisation de cette technique pour la fabrication de films à partir de molécules issues de la matière végétale, mais certaines études peuvent tout de même être citées. Ainsi, la formation de films à partir d'isolats de protéines de tournesol ainsi que de pulpe de betterave sucrière ont été étudiées (*Rouilly et al., 2006; Rouilly et al., 2009*).

2.5.3 Caractérisation des films

Afin d'étudier les propriétés des films fabriqués, quel que soit le matériau d'origine, des caractéristiques clés doivent être définies.

2.5.3.1 Propriétés de résistance mécanique

Le comportement de films de polymères à la contrainte mécanique peut être différent selon sa nature, le taux d'humidité, la nature des plastifiants utilisés ou encore la température. Ce comportement est le plus souvent déterminé par les propriétés mécaniques de traction. Trois réponses principales décrivant le comportement mécanique du film d'hémicelluloses peuvent alors être mesurées :

- **La contrainte à la rupture - σ_R (MPa)** (en anglais, « *Ultimate Tensile Strength* », noté UTS). Ce paramètre décrit la résistance globale du matériau testé (**Figure 2.7**). Il est défini comme étant la force nécessaire à la rupture de l'éprouvette ramenée à la section de celle-ci.
- **Le module d'Young ou module d'élasticité en traction - E_T (MPa)** (en anglais, « *Young's modulus* », noté E). C'est la pente du tracé $\sigma = f(\epsilon)$ dans la zone de déformation élastique (**Figure 2.7**). Cette donnée caractérise la raideur du système, c'est à dire la nature et la force des liaisons entre les atomes ou les chaînes moléculaires qui composent le matériau. Dans notre cas, E_T peut être considéré comme une caractéristique de la densité des liaisons hydrogènes entre les chaînes hémicellulosiques, ainsi que de la quantité de liaisons covalentes de pontage entre les composés phénoliques ou entre les hémicelluloses et les protéines.
- **L'élongation du film à la rupture - ϵ_R (%)** (en anglais, « *elongation* », noté EL). Dans le cas général, cette donnée caractérise l'élasticité et la plasticité du matériau, c'est à dire sa capacité à se déformer de manière réversible, puis irréversible, sous contrainte avant de casser (**Figure 2.7**).

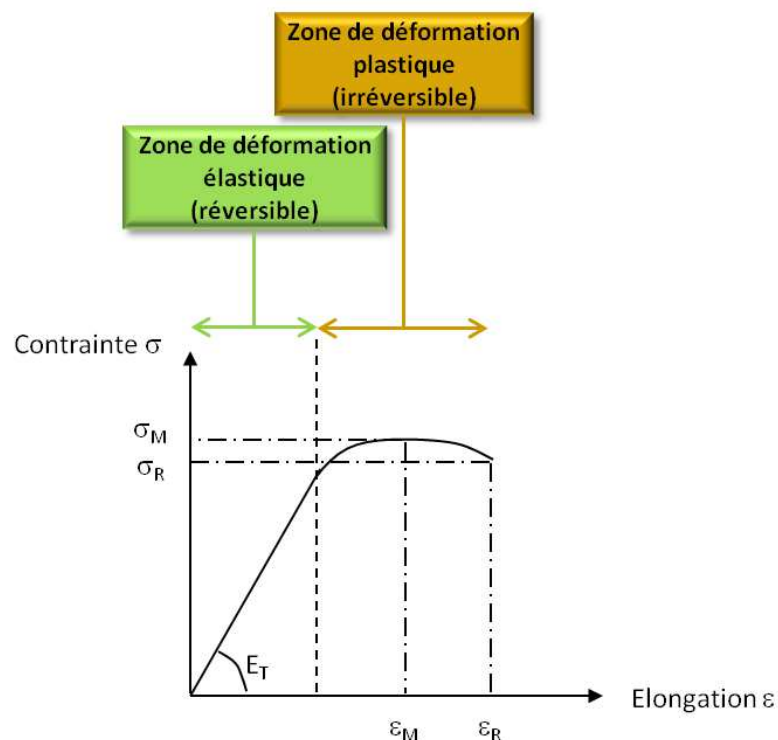


Figure 2.7 Courbe caractéristique de la résistance d'un matériau en traction dans le cas général

Le **Tableau 2.6** recense les propriétés mécaniques en traction de quelques films biosourcés identifiés dans la littérature et les met en regard des valeurs correspondantes pour des films pétrochimiques. Ainsi, il peut être observé que les films d'hémicelluloses ont une elongation et une contrainte à la rupture à peu près similaires aux autres films biosourcés. En revanche, ces mêmes propriétés sont nettement moins bonnes lorsqu'elles sont comparées aux polymères pétrosourcés. La contrainte à la rupture des films d'hémicelluloses plastifiés est proche de celle du polyéthylène basse densité mais avec une elongation beaucoup plus faible. Le polyéthylène téréphtalate, quant à lui, présente des propriétés mécaniques bien meilleures.

Les principaux travaux recensés dans la littérature s'attachent donc à améliorer ces propriétés en jouant sur divers paramètres tels que le choix des plastifiants, le choix des procédés de mise en œuvre, ou encore le renforcement des films par l'ajout de charges nanométriques pour former des nanocomposites (Peng *et al.*, 2011; Sárossy *et al.*, 2012; Zhang, 2012).

2.5.3.2 Propriétés barrières

Les perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène sont parmi les paramètres les plus étudiés lorsqu'il s'agit d'emballages alimentaires. A une température donnée, le transport d'une molécule à travers un matériau peut être décrit sous la forme d'un processus en trois étapes (**Figure 2.8**) :

- adsorption à la surface du matériau des molécules perméantes ;
- diffusion à travers le matériau du fait du gradient de concentration ;
- désorption (évaporation) du côté aval.

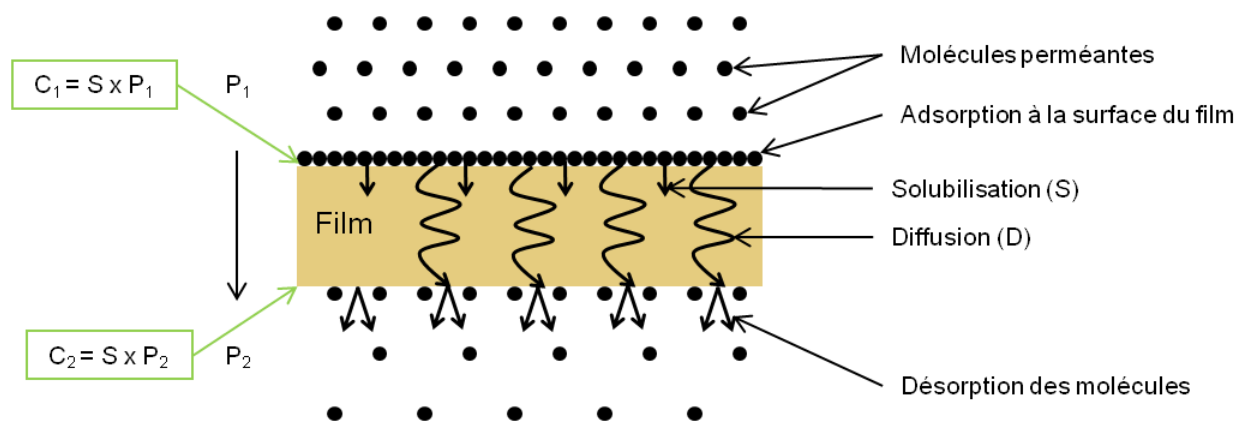


Figure 2.8 Principe de la perméation à travers un film (Cros, 2012; Zhang, 2012)

La perméabilité d'un matériau à une substance s'exprime comme le produit d'un paramètre cinétique (le coefficient de diffusion D), qui reflète la dynamique du système pénétrant/polymère, par un paramètre thermodynamique (la solubilité S), qui dépend des interactions pénétrant/polymère (**Équation 2.1**).

Tableau 2.6 Propriétés mécaniques en traction de films biosourcés et pétrosourcés conditionnés à 50 % d'humidité relative et 23°C

| Nature du film | Procédé de fabrication | Plastifiants ^a | Elongation à la rupture ϵ_R (%) | La contrainte à la rupture σ_R (MPa) | Le module d'Young E_T (MPa) | Références |
|---|-------------------------|--------------------------------|---|--|------------------------------------|--|
| Hydrolysats de bois tendre (majoritairement des polysaccharides) | Casting | 30 % de carboxymethylcellulose | 1,1 (\pm 0,3) | 47,5 (\pm 3,7) | 1624 (\pm 475) | <i>(Edlund et al., 2010)</i> |
| | | 40 % de chitosane | 5,6 (\pm 1,4) | 9,8 (\pm 1,3) | 1915 (\pm 637) | |
| Arabinoxylanes d'avoine | Casting | 40 % sorbitol | 9,6 (\pm 4,0) | 8,0 (\pm 2,0) | 300 (\pm 80) | <i>(Mikkonen et al., 2009)</i> |
| | | 40 % glycérol | 10,6 (\pm 2,0) | 4,5 (\pm 0,5) | 150 (\pm 20) | |
| Glucuronoxylanes de bois de tremble | Casting | 20 % xylitol | 2,0 (\pm n.d.) | 41 (\pm n.d.) | n.d. | <i>(Gröndahl et al., 2004)</i> |
| Amylose d'amidon de pomme de terre | Casting | 40 % glycérol | 20 (\pm n.d.) | 31 (\pm n.d.) | n.d. | <i>(Rindlav-Westling et al., 1998)</i> |
| Amylopectine d'amidon de pomme de terre | | 40 % glycérol | 6 (\pm n.d.) | 29 (\pm n.d.) | n.d. | |
| Pulpe de betterave | Extrusion | 30 % de glycérol | 7,1 (\pm 0,7) | 4,0 (\pm 0,4) | 179 (\pm 12) | <i>(Ronilly et al., 2009)</i> |
| Isolat de protéines de tournesol | Extrusion | 50 % de glycérol | 9,3 (\pm 2,4) | 0,6 (\pm 0,2) | 14 (\pm 2,7) | <i>(Ronilly et al., 2006)</i> |
| <i>Polyéthylène basse densité (LDPE)*</i> | <i>n.d.^b</i> | <i>Non</i> | <i>100-800</i> | <i>7-16</i> | <i>100-240</i> | <i>(Rindlav-Westling et al., 1998)</i> |
| <i>Polyéthylènetéréphtalate*</i> | <i>n.d.^b</i> | <i>Non</i> | <i>63,1 (\pm8,9)</i> | <i>202 (\pm 5,5)</i> | <i>3631 (\pm 816)</i> | <i>(Edlund et al., 2010)</i> |

* Référence pétrochimique

^a Un **plastifiant** est une molécule ou un oligomère généralement ajouté lors de la formulation des matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Le sorbitol et le glycérol sont les plus largement rencontrés dans la littérature. Le choix de ces plastifiants est justifié **Paragraphe 2.5.4**.

^b n.d. = non défini

Équation 2.1 Perméabilité d'un gaz à travers un film (Cros, 2012)

$$P = D \times S$$

D : Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 S : Solubilité ($\text{m}^3_{\text{perméant}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{film}} \cdot \text{P}^{-1}_{\text{amont}}$)

Ainsi, ce paramètre représente la facilité avec laquelle une molécule traverse un film soumis à un gradient de pression. Le flux d'espèces transportées va tendre à équilibrer les concentrations de ces espèces de part et d'autre du matériau étudié. Cette perméabilité va dépendre de la nature du polymère, du composé perméant, du gradient de concentration de part et d'autre du film et de la température. Le **Tableau 2.7** fournit quelques valeurs de perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau de films biosourcés et de films pétrosourcés référencés dans la littérature. Aucun résultat concernant les perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène pour des films biosourcés fabriqués par extrusion mono-vis n'a été trouvé.

Lors de la fabrication de films d'hémicelluloses, celles-ci forment un réseau macromoléculaire dense par création de liaisons hydrogènes. Comme les hémicelluloses sont des polymères polaires, elles possèdent généralement de bonnes propriétés barrières face aux molécules apolaires telles que l'oxygène. Les valeurs de **perméabilité à l'oxygène** des hémicelluloses sont situées entre 0,2 et 7,4 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$; la plus faible valeur recensée étant relative aux glucuronoxylanes de bois de tremble plastifiés avec 35 % de sorbitol. Une grande dispersion des perméabilités à l'oxygène est à noter en revanche, concernant les polymères de synthèses. Elles peuvent être très faibles pour un polymère tel que l'éthylène-alcool vinylique (EVOH), largement utilisé pour des applications alimentaires pour cette caractéristique, et très élevées pour le polyéthylène basse densité (respectivement 0,3 et 1870 $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$) (Rindlav-Westling et al., 1998; Edlund et al., 2010).

La perméabilité à l'eau est le plus souvent déterminée par la mesure gravimétrique de l'eau ayant traversé un film placé dans une ambiance à humidité contrôlée. Les films d'hémicelluloses, de par leur caractère hydrophile, sont sensibles à l'eau mais possèdent généralement des propriétés de perméabilité à l'eau meilleures que celles de films obtenus avec d'autres polymères naturels. Ainsi, les films de glucuronoxylanes de bois de tremble, aux propriétés barrières à l'oxygène intéressantes, possèdent une perméabilité à la vapeur d'eau comprise entre 1,9 et 13 $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kPa}$ (Gröndahl et al., 2004) alors que d'autres polymères biosourcés (amylopectine plastifiée à 40 % de glycérol) peuvent atteindre 124 $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kPa}$ (Rindlav-Westling et al., 1998). Il est à noter par ailleurs, que les plastifiants employés pour l'amélioration des propriétés mécaniques des films augmentent la plupart du temps la perméabilité des films à la vapeur d'eau.

2.5.3.3 Propriétés thermiques

L'analyse des propriétés thermiques sous-entend l'étude des variations des propriétés physiques en fonction de la température. Ceci permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de propriétés telles que la **transition vitreuse** et la **stabilité thermique** des polymères.

Tableau 2.7 Propriétés barrières de films biosourcés et pétrosourcés conditionnés à 50 % d'humidité relative (inspiré de (Zhang, 2012))

| Nature du film | Procédé de fabrication | Plastifiants ^a | Perméabilité à l'O ₂ (cm ³ .µm.m ⁻² .j ⁻¹ .kPa ⁻¹) ^b | Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm.m ⁻² .j ⁻¹ .kPa) ^b | Références |
|--|-------------------------|---------------------------------|--|---|--|
| Hydrolysats de bois tendre (majoritairement des polysaccharides) | Casting | 30 % de carboxy-methylcellulose | 1,0 (± n.d.) | n.d. | <i>(Edlund et al., 2010)</i> |
| | | 40 % de chitosane | 3,3 (± n.d.) | n.d. | |
| Arabinoxylanes d'avoine | Casting | 40 % sorbitol | 4,7 (± 1,6) | 1,9 (± 0,2) | <i>(Mikkonen et al., 2009)</i> |
| | | 40 % glycérol | 7,4 (± 0,5) | 13,0 (± 3,0) | |
| Glucuronoxylanes de bois de tremble | Casting | 35 % sorbitol | 0,2 (± n.d.) | n.d. | <i>(Gröndahl et al., 2004)</i> |
| Acétylgalactogluco-mannanes de bois tendre | Casting | Sorbitol | 2,0 (± 0,1) | n.d. | <i>(Hartman et al., 2006)</i> |
| | | Glycérol | 4,4 (± 0,1) | n.d. | |
| Amylose d'amidon de pomme de terre | Casting | 40 % glycérol | 7,0 (± n.d.) | 103,0 (± n.d.) | <i>(Rindlav-Westling et al., 1998)</i> |
| Amylopectine d'amidon de pomme de terre | | 40 % glycérol | 14,0 (± n.d.) | 124,0 (± n.d.) | |
| <i>Polyéthylène basse densité (LDPE)*</i> | <i>n.d.^c</i> | <i>Non</i> | <i>1870 (±n.d.)¹</i> | <i>n.d.¹</i> | <i>¹ (Gröndahl et al., 2004)</i> <i>² (Rindlav-Westling et al., 1998)</i> |
| | | | <i>1900 (±n.d.)²</i> | <i>0,1²</i> | |
| <i>Polyéthylène téréphtalate*</i> | <i>n.d.^c</i> | <i>Non</i> | <i>14,6 (±n.d.)³</i> | <i>n.d.³</i> | <i>³ (Edlund et al., 2010)</i> <i>² (Rindlav-Westling et al., 1998)</i> |
| <i>Copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH)*</i> | <i>n.d.^c</i> | <i>Non</i> | <i>0,3 (±n.d.)³</i> <i>0,1 - 1,2²</i> | <i>n.d.³</i> <i>0,2 (±n.d.)²</i> | |

* Référence pétrochimique

^a Un **plastifiant** est une molécule ou un oligomère généralement ajouté lors de la formulation des matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Le sorbitol et le glycérol sont les plus largement rencontrés dans la littérature. Le choix de ces plastifiants est justifié **Paragraphe 2.5.4**.

^b Les unités retenues pour exprimer ces perméabilités sont celles le plus couramment employées dans la littérature. Pour convertir en unités du système international (mol.m/m².s.Pa), il convient de multiplier cette valeur par 5,28.10⁻¹⁹ (Zhang, 2012).

^c n.d. = non défini

En effet, l'état d'un polymère amorphe dépend de la température, et **la température de transition vitreuse** (T_g) caractérise le domaine de température dans lequel la matière passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ce passage s'accompagne d'un changement dans les propriétés de résistance mécanique du polymère testé. La température de transition vitreuse est une fonction de la masse moléculaire d'un composé, mais aussi de son degré de ramification, de son encombrement stérique et de ses interactions secondaires avec son milieu (taux de plastifiant par exemple). La T_g augmente avec la masse moléculaire du polymère (*Mitsuiki et al., 1999*) mais diminue avec l'ajout de plastifiant. La nature du plastifiant aura également un effet sur les valeurs de T_g : le sorbitol, qui possède une masse moléculaire plus élevée que celle du glycérol donne lieu, pour une même proportion massique, à des T_g plus hautes (**Tableau 2.8**). Par ailleurs, l'eau étant le plastifiant naturel des polymères hygroscopiques, la température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation du taux d'humidité (*Zhang, 2012*).

Ainsi, les variations des valeurs de températures de transition vitreuse pour les hémicelluloses sont en partie dues à leurs différences de composition, de conformation et de masse moléculaire. La méthode d'extraction utilisée, qui peut provoquer des clivages dans les macromolécules ou une détérioration des chaînes latérales, influe donc aussi sur le résultat. De même, le taux d'hydratation des films au moment de la mesure est source de variabilité dans les valeurs recensées dans la littérature (**Tableau 2.8**).

Tableau 2.8 Températures de transition vitreuse (T_g) de films biosourcés conditionnés à 50 % d'humidité relative

| Nature du film | Plastifiant ^a | Méthode de caractérisation ^b | T_g (°C) | Références |
|-------------------------------------|--------------------------|---|------------|--------------------------------|
| Arabinoxylanes d'avoine | 40 % glycérol | DMA | -59 | <i>(Mikkonen et al., 2009)</i> |
| | 40 % sorbitol | | -24 | |
| Glucuronoxylanes de bois de tremble | 35 % sorbitol | DMA | -26 | <i>(Gröndahl et al., 2004)</i> |
| Galactomannanes de gomme de guar | 40 % glycérol | DMA | -62 | <i>(Mikkonen et al., 2007)</i> |
| | 40 % sorbitol | | -13 | |

^a Un **plastifiant** est une molécule ou un oligomère généralement ajouté lors de la formulation des matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Le sorbitol et le glycérol sont les plus largement rencontrés dans la littérature. Le choix de ces plastifiants est justifié **Paragraphe 2.5.4**.

^b DMA = *Dynamic Mechanical Analysis*

Outre la température de transition vitreuse, il est également intéressant d'observer la **stabilité thermique des hémicelluloses**. En effet, il convient de se placer, lors des procédés d'extraction et de transformation des hémicelluloses, à des températures qui ne dénaturent pas les molécules. Ceci passe par l'observation des températures de décomposition à l'état solide, qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Aussi, la littérature donne une température de dégradation des arabinoxylanes de paille de blé de 220 °C (*Sun et al., 1995*).

2.5.4 Amélioration des propriétés filmogènes par l'ajout de plastifiants

Un **plastifiant** est une molécule ou un oligomère généralement ajouté lors de la formulation des matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Il permet d'augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires en augmentant les volumes libres, diminuant la masse moléculaire moyenne du système et par conséquent en diminuant la température de transition vitreuse. La quantité d'énergie à fournir pour mettre en mouvement les chaînes est alors moins grande et ceci augmente la flexibilité du polymère. Dans l'idéal, il convient que les plastifiants permettent d'augmenter l'élongation (ϵ_R) tout en maintenant ou diminuant la perméabilité à la vapeur d'eau. De plus, il faut prendre garde à ce que l'augmentation de ϵ_R ne réduise pas considérablement le module de Young (E_T) et la contrainte à la rupture (σ_R), qui témoignent de la bonne « tenue mécanique » des matériaux formulés.

Les recherches bibliographiques permettent de dégager quelques plastifiants susceptibles d'être intéressants pour la formation de films plastiques à partir de matières végétales. L'effet de différents polyols (glycérol, D-sorbitol, polyéthylène glycol, et du propane-1,3-diol) lors de la formation de films par casting à partir de protéines de tournesol a été testé. Il en résulte que le **propane-1,3-diol** permet d'obtenir des films dont la contrainte à la rupture est la plus grande, alors que celles des autres plastifiants étudiés sont similaires entre elles. En revanche, les films plastifiés avec du propane-1,3-diol présentent une faible élongation alors que ceux qui le sont avec du **glycérol**, même si leur contrainte à la rupture est un peu moins intéressante, présentent une élongation plus élevée (*Ayblon-Meixueiro et al., 2000*). *Mikkonen et al. (2009)* ont testé l'effet de divers polyols (xylitol, glycérol et sorbitol) comme plastifiants de films produits par casting à partir d'arabinoxylanes d'orge. Le **xylitol** s'est avéré ne pas être une solution intéressante car il migre et cristallise à la surface du film. L'étude comparée des propriétés mécaniques des films plastifiés avec des quantités variables de **sorbitol** et **glycérol** n'ont pas montré de différence notable en ce qui concerne l'élongation. Pour la contrainte à la rupture et le module de Young, il s'avère qu'à de faibles proportions de plastifiant (10 %), le glycérol présente les meilleurs atouts, mais cette tendance s'inverse pour des proportions de plastifiants plus importantes (40 %). Concernant la perméabilité à l'eau, celle des films contenant du sorbitol est moins importante que ceux contenant du glycérol. De plus, l'augmentation des quantités de plastifiant augmente la perméabilité. A titre de comparaison, la perméabilité des films contenant 40 % de sorbitol est équivalente à la perméabilité de ceux contenant 10 % de glycérol.

En extrusion mono-vis, *Rouilly et al. (2009)* ont testé l'impact de plusieurs plastifiants avec une concentration de 30 % pour la fabrication de films à partir de pulpe de betterave. Il s'est avéré que le **sorbitol**, le **galactose** et les **acides gras** ont, à cette concentration, un effet anti-plastifiant. Le **xylitol** et l'**urée**, quant à eux, permettent l'obtention de meilleures caractéristiques mécaniques que le glycérol. D'autres plastifiants, tels que le **triéthanolamine**, l'**acide lactique** et les **phtalates** sont également envisagés dans la bibliographie.

Dans tous les cas, il faut garder en tête que les additifs peuvent être hautement polluants et/ou toxiques et qu'ils peuvent conduire à altérer les caractéristiques de biodégradabilité des films fabriqués. Ils sont donc à utiliser avec attention et de manière raisonnée. Au cours des études rencontrées, le glycérol et le sorbitol restent les plastifiants les plus généralement cités.

2.5.5 Etat-de-l'art et perspectives des travaux mis en œuvre pour la fabrication des films d'arabinoxylanes

Plusieurs auteurs ont tenté de réaliser des films à partir de xylanes seuls, issus du fractionnement des hémicelluloses par extraction alcaline, mais n'ont pas abouti à des résultats probants (*Gabrielii et al., 1998; Gabrielii et al., 2000; Gröndahl et al., 2004*). En revanche, ils ont montré que l'ajout de plastifiants (glycanes, chitosanes, xylitol, sorbitol, etc.) peut permettre l'obtention de films aux propriétés très satisfaisantes (*Gröndahl et al., 2004*). En outre, *Maréchal (2001)* a étudié les propriétés filmogènes des hémicelluloses issues du fractionnement en extrudeur bi-vis et ses résultats laissent présager qu'il est envisageable de former des films par ce biais. De plus, à ce jour, aucun travail tentant de produire des films d'arabinoxylanes par extrusion mono-vis n'est recensé, à l'image des travaux qui ont été réalisés par *Rouilly et al. (2009)* sur la pulpe de betterave.

Aussi, tenter de produire des hémicelluloses purifiées par la mise en place d'un fractionnement en extrudeur bi-vis suivi d'étapes de purification et chercher à exploiter les propriétés filmogènes de ces polysaccharides par la mise en place d'une étape d'extrusion mono-vis, apparaît comme une voie de recherche novatrice et intéressante. D'autant que l'ajout de plastifiant n'est pas exclu et s'avère être d'une grande efficacité pour d'autres matières premières. Si cette voie de recherche n'aboutissait pas, il est à noter que d'autres applications peuvent être développées, comme par exemple la fabrication d'hydrogels (*Gabrielii et al., 2000*) ou encore l'utilisation de xylanes combinés avec d'autres matériaux, pour la fabrication d'emballages multicouches (coating) (*Hansen et al., 2008*). L'état de l'art publié par *Hansen et al. (2008)* vient confirmer ces propos en se concluant ainsi : « Bien qu'il y ait déjà eu de nombreux travaux sur l'opportunité de valoriser les hémicelluloses par coating ou par des films, il existe encore de nombreuses voies non explorées. Les opportunités et enjeux de valorisations des hémicelluloses [...] sont réellement prometteurs pour le futur ».

2.6 CONCLUSION

Une séparation efficace des composés constitutifs de la biomasse est une des conditions majeures à leur valorisation et nécessite des efforts de conception et d'optimisation des procédés. En outre, pour être viables, ces procédés doivent faire entrer en jeu des considérations environnementales. En effet, envisager des procédés permettant de réduire les impacts environnementaux par l'utilisation de ressources renouvelables plutôt que fossiles est une chose, mais si ceci ne doit pas se faire au profit d'un transfert de pollution via l'utilisation de procédés moins propres, où la logique de la démarche en est affectée (*Fang et al., 1999*). Ces dernières années est apparu un engouement pour la conception optimisée des procédés, faisant rentrer en compte, de plus en plus souvent, des considérations environnementales. L'analyse du cycle de vie, méthode normalisée d'analyse environnementale, se place au cœur des travaux menés jusqu'alors. Nous faisons ici le lien avec la partie qui suit et qui vise à faire un bilan sur les travaux réalisés jusqu'à aujourd'hui en matière d'analyse du cycle de vie appliquée aux procédés.

3 L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV)

3.1 INTRODUCTION : DÉFINITION, ENJEUX ET MÉTHODOLOGIE DE L'ACV

3.1.1 Définition et enjeux

« **L'Analyse du Cycle de Vie (ACV)** évalue l'impact environnemental d'un produit, d'un service ou d'un système en relation à une fonction particulière et ceci en considérant toutes les étapes de son cycle de vie. Elle permet d'identifier tous les points sur lesquels un produit peut être amélioré et elle contribue au développement de nouveaux produits » (Jolliet *et al.*, 2010).

Le cycle de vie au sens large comprend plusieurs étapes (conception du produit, l'extraction des ressources, production du produit, utilisation, fin de vie) et fait intervenir plusieurs flux, qui peuvent être de deux types :

- Les **flux élémentaires** qui se composent des flux échangés avec l'écosphère : les prélèvements de « ressources primaires » (pétrole, minéraux...), et des émissions de polluants (déchets solides, des effluents ou des émissions gazeuses) ;
- les **flux intermédiaires** (de matières ou d'énergie) entre les différentes étapes du cycle de vie.

La **Figure 3.1** en résume les principales composantes.

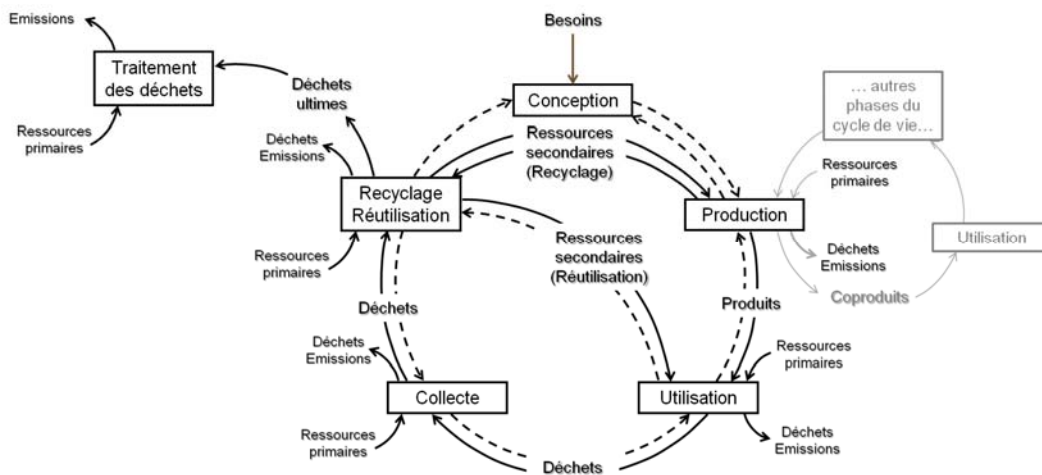


Figure 3.1 Représentation schématique du cycle de vie générique d'un produit (Inspiré de (Rebitzer *et al.*, 2004))

Les flèches pleines représentent les flux de matériel et d'énergie alors que les flèches en pointillés traduisent les flux d'information. La présence d'un cycle de vie secondaire (en filigrane) montre que plusieurs cycles de vie peuvent être imbriqués les uns dans les autres.

L'ACV a pour enjeu majeur d'identifier les principales sources d'impacts environnementaux d'un produit, d'un service ou d'un procédé. Le fait de construire l'analyse en considérant l'ensemble du cycle de vie permet d'arbitrer les déplacements de pollutions liés aux différentes alternatives envisagées.

Parmi les potentialités que présente l'ACV, peuvent être citées :

- dans une **démarche d'éco-conception**, la prise en compte de critères environnementaux lors de la phase de conception d'un nouveau produit ou d'amélioration du produit déjà créé ;
- dans une **démarche d'évaluation et d'amélioration de produits**, l'identification de zones critiques sur lesquelles il est possible de se focaliser pour une optimisation de performances environnementales ;
- dans une **démarche comparative**, la valorisation de produits présentant les impacts les plus faibles ;
- pour la **mise en place de politiques industrielles** (choix de conception/d'amélioration de produits, choix de procédés, etc.) **ou publiques** (choix de filières de valorisation, critères d'éco-labellisation, etc.), l'obtention d'éléments d'aide à la décision.

Ceci met en exergue que l'ACV présente des intérêts pour divers types d'acteurs (les états, les entreprises, les individus, etc.), que ce soit pour opérer des décisions stratégiques d'ordre général ou plus précisément, pour la prise de décision sur le terrain. De même, elle s'applique indifféremment dans le secteur public ou dans le secteur privé.

3.1.2 Méthodologie

La méthode est formalisée par une série de normes européennes : NF EN ISO 14040 (ISO, 2006) qui décrit les principes et le cadre de l'ACV et NF EN ISO 14044 (ISO, 2006) qui explicite les exigences et lignes directrices de l'ACV. Selon ces deux référentiels, la méthode s'articule autour de quatre étapes : la définition des objectifs et du champ de l'étude, l'inventaire, l'évaluation de l'impact et l'interprétation (Figure 3.2).

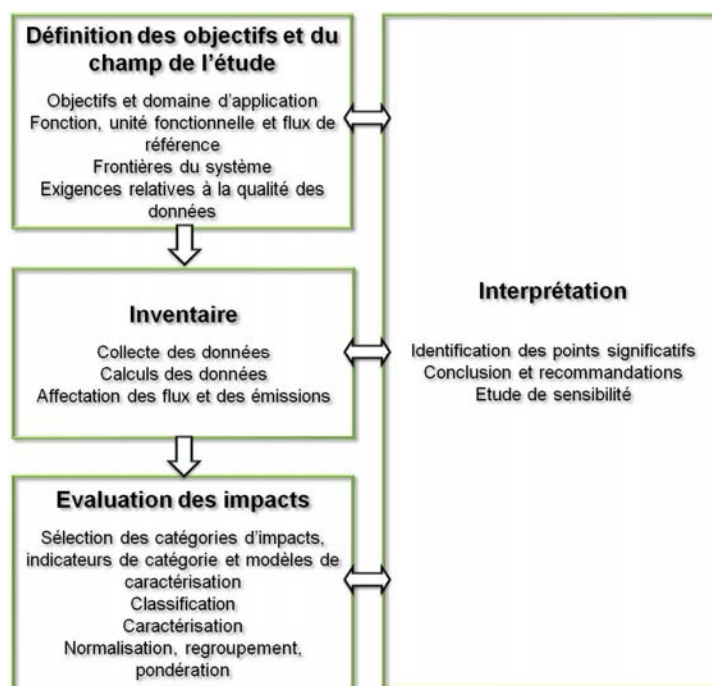


Figure 3.2 Etapes principales de la réalisation d'une ACV (D'après le référentiel NF EN ISO 14 040)

3.1.2.1 La définition des objectifs et du champ de l'étude

La définition des objectifs et du champ de l'étude est l'étape préalable et primordiale dans toute réalisation d'ACV. Elle permet de poser le problème et de définir un cadre rigoureux à la réalisation de l'étude. Si elle peut paraître triviale, il convient toutefois de ne pas la négliger car elle est essentielle à la qualité de l'étude. Dans un premier temps, il convient de faire une description précise de l'étude qui sera effectuée : quel est son but ? Pourquoi l'étude est-elle réalisée ? Pour quelle(s) application(s) ? Pour quel public et avec quels acteurs ? Ceci permet de définir sans équivoque **les objectifs de l'étude**.

Une fois ceux-ci définis, il faut ensuite étudier la **fonction du système** et définir une unité d'étude qui quantifie la fonction choisie et fournit une référence à laquelle les intrants et les extrants sont liés: **l'unité fonctionnelle**. Dans le référentiel *NF EN ISO 14 044*, elle est définie comme « la performance quantifiée d'un système de produits destinée à être utilisée comme unité de référence ». Par conséquent, cette unité fonctionnelle se doit d'être parfaitement spécifiée et mesurable. Nombre d'auteurs insistent sur l'importance de bien choisir cette unité : la validité de l'étude et les conclusions qui pourront en être tirées en dépendent fortement (*Burgess et al., 2001*). Conjointement à l'unité fonctionnelle, les **flux de référence** peuvent être déterminés : ce sont les quantités de produits nécessaires pour remplir la fonction.

Enfin, l'ensemble des systèmes à étudier doivent être parfaitement explicités : ceci passe par **la définition des frontières du système** et **la description des scénarios** qui seront étudiés ainsi que des hypothèses posées dans le cadre de l'étude.

3.1.2.2 L'inventaire du cycle de vie : l'approche processus

L'inventaire du cycle de vie consiste à faire une description quantitative des flux de matière, d'énergie et de polluants impliqués dans le système défini au préalable. C'est lors de cette étape que les flux de références correspondant aux différents processus unitaires identifiés dans le système sont calculés. Il regroupe donc les quantités de substances polluantes émises ainsi que les ressources extraites au cours du cycle de vie analysé (*Jolliet et al., 2010*).

A l'heure actuelle, deux méthodes de construction de l'inventaire sont principalement utilisées : **l'approche processus** et **l'approche input/output**. La première se base sur le calcul des flux physiques impliqués dans le système, elle nécessite donc la mise en place de bilans de matières et d'énergie poussés. La seconde approche s'appuie sur le calcul des flux économiques engendrés par l'activité ou le produit étudié. Ici, c'est l'approche processus qui sera présentée car c'est celle qui est utilisée dans la suite de ce manuscrit. Cependant, une description rigoureuse de la méthode input/output est faite par *Rebitzer et al. (2003)* et *Jolliet et al. (2010)*.

3.1.2.2.1 L'inventaire de production

Faire l'inventaire de production consiste à définir les intrants et émissions directes correspondants aux processus unitaires du système, en prenant comme base l'unité fonctionnelle et les flux de références définis dans la partie « objectifs et champ de l'étude ». Pour faciliter la démarche, il est courant d'élaborer un **arbre des processus**, qui regroupe l'ensemble des opérations unitaires du système et fait apparaître les différents flux. La construction de l'inventaire de production sous-entend la réalisation de bilans massiques et bilans énergétiques.

Ceci permet d'obtenir un **vecteur de production (p)**, constitué de tous les intrants et émissions directes du système étudié.

3.1.2.2.2 Données d'émissions et d'extractions

Les données d'émissions et d'extractions regroupent les quantités de ressources extraites ainsi que les substances polluantes émises au cours du cycle de vie de différents systèmes de bases référencés. Ainsi, il existe des bases de données spécifiques à la méthodologie d'ACV (Ecoinvent, European Life Cycle Database (ELCD), US life cycle inventory database...) qui recensent les facteurs d'émission et d'extraction liés à différents intrants et sortants. Ceux-ci donnent la quantité de chaque substance émise ou extraite par unité d'intrant utilisé. Par exemple, dans le modèle énergétique français, selon la base de données Ecoinvent, la production d'1 kWh d'électricité nécessite l'extraction de matières premières à l'environnement, parmi lesquelles, $8,38.10^{-3}$ m³ de gaz naturel, et engendre des émissions comme par exemple, $8,83.10^{-2}$ kg de dioxyde de carbone fossile dans l'air, $1,4.10^{-4}$ kg de phosphate dans l'eau et $2,86.10^{-7}$ kg d'aluminium dans les sols. Ceci permet de construire une matrice des émissions et extractions (E), contenant les facteurs d'émissions et extractions par unité de flux référencés dans l'inventaire de production.

3.1.2.2.3 Résultats de l'inventaire

Le résultat de l'inventaire (I) est obtenu en multipliant la matrice d'émissions et d'extractions (E) par le vecteur de production (p) (**Équation 3.1**).

Équation 3.1 Calcul du résultat d'inventaire

$$I = (E) \cdot (p)$$

3.1.2.3 **L'évaluation des impacts**

L'évaluation des impacts peut se faire à deux niveaux en fonction du degré d'analyse le long d'une chaîne de cause à effets. Les effets primaires, qui découlent directement des activités étudiées (l'émission d'un gaz à effet de serre par exemple) peuvent être distingués des effets secondaires, qui sont en fait des conséquences comme la déplétion de l'ozone stratosphérique, qui provoque une augmentation des rayons UV touchant le sol, et qui cause par la suite des problèmes de santé humaine. Les méthodes orientées problèmes vont s'attacher à catégoriser les impacts de premier ordre, par exemple l'émission des CFC. Ces méthodes sont également connues sous le nom de méthode « *midpoint* ». Elles donnent une information fiable, mais assez éloignée des préoccupations directement observables (dommage sur la santé humaine par exemple). Contrairement aux méthodes orientées problèmes, les méthodes orientées dommages « *endpoint* » vont s'attacher à regrouper les impacts en fonction des résultats, aussi loin que possible dans la chaîne de cause à effet. Elles donnent ainsi une information plus concrète, mais qui, du fait des modèles impliqués, demeure plus incertaine.

3.1.2.3.1 La classification des impacts et des dommages

La **classification des impacts** vise à choisir une liste pertinente de **catégories d'impacts environnementaux intermédiaires** relatifs à des problèmes environnementaux. Les émissions et extractions obtenues lors de l'inventaire sont assignées à ces catégories, chacune pouvant

contribuer à plusieurs catégories (**Figure 3.3**). Selon les méthodes de caractérisation, la classification des impacts est donc différente et comporte plus ou moins de catégories d'impacts. Par la suite, il est possible de procéder à **une classification des dommages** (*Endpoint*) sur différents sujets de protection qui se divisent souvent en trois grands groupes : épuisement des ressources, impacts sur la santé humaine et impacts sur les écosystèmes (*Pennington et al., 2004; European Commission, 2010*).

3.1.2.3.2 La caractérisation intermédiaire (*Midpoint*)

La **caractérisation intermédiaire** (aussi appelée « caractérisation *Midpoint* ») consiste à définir quantitativement les **facteurs d'impacts** (ou facteurs de caractérisation intermédiaires) qui permettront de pondérer la contribution de chaque flux issus de l'inventaire des émissions et extractions pour chaque catégorie d'impact considérée (**Figure 3.3**). Concrètement, les masses de substances émises et extraites répertoriées dans l'inventaire des émissions et extractions sont multipliées par ces facteurs et sommées dans chacune des catégories intermédiaires, permettant ainsi d'obtenir le **score d'impact intermédiaire**, exprimé dans une unité commune et propre à la catégorie considérée (**Équation 3.2**).

Équation 3.2 Calcul du score d'impact intermédiaire

$$SI_i = \sum_s (FI_{s,i} \times M_s)$$

SI_i : Score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie *i* (Ex : Réchauffement climatique, eutrophisation, etc.) ;

FI_{s,i} : Facteur de caractérisation intermédiaire de la substance *s* pour une catégorie d'impact intermédiaire donnée *i* ;

M_s : Masse émise ou extraite de la substance *s* (résultat de l'inventaire des émissions et extractions).

3.1.2.3.3 La caractérisation des dommages (*Endpoint*)

Cette étape permet de rassembler les impacts intermédiaires en grandes **catégories de dommages**, mais en considérant que chaque catégorie d'impact intermédiaire possède une responsabilité plus ou moins importante dans la contribution au dommage que l'on évalue. Elle fait donc intervenir des **facteurs de caractérisation des dommages** (**Figure 3.3**).

Ainsi, pour passer de la caractérisation intermédiaire à une évaluation des dommages, et obtenir un **score de caractérisation des dommages**, il convient de multiplier le score d'impact intermédiaire de la substance considérée par son facteur de caractérisation des dommages (**Équation 3.3**).

Équation 3.3 Calcul du score de caractérisation de dommage

$$SD_d = \sum_i (FD_{i,d} \times SI_i)$$

SD_d : Score de caractérisation du dommage pour la catégorie de dommage *d* (Ex : Santé humaine, changements climatiques, etc.) ;

FD_{i,d} : Facteur de caractérisation d'un dommage donné *d* pour la catégorie intermédiaire *i* ;

SI_i : Score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie *i* (Ex : Réchauffement climatique, eutrophisation, etc.).

Cette phase revient à agréger l'ensemble des informations obtenues à la précédente phase de caractérisation pour aboutir à une appréciation environnementale globale du système étudié.

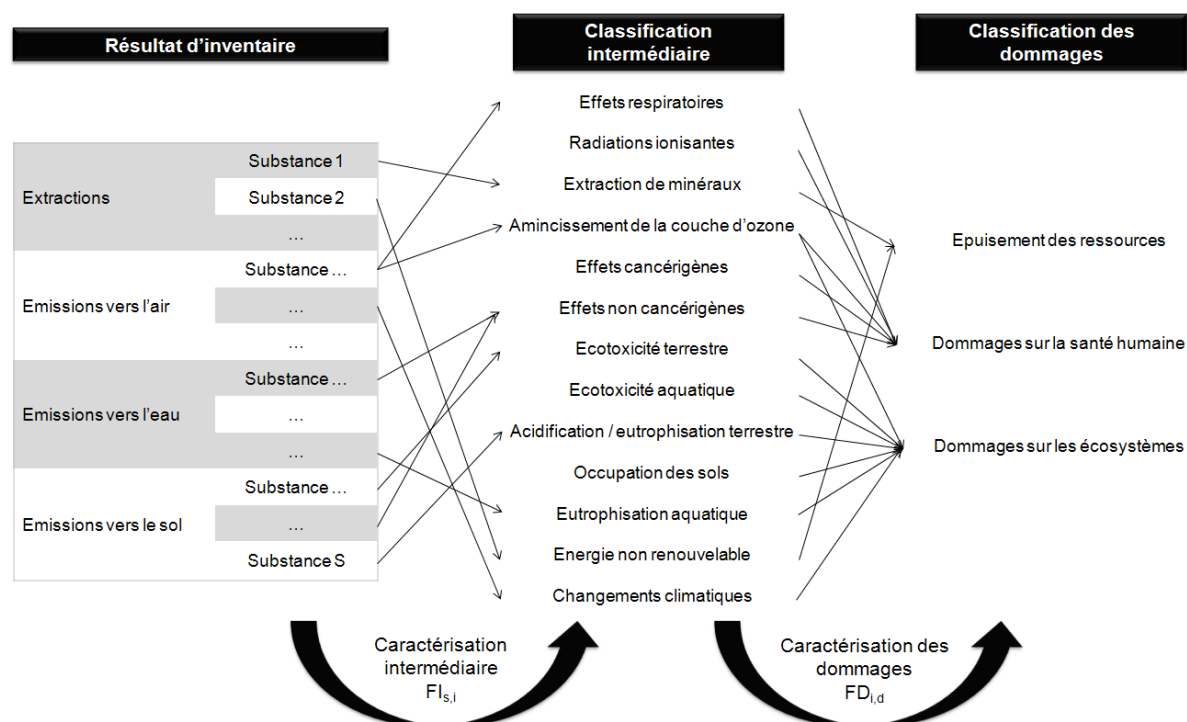


Figure 3.3 Démarche générale de l'analyse de l'impact des émissions sur les grandes catégories de dommages environnementaux (d'après Jolliet et al., 2010)

3.1.2.3.4 Les étapes facultatives : normalisation, regroupement, pondération

Le but de la **normalisation** est de faciliter l'interprétation par l'analyse de l'importance de la contribution respective de chaque impact environnemental aux dommages environnementaux globaux. Les scores obtenus par les équations précédentes sont alors divisés par une **valeur de référence**, fournie par les méthodes de caractérisation et déterminée sur la base d'une zone géographique spécifique (un pays ou une région par exemple), et sur une période donnée. Le **regroupement** est une démarche qualitative ou semi-qualitative qui implique un tri et/ou un classement entre les différents scores d'impacts normalisés et dont il résulte alors une hiérarchisation des scores d'impacts qui permet de dresser des conclusions sur l'importance relative des différentes catégories d'impacts ou de dommages considérées (Pennington et al., 2004). Le **pondération** fait intervenir des **facteurs de pondération** qui traduisent en fait la valeur sociale relative accordée aux catégories d'impacts intermédiaires ou de dommages et permettent de faire ressortir l'importance relatives des scores de caractérisation.

3.1.2.3.5 Les méthodes d'analyse des impacts

Les méthodes d'analyses des impacts ont largement été décrites dans la littérature. En 2010, la Commission européenne a publié un guide qui référence ces méthodes et analyse les points forts de chacune par impacts environnementaux considérés (European Commission, 2010). Ces méthodes sont le fruit de plusieurs années de travail et présentent chacune leurs spécificités : la volonté de ne caractériser que les impacts pour induire le moins d'incertitudes possibles, l'objectif de fournir à la fois des facteurs de caractérisation intermédiaires et des facteurs de caractérisation des dommages rigoureux, la volonté de développer des facteurs en fonction d'une situation

géographique ou sociale particulière, ou encore celle d'apporter toujours plus d'informations et de justesse en combinant les points fort de plusieurs méthodes antérieures (**Tableau 3.1**).

Tableau 3.1 Quelques méthodes d'évaluation des impacts

| Nom de la méthode | Caractéristiques |
|-------------------|--|
| CML 2002 | Origine : Pays Bas ; Source : (<i>Guinée et al., 2002</i>)* Cette méthode, fait suite à la méthode CML1992 et vise à fournir les meilleures pratiques pour l'évaluation d'impacts intermédiaires. |
| EDIP97 - EDIP2003 | Origine : Danemark ; Source : (<i>Hauschild et al., 1998</i>)* EDIP2003 vise à limiter les incertitudes sur l'analyse et s'arrête donc tôt dans la chaîne cause-effets des impacts environnementaux. |
| Eco-indicateur 99 | Origine : Pays Bas ; Source : (<i>Goedkoop et al., 2000</i>)* Cette méthode est plus orientée sur les effets sur l'environnement et va donc plus loin dans la chaîne cause-effet (méthodologie « endpoint »). Par conséquent elle présente des incertitudes plus élevées. |
| Impact 2002+ | Origine : Suisse ; Source : (<i>Jolliet et al., 2003</i>)* Cette méthode permet de faire l'étude combinée Midpoint-Endpoint. Elle s'attache surtout à développer une méthodologie pour améliorer et comparer la toxicité humaine et l'écotoxicité. Pour les autres catégories, la méthodologie a surtout été transférée des méthodes Eco-indicateur 99 et CML 2002. |
| LIME | Origine : Japon ; Source : (<i>Itsubo et al., 2004</i>)* LIME développe des facteurs de caractérisation des impacts et des dommages valables au Japon. |
| TRACI | Origine : Etats-Unis ; Source : (<i>Bare, 2002</i>)* Cette méthode, également appelée « outil pour la réduction et l'analyse des impacts chimiques et autres impacts environnementaux », vise, dans un cadre nord-américain à caractériser des impacts environnementaux intermédiaires. |
| ReCiPe 2008 | Origine : Pays Bas ; Source : (<i>Goedkoop et al., 2008</i>)* Cette méthode récente est la synthèse de plusieurs méthodes antérieures (CML2002 et Eco-indicateur 99) dont elle a pris progressivement la place. Elle est actuellement largement utilisée, pour des caractérisations intermédiaires comme pour des caractérisations des dommages. |
| USEtox | Origine : PNUE – Mondiale ; Source : (<i>Rosenbaum et al., 2008</i>)* La méthode USEtox a été mise en place pour décrire le devenir et l'effet de l'exposition à des substances chimiques afin d'améliorer la compréhension et la prise en charge de celles-ci. |

* Attention, les sources citées pour chacune des méthodes ne sont pas exhaustives

3.1.2.4 L'interprétation des résultats

L'interprétation du cycle de vie est la dernière phase de l'ACV. Elle permet d'analyser les résultats que fournit l'évaluation des impacts en fonction des objectifs et du champ de l'étude préalablement définis. Des conclusions sont ainsi dégagées, et des axes d'amélioration peuvent être formulés pour aboutir ensuite à une prise de décision. Tout ceci doit être fait en nuanciant les résultats par l'étude de la sensibilité des résultats aux hypothèses choisies et des limites qu'imposent les incertitudes inhérentes aux données d'entrée du système.

Certains auteurs parlent d'ailleurs plutôt d'étape « d'amélioration » (*Burgess et al., 2001*). Ainsi, cette phase d'interprétation peut entraîner un processus itératif de revue et de révision du domaine d'application de l'ACV (par l'élargissement des frontières du système par exemple), ainsi que

l'analyse de la nature et de la qualité des données recueillies pour répondre à l'objectif défini (ISO, 2006).

3.2 LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA) APPLIED TO THE PROCESS INDUSTRY: A REVIEW

L'étude présentée ici vise à recenser les travaux actuellement réalisés dans le domaine de l'analyse du cycle de vie des procédés et à mettre en lumière les opportunités de recherche dans ce domaine.

En effet, même si l'ACV est définie comme une méthode permettant « d'évaluer les impacts environnementaux d'un produit, d'un service ou d'un procédé », elle a été, ces dernières années, principalement mise en œuvre dans le domaine de l'évaluation environnementale des produits et assez peu pour la prise en compte de considérations environnementales dans le domaine des procédés. Les revues proposées jusqu'alors font l'état de l'art de la méthodologie et de ses récentes améliorations (Pennington *et al.*, 2004; Rebitzer *et al.*, 2004; Finnveden *et al.*, 2009; Guinée *et al.*, 2011) ainsi que de ses limites (Reap *et al.*, 2008). Elles s'intéressent également à l'application de la méthodologie dans des domaines particuliers tels que l'agro-alimentaire (Roy *et al.*, 2009), les biocarburants (von Blottnitz *et al.*, 2007; Davis *et al.*, 2009), les énergies renouvelables (Lenzen *et al.*, 2002; Sherwani *et al.*, 2010) ou à des variations de la méthode telles que l'analyse du cycle des coûts par exemple (Asiedu *et al.*, 1998; Rebitzer *et al.*, 2003). Azapagic (1999) s'intéresse à l'application de l'ACV pour l'optimisation des procédés et Burgess *et al.* (2001) détaillent de manière spécifique l'ACV des procédés chimiques. Cependant, ces études (par ailleurs assez spécifiques) ont été publiées il y a plus de dix ans et il est apparu intéressant de dresser l'état de l'art des ACV actuellement mises en œuvre dans le domaine des procédés.

Cet article permet de répondre aux grandes questions suivantes :

- Quels sont les concepts et outils qui sous-tendent la prise en compte de considérations environnementales dans le domaine des procédés ?
- Quels sont les enjeux d'une application de l'ACV dans les champs de la conception et de l'optimisation des procédés ?
- Quels sont les principaux travaux réalisés à l'heure actuelle en termes d'ACV des procédés ? Quelles sont leurs spécificités ? Quelles perspectives de l'ACV des procédés ces spécificités permettent-elles de dégager ?

L'article propose une partie introductive afin de situer la problématique. Les concepts « d'écologie industrielle » et l'importance de développer des outils de génie des procédés (« *process system engineering* ») qui tiennent compte de considérations environnementales y sont décrits. De même, les différentes méthodes d'analyses environnementales y sont abordées. Une seconde partie vient s'intéresser plus particulièrement à l'analyse du cycle de vie en décrivant brièvement la méthode, son histoire et ses principaux champs d'applications. Enfin, le cœur de l'étude réside dans la troisième partie qui met en lumière l'intérêt de faire rentrer en jeu des considérations environnementales dans les domaines de la conception et de l'optimisation des procédés. Elle

dresse ainsi l'état de l'art des études publiées jusqu'alors, qui mettent en jeu de tels objectifs, et les regroupe en différentes catégories afin de mettre en lumière leurs spécificités. L'intérêt de coupler les outils de génie des procédés avec la méthode ACV ressort comme la perspective principale de recherche dans ce domaine.

This review has been accepted and published in *International Journal of Life Cycle Assessment*

DOI: 10.1007/s11367-012-0432-9

Leslie JACQUEMIN^{a,b}, Pierre-Yves PONTALIER^{a,b}, Caroline SABLAYROLLES^{a,b},

^a*Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), F-31030 Toulouse, France*

^b*INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France*

Abstract

Life cycle assessment (LCA) methodology is a well-established analytical method to quantify environmental impacts, which has been mainly applied to products. However, recent literature would suggest that it has also the potential as an analysis and design tool for processes, and stresses that one of the biggest challenges of this decade in the field of process systems engineering (PSE) is the development of tools for environmental considerations. This article attempts to give an overview of the integration of LCA methodology in the context of industrial ecology (IE), and focuses on the use of this methodology for environmental considerations concerning process design and optimization. The review identifies that LCA is often used as a multi-objective optimization of processes: practitioners use LCA to obtain the inventory and inject the results into the optimization model. It also shows that most of the LCA studies undertaken on process analysis consider the unit processes as black boxes and build the inventory analysis on fixed operating conditions. The article highlights the interest to better assimilate PSE tools with LCA methodology, in order to produce a more detailed analysis. This will allow optimizing the influence of process operating conditions on environmental impacts and including detailed environmental results into process industry.

Keywords: Life Cycle Assessment, Process Systems Engineering, Environmental Design and Optimization, Eco-Friendly processes, Industrial Ecology

3.2.1 Introduction

Since the beginning of the eighteenth century, the industrial society has grown up and spurred an increase in production of goods and services. Because the availability of raw materials is not unending and the ecosystem is not able to absorb infinite quantities of pollutants, environmental damages have risen. This has stimulated the birth of environmental policy (*Eliceche et al., 2007*), and thus the development of environmental assessment methodologies in order to lower the environmental footprints of product manufacturing (*Telenko et al., 2008; Jolliet et al., 2010*). This

awareness of environmental concerns has led the manufacturing industry to become proactive in the design of new products, improve those which already exist and develop cleaner manufacturing processes (*Harold et al., 2000*). Alongside this phenomenon, the concepts of “industrial ecology” (IE) and “design for environment” (DfE) have appeared. IE is defined as a “systems-based view of how, where and why environmental improvements can be made to develop a sustainable industry”, which means “meeting the needs of current generations, without sacrificing the needs of the futures ones” (*Anastas et al., 2000*). *Seager and Theis (2002)* defined IE as “a field of study concerned with the inter relationships of human industrial systems and their environments”. The notion of DfE is the “field of product design methodology that includes tools, methods and principles to help designers reduce environmental impacts”. Both are general concepts where environmental tools are developed, especially life cycle assessment (LCA) which is considered as a well-established analytical method to quantify environmental impacts of a product, a service or a production process. During the early years of LCA, the methodology was mostly applied to products but recent literature suggests that it also has the potential as an analysis and design tool for processes (*Burgess et al., 2001; Gillani et al., 2010*). Simultaneously, in the field of process systems engineering (PSE), which deals with the design, operation, control and optimization of processes thanks to systematic computer-based methods, literature reveals the need to include environmental considerations in order to develop a more sustainable industry, and stresses the opportunity for adapting LCA methodology to PSE tools (*Grossmann et al., 2000; Harold et al., 2000; Allen et al., 2001; Grossmann et al., 2004*).

This article will attempt to give an overview of the state of LCA methodology in the context of IE, and more precisely, to focus on LCA used as a methodology for environmental considerations affecting process design and optimization. The review will begin with a general description of the DfE principle and the opportunities regarding the integration of sustainability principles into PSE. Then the focus will shift to the interest of LCA, especially in the process industry. Lastly, the opportunities to integrate PSE tools with LCA methodology are highlighted. Actually this will allow producing more detailed analysis on the influence of process operating conditions on environmental impacts. The systematic integration of PSE tools into LCA for the environmental evaluation of industrial processes implies the need to adapt both LCA and PSE tools but will bring more comprehensive results.

3.2.2 Industrial Ecology and Process Systems Engineering

3.2.2.1 Design for environment: history and principles

During the second part of the twentieth century, the industrial sector became aware of the negative impacts generated by human activities. This induced reactivity and the development of new behaviours in order to avoid environmental damage. The first industries to come under scrutiny were the chemical processes and heavy industry sector, however this has tended to evolve to cover other sectors and different sizes of industry. The response of industry to mounting environmental pressure was progressive (**Figure 3.4**): it began with a “reactive period” (1970s) and crossed a “compliant period” (1970s-80s) before reaching a “proactive period” (1990s) with a real industrial response to environmental issues (*Young, 1997*). The most recent period is an “integrated and progressive period”. Actually, a framework has been found thanks to

the rapid evolution of DfE concept and its standardization into the ISO 14062 EMS (ISO, 2003), which allows integrating environmental preoccupations from the early stages of the conception to the industrial production process. Moreover, the more and more widespread use of strong concepts (“industrial ecology”, “eco-efficient manufacturing”), the development of some tools like green chemistry principles (Anastas *et al.*, 2000) and the generalization of LCA methodology show the progressive behaviour and the ambition of the process industry to improve their environmental footprint.

| | Pre 1970s | 1970s-80s | 1990s | 2000s |
|-------------------------|--------------------|---|--|--|
| General Approach | Reactive | Compliant | Proactive | Progressive |
| Environmental Awareness | Very limited | Limited to particular manager or department | Heightened environmental awareness in all sectors and levels of organization | Environmental concerns are well-established in all sectors and levels of organization |
| Legislative Controls | Few regulations | Controls on emissions and waste | Integrated pollution control Product take-back legislation | More and more environmental policy Integrated product policy |
| Management Controls | Remediation | Inspection | Environmental standards and audits | Development of large concepts (Design for Environment, Eco-efficient manufacturing, Industrial ecology) |
| Pollution & Waste | Waste not an issue | End of pipe controls | Process innovation Life Cycle approach (LCA) | Generalization of LCA, development of integrated tools for environmental design and evaluation of industrial processes |

Figure 3.4 Industrial response to environmental issues (inspired from (Young, 1997))

DfE is a preventive approach, which involves the incorporation of environmental considerations into the design and optimization of products, processes and management systems at the early stages of conception, in order to minimize environmental impacts (Sroufe *et al.*, 2001) and avoid having subsequent reduction measures (Gasafi *et al.*, 2003). For example, in the chemical industry, DfE is apparent via development of “green” chemical routes, process intensification and process redesign (Bakshi *et al.*, 2003). According to Ernzer *et al.* (2003), most results end up in scientific publications rather than being transferred into practice, which implies that the number of design methods and tools used in the industry is relatively small compared to the number of existing ones. However, with the development of the EMS ISO 14062 standard (ISO, 2003), which gives the general environmental integration principles and defines the effects on the environment to be considered during design and development stages, DfE principles are increasingly structured and have begun to be widely applied in various sectors.

It is difficult to draw up an exhaustive list of DfE tools. Moreover, it is a pity to restrict the analysis to the design of processes, because many other tools are conceived in order to improve these processes even when they are already developed, which is why in the following part, a description of the main environmental assessment techniques will be made, first on DfE, and

then widened to assessment techniques in order to give a broader description and situate the application of LCA within it.

3.2.2.2 Environmental assessment techniques

Various assessment techniques can be applied, during the conceptual and embodiment design phases preceding LCA, when lack of time and detailed information prohibit a full LCA or simply when, for many reasons, it is just more suitable. One of the first examples quoted in the literature is the elaboration of **principles and guidelines** to guide designers (*Ernzer et al., 2003*). For example the twelve principles of **Green Chemistry**, were created in order to design chemical processes and products that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances. And Anastas and Lankey (*Anastas et al., 2000; 2000*) established a list of principles to prevent pollution during the life cycle step of chemical products or processes. However, these kinds of DfE principles have been developed by different designers in a large variety of industries (*Hauschild et al., 2004*), and the guidelines scattered throughout the literature are often focused on individual life cycle stages (design for recycling, design for energy efficiency...). Telenko et al. (*2008*) gives an overview of the different DfE principles, guidelines and checklists thus available. The aim was to synthesize them into comprehensive categories and hierarchical levels by developing an original methodology, and this resulted in the birth of 6 principles and 67 guidelines. However, if these guidelines often improved products, sometimes they were not well adapted to the context. For example, longevity of a product often means lower environmental impact, but if the product consumes large amounts of material or energy during its use, a short product life may be preferable. Hauschild et al. (*2004*) argued that an intuitive approach to DfE can fail to optimize overall environmental performance, which could be avoided by adopting a systematic, analytical approach and building a hierarchy of importance, which may explain why, in DfE methodologies, those which are more systematic and detailed are the most frequently adopted.

One of the most widespread methods is **multi-objective optimization** that consists of simultaneously optimizing two or more conflicting objectives (*Alexander et al., 2000; Baratto et al., 2005; Dietz et al., 2006; Hermann et al., 2007*). The initial idea was that it was impossible to satisfy simultaneously economic, social and environmental objectives, but possible to define a tradeoff between these objectives, thanks to a multi-objective optimization (*Alexander et al., 2000*).

Environmental risk assessment (ERA) is another interesting design tool for the improvement of existing processes. The general principle consists of estimating and evaluating risk to the environment caused by a particular activity or exposure (*Burgess et al., 2001*), and then developing risk management in order to reduce the risks of harmful effects to man and/or the environment (*Olsen et al., 2001*).

Cost-benefit analysis is a totally different approach relative to the “environmental economics” field, consisting of evaluating project quality by estimating its “real economic value”. This means taking into account the economic value of any loss or gain of environmental quality in the costs and benefits evaluation of a project. Thus, the total value of a project is obtained by summing all market and environmental costs and benefits (*Pearce et al., 2006*).

Environmental impact assessment (EIA) aims to predict and evaluate the environmental consequences of human activities, before they begin (*Morgan, 1998*). This technique considers both environmental and socio-economic issues relative to a proposed project, usually by using checklists of potential environmental impacts, in order to provide qualitative and quantitative information, which then permits minimization of environmental impact and identification of benefits (*Burgess et al., 2001*). However, because this method focuses on a specific project (site specific, activity specific, and time specific), it is often more a legal procedure than a detailed environmental assessment tool (*Jolliet et al., 2010*).

At least, **life cycle assessment**, is the most well-known and powerful tool within DfE which will be described later. However, it appears that LCA is more reliable when coupled with other environmental approaches. In 2001, *Olsen et al.* produced a comparative study of LCA and ERA applied to chemicals that described the two methodologies and identified harmonies, discrepancies and relations between them. In the context of chemicals, the authors highlight differences between ERA, as an “absolute tool” able to predict the occurrence of adverse effects, and LCA, as a “comparative tool” used for environmental improvement of products. They also concluded that because they fulfil different purposes, both are necessary and cannot substitute for each other; they are complementary. *Hermann et al.* (2007) described an environmental assessment combining **LCA, multicriteria analysis, and environmental performance indicators**. The authors developed a new tool to perform an overall environmental assessment, involving solely the strengths of the three methods, releasing the user from their weaknesses: COMPLIMENT (COMBining environmental Performance indicators, Life cycle approach and Multi-criteria to assess the overall ENvironmental impact). As well as applying this methodology to the specific case of eucalyptus pulp production in Thailand, the article gives an overview of studies that have combined several assessment tools. Recently, the coupling of exergy and environmental analysis in order to determine the environmental efficiency of the biological energy conversion process revealed the dependence between the thermodynamic parameters of the process, the operating conditions used and its environmental impacts (*Buchgeister, 2010*).

3.2.2.3 Towards sustainable PSE?

Process systems engineering is a relatively young field of chemical engineering (about 35 years old), focusing on the design, operation, control and optimization of processes via the systematic aid of computer-based methods. This field “develops methods and tools that allow industry to meet its needs by tying science to engineering” (*Grossmann et al., 2004*), and encompasses a vast range of industries, such as petrochemical, mineral processing, advanced material, food, pharmaceutical and biotechnological. The significant accomplishments and the future challenges for PSE are summed up in **Table 3.1** (*Grossmann et al., 2000; Bakshi et al., 2003; Grossmann et al., 2004*). As well as these accomplishments and challenges, PSE has played an important role over the last decade by developing many useful concepts, tools and techniques for improving the viability of chemical processes, making them more and more industrially feasible (*Grossmann et al., 2004*), e.g. the use of statistical signal processing techniques in process operation, or the optimization and use of artificial intelligence methods in process design. In 2000, *Grossman and Westerberg* broadened the definition of PSE to “the improvement of decision-making processes

for the creation and operation of the chemical supply chain. It deals with the discovery, design, manufacture and distribution of chemical products in the context of many conflicting goals”.

Table 3.1 Accomplishments and future challenges in PSE (inspired from (Grossmann et al., 2000))

| SIGNIFICANT ACCOMPLISHMENTS IN PSE IN THE PAST THREE DECADES | | FUTURES CHALLENGES FOR PSE |
|--|---|---|
| Process Design Synthesis of energy recovery networks, distillation systems, reactor networks Hierarchical decomposition flowsheets Superstructure optimization Design multiproduct batch plants | | Process and Product Design Design of new molecules Develop predictive capabilities for properties of compounds Process intensification DESIGN OF SUSTAINABLE AND ENVIRONMENTALLY BENIGN PROCESSES |
| Process Control Model predictive control Controllability measures Robust control Non linear control | Statistical Process Control Process Monitoring Thermodynamics-based control | Process Control Tight integration between design and control Integrate discrete events and safety functions in process control Improvement of sensors |
| Process Operation Scheduling of process networks Multiperiod planning and optimization Data reconciliation Real time optimization Flexibility measures Fault diagnosis | | R&D and Process Operations Expansion of process operations: upstream to R&D and downstream to logistics and product distribution Process verification and synthesis of operation procedures Large scale continuous processes and small scale batch processes Modeling More flexible modeling environments Automating problem formulation through higher level physical descriptions |
| Supporting tools Sequential modular simulation Equation based process simulation AI/Expert systems Large scale Non linear programming Optimization of differential algebraic equations Mixed-integer nonlinear programming Global optimization | | Integration Multiscale modeling Life cycle modeling Supporting methods and tools Large scale differential-algebraic methods for simulating systems on multiple scales Methods for simulating and optimizing under uncertainty Advanced optimization tools Improvement of tools for conceptual design Development of information modeling tools |

This broadening to encompass the whole chemical supply chain (from the molecular to the company level) gradually led to the integration of safety and environmental factors as well as economics. Consequently, the emergence of environmental considerations and sustainability as a new industrial challenge give to PSE the opportunity to play an important role, by modifying the design and operation of existing processes, and then developing new products and technologies that are designed according to environmental considerations (Bakshi et al., 2003). In the same vein, Grossman et al. (2004) argued that environmental protection will become an important challenge for the process industry, which must be urgently and effectively addressed, because it

has a profound effect on the long term viability and acceptance of the chemical industry. The author stressed that a stronger interaction between product and process design as part of LCA could be an interesting improvement.

3.2.3 Life Cycle assessment

3.2.3.1 Methodology for LCA

Life cycle assessment is a methodological framework for quantifying and analysing environmental impacts attributable to the life cycle of products, services and, more rarely, processes. Nowadays, this is a well-integrated tool in environmental management (*Azapagic et al., 1999*), normalized by the ISO 14040-14044 (*ISO, 2006; ISO, 2006*) environmental management system (EMS).

A full LCA would include a “cradle-to-grave” approach by considering each step of the life cycle: design/development of the product, raw material acquisition, manufacturing, distribution use/maintenance/re-use and end-of-life activities. The methodology is usually described under four different steps:

- **Goal and scope definition:** This step consists of drawing the studied system boundaries to ensure that no relevant part is omitted.
- **Inventory analysis:** Often based on a mass and energy balance, this step compiles and quantifies inputs (raw materials and energy) and outputs (wastes and others emissions) relative to the system throughout its life cycle. A review and comparison of life cycle inventory (LCI) methodologies was given by *Sub et al. (2005)*, which identified six different methods and three hybrid approaches.
- **Impact assessment:** This step consists of aggregating and identifying the environmental burdens quantified in the inventory analysis, into environmental impact categories (*Azapagic et al., 1999*) such as climate change, stratospheric ozone depletion, tropospheric ozone creation (smog), eutrophication, acidification, toxicological stress on human health and ecosystems, resource depletion, water use, land use, noise and others. Moving from inventory to impact assessment is one of the most difficult steps of LCA, largely discussed in the literature and implying many inconsistencies between LCA practitioners. Even if *Owens (1997)* had already observed this before, it is still one of the main limits voiced concerning LCA methodology, and is why different methodologies have been developed for life cycle impact assessment (LCIA) over the last decade: EDIP97, Eco-indicator 99, CML 2001 (*Dreyer et al., 2003*), IMPACT 2002+ (*Jolliet et al., 2003*), etc.
- **Interpretation:** This last part allows conclusions to be drawn concerning environmental damages generated by the system, using results provided by the impact assessment step.

LCA methodology and limitations have been widely described and improved over the last three decades, and are covered in many articles (*Ayres, 1995; Guinée et al., 2000; Thorn et al., 2011*). *Rebitzger and Pennington* provided a well-detailed two-part methodology review, covering the framework, goal and scope definition, inventory analysis and application in the first part and current impact assessment practice in the second (*Pennington et al., 2004; Rebitzger et al., 2004*). Recently, *Finnveden et al. (2009)* published a review dealing with recent developments in LCA

methodology. This article focused on areas with significant methodological development such as definition of attributional and consequential analysis, system boundaries and the improvement of allocation rules, the development of new inventory databases, current developments in LCIA and lastly improvements made regarding consideration of uncertainties. Concerning consequential LCA, which represents the convergence between LCA and economic modelling methods, research and applications are in their infancy although a very detailed review has been made by *Earles et al. (2009)*, where the authors have covered the historical development of this particular methodology, plus previous literature on the topic, bringing an interesting perspective to this new methodological approach.

3.2.3.2 Historical review of LCA methodology

Azapagic (1999) and *Burgess et al. (2001)* provided a brief history of the methodology from its original form ('net energy analysis studies' 1970), to its slow evolution (the consideration of waste and emissions), and then the creation in 1993 of a general method for conducting effective LCA studies by the Society for Environmental Toxicology and Chemistry (*SETAC, 1993*). They also described and discussed aspects of the ISO standard (*ISO, 1997*) and stressed the specificity of including a sensitive analysis for this latter.

Young et al. (1997) proposed a chronological study of the industrial response to environmental preoccupations, and more recently, *Guinée et al. (2011)* provided an article dealing with a detailed history of LCA methodology and its probable evolution in the years to come, totally in line with the previous work. This article describes how LCA, which was basically a tool for evaluating environmental impact, was integrated and promoted by governments all around the world as the core element of their environmental policy. The authors present an original point of view and divide the last four decades into three main categories:

- **1970-1990 is named 'the decade of conception'**, because widely diverging approaches, terminologies and results were developed during this period. This can be explained by a clear lack of international communication concerning the methodology employed. The evolution between 1970 and 1990 as a reactive period moving to a compliant period explains the discrepancy in methodology by the fact that it takes time to become aware of environmental aspects (*Young, 1997*).

- **1990-2000 is, for the authors, the 'decade of standardization'**. The period 1970-1990 was one where the drawbacks in the methodology were identified and a more common theoretical framework developed. The 1990s was a proactive period during which the SETAC coordination and the ISO standardization converged on the different framework developed. However, the ISO never provided a detailed standardization because "there is no single method for concluding LCA".

- **The period 2000-2010**, according to *Guinée et al. (2011)* is the '**decade of elaboration**'. LCA was becoming a generalized tool for environmental assessment, but new divergences in methodologies appeared. Because the ISO standardization was very wide and did not aim to develop the methodology in detail, many studies have been performed within the spirit of LCA methodology, but with differences regarding methodological approach. To deal with this problem, a new LCA textbook was published during this decade (*Guinée et al., 2002*;

European Commission, 2010; Joliet et al., 2010), and an effort was made to harmonize and update LCI data via the development of the Ecoinvent database, which made available more than 2,500 product and service LCIs (*Frischknecht et al., 2005*). Very recently, the UNEP/SETAC provide a guide which aims to give good practices for improving generation, compilation and accessibility of LCA data, and develop the interlinkages between worldwide databases (*UNEP et al., 2011*).

3.2.3.3 LCA application fields

At the end of the twentieth century, the adoption by industry of the LCA approach was recognized as relatively slow, but the methodology was progressively gaining acceptance. Some sectors such as plastics, detergents, personal care products and automobiles were identified as pioneers investing in LCA. They were closely followed by agriculture, mining and oil and gas extraction, the construction/building material sector, manufacturing industries and retailing, and more recently by infrastructure industries (electricity, gas and water supply, transport, storage and communication). This methodology was also considered as one of the best tools for developing integrated and efficient environmental policies (*Berkhout et al., 1997*). There are many areas in which LCA can be applied: in the macro-scale analyses sector as well as in micro-scale areas, in the public sector as well as in individual organizations, in ecodesign and in product engineering... Currently, in the industrial sector, the approach is largely applied to biofuels (*Ndong et al., 2009; Neupane et al., 2010; Lim et al., 2011; Renó et al., 2011; Singh et al., 2011*), energy (*Finnveden et al., 2005; Pehnt, 2006*), waste and water treatment (*Sablajrolles et al., 2010; Fuchs et al., 2011*) and other industries (*Ortiz et al., 2009; Pehnt et al., 2009; Annab-Offei et al., 2011*). LCA could also be used in EMS, as a tool for identifying the significant environmental aspects of products and services in an organization engaged in the ISO 14001 standardization process (*Lewandowska, 2011*).

LCA can be used with several aims, at different stages of a product life cycle (*Keoleian, 1993*). The methodology was traditionally used to understand three types of problem: assessment of single products to learn about their environmental impacts, comparison of process routes in the production of substitutable products or processes, and comparison of alternative ways for delivering a given function (*Berkhout et al., 1997*). More recently, it was similarly argued that LCA is mainly used to compare different products, processes and activities delivering similar functions, but this methodology can also be used as a standalone tool to identify hotspots in a life cycle (*Gasafi et al., 2003*).

A new approach for LCA is to focus on the product conception in order to build eco-friendly processes. This approach can lead to detailed analyses of processes and to the development of process specific LCA methodology, confirming that the indisputable opportunity for LCA is in the field of PSE, already discussed in the first part of this review. As *Grossman et al. (2004)* argued, “global LCA is a major research challenge in the PSE area over the next decade”.

3.2.4 LCA and process design: state of the art and challenges

The two previous sections of this paper have argued that DfE contains efficient tools, which have become more and more useful in our industrial and environmentally open-minded society. Moreover, the interest of LCA has been proved: a powerful tool, gaining in complexity and in

maturity and increasingly accepted as a valuable methodology for a large field of applications. However, it is clear from the literature that the applications of LCA to industrial process analysis are not widespread, but becoming more and more important through the building of new integrated methodology. The following part deals especially with this aspect.

3.2.4.1 Interest of an application in process design and optimization

Most of the initial life cycle studies published compared product alternatives, and it was rare to find studies dealing with process design in the early stages of the methodology (*Burgess et al., 2001*). A detailed treatment of the application of LCA to process selection, design and optimization was published (*Azapagic, 1999*), and since this early review, methodological aspects of LCA have been improved and the methodology is more and more accepted within the scientific community. The starting point for the use of LCA for sustainable development has been the design of “environmentally friendly” products, and this approach was progressively extended to the process industry (*Young, 1997*). Basically, the methodology was mainly applied to products, by developing the “from cradle-to-grave” approach to the life cycle (as described in the previous section), targeting just the product because the process, from this point of view, is considered as a part of the product life cycle (manufacturing the product). However, today, its application to process assessment is increasing. Little by little, works are appearing in the literature that develop another perception of life cycle and process. In fact, the process could also be seen with its own life cycle: design of the process (planning, design, R&D), installation, use of the process (manufacture of the product), disassembly of the process and remediation of the used lands (*Allen et al., 2001*). **Figure 3.5** illustrates the different LCA approaches that could be adopted and the main alternative uses of LCA to products, and LCA to processes.

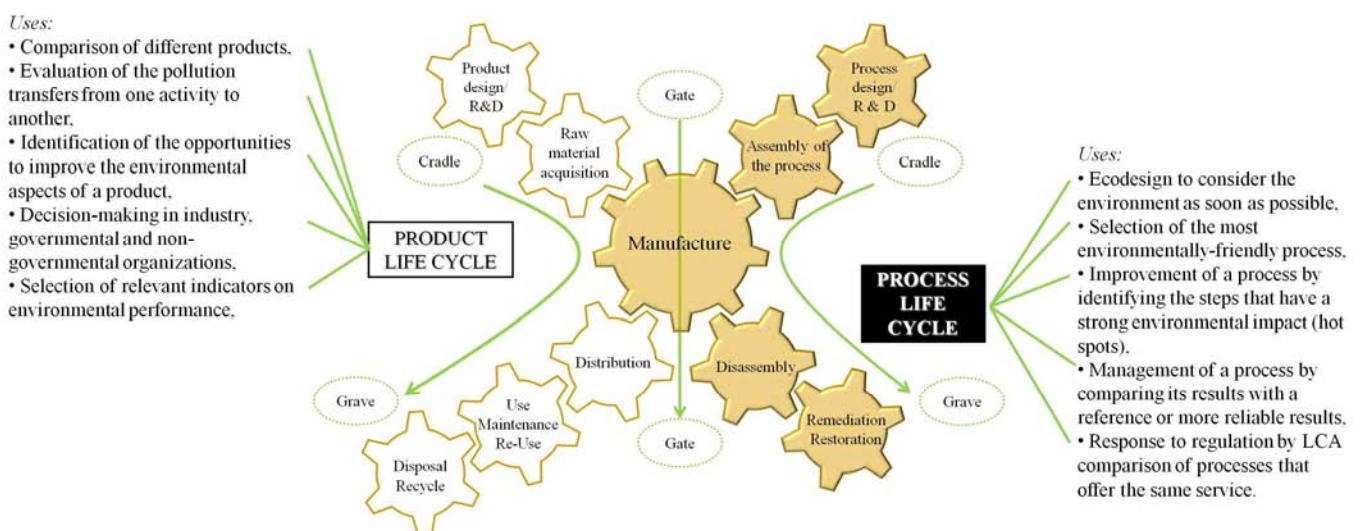


Figure 3.5 Illustration of different life cycle approaches (inspired from (*Allen et al., 2001; Chevalier et al., 2003*))

LCA applied to process can also adopt a “cradle-to-gate” approach, which means that the study stops at the gate of the factory: the manufacturing product end of life of is not considered. For example, *Serres et al. (2011)* presented a detailed study on a direct additive laser manufacturing process, which allows the direct manufacturing of small parts with complex shapes, giving equivalent properties as conventional machining or casting techniques. They built their study on the fabrication of a selected titanium pieces, and this allows comparing this new process with a more classical one (machining), showing the environmental benefice of the laser manufacturing process. Moreover, another approach has been developed, which considers the process from “gate-to-gate”, meaning that the system boundaries of the LCA end at the manufacture gate and do not consider the whole life cycle. This approach is rarely used but finds an application in chemical engineering process design, when factual or literature information is unavailable for a study (*Jiménez-González et al., 2000*). For example, *Portha et al. (2010)* studied a naphtha catalytic reforming process, by considering only the heat production and distribution and the tree main steps of the process (reaction, separation and catalyst regeneration). The gate-to-gate approach, combined with process simulation, helped the authors to study the influence of temperature on environmental impacts.

Thus, regarding the process industry, it was suggested that LCA could be used in various contexts as for example “the use at the research and development phase of a process, in guiding process evolution; in process design for comparison and selection of options; in business planning for identifying weak links in a processing chain or in comparing processes with those of business competitors” (*Burgess et al., 2001*). Thus specialists’ recent interest in the application of LCA to processes would seem obvious, and actually the technique could represent an efficient tool for the design and improvement of processes, by taking into account classical criteria like yield and cost concerns, and incorporating LCA-derived environmental considerations.

3.2.4.2 LCA applied to processes: state-of-the-art and future perspectives

3.2.4.2.1 Pre 2000 studies

One of the first works dealing with LCA applied to process application is attributed to *Furubolt (1995)*, comparing the production and use of different petrochemical products. The originality of this study is that instead of considering the refinery step as an unknown and nondetailed process (as a black box, with just input and output known), the author divided it into several subunits and tried to quantify the energy demand and emission of pollutants relative to these subunits. At the same time, *Stefanis et al. (1995)* were working on the minimization of environmental impacts of vinyl chloride monomers from ethylene production process, and were considering the opportunity of applying LCA as a tool for process optimization. In 1996, *Kniel et al. (1996)* linked LCA to an economic analysis, in order to achieve a multi-objective analysis for the optimization of a nitric acid plant, and this study is one of the first where the aim of using LCA as a tool for process design and optimization is clearly displayed. The paper concluded that it was possible to outline a best solution thanks to this technique and stressed the multiple ramifications and improvements possible via the methodology. The authors asserted that LCA is one of the best methodologies able to link unit processes, environmental impact and economic aspects of processes. Using the same multi-objective approach, *Mann et al. (1996)* combined LCA and economic studies on a biomass gasification energy production process.

One of the most relevant authors on the “LCA and process application” topic was obviously A. Azapagic. She wrote a very detailed review on the application of LCA in process selection, design and optimization, as a tool for identifying clean technologies, and published several works on LCA and multi-objective optimization of processes (*Azapagic, 1999; Azapagic et al., 1999*).

3.2.4.2.2 LCA and processes: the current state-of-the-art

Since 2000, the field of **multi-objective optimization** has been largely completed (**Table 3.2**). *Alexander et al. (2000)* developed an environmental economic multi-objective optimization on a nitric acid plant study, where they used LCA to obtain the environmental impact information, which was then used to define environmental objectives to introduce into the optimization algorithm. More recently, LCA was used by *Dietz et al. (2006)* to obtain a pollution index, which was then included as input environmental data for solving a cost/environment multi-objective system. Similarly, environmental life cycle impacts have been used as a tool for process optimization in a utility plant by *Eliceche et al. (2007)*. However, the incorporation of LCA in multi-objective optimization was not the only use to be under the scrutiny of process design and analysis practitioners. For example, some works in the literature use LCA combined with other tools. In the field of supercritical water gasification, *Gasafi et al. (2003)* presented one application of LCA in an early phase of process design. They adopted an original approach that consisted of coupling LCA with a hierarchical approach to quantify environmental impact throughout the process chain, and identify the environmental damage “hotspots” which were then focused on for optimization of environmental performance. Recently, *Da Silva et al. (2009)* worked on an integrated methodology to analyse a generic production process, considering both environmental impacts and related costs. They applied the methodology to an example of incinerator production and combined different existing methodologies like LCA, activity-based costing, environmental management accounting, economic model for control and evaluation of environmental impacts and risk matrix. *Hermann et al. (2007)*, quoted earlier for their work, applied the COMPLIMENT tool to the case study of eucalyptus pulp production using soda treatment and chlorine bleaching processes. The interesting point of this work was that it was run at two different levels: large system boundaries (cradle-to-grave approach: from the eucalyptus plantation to the finished product) and at a process level (gate-to-gate approach: considering all the processes connected to the soda pulping production of eucalyptus, and also the on-site processes (waste treatment, chemical recovery, etc.)).

Another common utilization of LCA on processes that stood out in this advancement review was that of **comparing different scenarios** (existing or under design). *Brentner et al. (2011)* presented an LCA that compared various methods for a sustainable, full-scale production of algae biodiesel. The innovation is inherent to the fact that a number of technology options were considered for each process stage, and different technology combinations were assessed to identify the most preferable process. The authors also aimed to identify design parameters that collectively indicated the most potentially sustainable system. Still in the field of biodiesel, *Kenthorai Raman et al. (2011)* developed a cradle-to-gate approach to analyse three different catalytic processes. Concerning gas treatment, *Benko et al. (2007)* proposed a comparison of flue gas desulphurization processes based on a classical LCA, and *Scipioni et al. (2009)* developed a study, interesting in that it concerned an incineration plant under design, and analysed different scenarios in order to choose from several design solutions. The authors then outlined the opportunities for detecting

'priority' points (hotspots) where it was possible to intervene to develop the most technologically advanced solution. Other fields were also investigated with such approach for the comparison of municipal solid waste incineration (*Chevalier et al., 2003*) for hydrogen fuel production (*Koroneos et al., 2004*) and for metal production processes (*Norgate et al., 2007*).

Lastly, another interesting point that could be treated by LCA is **the selection of operating conditions for a unit process**. Such studies are quite rare, but some exist in the field of a microfiltration process (*Tangsubkul et al., 2006*), in the Naphtha catalytic reforming process (*Portha et al., 2010*), in the biomass-derived resin production process (*Kikuchi et al., 2010*) and in the assessment of an energy conversion system (*Gerber et al., 2011*).

Table 3.2 Application fields and characteristics of studies dealing with LCA and processes since 2000

| Source | Application Field and scale | Design or existing process? | Approach | Data collection | PSE and LCA |
|-------------------------------|--|--------------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| Alexander et al. (2000) | Nitric acid plant Plant scale | Design | Multi-objective optimization Cradle to gate | Use of HYSYS™ to obtain LCA inventory data | LCA → Optimization model PSE → LCA |
| Baratto et al. (2005) | Auxiliary power units | Existing | Multi-objective optimization Cradle to gate | Use of ASPEN to obtain LCA inventory data | PSE → LCA |
| Dietz et al. (2006) | Multiproduct (proteins) production process Process scale production | Design | Multi-objectives optimization Gate to gate | Use of LCA results in the optimization | LCA → Optimization model |
| Eliceche et al. (2007) | Ethylene process Plant scale | Existing | Multi-objectives optimization | | LCA → Optimization model |
| Gasafi et al. (2004) | Treatment of organic feedstock (supercritical water gasification) | Design | Assessment of the process by coupling LCA and hierarchical approach Identification of the main sources of environmental impacts Cradle to gate | Laboratory tests Literature data Assumptions | No |
| Hermann et al. (2007) | Eucalyptus pulp production using soda production process Large-scale production | Existing | Analysing a process by combining several environmental assessment tools Cradle to gate and gate to gate | Literature data Black box | No |
| Da silva et al. (2009) | Metallurgical industry Industrial scale | Existing | Simultaneously evaluate environmental impacts and costs | Literature and industrial data | No |
| Chevalier et al. (2003) | Flue gas cleaning processes Plant treatment scale and emerging process scale | Existing and emerging | Environmental diagnosis of an emerging process Comparison of two different processes | Literature data Unit process = black box | No |
| Koroneos et al. (2004) | Hydrogen production processes Industrial scale | Existing | Assessment and comparison of processes Cradle to gate | Literature data Unit process = black box | No |
| Norgate et al. (2007) | Metal production processes Industrial scale | Existing | Assessment and comparison of processes Cradle to gate | Literature data Unit process = black box | No |
| Benko et al. (2007) | Gas desulphurization processes Plant scale treatment | Existing | Assessment and comparison of processes Gate to gate | Literature data Unit process = black box | No |
| Scipioni et al. (2009) | Municipal solid waste incineration processes Plant scale treatment | Design | Comparison of different design solutions Identification of hotspots Cradle to gate | Data collection at subunit process scale Field and literature data | No |
| Kenthorai Raman et al. (2011) | Biodiesel production processes Process scale production | Existing | Comparison of three different processes Cradle to gate | Databases and literature Take a “snapshot” of dynamic processes → black box | No |
| Brentner et al. (2011) | Industrial production of algal biodiesel Process scale production | Existing and under development | Comparison of several processes Cradle to gate | Literature and industrial data | No |
| Tangsubkul et al. (2006) | Microfiltration process Unit process scale | Existing | Unit process analysis Cradle to gate | Experimental, literature and industrial data | No |
| Portha et al. (2010) | Naphtha catalytic reforming process Process scale treatment | Existing and design → improvement | Comparison of two different processes Unit process analysis Cradle to gate and gate to gate | Use of process simulator (Pro II 8.0) to obtain LCA inventory data | PSE → LCA |
| Kikuchi et al. (2010) | Biomass-derived resin Unit process scale | Design | Process analysis Cradle to gate | Use of Aspen Plus™ and Aspen HYSYS™ to obtain LCA inventory data | PSE → LCA |
| Gerber et al. (2011) | Energy conversion systems | Design | Process systems design thanks to the integration of LCA into thermo-economic models Cradle to gate | Process flowsheet model LCI database | PSE ↔ LCA |

3.2.4.2.3 PSE tools/LCA methodology coupling: future perspectives?

The previous section has given an overview of the different studies made over the last two decades, concerning LCA applied to process design and optimization. It allows us to conclude that there are three ways of applying LCA to the process issue:

- multi-objective optimization where LCA is used for inventory data and the result of the assessment is injected into the optimization model (*Dietz et al., 2006; Eliceche et al., 2007; Gerber et al., 2011*);
- coupling LCA with other assessment tools to complete the studies and improve the limitations of the LCA and
- analyzing environmental impact of processes by using the LCA methodology alone, in order to compare different scenarios, or for identifying the hotspots.

Nevertheless this latter option often sees processes as black boxes and constructs LCIs using the literature or industrial data at fixed operating conditions, without taking into account operating parameter variations (*Gasafi et al., 2003; Koroneos et al., 2004; Benko et al., 2007; Norgate et al., 2007; Scipioni et al., 2009; Brentner et al., 2011; Kenthorai Raman et al., 2011*). This approach is of interest when the aim is to assess the process via an overall approach or to compare different processes in their global nature, but it is limiting when dealing with analysing each process unit as a complex system, and determining what are the best operating conditions. However, in the last few years, some authors have become aware of this problem and point out the opportunity to incorporate LCA into the PSE approach for process design and analysis (*Alexander et al., 2000*). At the same time, they pointed out that because of the difficulty of translating process information into environmental objectives, incorporating environmental sensitivity into the PSE approach was unsatisfactory. They proposed a multi-objective optimization in the PSE approach and used LCA linked with process simulation tools (Hysys) to identify the environmental objectives: an illustration of the advantage of injecting PSE results into LCA. Some years later, Chevalier et al. (2003) demonstrated how to develop collaboration between the LCA approach and chemical engineering, in order to make process inventory data more accurate and test other process configurations, thus improving knowledge of unit processes.

In their very detailed work on microfiltration process assessment, *Tangsubkul et al. (2006)* have in turn demonstrated how to determine optimal operating conditions for a membrane unit process, from an environmental perspective. They did not use any modelling software for the process simulation and the study was quite laborious and obviously could not be applied as a generalized application in the process industry, but they have shown the interest of such an approach.

The integration of operating conditions was sometimes achieved in part by using mass transfer models and by introducing modelling tools upstream of the LCA (*Baratto et al., 2005; Baratto et al., 2005*). And very recently in the oil and gas industry field, *Portha et al. (2010)* applied LCA to the naphtha catalytic reforming process. Process simulation tools were used with LCA in order to study the influence of operating parameters on environmental impacts, by performing a comparative study on two processes, studying the influence of furnace inlet temperature and the influence of feed on this impact. Very recently, estimating missing data using process simulation

was done in a case study dealing with the design of a process for the production of biomass-derived polypropylene (Kikuchi *et al.*, 2010). The authors presented a framework integrating computer-aided process engineering and LCA. In the field of energy production from lignocellulosic biomass, a flowsheeting model, providing material and energy flows and equipment sizes, was exploited to calculate the LCI of emissions and extraction flows associated with the process equipment and its operation (Gerber *et al.*, 2011). The aim is then to propose a systematic approach for integrating LCA in process systems design using multi-objective optimization, which allows the simultaneous consideration of the influence of the process design and its integration, on the thermodynamic, economic and environmental life cycle performance in the early stages of the conceptual process synthesis.

These latter studies and their recentness testify to the fact that recognition of the operating parameters injected into LCA applied to processes is very important, and thus imply that the coupling between LCA and PSE, illustrated in **Figure 3.6**, is a future challenge for LCA when applied to the process industry.

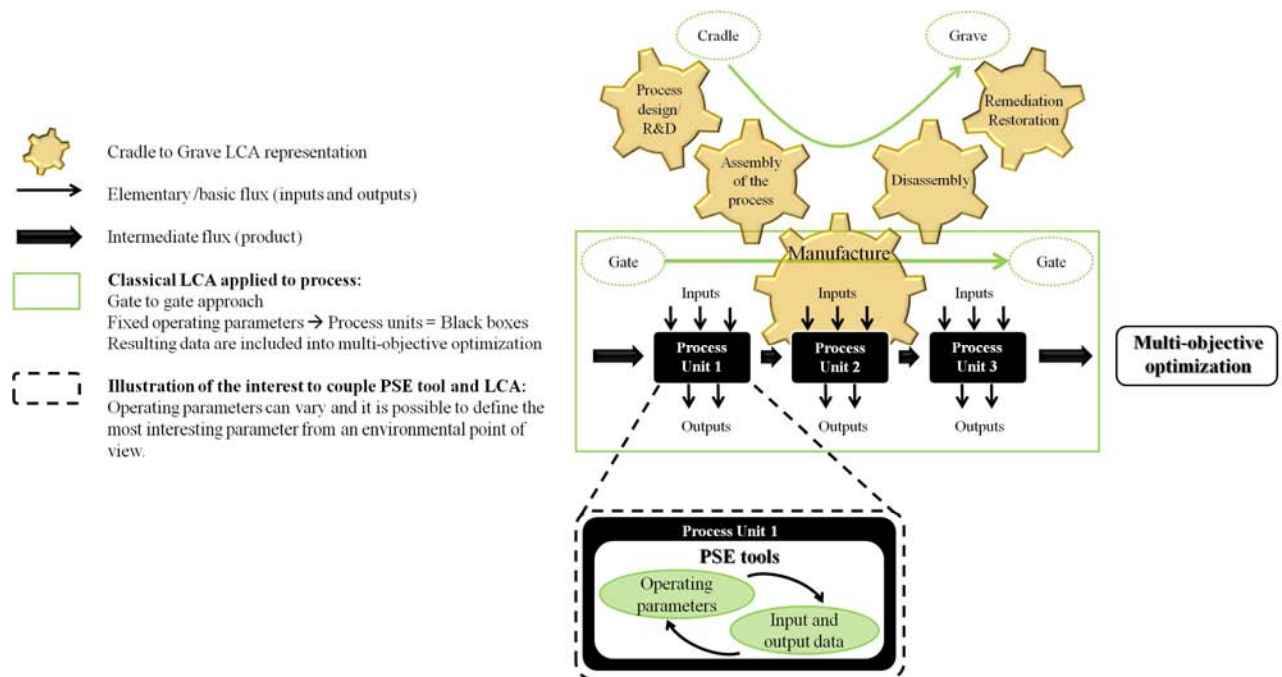


Figure 3.6 Illustration of PSE tool integration into LCA methodology for process

3.2.5 Conclusion

Over the three last decades, LCA has been identified as one of the most interesting tools for environmental assessment. Its current wide use denotes that since its first application, the methodology appears to have evolved from a very specific tool for product assessment to a far ranging one, with an application to products, services, EMS, environmental policies, processes, as a standalone tool or combined with other environmental assessment tools. At the same time, the interest in the tools developed for the design of new processes and the improvement of older ones (PSE tools) has risen significantly.

This literature review has highlighted the fact that the use of LCA on processes has taken time to develop; but in the last few years, this field of application has been much under the spotlight and so today, studies on LCA applied to process analysis are readily available. In addition, LCA is often used to obtain input data for multi-objective optimization of processes. However, the coupling between LCA and PSE tools must be improved, notably to produce more detailed analysis on the influence of process operating conditions on environmental impacts. The systematic integration of PSE tools into the elaboration of environmental assessment of processes will bring scientific legitimacy to environmental evaluation by LCA.

Acknowledgments

The financial support allocated to this project by the French National Research Agency (ANR) is gratefully acknowledged.

4 CONCLUSION GÉNÉRALE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX

Cette synthèse bibliographique, qui s'organise autour de trois axes, témoigne des enjeux scientifiques et technologiques de ces travaux de thèse.

Une **première partie** met en exergue les forts enjeux agronomiques et économiques relatifs à la valorisation de la biomasse, et plus particulièrement des coproduits de la culture du blé. Cette partie détaille l'ensemble des connaissances relatives à cette culture, aux pailles et aux sons - qui en sont les principaux coproduits - ainsi que leurs potentialités de valorisation. Elle présente également les caractéristiques physico-chimiques des composés des parois cellulaires de ces coproduits. Parmi ces composés, les hémicelluloses apparaissent comme un constituant particulièrement intéressant. En effet, ces polymères, qui jouent un rôle structurant et constituent le lien entre les fibres de cellulose et de lignine, peuvent représenter jusqu'à 50 % de la matière sèche du son. Leurs propriétés fonctionnelles épaississantes, gélifiantes et filmogènes en font des molécules d'intérêt, qu'il convient d'isoler. Toutefois, cela nécessite la mise en place de procédés de fractionnement et de purification efficaces, d'autant que leurs structures très variées engendrent une réactivité importante, ce qui explique qu'ils soient souvent dégradés lors de leur isolement.

L'état de l'art de ces procédés est présenté dans une **deuxième partie**. Celle-ci rappelle dans un premier temps le concept de bio-raffinerie, qui sous-tend la démarche employée. Les recherches actuelles s'orientent vers la mise en place de procédés qui permettrait l'extraction combinée des parties cellulosiques et hémicellulosiques. L'étude bibliographique menée montre que les hémicelluloses sont le plus souvent extraites à l'aide de solutions alcalines, même si des variantes sont envisagées afin d'améliorer les rendements de récupération et les puretés obtenues (traitements aux ultrasons par exemple). Parmi ces procédés, l'extrusion bi-vis apparaît comme un procédé d'intérêt permettant de fractionner de manière simultanée les pailles et sons de blé et cela de manière continue. Par ailleurs, l'extraction et la purification des hémicelluloses nécessitent la mise en œuvre d'opérations unitaires multiples (prétraitement, fractionnement, purification, récupération, séchage, etc.). Si celles-ci sont souvent décrites individuellement dans la littérature, et le plus souvent à une échelle laboratoire. Rares sont les études qui évoquent la mise en place d'un procédé complet à grande échelle. Ceci permettrait alors de voir naître des nouvelles voies de valorisation telles que la fabrication de films ou de gels basés sur une nouvelle agro-ressource. Dans le domaine de la fabrication des films, la littérature témoigne de la faisabilité de la fabrication de films à partir d'hémicelluloses, mais l'ajout de plastifiant s'avère indispensable. Néanmoins, à ce jour, aucun travail tentant de produire des films d'hémicelluloses à une échelle pilote et de manière continue n'est recensé. A ce titre, l'extrusion mono-vis semble être une voie à explorer. Aussi, tenter de produire des hémicelluloses purifiées par la mise en place d'un fractionnement en extrudeur bi-vis suivi d'étapes de purification et chercher à exploiter les propriétés filmogènes de ces polysaccharides par la mise en place d'une étape d'extrusion mono-vis, apparaît comme une voie de recherche novatrice et intéressante.

Le concept de bio-raffinerie est indissociable de considérations environnementales. En effet, envisager de nouveaux procédés permettant la réduction des impacts environnementaux des activités humaines par l'utilisation de ressources renouvelables plutôt que fossiles apparaît comme

une voie d'avenir, mais pour cela, il faut s'assurer de mettre en place des solutions qui présentent des impacts environnementaux minimisés. Aussi, **une troisième partie** permet d'introduire la méthodologie d'analyse du cycle de vie (ACV). Cette méthode, largement plébiscitée et en voie de développement, permet « d'évaluer les impacts environnementaux d'un produit, d'un service ou d'un procédé ». A l'heure actuelle, elle est principalement appliquée à l'évaluation environnementale des produits et très peu d'études sont disponibles pour l'intégration de considérations environnementales dans le domaine des procédés. La revue bibliographique réalisée sur l'ACV des procédés montre qu'elle se présente comme un outil très intéressant pour la conception et l'optimisation de ceux-ci, et met en avant l'intérêt de la coupler avec des outils de génie des procédés afin de permettre d'intégrer des considérations environnementales en plus des considérations technico-économiques dans leur mise en place et leur optimisation, que ce soit pour un procédé global ou une opération unitaire.

L'objectif du travail présenté dans les chapitres suivants est donc d'effectuer l'analyse technique et environnementale d'un procédé pilote de production d'hémicelluloses pour la fabrication de films par extrusion mono-vis.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour d'un chapitre matériel et méthodes (**Chapitre II**) et de trois grands chapitres de résultats.

Le premier (**Chapitre III**) présente les potentialités d'extraction et de valorisation des hémicelluloses de blé à une échelle pilote. Il se décompose en trois parties, rédigées sous forme de publications :

- Une première étudie la mise en place d'un procédé pilote de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé mettant en œuvre un extrudeur bi-vis et une série d'opérations unitaires permettant de concentrer et de purifier l'extrait obtenu. La comparaison des performances techniques d'opérations unitaires ayant la même fonction permet de construire de manière originale ce procédé.
- La seconde compare deux conditions d'extrusion, identifiées dans des travaux antérieurs comme des conditions optimales en termes de rendement et de pureté des hémicelluloses obtenues, mais jamais testées à l'échelle pilote. Elle permet de valider la faisabilité du procédé dans des conditions opératoires différentes et d'en comparer les performances.
- Une troisième s'intéresse plus particulièrement à la mise en forme de films d'hémicelluloses par extrusion mono-vis. Les caractéristiques techniques des films obtenus sont comparées à celles de films fabriqués par casting et resituées par rapports à ceux de la littérature.

Le **Chapitre IV** consiste en la réalisation d'une ACV globale sur le procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses envisagé au chapitre précédent. L'étude de plusieurs scénarios mettant en jeu les différentes opérations unitaires envisagées au chapitre précédent permet de déterminer le procédé aux impacts environnementaux les plus faibles et de mettre en avant des priorités d'actions pour son optimisation. Outre ces résultats techniques, l'étude de sensibilité réalisée dans ce chapitre permet de lever certains verrous méthodologiques rencontrés lors de l'ACV d'agro-procédés.

Enfin le **Chapitre V** s'intéresse plus particulièrement à l'ACV d'opérations unitaires. Des modélisations de ces opérations unitaires obtenues par l'expérimentation ou par la simulation grâce à un logiciel de génie des procédés (ProSimPlus) permet de réaliser des ACV en tenant compte des conditions opératoires employées. L'objectif est de démontrer les opportunités de couplage entre l'outil d'analyse environnementales qu'est l'ACV et les outils de génie des procédés, afin de prendre en compte, lors de la conception des procédés, des critères environnementaux en plus des critères techniques.

Cette articulation permettra de répondre aux principales problématiques soulevées par cette étude bibliographique :

- Quelle est la faisabilité, à une échelle pilote, d'un procédé de fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrusion bi-vis suivi d'étapes de concentration et de purification innovantes ? Quelles sont les performances techniques d'un tel procédé selon les conditions d'extrusion employées ? Quelles sont les potentialités de valorisation sous forme de films produits en continu et à une échelle pilote des poudres hémicellulosiques alors obtenues ? (**Chapitre III**)
- Quelles sont les performances environnementales du procédé envisagé ? Quels sont les principaux verrous d'une ACV d'un agro-procédé ? Quelles sont les préconisations méthodologiques qui permettent de débloquent ces verrous ? (**Chapitre IV**)
- Quelles sont les opportunités de couplage de l'ACV avec les outils de génie des procédés ? (**Chapitre V**)

Dans l'immédiat, le **Chapitre II** présenté ci-après présente le matériel et les méthodes mises en œuvre lors de ces travaux. Il détaille l'ensemble des données nécessaires à la bonne compréhension du travail réalisé. La composition chimique de la matière végétale y est décrite ainsi que les opérations unitaires qui composent le procédé de production d'hémicelluloses étudié au **Chapitre III**. Enfin, une partie décrit les approches méthodologiques employées pour la réalisation des analyses du cycle de vie réalisées dans les **Chapitre IV** et **Chapitre V**.



MATÉRIEL ET MÉTHODES

- Origine et composition de la matière première
 - Description et mise en œuvre du procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses de blé
 - Méthodologie d'ACV
-

SOMMAIRE

MATÉRIEL ET MÉTHODES

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | ORIGINE ET COMPOSITION INITIALE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE | 97 |
| 1.1 | Le son de blé..... | 97 |
| 1.2 | La paille de blé | 98 |
| 1.3 | Les réactifs chimiques..... | 98 |
| 2 | PROCÉDÉ D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION DES HÉMICELLULOSES DE BLÉ | 99 |
| 2.1 | Introduction..... | 99 |
| 2.2 | Prétraitements | 100 |
| 2.2.1 | Broyage | 100 |
| 2.2.2 | Désamidonnation | 100 |
| 2.3 | Fractionnement de la matière végétale | 103 |
| 2.3.1 | Extrusion bi-vis | 103 |
| 2.3.2 | Séparation liquide-solide..... | 110 |
| 2.4 | Concentration et purification des volumes d'extraits hémicellulosiques..... | 111 |
| 2.4.1 | Evaporation sous pression réduite..... | 112 |
| 2.4.2 | Ultrafiltration..... | 113 |
| 2.4.3 | Chromatographie sur résine..... | 116 |
| 2.5 | Récupération des poudres d'hémicelluloses et procédés de séchage | 117 |
| 2.5.1 | Précipitation éthanolique..... | 117 |
| 2.5.2 | Lyophilisation..... | 118 |
| 3 | ANALYSE DU CYCLE DE VIE | 120 |
| 3.1 | Réalisation de l'inventaire de production | 120 |
| 3.1.1 | Démarche générale..... | 120 |
| 3.1.2 | Calculs d'inventaire de production | 122 |
| 3.2 | Choix des méthodes d'évaluation | 137 |
| 3.2.1 | ReCiPe 2008..... | 137 |
| 3.2.2 | Impact 2002+..... | 139 |
| 3.2.3 | USEtox™ | 139 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.3 | Interprétation..... | 140 |
| 3.3.1 | Présentation des résultats..... | 140 |
| 3.3.2 | Analyse de sensibilité..... | 141 |
| 3.3.3 | Analyse des incertitudes..... | 141 |
| 3.4 | Outils utilisés..... | 144 |
| 3.4.1 | Bases de données..... | 144 |
| 3.4.2 | Logiciels d'ACV..... | 145 |
| 4 | CONCLUSION : PRÉSENTATION DES CAMPAGNES D'EXTRUSION..... | 146 |
| 4.1 | Condition A, désamidonnation à l'eau..... | 146 |
| 4.2 | Condition B, désamidonnation à l'eau..... | 148 |
| 4.3 | Condition B, désamidonnation par voie enzymatique..... | 149 |

1 ORIGINE ET COMPOSITION INITIALE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

1.1 LE SON DE BLÉ

Le son de blé utilisé lors de cette étude a été fourni par la coopérative agricole « Arterris » et provient des activités de meunerie de la société « Les Moulins Pyrénéens ». Cette dernière dispose d'une capacité d'écrasement de 620 tonnes de blé par jour et d'une production de farine annuelle de 120 000 tonnes.

Un mauvais stockage a provoqué la perte du premier lot de son, et les différentes campagnes d'extrusion menées lors de cette étude n'ont donc pas pu être menées avec le même son. La composition chimique des deux lots de son utilisés ont été déterminées. Les résultats moyens de ces analyses sont donnés dans le **Tableau 1.1**.

Tableau 1.1 Composition du son brut utilisé (en % de la matière sèche)*

| Composition du lot de son n°1 | | | | | |
|---|--|------------------------------------|---|----------------------------------|---------------------------------|
| Matière sèche n** = 3 | | | | | |
| 87,7 (±0,1) ⁽¹⁾ | | | | | |
| Matière minérale (% de la MS) n = 3 | Matière organique (% de la MS) n = 3 | | | | |
| 5,9 (±0,1) ⁽²⁾ | 94,0 (±0,1) ⁽²⁾ | | | | |
| | Protéines (% de la MS) n = 2 | Cellulose (% de la MS) n = 4 | Hémicelluloses (% de la MS) n = 4 | Lignine (% de la MS) n = 4 | Amidon (% de la MS) n = 3 |
| | 16,1 (± 0,5) ⁽³⁾ | 15 (±1) ⁽⁴⁾ | 51 (±3) ⁽⁴⁾ | 6 (±4) ⁽⁴⁾ | 21 (±2) ⁽⁵⁾ |
| Composition du lot de son n°2 | | | | | |
| Matière sèche n** = 3 | | | | | |
| 82,7 (±0,1) ⁽¹⁾ | | | | | |
| Matière minérale (% de la MS) n = 3 | Matière organique (% de la MS) n = 3 | | | | |
| 4,9 (±0,1) ⁽²⁾ | 95,1 (±0,1) ⁽²⁾ | | | | |
| | Protéines (% de la MS) n = 2 | Cellulose (% de la MS) n = 3 | Hémicelluloses (% de la MS) n = 3 | Lignine (% de la MS) n = 3 | Amidon (% de la MS) n = 3 |
| | 18,1 (±0,4) ⁽³⁾ | 14 (±1) ⁽⁴⁾ | 57 (±5) ⁽⁴⁾ | 5 (±1) ⁽⁴⁾ | 21 (±2) ⁽⁵⁾ |

* Les méthodes analytiques sont décrites en **Annexe II.1**.

** Nombre de mesures réalisées.

¹ Séchage en étuve à 105 °C pendant 5h.

² Calcination à 550 °C.

³ Dosées par la méthode de Kjeldhal (facteur de conversion de l'azote en protéines ; N x 5,7).

⁴ Cellulose, lignines et hémicelluloses dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF) (*Van Soest et al., 1968*).

⁵ Utilisation d'un kit Mégazyme (*Mégazyme, 2012*).

1.2 LA PAILLE DE BLÉ

Arterris a également été le fournisseur de la paille utilisée lors de cette étude. Celle-ci provient des exploitations agricoles de la région toulousaine. Le même lot, stocké dans des conditions stables, a été utilisé tout au long de cette étude. Sa composition chimique est détaillée dans le **Tableau 1.2**.

Tableau 1.2 Composition chimique de la paille utilisée (en % de la matière sèche)*

| Composition du lot de paille | | | | |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|
| Matière sèche n** = 3 | | | | |
| 91,5 (±0,3) ⁽¹⁾ | | | | |
| Matière minérale n = 3 | | Matière organique n = 3 | | |
| 7,5 (±0,4) ⁽²⁾ | | 92,5 (±0,4) | | |
| | Protéines (% de la MS) n = 2 | Cellulose (% de la MS) n = 3 | Hémicelluloses (% de la MS) n = 3 | Lignine (% de la MS) n = 3 |
| | 1,8 (±0,3) ⁽³⁾ | 40 (±1) ⁽⁴⁾ | 32 (±1) ⁽⁴⁾ | 9 (±1) ⁽⁴⁾ |

* Les méthodes analytiques sont décrites en **Annexe II.1**.

** Nombre de mesures réalisées.

¹ Séchage en étuve à 105 °C pendant 5h.

² Calcination à 550 °C.

³ Dosées par la méthode de Kjeldahl (facteur de conversion de l'azote en protéines ; N x 5,7).

⁴ Cellulose, lignines et hémicelluloses dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF) (*Van Soest et al., 1968*).

1.3 LES RÉACTIFS CHIMIQUES

L'hydroxyde de sodium employé pour les essais d'extraction des hémicelluloses est de qualité industrielle et se présente sous forme de billes (Fournisseur : Gaches chimie). Tous les autres réactifs utilisés (éthanol, acide acétique, etc.) sont de qualité laboratoire ou analytique (Fournisseur : Gaches chimie ou Sigma Aldrich).

2 PROCÉDÉ D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION DES HÉMICELLULOSES DE BLÉ

2.1 INTRODUCTION

Le procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses de blé a fait l'objet d'une étude à l'échelle semi-industrielle qui a nécessité la mise en place de différentes étapes unitaires. L'objet de l'étude était :

- d'apporter des réponses expérimentales sur la faisabilité de la mise en place d'un tel procédé à l'échelle semi-industrielle ;
- de récolter des données indispensables à la réalisation ultérieure de l'analyse environnementale.

Pour une même opération unitaire, plusieurs types de procédés ont donc parfois été essayés. La **Figure 2.1** présente les opérations unitaires utilisées.

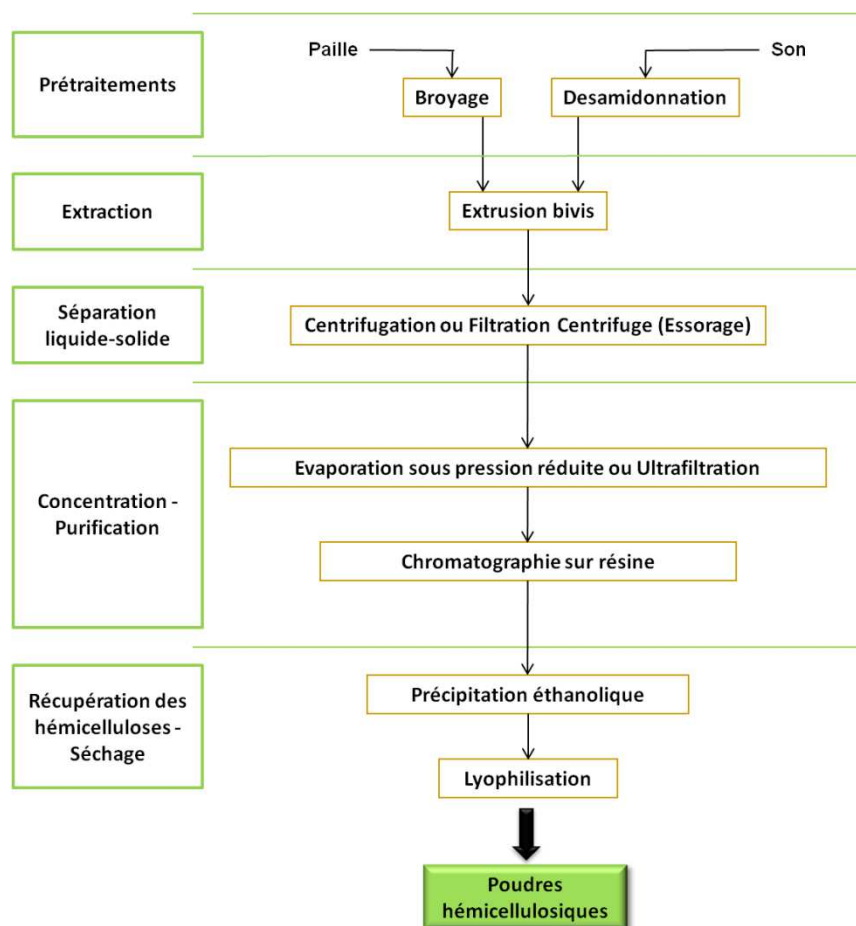


Figure 2.1 Présentation de l'ensemble des opérations unitaires employées pour la production de poudres hémicellulosiques purifiées

2.2 PRÉTRAITEMENTS

Les prétraitements visent à préparer la matière végétale pour faciliter les étapes ultérieures de fractionnement et de purification. Un grand nombre de prétraitements possibles, chimiques ou physiques (broyage, lavage, délignification, dépectinisation, délipidation, etc.), peuvent être appliqués sur la matière végétale. Dans cette étude, seules des étapes de broyage de la paille et de désamidonnage du son sont effectuées.

2.2.1 Broyage

La nécessité d'effectuer un broyage de la paille a été déterminée dans des travaux antérieurs (*Magro, 1995; Maréchal, 2001*). En effet, le système d'introduction de la paille dans l'extrudeur ne permet pas une insertion de la matière dans sa taille initiale car cela induit des variations de débits trop importantes et la répartition le long du profil de vis n'est alors pas homogène. La paille de blé a donc été broyée à l'aide d'un broyeur à marteaux (ELECTRA, type BC P) équipé d'une grille de porosité 6 mm. La grande vitesse de rotation des marteaux (3000 tr/min) permet d'obtenir une distribution des granulométries peu dispersée et centrée sur la taille choisie (*Maréchal, 2001*). Les caractéristiques du broyeur, nécessaires dans la suite de cette étude, figurent au **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 Caractéristiques du broyeur ELECTRA BC P

| Broyeur ELECTRA type BC P | |
|--|--------------------|
| Puissance maximale du moteur (électrique) = P_{Broyeur} | 15 kW |
| Marteaux | 8 marteaux mobiles |
| Vitesse de rotation | 3000 tr/min |
| Capacité du broyeur ($\text{CapT}_{\text{Broyeur}}$) | 40 kg de paille/h |

2.2.2 Désamidonnage

L'intérêt d'ôter au maximum la fraction d'amidon contenue dans le son a été abordé au **Chapitre I**. Dans un premier temps, la désamidonnage du son à grande échelle est une extrapolation de la technique employée par Raynal Ioualalen (*1996*) à l'échelle laboratoire et consiste en une succession de lavages à l'eau. Un essai de désamidonnage enzymatique a également été entrepris lors de la dernière campagne d'extrusion.

2.2.2.1 Description des dispositifs expérimentaux de désamidonnage

Le son a été lavé dans un réacteur d'une capacité de 300 litres (Tournaire) muni d'une double enveloppe alimentée par un circuit de vapeur généré par une chaudière électrique (AURA MAXI 120) (**Figure 2.2, Tableau 2.2, Tableau 2.3**) fonctionnant à 50 % de sa puissance maximale.

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

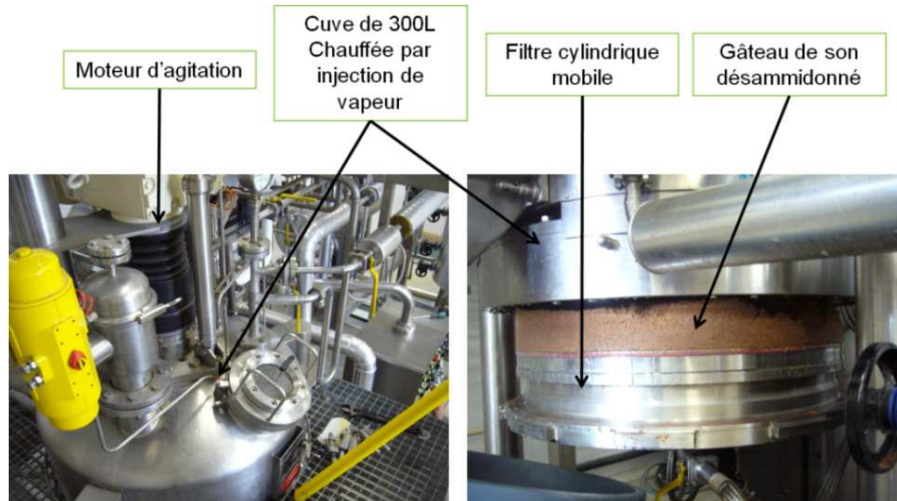


Figure 2.2 Description du dispositif expérimental employé pour la désamidonnation

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

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

Après le dernier lavage, le gâteau a été comprimé par injection d'air, avant ouverture du fond de cuve pour sa collecte. Une ouverture totale de la partie basse du réacteur a permis la récupération finale de la matière. Cependant, étant donné la forte capacité de rétention d'eau du son (*Raynal-Ioualalen, 1996*), et afin d'être conservé dans de bonnes conditions, le gâteau obtenu en fin de désamidonnation nécessite une déshydratation. Il a donc été essoré avec uneessoreuse centrifuge (Rousselet, type RC 50), puis séché dans des étuves ventilées industrielles (France Etuve, type XL 2520) (**Tableau 2.4**)

Tableau 2.2 Caractéristiques du réacteur (Tournaire) utilisé pour la désamidonnation

| Nom de l'appareillage | Tournaire |
|---|-----------|
| Capacité | 300 l |
| Puissance maximale du moteur d'agitation | 5,5 kW |
| Vitesse maximale d'agitation | 60 rpm |
| Puissance utile de la pompe d'évacuation ($P_{\text{Evacuation_Des}}$) | 0,55 kW |

Tableau 2.3 Caractéristiques du générateur de vapeur AURA MAXI 120

| Nom de l'appareillage | Générateur de vapeur AURA-MAXI 120 |
|---|------------------------------------|
| Puissance maximale de la chaudière | 120 kW |
| Débit maximum de vapeur | 160 kg/h |
| Pression de service | 4,5 ou 7 bars |
| Puissance utile de la chaudière ($P_{\text{Chauffe_Des}}$) | 60 kW |

Tableau 2.4 Caractéristiques de l'étuve ventilée utilisée pour le séchage de la matière végétale

| Nom de l'appareillage | Etuve industrielle XL 2520 |
|--|----------------------------|
| Puissance utile de la chauffe à 50°C ($P_{\text{Séchage_Des}}$) | 5,25 kW |
| Débit de recyclage de l'air intérieur | 5000 m ³ /h |

2.2.2.2 Protocole de désamidonnage

Trois lavages à l'eau successifs de 15 minutes ont été réalisés sur le son de blé brut dans les conditions opératoires référencées dans le **Tableau 2.5**. En fin de lavage, le son contenant encore beaucoup d'eau, une étape d'essorage centrifuge a été mise en place. Puis le son a été séché dans une étuve ventilée. Le détail de l'appareillage utilisé pour l'essorage figure au **Paragraphe 2.3.2.1**, mais le **Tableau 2.5** ci-contre fait apparaître les conditions employées pour cet essorage.

Tableau 2.5 Protocole et conditions de désamidonnage

| Lavage du son | |
|--|-------------|
| Masse maximale de son brut introduite dans le réacteur (Cap_{Des}) | 25 kg |
| Ratio liquide-solide (L/S) _{Des} | 10 |
| Nombre de lavage ($N_{\text{Lavage_Des}}$) | 3 |
| T°C du mélange | 40 °C |
| Temps de lavage total | 45 minutes |
| Temps de chauffe total ($t_{\text{Chauffe_Des}}$) | 45 minutes |
| Temps d'agitation total ($t_{\text{Agitation_Des}}$) | 90 minutes |
| Vitesse d'agitation ($V_{\text{Agitation_Des}}$) | 20 tr/min |
| Puissance utile de l'agitation lors de la désamidonnage ($P_{\text{Agitation_Des}}$) | 0,825 kW |
| Essorage centrifuge du son | |
| Capacité de traitement de l'essoreuse pour l'essorage du son désamidonné (kg de son sec/h) ($CapT_{\text{Essoreuse}}$) | 40 kg/h |
| Vitesse de rotation lors de l'essorage | 1500 tr/min |
| Puissance utile de l'essorage lors de la désamidonnage ($P_{\text{Essorage_Des}}$) | 2,7 kW |
| Séchage du son | |
| Température de séchage | 50 °C |
| Temps de séchage total ($t_{\text{Séchage_Des}}$) | 12 h |

Lors de la désamidonnage enzymatique, un premier lavage à l'eau est réalisé dans les conditions similaires à celles décrites plus haut. Dans un second temps, 2,1 ml d'enzyme BAN 480L (Novozyme, Danemark) ont été mis en contact avec le son à 80 °C pendant 15 minutes. Le protocole ensuite employé pour la récupération du son est le même que précédemment.

2.3 FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE

2.3.1 Extrusion bi-vis

2.3.1.1 Description du dispositif expérimental d'extrusion bi-vis

L'extrudeur mis en œuvre est une machine de taille industrielle (Clextral, type BC 45), à vis co-pénétrantes et co-rotatives (**Figure 2.3, Tableau 2.6**). Ces vis, disposées sur deux axes parallèles entraînés par un moteur à vitesse variable (type GS 1607), sont de profondeur de filet identique et tournent à la même vitesse dans un fourreau bilobé. Ce dernier est entièrement modulable, composé de sept modules de 20 cm de long, assemblés entre eux par des colliers. Ces modules peuvent être ouverts pour l'introduction de matière solide, fermés ou équipés de grilles de filtration. Les modules fermés peuvent être chauffés par induction et une régulation thermique est assurée individuellement sur chaque module par contrôle du chauffage et du débit d'eau de refroidissement. Sur chaque module, deux ouvertures permettent l'introduction de liquide. Bien qu'elle puisse être équipée d'une plaque convergente et d'une filière, la sortie de l'extrudeur est laissée libre pendant les essais (*Zeitoun, 2011*). Les vis, d'une longueur totale de 140 cm, sont constituées d'éléments démontables de 5 à 10 cm de long et de différents types. Le profil de vis est entièrement modulable : les éléments de vis peuvent être agencés en fonction du traitement mécanique à imposer à la matière. La modularité du profil de vis et du fourreau permet ainsi de multiples combinaisons pour réaliser une succession d'opérations élémentaires de traitement de la matière.



Figure 2.3 Description du dispositif expérimental d'extrusion bi-vis

Tableau 2.6 Caractéristiques de l'extrudeur bi-vis BC 45

| Nom de l'appareillage | Extrudeur BC 45 |
|--|---------------------------|
| Moteur d'entraînement des vis | |
| Puissance maximale | 44 kW |
| Vitesse maximale | 2200 rpm |
| Groupe d'entraînement des axes de vis | |
| Rapport de réduction | 3,26 |
| Vitesse maximale des vis | 600 rpm |
| Trémie d'alimentation de la paille | |
| Puissance maximale | 0,75 kW |
| Vitesse maximale | 227 rpm |
| Pompe d'introduction de l'eau de lavage | |
| Puissance maximale | 0,45 kW |
| Vitesse maximale | 1630 rpm |
| Débit d'eau maximum | 98 L/h |
| Pompe d'introduction du mélange Son-Soude | |
| Puissance maximale | 3 kW |
| Variateur | 0-50 Hz par pas de 0,1 Hz |
| Débit maximum | 3,3 m ³ /h |
| Fourreaux de chauffage | |
| Puissance de chauffe maximale | 5 kW / fourreau |
| Débit d'eau brute | 500 à 1000 l/h |
| Pression | 4 à 6 bars |
| Moteur de ventilation de l'armoire d'alimentation | |
| Puissance maximale | 0,6 kW |
| Débit d'air | 23 m ³ /h |

La configuration des éléments de vis (profil de vis) ainsi que les conditions opératoires adoptées pour la co-extrusion du son et de la paille de blé sont basées sur les résultats obtenus et optimisés précédemment par *Maréchal (2001)*. Les éléments de vis utilisés sont les suivants :

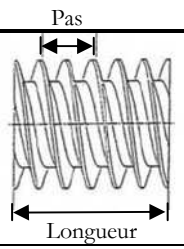
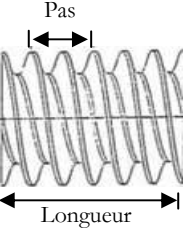
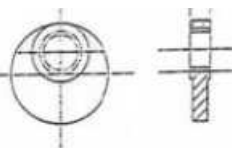
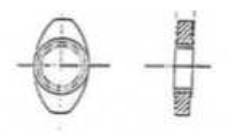
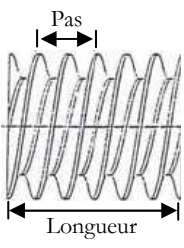
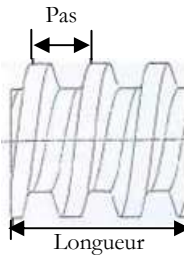
- **T2F et C2F** : Ce sont des vis à pas direct et à double-filets. Elles assurent principalement le convoyage de la matière. La forme des filets est trapézoïdale dans le cas des vis T2F et conjuguée pour les C2F. Les vis trapézoïde ont des meilleures caractéristiques de convoyage que les vis conjuguées, ils assurent l'avancement de la matière dans le module d'introduction du solide. Différents pas de vis sont disponibles. Leur combinaison permet la mise sous pression de la matière (pas de vis décroissants), d'autant plus que la progression de cette dernière sera gênée par la présence d'éléments restrictifs, ou sa détente (pas de vis croissants).
- **Mal 2** : Ce sont des éléments malaxeurs bilobés. Ce sont de petits éléments de 1 cm de long utilisés par série de 10 sur chaque vis. L'arrangement des unités bilobées entre elles peut donner un élément de vis de forme hélicoïdale de pas direct ou inverse ou un élément de pas neutre si les unités sont arrangées en quinconce. C'est cette dernière

configuration qui a été utilisée pour obtenir un bon effet de mélange avec un effet de convoyage nul.

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

Seuls ces trois types d'éléments ont été employés dans cette étude, mais le **Tableau 2.7** fait apparaître la diversité des éléments que l'on pourrait utiliser et quelques unes de leurs caractéristiques.

Tableau 2.7 Eléments de vis utilisés sur l'extrudeur bi-vis Clextral BC45 et leurs caractéristiques (Colas, 2012)

| | Dénomination | Schéma | Mélange | Cisaillement | Convoyage | Remarques |
|----------------------|--|---|---------|--------------|------------------------|--|
| Vis à pas direct | Trapézoïdal double filet (T2F) |  | + | + | +++ | - Non auto-nettoyantes - Augmentent l'avalement de la matière dans la zone d'alimentation |
| | Conjugué double filet (C2F) |  | + | + | +++ | Auto-nettoyantes |
| Éléments restrictifs | Disque malaxeur monolobe (DM) |  | ++ | +++ | + | - Cisaillement plus important que les BB - Compression radiale - Augmentent le temps de séjour |
| | Disque malaxeur bilobe (BB) |  | +++ | ++ | 0 (pour montage à 90°) | - Forte action de mélange - Convoyage plus ou moins important selon l'angle de montage - Augmentent le temps de séjour |
| Vis à pas inverse | Contre-filet à double filet conjugué (CF2C) |  | ++++ | ++++ | --- | - Forte contre-pression - Augmentent le temps de séjour - Entraînent la formation d'un bouchon de matière |
| | Contre-filet à simple filet trapézoïdal (CF1C) |  | ++++ | +++++ | --- | - Très forte contre-pression - Augmentent le temps de séjour - Entraînent la formation d'un bouchon de matière |

2.3.1.2 Protocole d'extrusion

2.3.1.2.1 Conduite de l'extrusion

Le son désamidonné et une solution alcaline d'hydroxyde de sodium de concentration choisie (Cf. **Paragraphe 2.3.1.2.2**) sont mis en contact dans un réacteur avec un rapport liquide/solide de 7 (ce rapport étant égal au taux de gonflement du son à température ambiante). Le mélange est mis sous agitation pendant 5 minutes (pour permettre homogénéisation efficace sans pour autant dégrader les hémicelluloses), puis laissé au repos à température ambiante pendant 1 heure. Juste avant d'être introduit dans l'extrudeur, ce mélange est dilué jusqu'à un rapport liquide/solide de 10, afin d'augmenter sa fluidité et de faciliter son convoyage par la pompe à vis excentrique (type NEMO 2 NE 40A) dans le module B (**Figure 2.4**). La paille, préalablement broyée à une granulométrie moyenne de 6 mm, est introduite dans l'extrudeur au niveau du module A à l'aide d'une trémie (type Clextral 40). L'eau de lavage est injectée au milieu de l'extrudeur au niveau du module E par l'intermédiaire d'une pompe à piston (type DKM K20 2 P32).

L'extrudeur est découpé en 4 zones théoriques de fonctionnement (**Figure 2.4**) :

- **Zone de convoyage** : La paille et le mélange (son+soude) sont introduits dans l'extrudeur et convoyés par les vis à pas direct vers les zones suivantes. L'élément de vis à filet trapézoïdal de grand pas (66 mm) placé en début de profil avant les éléments à filets conjugués favorise l'entrée de la paille broyée dans le fourreau.
- **Zone de mélange** : La succession des éléments Mal2 et CF2C assure le mélange de la paille, du son, de l'hydroxyde de sodium et de l'eau. Les contre-filets assurent un cisaillement de la matière et augmentent l'accessibilité de ses composants à la soude. Cette zone est chauffée par les fourreaux induthermes à une température de 50 °C. La diminution du pas de vis ainsi que la présence des éléments restrictifs assure le remplissage des filets dans cette zone, et donc un bon transfert de chaleur entre le fourreau, les vis et la matière.
- **Zone de lavage** : L'eau de lavage est introduite en tête de zone et en aval du premier contre-filet au sein du mélange (paille+son+soude) homogénéisé par les éléments de la zone de mélange. Elle doit permettre le passage en solution des hémicelluloses solubilisées mais encore emprisonnées dans la matrice végétale. Cette zone est chauffée mais dépourvue d'éléments de vis favorisant un fort mélange. Le resserrement du pas de vis en fin de zone assure un début de mise sous pression de la matière avant la zone de séparation.
- **Zone de séparation liquide/solide** : La présence d'un élément restrictif (le 2^{ème} contre-filet) crée en amont de cet élément une zone où la matière est fortement comprimée. Les modules interchangeables du fourreau sont placés de telle façon qu'un bouchon dynamique se forme en aval de la grille de filtration. Le mélange (paille+son+NaOH+eau) est alors pressé et essoré. La fraction liquide (l'extrait alcalin) passe à travers le filtre et est recueillie pour être traitée ultérieurement, alors que la matière fibreuse (le raffinat) passe à travers le contre-filet et est convoyée jusqu'à la sortie libre de l'extrudeur. Elle est ensuite collectée, puis séchée dans des étuves ventilées à 50 °C (France Etuve, type XL 2520) (**Tableau 2.4**).

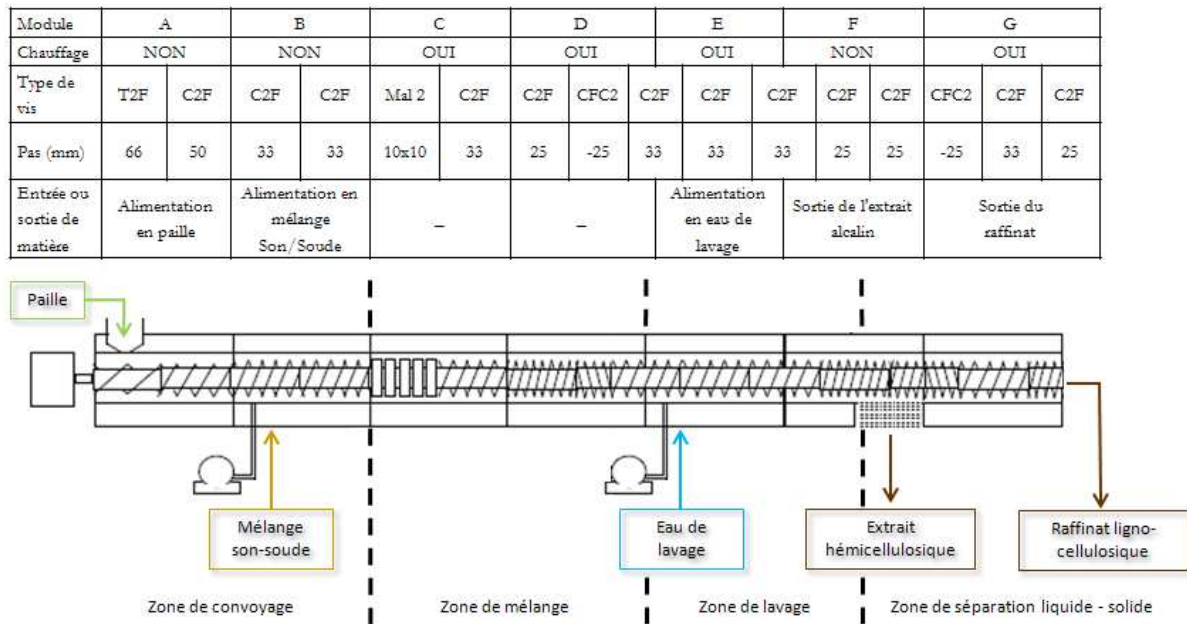


Figure 2.4 Profil de vis utilisé

2.3.1.2.2 Choix des conditions expérimentales

Des travaux préalables, basés sur la mise en place d'un plan d'expérience, ont permis l'étude de l'influence des principaux facteurs sur le fractionnement combiné des pailles et son de blé en extrudeur bi-vis (Maréchal, 2001). Ces travaux avaient pour double objectif :

- d'établir des corrélations entre les variables d'entrée et les réponses du système, permettant ainsi de définir les conditions de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis et d'interpréter les phénomènes de transformation de la matière. Ceci permet notamment de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de l'extrudeur, parmi lesquelles deux conditions ont été choisies pour tester la faisabilité des étapes ultérieures de purification ;
- d'établir des corrélations entre les variables internes et la qualité des produits obtenus, permettant de modéliser le fonctionnement du réacteur et d'interpréter les processus élémentaires mis en jeu dans la transformation de la matière. La mise en place de relations du type modèle polynomial entre les variables opératoires et chaque réponse obtenue dans le domaine expérimental envisagé, permet de prédire les caractéristiques des extraits obtenus dans des conditions non testées expérimentalement.

Les principales conclusions de cette étude mettent en évidence deux domaines de fonctionnement optimaux pour la mise en œuvre de l'extrusion combinée des pailles et sons de blé (Cf. **Chapitre I, Paragraphe 2.2.3.4**). Ainsi, deux conditions d'extrusion ont été choisies pour valider la faisabilité du procédé à échelle pilote (**Tableau 2.8**). Ce choix se base sur un compromis entre les différentes réponses de sortie telles que les rendements de récupération en hémicelluloses par rapport au total de matière sèche introduite et par rapport au son, le contenu en sucre des poudres ainsi obtenues, l'énergie mécanique spécifique nécessaire à la

transformation, les débits de sorties obtenus pour l'extrait et le raffinat ainsi que les caractéristiques des matériaux obtenus avec chacune des deux fractions.

Tableau 2.8 Conditions expérimentales employées pour l'extrusion bi-vis

| | Conditions A | Conditions B |
|--|---------------|-----------------|
| Débit de matière sèche en entrée d'extrusion = constante | 15 kg de MS/h | 21,5 kg de MS/h |
| Débit de son en entrée d'extrusion (kg de son/h) | 2,8 | 5,0 |
| Son/Soude (S/So) | 2 | 7 |
| Paille/Son (P/S) | 6,2 | 2 |
| Liquide/Solide (L/S) _{Extrusion} | 5,9 | 9,4 |
| Vitesse de vis (VV) | 150 rpm | 150 rpm |

Les conditions expérimentales employées permettent de calculer les puissances réellement utilisées pour les différents appareillages mis en œuvre lors de l'étape d'extrusion bi-vis. Ainsi, les puissances (**Tableau 2.9**) se calculent de la sorte :

Équation 2.1

$$P_{Appareil_Extrusion} = \frac{P_{Appareil_Max} \times \text{Condition expérimentale}}{\text{Condition limite}} = P_{Appareil_Max} \times \% \text{ d'utilisation de l'appareil}$$

Tableau 2.9 Puissances des appareils utilisés pour l'extrusion en fonction des conditions expérimentales employées

| | Conditions A | Conditions B |
|--|--------------|--------------|
| Vitesse des vis de l'extrudeur | 150 rpm | 150 rpm |
| Puissance utile du moteur lors de l'extrusion (P _{Moteur_Extrusion}) | 11 kW | 11 kW |
| Vitesse d'alimentation de la trémie | 69 rpm | 48 rpm |
| Puissance utile de la trémie lors de l'extrusion (P _{Trémie_Extrusion}) | 0,23 kW | 0,16 kW |
| Pourcentage d'utilisation de la pompe d'introduction de l'eau de lavage | 100 % | 100 % |
| Puissance utile de la pompe d'alimentation en eau (P _{PompeEau_Extrusion}) | 0,45 kW | 0,45 kW |
| Niveau du variateur utilisé pour la pompe d'introduction de la pâte de son | 17,2 Hz | 30 Hz |
| Puissance utile de la pompe d'alimentation en pâte de son (P _{PompeSon_Extrusion}) | 1,0 kW | 1,5 kW |
| Pourcentage d'utilisation des fourreaux de chauffage | 16,7 % | 16,7 % |
| Puissance utile de chaque fourreau (P _{Foureaux_Extrusion}) | 0,83 kW | 0,83 kW |
| Pourcentage d'utilisation de ventilation de l'armoire électrique | 100 % | 100 % |
| Puissance utile du ventilateur de l'armoire électrique (P _{Ventilation_Extrusion}) | 0,6 kW | 0,6 kW |

2.3.2 Séparation liquide-solide

Une première séparation liquide-solide est réalisée par filtration à travers la grille intégrée en sortie d'extrudeur bi-vis. Cependant, cette grille ne permet pas d'empêcher le passage de fines particules, et une deuxième étape de séparation liquide-solide est donc nécessaire afin de débourber l'extrait hémicellulosique avant tout autre traitement. Pour cela, deux méthodes ont été comparées afin de conclure sur l'efficacité de chacune : la centrifugation et la filtration centrifuge.

2.3.2.1 Description des dispositifs expérimentaux de séparation liquide-solide

La séparation liquide-solide a été réalisée :

- par **filtration** au moyen d'une centrifugeuse à bol (Rousselet, type RC 50), munie d'une poche de filtration en tissu polypropylène de maille de 10 μm (**Figure 2.5, Tableau 2.10**). La force centrifuge va permettre la filtration de la solution par rétention des particules de diamètre supérieur à la maille de la toile.
- par **centrifugation** avec une centrifugeuse à assiette (Alfa Laval, type Clara 20 LAPX). L'extrait alcalin est alimenté sous pression dans la cuve de sédimentation dont la base est enroulée autour d'un rotor (**Figure 2.5, Tableau 2.11**). Sous l'effet de la mise en rotation de l'ensemble, la force centrifuge amenée perpendiculairement à l'axe central devient prépondérante sur la gravité. L'intensité de cette force augmente avec l'éloignement à l'axe et contrôle la séparation par l'accélération du processus de sédimentation des particules solides. La solution alcaline contenant les molécules solubilisées et les hémicelluloses, moins dense, passe entre les assiettes et est évacuée par refoulement sous pression près de l'axe du rotor, dans la zone de sortie en haut du bol. En revanche, les particules solides les plus denses soumises à cette force, se trouvent plaquées contre la paroi du bol en rotation, sédimentent et s'accumulent dans une chambre à boues pour être évacuées par la suite, par introduction d'eau sous pression (chasses).

Tableau 2.10 Caractéristiques de l'essoreuse centrifuge ROUSSELET RC 50

| Nom de l'appareillage | Rousselet RC 50 |
|-----------------------|--------------------|
| Volume utile | 34 l |
| Charge maximale | 42,5 kg |
| Maille de la toile | 10 μm |
| Surface filtrante | 0,5 m ² |
| Vitesse maximale | 2250 tr/min |
| Puissance moteur | 4 kW |

Tableau 2.11 Caractéristiques du clarificateur CLARA 20 LAPX

| Nom de l'appareillage | Clarificateur CLARA 20 LAPX |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Volume de la chambre à boues | 1,1 l |
| Volume du bol | 2,2 l |
| Vitesse maximale du bol | 9500 tr/min |
| Capacité de traitement maximale | 4 m ³ /h |
| Puissance maximale du moteur | 3 kW |

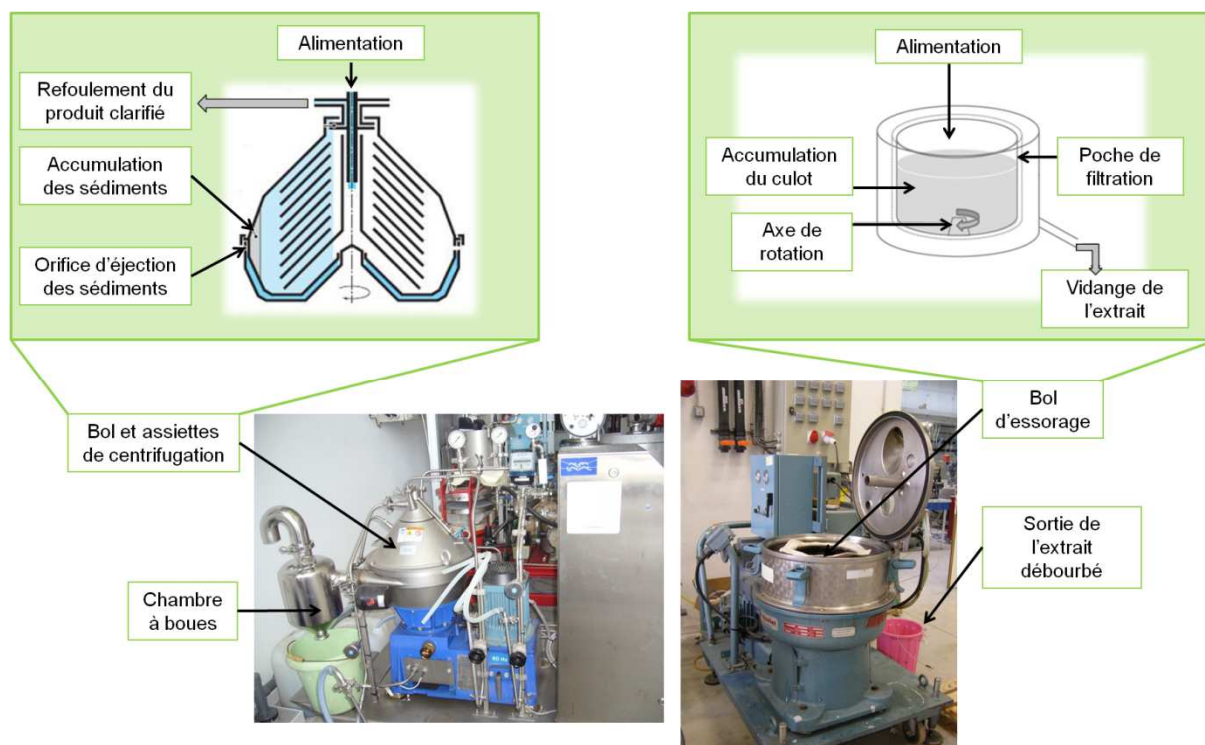


Figure 2.5 Description des dispositifs expérimentaux de séparation liquide-solide : Centrifugation (à gauche) et essorage centrifuge (à droite)

2.3.2.2 Protocoles employés pour la séparation liquide-solide

L'essorage centrifuge a été effectué en discontinu à température ambiante avec un débit moyen de 20 kg/h à 2000 tours/min.

La centrifugation a été effectuée en continu à température ambiante avec un débit de 200 kg/h à 9500 rpm, soit la vitesse maximale de la centrifugeuse. Le résidu solide qui s'accumule dans la chambre à boue est chassé sous pression périodiquement. Le temps entre 2 chasses dépend de la teneur en matière en suspension de l'extrait et du volume du bol de récupération.

De même que pour l'extrusion, la connaissance des conditions expérimentales et des conditions limites permet de déterminer les puissances employées lors des essais :

- $P_{\text{EssorageCentrifuge}} = 3,5 \text{ kW}$
- $P_{\text{Centrifugation}} = 3 \text{ kW}$

2.4 CONCENTRATION ET PURIFICATION DES VOLUMES D'EXTRAITS HÉMICELLULOSIQUES

Malgré l'utilisation d'un ratio liquide/solide inférieur à une extraction en batch, l'extrusion bi-vis est tout de même une voie d'extraction humide qui induit la production d'extraits dilués qui

doivent être concentrés. Dans cette étude, deux procédés unitaires ont été envisagés : l'évaporation sous pression réduite et l'ultrafiltration.

2.4.1 Évaporation sous pression réduite

2.4.1.1 Description du dispositif expérimental d'évaporation

L'évaporation des extraits alcalins essorés ou centrifugés a été menée dans un réacteur de 300 l (Tournaire) chauffé grâce à l'injection de vapeur (produite par la même chaudière que celle utilisée pour le prétraitement, toujours utilisée à 50 % de sa capacité) dans une double enveloppe calorifugée (**Figure 2.6**). Une agitation constante (40 rpm) permet d'homogénéiser la température. La récupération de l'évaporat se fait dans une cuve secondaire d'une capacité de 100 l. Les caractéristiques des appareils employés sont recensées dans le **Tableau 2.12**.

Tableau 2.12 Caractéristiques du matériel utilisé pour l'évaporation

| Nom de l'appareillage | Tournaire |
|--|------------------------|
| Caractéristiques de la chaudière | Cf. Tableau 2.3 |
| Puissance utile de la pompe à vide | 0,5 kW |
| Puissance utile du moteur d'agitation à 400 rpm | 1,5 kW |
| Capacité du réacteur d'évaporation (Cap_{Evapo}) | 200 kg d'extrait |



Figure 2.6 Description du dispositif expérimental d'évaporation

2.4.1.2 Protocole employé

L'extrait a été introduit dans le réacteur d'évaporation, maintenu sous agitation (40 rpm) et chauffé sous vide (-0,91 bar) à 40 °C. L'extrait a été évaporé jusqu'à atteindre un Facteur de Concentration Volumique (FCV_{Evapo}) de 2. Il a fallu 10 minutes pour atteindre une température de 40 °C dans le réacteur ($t_{Chauffe_Evapo}$).

2.4.2 Ultrafiltration

2.4.2.1 Description du dispositif expérimental d'ultrafiltration

La concentration a été menée avec un pilote d'ultrafiltration tangentielle. La membrane, sélectionnée à partir de résultats antérieurs (Maréchal *et al.*, 2004), est une membrane fibres creuses en polyéthersulfone de seuil de coupure de 30 kDa (GE Healthcare, type UFP-30-C-9A), dont les caractéristiques figurent **Tableau 2.13**.

L'extrait alcalin contenant les hémicelluloses est contenu dans un seau en polypropylène de 30 l de capacité (**Figure 2.7**). Il est introduit dans le module d'ultrafiltration par une pompe à lobe (PCM, type ATV 31) dont les caractéristiques figurent au **Tableau 2.14**. La pression est réglée manuellement et contrôlée avec deux manomètres en entrée et à la sortie du module d'ultrafiltration.

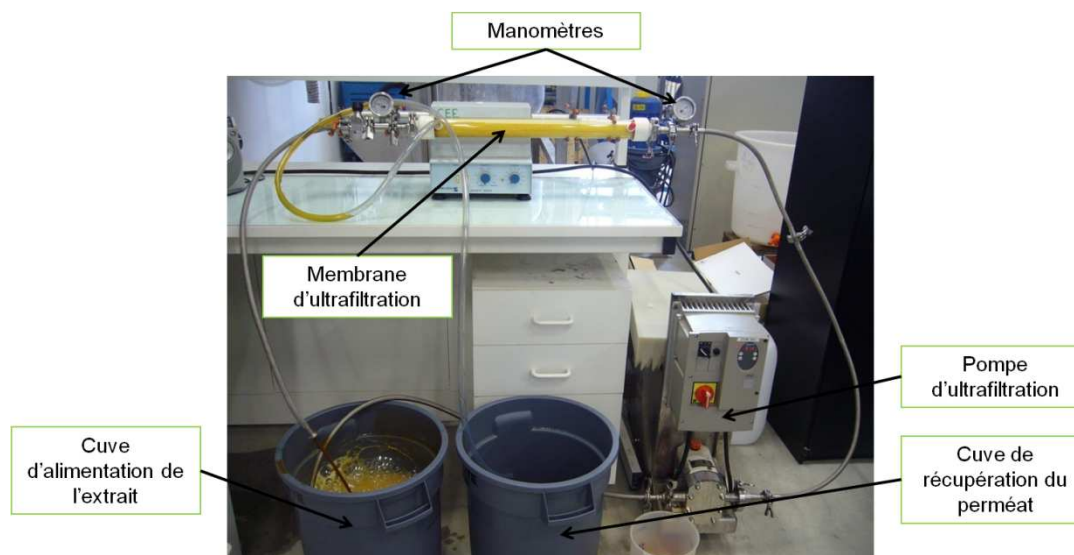


Figure 2.7 Description du dispositif expérimental d'ultrafiltration

Tableau 2.13 Caractéristiques du module d'ultrafiltration

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

Tableau 2.14 Caractéristiques de la pompe utilisée pour l'ultrafiltration

| Nom de l'appareillage | PCM, type ATV 31 |
|--|------------------|
| Puissance maximale de la pompe d'ultrafiltration | 1,5 kW |
| Pourcentage d'utilisation | 60 % |

La puissance de la pompe $P_{\text{pompe_UF}}$ est évaluée en prenant en compte la puissance maximale de la pompe ($P_{\text{Max_UF}}$), est son pourcentage d'utilisation ($\%_{\text{Variateur_UF}}$) (**Équation 2.2**).

Équation 2.2

$$P_{\text{pompe_UF}} = P_{\text{Max_UF}} \times \%_{\text{Variateur_UF}}$$

La composition exacte d'un module d'ultrafiltration est difficile à connaître. Qui plus est, certains matériaux utilisés ne sont pas disponibles dans les bases de données d'émissions et d'extractions d'ACV. Grâce à l'aide apportée par des experts de la société Polymem, et au désassemblage effectué sur d'anciens modules (Masse d'un module = 880 g), la composition type d'un module, tel qu'il sera considéré dans l'ACV, a été établie. Ceci est présentée **Tableau 2.15**.

Tableau 2.15 Composition théorique et composition envisagée d'un module d'ultrafiltration

| Partie du module | Matériaux possibles (données industrielles) | Composition théorique (données industrielles) | Masse de matériaux envisagée pour un module |
|------------------|---|---|---|
| Carter | Polychlorure de vinyle (PVC) ou Polysulfone (PS) | PVC - 60 % | $M_{\text{PVC_Module}} = 528 \text{ g}$ |
| Fibres | Polychlorure de vinylidène (PVDC) ou Polysulfone (PS) | PVDC - 20% | $M_{\text{PVDC_Module}} = 176 \text{ g}$ |
| Résine/colle | Polyurethane (PU) ou Epoxy | PU - 20% | $M_{\text{PU_Module}} = 176 \text{ g}$ |

De même que pour la composition des modules, il est difficile de trouver des données relatives à la durée de vie des membranes d'ultrafiltration, d'autant que celle-ci est fortement dépendante de la fréquence des opérations de nettoyage des membranes. Dans le domaine du traitement de l'eau, la bibliographie estime la durée de vie des membranes entre 3 et 5 ans (*Staff, 2007*). Cependant, dans ce domaine un décolmatage des membranes moins fréquent permet de préserver la durée de vie des modules. Aussi il semble réaliste de considérer que, dans notre cas, un module a une durée de vie d'un an ; ce qui correspond à environ 250 cycles de filtration-décolmatage possibles sur la durée de vie de la membrane (N_{UF}).

2.4.2.2 Protocole employé pour l'ultrafiltration

2.4.2.2.1 Filtration

Les extraits hémicellulosiques ont été filtrés selon deux modes différents : le **mode recyclage** et le **mode concentration** (**Figure 2.8**).

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

Le **mode concentration** consiste à recycler le rétentat dans la cuve d'alimentation afin de ne pas épuiser la solution tout en éliminant le perméat. Ceci permet à la fois la concentration et la

purification des fractions en fonction des molécules retenues par la membrane. Les extraits hémicellulosiques essorés ou centrifugés ont été divisés en batch de 20 kg, et chaque batch a été concentré jusqu'à un facteur de concentration massique (FCM_{UF}) de 2.

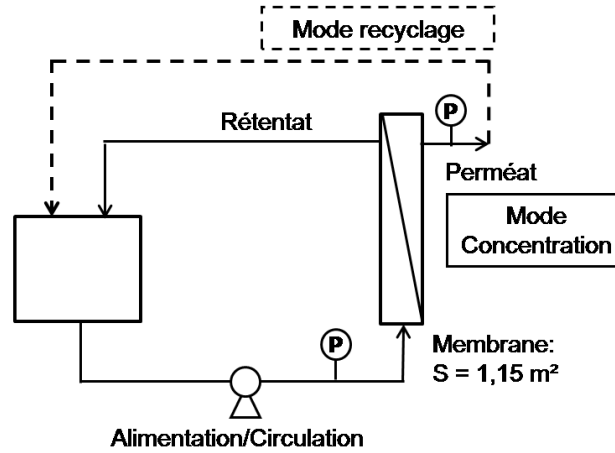


Figure 2.8 Représentation schématique des modes de filtration: mode recyclage (en pointillés) et mode concentration (en traits pleins)

2.4.2.2.2 Conditionnement et nettoyage

Entre deux filtrations, la membrane d'ultrafiltration est lavée selon le protocole présenté **Tableau 2.16**.

Avant d'être utilisée, la membrane est lavée selon ce même protocole, sauf que le rinçage à l'eau se fait jusqu'à l'obtention d'une perméabilité hydraulique constante et proche des préconisations du constructeur.

Tableau 2.16 Protocole de nettoyage de la membrane d'ultrafiltration

| Étapes | Modalités | Volume |
|-----------------------------|---|--|
| Rinçage à l'eau (Rinçage 1) | 30 minutes en mode boucle | 20 l |
| Lavage à la soude 1M | 30 minutes en mode boucle | 20 l, soit M_{NaOH_Cycle} $Nettoyage_{UF} = 800 \text{ g}$ |
| Rinçage à l'eau (Rinçage 2) | Rinçage abondant en mode concentration pour retrouver un pH neutre et une perméabilité proche de celle de départ. 2 h (donnée expérimentale) | 120 l (donnée expérimentale) |

La somme des volumes d'eau utilisés pour le lavage de la membrane est appelé $V_{Eau_Nettoyage_UF}$ dans le reste de l'exposé. Le volume d'eau employé pour le conditionnement de la membrane est négligé.

2.4.3 Chromatographie sur résine

2.4.3.1 Description du dispositif expérimental de chromatographie sur résine

Afin de décolorer et d'éliminer les molécules colorantes co-extraites avec les hémicelluloses, de la résine de type Amberlite IRA958-Cl a été utilisée (**Tableau 2.17**). Le choix de ce type de résine provient d'études antérieures menées au laboratoire sur des extraits hémicellulosiques de son de maïs, de structure similaire aux hémicelluloses de son de blé.

Tableau 2.17 Caractéristiques de la résine chromatographique

| Type de résine | Amberlite IRA958-Cl |
|---|---------------------------------------|
| Forme physique | Sphères blanches et opaques |
| Taille moyenne des billes de résine | Entre 630 et 850 μm |
| Groupes fonctionnels | Ammonium quaternaire, Cl ⁻ |
| Masse volumique de la résine ($\rho_{\text{Résine}}$) | 720 g/l |
| Capacité d'échange totale | > 0,8 eq/l |

Il s'agit d'un échangeur d'anions fortement basique à squelette polyacrylique macroporeux dont les groupements fonctionnels sont du type ammonium quaternaire. Le mécanisme de fixation des colorants est essentiellement l'adsorption. Le nombre d'utilisation possible (N_{Chr}) d'une même résine, lorsque la régénération est effectuée de manière rigoureuse est estimée à 2000 fois (*Beatty et al., 1999*).

2.4.3.2 Protocole employé pour la décoloration des extraits sur résine

Avant d'être utilisée, la résine est gonflée et dégazée dans de l'eau déminéralisée pendant 24 heures dans un rapport de 1 volume de résine pour 3 volumes d'eau. Par la suite, deux types d'essais ont été entrepris.

D'une part la réalisation de la percolation en utilisation une colonne. Pour cela, 2500 cm³ de résine ont été introduits progressivement dans une colonne en verre de 10 cm de diamètre et d'une hauteur de 50 cm. Le lit de résine est obtenu par décantation douce des billes en suspension dans l'eau afin d'éviter les passages préférentiels lors de l'élution. Le volume de résine utilisé est appelé « Bed volume » (BV), il est noté $V_{\text{Résine_Protocole}}$ dans la suite de ce manuscrit. L'élution est effectuée à un débit d'extrait de 5 BV/h pendant 1h ($V_{\text{Ext_Fixation}} = 12,5 \text{ l}$; $t_{\text{Fixation}} = 1 \text{ h}$). Ce débit n'est pas optimisé puisque le débit maximum préconisé de la résine peut atteindre 10 BV/h, mais permet de s'assurer que la fixation se fasse efficacement. La régénération de la résine est réalisée avec la même pompe que pour l'alimentation de l'extrait. Les conditions suivantes ont été fixées en respectant les préconisations de la notice technique:

- lavage de la résine à NaOH 2 % avec un débit de 4 BV/h pendant 30 minutes, soit $M_{\text{NaOH_Régénération}} = 0,1 \text{ kg}$ et $V_{\text{NaOH_Régénération}} = 5 \text{ l}$;

- reconditionnement de la résine à NaCl 10 % avec un débit de 4 BV/h pendant 30 minutes, soit $M_{\text{NaCl_Régénération}} = 0,5 \text{ kg}$ et $V_{\text{NaCl_Régénération}} = 5 \text{ l}$.

La fixation et la régénération de la résine s'effectuent à l'aide d'une même pompe péristaltique (ISMATEC, type Ecoline VC 360 MF 0031) dont les caractéristiques apparaissent dans le **Tableau 2.18**.

Tableau 2.18 Caractéristiques de la pompe employée pour la chromatographie sur résine

| Nom de l'appareillage | Pompe péristaltique ISMATEC, type Ecoline VC 360 MF 0031 |
|--|--|
| Puissance maximale de la pompe ($P_{\text{Max_Chr}}$) | 0,1 kW |
| Vitesse de rotation (min/max) | 3,5/350 rpm |
| Diamètre interne du tube | 6,4 mm |
| Débits (min/max) | 13/1300 ml.min ⁻¹ |

La puissance de la pompe P_{Chr} est évaluée en prenant en compte la puissance maximale de la pompe ($P_{\text{Max_Chr}}$), le débit maximal ($Q_{\text{Max_Pompe_Chr}}$) qu'elle fournit à cette puissance et le débit réellement employé pour la fixation ou la régénération ($Q_{\text{Pompe_Chr}}$) (**Équation 2.3**).

Équation 2.3

$$P_{\text{Pompe_Chr}} = \frac{P_{\text{Max_Chr}} \times Q_{\text{Pompe_Chr}}}{Q_{\text{Max_Pompe_Chr}}}$$

Pour les calculs relatifs à l'ACV, c'est cette configuration qui a été utilisée. Par contre, lors des essais de production, afin de faciliter les manipulations, la chromatographie a été réalisée en batch, par mise en contact pendant 1h de 2,5 l de résine avec 12,5 l d'extrait sous agitation.

2.5 RÉCUPÉRATION DES POUDRES D'HÉMICELLULOSES ET PROCÉDÉS DE SÉCHAGE

2.5.1 Précipitation éthanolique

Afin d'isoler les hémicelluloses des composés co-extraits lors de l'extrusion et qui n'ont pas pu être isolées par la mise en place des étapes de purification précédentes, une étape de précipitation acide, puis éthanolique, a été employée.

Pour cela, les extraits hémicellulosiques sont acidifiés avec de l'acide acétique 98 % jusqu'à pH 5,5 afin de permettre la précipitation des hémicelluloses A. Puis trois volumes d'éthanol (V_{EtOH}) sont ajoutés pour un volume d'extrait pour la précipitation des hémicelluloses B (Cf. **Chapitre I, Paragraphe 2.4.1**). Les extraits sont ensuite stockés à 4 °C pendant 24 heures afin de favoriser la précipitation.

2.5.2 Lyophilisation

2.5.2.1 Description du dispositif expérimental de lyophilisation

La lyophilisation est soit directement réalisée sur les extraits plus ou moins concentrés, purifiés et décolorés, soit sur les extraits après précipitation. La capacité du lyophilisateur en extrait ($Cap_{Lyoph_Extrait}$) est d'environ 25 kg/séquence alors que celle en précipité ($Cap_{Lyoph_Précipité}$) est d'environ 10 kg/séquence. Le lyophilisateur (Cryo Rivoire, type pilote 27) (**Figure 2.9**) est pourvu d'une enceinte équipée :

- de trois plateaux régulés thermiquement entre -55 °C et $+70\text{ °C}$ par une circulation d'huile de silicone, d'une surface de lyophilisation de 1 m^2 , et sur lesquels est placée la matière à lyophiliser ;
- d'un « piège à glace » destiné à piéger l'eau résiduelle extraite de la matière ;
- d'une pompe à vide qui permet de contrôler la pression de l'enceinte.

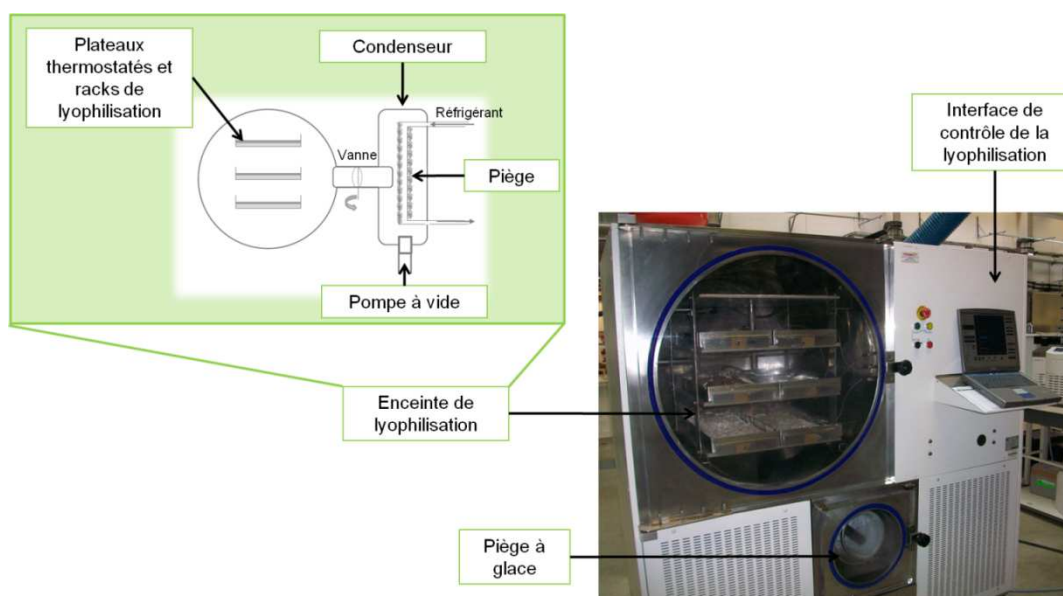


Figure 2.9 Description du dispositif expérimental de lyophilisation

2.5.2.2 Protocole employé pour la lyophilisation

L'opération de déshydratation par lyophilisation se décompose habituellement en trois phases majeures : la congélation, la dessiccation primaire et la dessiccation secondaire. Dans le cas du séchage des hémicelluloses, la dessiccation primaire suffit et le programme de lyophilisation ne comprend pas de dessiccation secondaire (**Tableau 2.19**).

La congélation est la phase la plus critique du cycle car elle est conditionnée par la nature de la matière à lyophiliser et sa température de congélation. La température de l'échantillon est ici diminuée jusqu'à atteindre une température de -20 °C , de façon à obtenir une solidification uniforme. La phase de **sublimation ou de dessiccation primaire** consiste à extraire l'eau sous

forme de glace dite « glace libre », sans décongeler le produit, avec une pression inférieure à la tension de vapeur de la glace. Conjointement une chaleur est apportée au produit afin que la glace se sublime. La vapeur d'eau formée quitte le produit et est capturée par **congélation** à l'aide d'un condenseur ou piège à froid. Pendant cette étape, le niveau de vide, la température du produit et le temps de dessiccation sont des paramètres importants car ils déterminent le flux de sublimation à l'intérieur du lyophilisateur. Un flux de vapeur très élevé peut emporter avec lui le produit à lyophiliser. Un cycle très court laissera trop d'eau dans le produit, alors qu'un cycle très long peut dégrader certaines molécules. Lorsque la plus grande partie de l'eau est sublimée, le produit initial perd 80 à 90 % de son eau. Un profil de lyophilisation est présenté **Figure 2.10**.

Tableau 2.19 Recette employée pour la lyophilisation des extraits et des précipités hémicellulosiques

| Etapes | Recette de lyophilisation |
|--|---------------------------|
| T°C congélation initiale | -20°C |
| Période de maintien de la congélation | 5 minutes |
| T°C à atteindre pour la fin de la lyophilisation primaire | 20°C |
| Période de maintien en fin de lyophilisation primaire | 0 minutes |
| Niveau de vide appliqué pendant la lyophilisation primaire | 0,296 mbar |
| Niveau de vide nécessaire pour le départ de chauffe | 1,995 mbar |
| Vide partiel d'isolation de la cuve | 0 seconde |
| Lyophilisation secondaire | Aucune |
| Consigne initiale de température des plateaux pendant la lyophilisation primaire | -50°C |
| Rampe de température à appliquer | 0,1°C/min |
| Température en fin de rampe | 20°C |

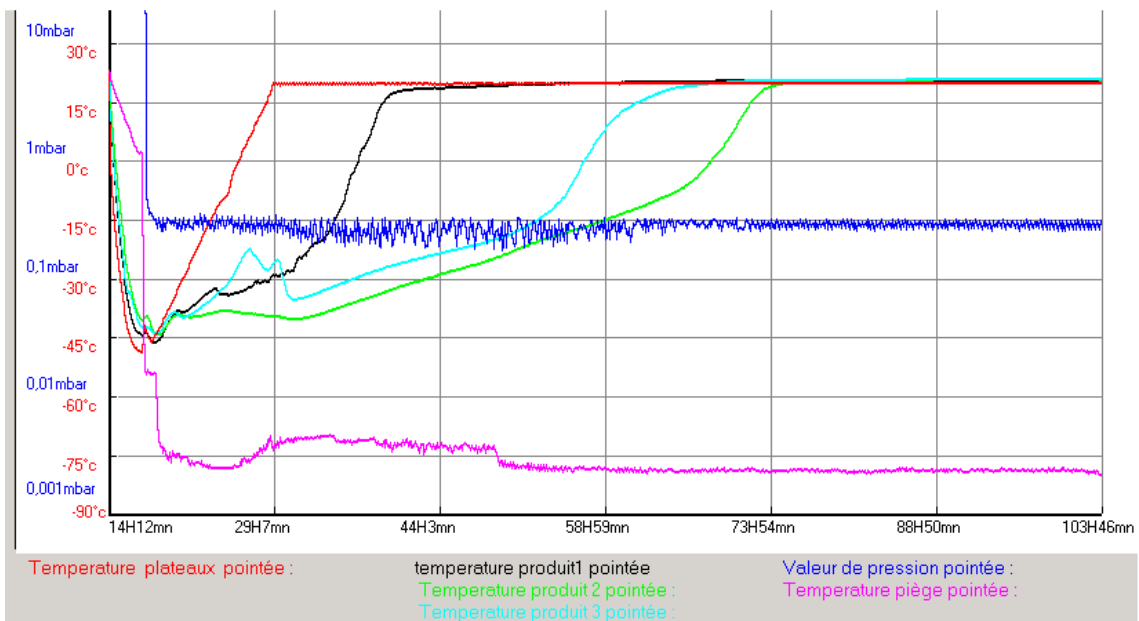


Figure 2.10 Exemple de profil de lyophilisation

3 ANALYSE DU CYCLE DE VIE

3.1 RÉALISATION DE L'INVENTAIRE DE PRODUCTION

3.1.1 Démarche générale

Pour élaborer l'inventaire de production, l'approche processus, détaillée au **Chapitre I, Paragraphe 3.1.2.2**, a été utilisée. Elle nécessite la réalisation de bilans matières, bilans énergétiques et bilans en eau dont les détails d'élaboration sont précisés ici. Pour l'étude menée au **Chapitre IV**, l'inventaire a été construit pour les différents scénarios présentés **Figure 3.1**.

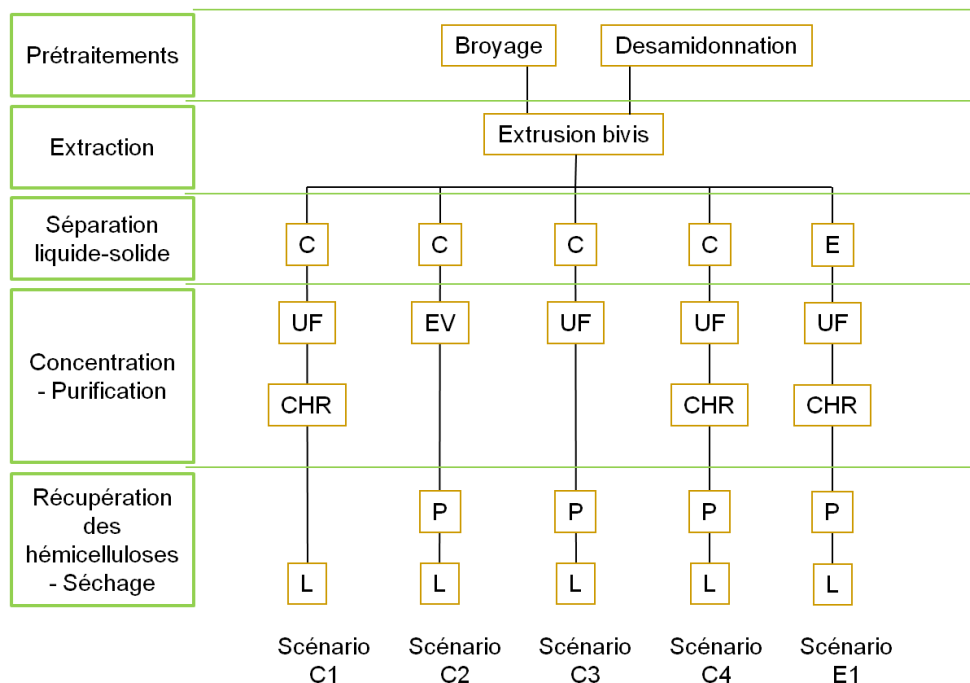


Figure 3.1 Scénarios considérés dans l'ACV

C : Centrifugation ; E : Essorage ; EV : Evaporation ; UF : Ultrafiltration ; CHR : Chromatographie sur résine ; P : Précipitation éthanolique ; L : Lyophilisation.

Ces scénarios découlent du travail expérimental réalisé sur le procédé pour les deux conditions d'extrusion présentées au **Paragraphe 2.3.1.2.2**. Tous les scénarios ont été testés avec la condition A, mais uniquement les scénarios C3 et C4 ont fait objet d'une étude avec la condition B.

Pour plus de lisibilité, seule la démarche globale de calcul pour chacune des étapes est présentée dans ce chapitre. Le résultat des inventaires, ainsi que le cadre précis de l'étude (hypothèses, arbres des processus, etc.) seront détaillés au **Chapitre IV** et en **Annexe IV.3**. Il est important de préciser que l'inventaire est élaboré dans le strict respect de ce qui a été fait expérimentalement au

cours de ces travaux : aucun « scale-up » n'a été envisagé afin de n'induire aucune déviation avant la réalisation de l'ACV. Cependant, la mise en place à l'échelle pilote de ce procédé, qui implique par moment une intervention humaine ou des étapes intermédiaires (notamment de séchage) qui n'auraient pas lieu à plus grande échelle, induit tout de même des distorsions qu'il faudra garder en mémoire.

Réaliser l'inventaire de production passe par un travail minutieux de récolte de données. Celles-ci ont été classifiées en trois types :

- les données techniques relatives aux installations et au matériel utilisé (**Chapitre II, Partie 2**) ;
- les données relatives aux protocoles employés (**Chapitre II, Partie 2**) ;
- les données issues des résultats expérimentaux (**Chapitre III et Annexe III.1**)

Comme l'étude est menée en raisonnant sur la masse finale de poudre produite, il est incontournable d'effectuer les calculs en partant de la dernière étape du procédé et en remontant vers le début. Les calculs alors effectués permettent à la fois de calculer les données d'inventaire de production, mais également de remonter à la masse de matière à obtenir en sortie du procédé unitaire précédent pour produire la masse de poudre d'hémicelluloses désirée (**Figure 3.2**).

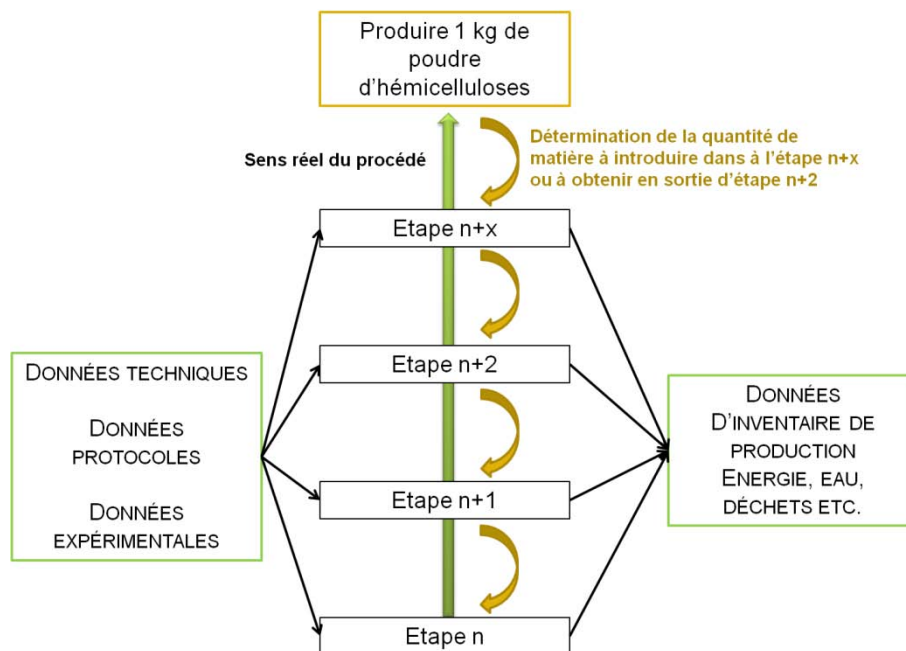


Figure 3.2 Démarche mise en place pour établir l'inventaire de production

Les résultats de l'inventaire sont systématiquement rapportés à l'unité fonctionnelle utilisée dans l'ACV. La masse de poudre d'hémicellulose obtenue en sortie de procédé est notée (M_{Poudre}).

Le **Tableau 3.1** résume les flux d'inventaires qui ont été recensés par étape unitaire du procédé.

Tableau 3.1 Utilisation des données d'émissions et extractions

| | BROYAGE | DESAMIDONNATION | EXTRUSION | CENTRIFUGATION | ESSORAGE CENTRIFUGE | ULTRAFILTRATION | EVAPORATION | CHROMATOGRAPHIE ECHANGEUSE D'IONS | PRÉCIPITATION ÉTHANOLIQUE | LYOPHILISATION | ÉTUDE DE SENSIBILITÉ |
|------------------------------|---------|-----------------|-----------|----------------|------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------|-------------------------|
| ENTRANTS | | | | | | | | | | | |
| Energie | X | X | X | X | X | X | X | X | - | X | X |
| Eau du réseau | - | X | X | - | - | - | - | - | - | - | X |
| Eau déminéralisée | - | - | - | - | - | X | - | X | - | - | X |
| Soude | - | - | X | - | - | X | - | X | - | - | X |
| Chlorure de Sodium | - | - | - | - | - | - | - | X | - | - | X |
| Ethanol | - | - | - | - | - | - | - | - | X | - | X |
| Acide acétique | - | - | - | - | - | - | - | - | X | - | X |
| Résine | - | - | - | - | - | - | - | X | - | - | X |
| PVC | - | - | - | - | - | X | - | - | - | - | X |
| PVDC | - | - | - | - | - | X | - | - | - | - | X |
| PU | - | - | - | - | - | X | - | - | - | - | X |
| Paille | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | X |
| Grain de blé | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | X |
| Transport camion 21 t | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | X |
| Transport camion 7,5-16,5 t | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | X |
| Transport camion 16,5-33 t | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | X |
| SORTANTS | | | | | | | | | | | |
| Déchets solides / coproduits | - | - | X | X | X | - | - | - | - | - | X |
| Déchets solides / plastiques | | | | | | X | | X | | | X |
| Eaux usées | - | X | - | - | - | X | X | X | - | - | X |
| Effluents chimiques | - | - | - | - | - | - | - | - | X | X | X |

3.1.2 Calculs d'inventaire de production

Dans les tableaux qui suivent, l'origine des données est systématiquement spécifiée :

- Le raisonnement est mené pour la production d'1 kg de poudre d'hémicelluloses (« Hypothèse de départ »).
- « Résultat procédé » signifie que la valeur utilisée dans les calculs est issue de l'étude des performances techniques réalisée sur le procédé
- « Matériel et méthodes » signifie que la donnée est disponible en première partie de ce chapitre.
- « Inventaire procédé » signifie que la donnée est calculée dans la présente partie de ce chapitre.

3.1.2.1 Récupération des hémicelluloses : précipitation éthanolique et lyophilisation

Dans un premier temps, il convient de déterminer les masses d'extrait à introduire en entrée de l'étape de récupération de poudres d'hémicelluloses. Pour cela, les données référencées au **Tableau 3.2** sont utilisées ; ensuite, selon le scénario analysé, la formule utilisée varie (**Équation 3.1**, **Équation 3.2**).

Tableau 3.2 Données utilisées pour la détermination des masses d'extrait à introduire en lyophilisation ou en précipitation

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|-------------------------|---|--------------------------------|
| M_{Poudre} | Masse de poudre évaluée dans l'unité fonctionnelle (kg) | Hypothèse de départ |
| R_{Lyoph} | Rendement de lyophilisation (%) | Résultat procédé, Annexe III.1 |
| $R_{\text{Lyoph+Préc}}$ | Rendement de lyophilisation + précipitation (%) | Résultat procédé, Annexe III.1 |
| $T_{\text{XMS_Chr}}$ | Taux de matière sèche de l'extrait après chromatographie (%) | Résultat procédé, Annexe III.1 |
| $T_{\text{XMS_Conc}}$ | Taux de matière sèche de l'extrait après concentration (%) (ultrafiltration ou évaporation) | Résultat procédé, Annexe III.1 |

→ La lyophilisation directe sur les extraits non précipités (Scénario C1) :

Dans le cas de la lyophilisation directe de l'extrait, la masse d'extrait traitée par chromatographie sur résine à introduire dans le lyophilisateur ($M_{\text{Ext_Entrée_Lyoph}}$) pour obtenir 1 kg de poudre d'hémicelluloses peut être calculée ainsi :

Équation 3.1

$$M_{\text{Ext_Entrée_Lyoph}} = \frac{M_{\text{Poudre}} / R_{\text{Lyoph}}}{T_{\text{XMS_Chr}}}$$

→ La lyophilisation des extraits précipités (Scénarios C2, C3, C4, E1)

Lors de la mise en œuvre du procédé, les teneurs en matière sèche (MS) des précipités obtenus et leurs masses n'ont pas été déterminées. Ceci implique que pour les scénarios mettant en œuvre la précipitation des extraits, c'est un rendement de « Lyophilisation+Précipitation » qui a été calculé. De la même manière que pour la lyophilisation directe de l'extrait après chromatographie sur résine, la masse d'extrait traitée (par évaporation ou ultrafiltration) à introduire en précipitation puis à lyophiliser ($M_{\text{Ext_Entrée_Préc}}$) pour obtenir 1 kg de poudre d'hémicelluloses peut être déterminée ainsi :

Équation 3.2

$$M_{\text{Ext_Entrée_Préc}} = \frac{M_{\text{Poudre}} / R_{\text{Lyoph+Préc}}}{T_{\text{XMS_Conc}}}$$

Le **Tableau 3.3** présente les données employées pour la réalisation des inventaires de production de l'étape de séchage des poudres par lyophilisation seule et lyophilisation combinée à la précipitation. L'énergie, les effluents chimiques produits et les produits chimiques consommés pendant ces deux étapes peuvent alors être déterminés.

Tableau 3.3 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape de 'lyophilisation' et 'précipitation+lyophilisation'

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|---------------------------|--|----------------------|
| P_{Lyoph} | Puissance de des appareils énergétiques du Lyophilisateur (kW) | Matériel et méthodes |
| t_{Lyoph} | Temps de lyophilisation (h) | Résultat procédé |
| $Cap_{Lyoph_Préc}$ | Capacité maximale du lyophilisateur en précipité (kg/séquence) | Matériel et méthodes |
| Cap_{Lyoph_Ext} | Capacité maximale du lyophilisateur en extrait (kg/séquence) | Matériel et méthodes |
| $M_{Ext_Entrée_Lyoph}$ | Masse d'extrait à traiter en lyophilisation pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $M_{Préc_Entrée_Lyoph}$ | Masse de précipité obtenu par précipitation (kg) | Résultat procédé |
| V_{EtOH} | Volume d'éthanol employé pour la précipitation d'un volume d'extrait (l) | Matériel et méthodes |
| $M_{Ext_Entrée_Préc}$ | Masse d'extrait à précipiter pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |

→ **Lyophilisation : énergie** nécessaire, E_{Lyoph} et $E_{Lyoph+Préc}$:

Équation 3.3

$$E_{Lyoph} = \frac{P_{Lyoph} \times t_{Lyoph} \times M_{Ext_Entrée_Lyoph}}{Cap_{Lyoph_Ext}}$$

$$E_{Lyoph+Préc} = \frac{P_{Lyoph} \times t_{Lyoph} \times M_{Préc_Entrée_Lyoph}}{Cap_{Lyoph_Préc}}$$

→ **Lyophilisation : masse d'effluents chimiques** (Eau + Ethanol dans le cas où il y a précipitation) **et d'effluents aqueux** (lorsque l'extrait est lyophilisé directement), $V_{Effluents_Lyoph}$ et $V_{Effluents_Lyoph+Préc}$:

Équation 3.4

$$M_{Effluent_Lyoph} = M_{Ext_Entrée_Lyoph} - M_{Poudre}$$

$$M_{Effluent_Lyoph+Préc} = M_{Préc_Entrée_Lyoph} - M_{Poudre}$$

→ **Précipitation éthanolique : masses d'éthanol et d'acide acétique** nécessaires à la précipitation, $M_{EtOH_Préc}$ et $M_{AcideAcétique_Préc}$:

Équation 3.5

$$M_{EtOH} = V_{EtOH} \times \rho_{EtOH} \times M_{Ext_Entrée_Préc}$$

Équation 3.6

$$M_{Acide\ Acétique} = 4\% \times M_{Ext_Entrée_Préc} \text{ pour la condition A}$$

$$M_{Acide\ Acétique} = 0,4\% \times M_{Ext_Entrée_Préc} \text{ pour la condition B}$$

→ **Précipitation éthanolique : masse d'éthanol** récupérée en sortie de précipitation, $V_{Effluents_Préc}$:

Équation 3.7

$$M_{Effluent_Préc} = M_{Ext_Entrée_Préc} + M_{EtOH} + M_{Acide\ Acétique} - M_{Préc_Entrée_Lyoph}$$

Par ailleurs, l'énergie nécessaire au refroidissement et au maintien à 4 °C pendant 12h des extraits ont été négligée.

3.1.2.2 Chromatographie sur résine (Scénarios C1, C4, C5, E1)

La détermination de la masse d'extrait à traiter par chromatographie sur résine fait appel aux données présentées au **Tableau 3.5**, la réalisation de l'inventaire à celle du **Tableau 3.4**. Quel que soit le scénario, elle est obtenue grâce aux rendements (R_{Chr}) déterminés par l'expérimentation :

Équation 3.8

$$M_{Ext_Entrée_Chr} = \frac{M_{Ext_Entrée_Lyoph}}{R_{Chr}} \quad \text{ou} \quad M_{Ext_Entrée_Chr} = \frac{M_{Ext_Entrée_Préc}}{R_{Chr}}$$

Tableau 3.4 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape de chromatographie sur résine

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--------------------------|---|----------------------|
| $M_{Ext_Entrée_Chr}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée de chromatographie sur résine pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $V_{Ext_Fixation}$ | Volume d'extrait traité lors d'une fixation (l) | Matériel et méthodes |
| $\rho_{Extrait_Chr}$ | Masse volumique de l'extrait lors de la chromatographie sur résine (kg/l) | Résultat procédé |
| P_{Pompe_Chr} | Puissance de la pompe utilisée pour la chromatographie sur résine (kW) | Matériel et méthodes |
| $t_{Fixation}$ | Temps nécessaire à une fixation (h) | Matériel et méthodes |
| $t_{Régénéraion}$ | Temps nécessaire à une régénération (h) | Matériel et méthodes |
| $n_{Séquence_Chr}$ | Nombre de séquence (Fixation+régénération) mises en place pour traiter la masse d'extrait nécessaire à la production d'une UF (-) | Inventaire procédé |
| $V_{Résine_Protocole}$ | Volume total de résine utilisé lors de la chromatographie sur résine (l) | Matériel et méthodes |
| N_{Chr} | Nombre de fois qu'il est possible de régénérer la résine (-) | Matériel et méthodes |
| $\rho_{Résine}$ | Masse volumique de la résine (kg/l) | Matériel et méthodes |
| $M_{NaOH_Régénération}$ | Masse de soude nécessaire à la régénération de la résine (kg) | Matériel et méthodes |
| $M_{NaCl_Régénération}$ | Masse de chlorure de sodium nécessaire à la régénération de la résine (kg) | Matériel et méthodes |
| $V_{NaOH_Régénération}$ | Volume de solution de soude nécessaire à une régénération (l) | Matériel et méthodes |
| $V_{NaCl_Régénération}$ | Volume de solution de chlorure de sodium nécessaire à une régénération (l) | Matériel et méthodes |

Tableau 3.5 Données utilisées pour la détermination des masses d'extrait concentré à introduire en chromatographie sur résine

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--------------------------|--|--------------------------------|
| $M_{Ext_Entrée_Lyoph}$ | Masse d'extrait à traiter en lyophilisation pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $M_{Ext_Entrée_Préc}$ | Masse d'extrait à précipiter pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| R_{Chr} | Rendement de chromatographie sur résine (%) | Résultat procédé, Annexe III.1 |

Le nombre de séquences de « Fixation+Régénération » mis en place pour traiter la masse d'extrait nécessaire à la production d'1 kg de poudre d'hémicelluloses ($n_{Séquence_Chr}$) va dépendre de la masse d'extrait à traiter lors de cette étape, du volume d'extrait fixé par la résine entre deux régénérations ($V_{Ext_Fixation}$), et de la masse volumique de l'extrait ($\rho_{Extrait}$) :

Équation 3.9

$$n_{Séquence_Chr} = \frac{M_{Ext_Entrée_Chr}}{V_{Ext_Fixation} \times \rho_{Extrait_Chr}}$$

→ **L'énergie** consommée par cette étape (E_{Chr}) est calculée en faisant le cumul de l'énergie dépensée lors de l'utilisation des pompes pour l'alimentation de l'extrait lors de la fixation ($E_{Fixation_Chr}$) ou pour l'alimentation des solutions de régénération dans la colonne lors de la régénération ($E_{Régénération_Chr}$).

Équation 3.10

$$E_{Chr} = E_{Fixation_Chr} + E_{Régénération_Chr}$$

Où,

$$E_{Fixation_Chr} = \frac{P_{Pompe_Chr} \times t_{Fixation} \times M_{Ext_Entrée_Chr}}{V_{Ext_Fixation} \times \rho_{Extrait_Chr}} = P_{Pompe_Chr} \times t_{Fixation} \times n_{Séquence_Chr}$$

$$E_{Régénération_Chr} = \frac{P_{Chr} \times t_{Régénération} \times M_{Ext_Entrée_Chr}}{V_{Ext_Fixation} \times \rho_{Extrait_Chr}} = P_{Pompe_Chr} \times t_{Régénération} \times n_{Séquence_Chr}$$

→ **Volume de résine** utilisé pour la chromatographie sur résine, $V_{Résine}$:

Équation 3.11

$$V_{Résine} = \frac{V_{Résine_Protocole} \times M_{Ext_Entrée_Chr}}{N_{Chr} \times V_{Ext_Fixation} \times \rho_{Extrait_Chr}} = \frac{V_{Résine_Protocole}}{N_{Chr}} \times n_{Séquence_Chr}$$

→ **Masse de déchets solides** générée par la chromatographie sur résine, $V_{\text{Déchets_Chr}}$:

Équation 3.12

$$M_{\text{Déchets_Chr}} = M_{\text{Résine}} = \rho_{\text{Résine}} \times V_{\text{Résine}}$$

→ **Masses de soude et de chlorure de sodium** nécessaires à la régénération de la résine, $M_{\text{NaOH_Chr}}$ et $M_{\text{NaCl_Chr}}$:

Équation 3.13

$$M_{\text{NaOH_Chr}} = \frac{M_{\text{NaOH_Reg}} \times M_{\text{Extrait_Entrée_Chr}}}{V_{\text{Ext_Fixation}} \times \rho_{\text{Extrait_Chr}}} = M_{\text{NaOH_Reg}} \times n_{\text{Séquence_Chr}}$$

Équation 3.14

$$M_{\text{NaCl_Chr}} = \frac{M_{\text{NaCl_Reg}} \times M_{\text{Extrait_Entrée_Chr}}}{V_{\text{Ext_Fixation}} \times \rho_{\text{Extrait_Chr}}} = M_{\text{NaCl_Reg}} \times n_{\text{Séquence_Chr}}$$

→ La fabrication des solutions de régénération nécessite de **l'eau déminéralisée**, dont le volume ($V_{\text{EauDem_Chr}}$) est déterminé ainsi :

Équation 3.15

$$\begin{aligned} V_{\text{EauDem_Chr}} &= (V_{\text{NaOH_Reg}} + V_{\text{NaCl_Reg}}) \times \frac{M_{\text{Extrait_Entrée_Chr}}}{V_{\text{Ext_Fixation}} \times \rho_{\text{Extrait}}} \\ &= (V_{\text{NaOH_Reg}} + V_{\text{NaCl_Reg}}) \times n_{\text{Séquence_Chr}} \end{aligned}$$

Par ailleurs, étant donné le nombre important de cycles possibles pour l'utilisation de la résine, le volume d'eau nécessaire pour le dégazage de la résine a été négligé.

→ Le **volume d'effluents produits lors de la chromatographie** ($V_{\text{Effluents_Chr}}$) sur résine correspond au volume d'eau utilisé dans la fabrication des solutions de régénération :

Équation 3.16

$$V_{\text{Effluent_Chr}} = V_{\text{EauDem_Chr}}$$

3.1.2.3 Ultrafiltration (Scénarios C1, C3, C4, C5, E1)

Lors de l'étape d'ultrafiltration, l'extrait est concentré selon un facteur de concentration massique (FCM_{UF}) auquel la masse d'extrait à traiter par ultrafiltration ($M_{\text{Ext_Entrée_UF}}$) est directement corrélée (**Tableau 3.6**):

Équation 3.17

$$M_{\text{Ext_Entrée_UF}} = FCM_{\text{UF}} \times M_{\text{Ext_Entrée_Chr}}$$

Tableau 3.6 Données utilisées pour la détermination des masses d'extrait à introduire en ultrafiltration

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|------------------------|--|----------------------|
| FCM_{UF} | Facteur de concentration massique de l'étape d'ultrafiltration (-) | Matériel et méthodes |
| $M_{Ext_Entrée_Chr}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée de chromatographie sur résine pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |

Le nombre de séquences de « Filtration + Nettoyage » mis en place pour traiter la masse d'extrait nécessaire à la production d'1 kg de poudre d'hémicelluloses ($n_{Séquence_UF}$) va dépendre de la masse d'extrait à traiter lors de cette étape pour produire 1 kg d'hémicelluloses et du volume d'extrait que la membrane est capable de filtrer entre deux nettoyages ($V_{Ext_Cycle_UF}$) (Tableau 3.7).

Équation 3.18

$$n_{Séquence_UF} = \frac{M_{Ext_Entrée_UF}}{M_{Ext_Cycle_UF}}$$

Une étude plus fine d'ACV sera faite sur l'ultrafiltration pour étudier l'influence des paramètres opératoires de cette étape sur les résultats d'inventaire (Chapitre V).

L'inventaire de production de l'ultrafiltration peut être décomposé en deux phases distinctes : l'étape de **filtration** en elle-même, qui va permettre la concentration et purification de l'extrait, et l'étape de **lavage de la membrane**, qui permet d'éviter son colmatage. Cette structure est conservée pour la construction de l'inventaire.

→ La filtration :

Les intrants de l'inventaire de la filtration sont de deux sortes : **l'énergie** nécessaire à la pompe de circulation d'ultrafiltration et le **matériel constitutif** des membranes. Les sortants sont les déchets solides (dus à la fin de vie des membranes) et le perméat.

→ **Energie de filtration**, $E_{Filtration_UF}$:

Équation 3.19

$$E_{Filtration_UF} = \frac{P_{Pompe_UF}}{Cap_{UF}} \times M_{Ext_Entrée_UF}$$

→ L'évaluation des masses de **matériaux nécessaires à la filtration** se fait en ne considérant que le matériel (plastiques : PVC, PVDC, PU) nécessaire à la fabrication des membranes, $M_{Plastique(PVC,PVDC,PU)}$:

Équation 3.20

$$\begin{aligned} M_{Plastique(PVC,PVDC,PU)} &= \frac{M_{Plastique_Module(PVC,PVDC,PU)}}{N_{UF} \times M_{Extrait_UF_Cycle}} \times M_{Ext_Entrée_UF} \\ &= \frac{M_{Plastique_Module(PVC,PVDC,PU)}}{N_{UF}} \times n_{Séquence_UF} \end{aligned}$$

→ Bien entendu, cette même masse de matières plastiques se retrouve dans l'inventaire de fin de vie sous forme de **déchets solides**, $M_{\text{Déchets_UF}}$. Dans cette étude, le choix du scénario de fin de vie s'est porté sur l'incinération.

Équation 3.21

$$M_{\text{Déchets_UF}} = M_{\text{Plastique (PVC,PVDC,PU)}}$$

→ Au niveau des **effluents liquides** ($V_{\text{Effluents_Filtration_UF}}$), la filtration génère le volume de perméat suivant:

Équation 3.22

$$V_{\text{Effluents_Filtration_UF}} = V_{\text{Perméat}} = \frac{M_{\text{Ext_Entrée_UF}}}{\rho_{\text{Perméat_UF}} \times FCM_{\text{UF}}}$$

→ Le nettoyage :

Les intrants de l'inventaire du nettoyage de la membrane d'UF sont de deux sortes : l'énergie nécessaire à la pompe permettant de faire circuler les solutions de nettoyage (eau ou soude) et les solutions de nettoyage elles-mêmes (eau et soude). Les sortants sont uniquement les effluents produits par les solutions de nettoyage.

→ **L'énergie imputée au nettoyage** ($E_{\text{Nettoyage_UF}}$), se calcule de même que pour la régénération de la résine en chromatographie :

Équation 3.23

$$E_{\text{Nettoyage_UF}} = \frac{P_{\text{Pompe_UF}} \times t_{\text{Nettoyage_UF}}}{M_{\text{Ext_Cycle_UF}}} \times M_{\text{Ext_Entrée_UF}} = P_{\text{Pompe_UF}} \times t_{\text{Nettoyage_UF}} \times n_{\text{Séquence_UF}}$$

→ Les **volumes d'eau** ($V_{\text{Eau_UF}}$) **et de soude** ($M_{\text{NaOH_UF}}$) indispensables au nettoyage de la membrane :

Équation 3.24

$$V_{\text{Eau_UF}} = \frac{V_{\text{Eau_CycleNettoyage_UF}}}{M_{\text{Ext_Cycle_UF}}} \times M_{\text{Ext_Entrée_UF}} = V_{\text{Eau_CycleNettoyage_UF}} \times n_{\text{Séquence_UF}}$$

Équation 3.25

$$M_{\text{NaOH_UF}} = M_{\text{NaOH_CycleNettoyage_UF}} \times n_{\text{Séquence_UF}}$$

→ Les volumes d'effluents produits par le nettoyage ($V_{\text{Effluents_Nettoyage_UF}}$) sont les suivants :

Équation 3.26

$$V_{\text{Effluent_Nettoyage_UF}} = V_{\text{Eau_UF}}$$

Tableau 3.7 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape d'ultrafiltration

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--|--|--------------------------------|
| $M_{\text{Ext_Entrée_UF}}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée d'étape d'ultrafiltration pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $M_{\text{Ext_Cycle_UF}}$ | Masse d'extrait qu'il est possible de traiter sur une séquence (Filtration+Nettoyage) (kg) | Matériel et méthode |
| $P_{\text{Pompe_UF}}$ | Puissance de la pompe utilisée pour l'ultrafiltration (kW) | Matériel et méthodes |
| Cap_{UF} | Capacité de l'étape d'ultrafiltration (kg d'extrait/h) | Résultat procédé, Chapitre III |
| $M_{\text{Plastique_Module(PVC,PVDC, PU)}}$ | Masse de plastique constitutive d'une module (PVC, PVDC, PU) (kg) | Matériel et méthodes |
| N_{UF} | Nombre de séquence (Filtration+Nettoyage) possibles sur la durée de vie d'une membrane (-) | Matériel et méthodes |
| $n_{\text{Séquence_UF}}$ | Nombre de séquence (Filtration+Nettoyage) mises en place pour traiter la masse d'extrait nécessaire à la production d'une UF (-) | Inventaire procédé |
| $M_{\text{Plastique(PVC,PVCD, PU)}}$ | Masse de chaque plastique constitutif de la membrane impliqué dans la production d'une UF (kg) | Inventaire procédé |
| $\rho_{\text{Perméat_UF}}$ | Masse volumique du perméat d'ultrafiltration (kg/l) | Résultats procédé |
| FCM_{UF} | Facteur de concentration massique de l'étape d'ultrafiltration (-) | Matériel et méthodes |
| $t_{\text{Nettoyage_UF}}$ | Temps de nettoyage lors de l'ultrafiltration (h) | Matériel et méthodes |
| $V_{\text{Eau_CycleNettoyage_UF}}$ | Volume total d'eau employé sur un cycle de nettoyage (l) | Matériel et méthodes |
| $M_{\text{NaOH_CycleNettoyage_UF}}$ | Masse totale de soude employée sur un cycle de nettoyage (kg) | Matériel et méthodes |

3.1.2.4 Evaporation sous vide (Scénario C2)

L'extrait est concentré par évaporation sous vide selon un facteur de concentration volumique (FCV_{Evapo}) qui permet d'obtenir la masse d'extrait à traiter en entrée d'évaporation sous vide ($M_{\text{Ext_Entrée_Evapo}}$) (Tableau 3.8) :

Équation 3.27

$$M_{\text{Ext_Entrée_Evapo}} = FCV_{\text{Evapo}} \times M_{\text{Ext_Entrée_Chr}}$$

Tableau 3.8 Données utilisées pour la détermination des masses d'extrait à introduire en évaporation sous vide

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|-------------------------------|--|----------------------|
| FCV_{Evapo} | Facteur de concentration volumique de l'étape d'évaporation (-) | Matériel et méthodes |
| $M_{\text{Ext_Entrée_Chr}}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée de chromatographie sur résine pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |

→ **Energie totale** impliquée dans l'étape d'évaporation, E_{Evapo} :

La principale difficulté dans la construction de l'inventaire de production de l'évaporation réside dans le **calcul de l'énergie** utilisée pour effectuer cette étape. Celle-ci est la somme de :

- l'énergie impliquée dans le chauffage de l'extrait ($E_{Chauffe_Evapo}$) ;
- l'énergie impliquée dans la mise sous vide du réacteur (E_{Vide_Evapo}) ;
- l'énergie impliquée dans l'agitation de l'extrait ($E_{Agitation_Evapo}$).

Équation 3.28

$$E_{Evapo} = E_{Chauffe_Evapo} + E_{Vide_Evapo} + E_{Agitation_Evapo}$$

Où,

$$E_{Chauffe_Evapo} = \frac{P_{Chaudière} \times t_{Chauffe_Evapo}}{Cap_{Evapo}} \times M_{Ext_Entrée_Evapo}$$

$$E_{Vide_Evapo} = \frac{P_{Vide_Evapo} \times t_{Evapo}}{Cap_{Evapo}} \times M_{Ext_Entrée_Evapo}$$

$$E_{Agitation_Evapo} = \frac{P_{Agitation_Evapo} \times t_{Evapo}}{Cap_{Evapo}} \times M_{Ext_Entrée_Evapo}$$

→ **Le volume d'effluents** produit par l'évaporation sous vide ($V_{Effluents_Evapo}$) dépend directement du facteur de concentration volumique choisi.

Équation 3.29

$$V_{Effluent_Evapo} = \frac{M_{Ext_Entrée_Evapo}}{\rho_{Extrait_Evapo} \times FCV_{Evapo}}$$

Les données utilisées pour ces calculs figurent au **Tableau 3.9**.

Tableau 3.9 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape d'évaporation sous vide

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--------------------------|--|----------------------|
| $P_{Appareils_Evapo}$ | Puissance des appareils électriques mis en jeu lors de l'évaporation: chaudière, pompe à vide, moteur d'agitation (kW) | Matériel et méthodes |
| $t_{Chauffe_Evapo}$ | Temps de chauffe lors de l'évaporation (h) | Matériel et méthodes |
| t_{Evapo} | Temps total d'évaporation (h) | Matériel et méthodes |
| $M_{Ext_Entrée_Evapo}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée d'étape d'évaporation pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| Cap_{Evapo} | Capacité du réacteur d'évaporation (kg d'extrait) | Matériel et méthodes |
| $\rho_{Extrait_Evapo}$ | Masse volumique de l'extrait en entrée d'évaporation (kg/l) | Résultats procédé |
| FCV_{Evapo} | Facteur de concentration volumique de l'étape d'évaporation (-) | Matériel et méthodes |

3.1.2.5 Séparation liquide - solide

Dans le cas de la centrifugation comme dans celui de l'essorage centrifuge, la masse d'extrait à traiter pour obtenir 1 kg de poudre dépend de la quantité et qualité du gâteau isolé lors de cette étape. Ce résultat permet de calculer les rendements de centrifugation et d'essorage centrifuge (**Tableau 3.10**) et de déterminer la masse d'extrait entrant en séparation liquide/solide par la formule suivante :

Équation 3.30

$$M_{Ext_Entrée_LS} = \frac{M_{Ext_Entrée_Conc}}{R_{LS}}$$

Tableau 3.10 Données utilisées pour la détermination des masses d'extrait à débourber

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|-------------------------|--|---------------------------------|
| $M_{Ext_Entrée_Conc}$ | Masse d'extrait à traiter en entrée d'étape de concentration (évaporation ou ultrafiltration) pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| R_{LS} | Rendement de séparation liquide-solide (%) | Résultats procédé, Annexe III.1 |

→ Le calcul de **l'énergie totale impliquée dans l'étape de séparation liquide-solide** (E_{LS}) devrait prendre en compte l'énergie nécessaire à l'introduction de l'extrait dans l'appareillage (E_{Intro_LS}) et l'énergie nécessaire au débouillage ($E_{Séparation_LS}$).

Équation 3.31

$$E_{LS} = E_{Intro_LS} + E_{Séparation_LS}$$

Cependant, au vu de la différence de puissance des pompes utilisées pour ces deux étapes ($P_{Séparation_LS} \gg P_{Intro_LS}$), l'énergie d'introduction du liquide sera négligée. Donc, le calcul suivant est effectué :

Équation 3.32

$$E_{LS} = E_{Séparation_LS} = \frac{P_{Séparation_LS}}{Cap_{Séparation_LS}} \times M_{Ext_Entrée_LS}$$

→ L'étape de séparation liquide-solide, quelle qu'elle soit, induit la production d'un **gâteau de débouillage**, qui est évacué et incinéré. La masse de ce gâteau ($M_{Déchets_LS}$) est calculée comme suit :

Équation 3.33

$$M_{Déchet_LS} = M_{Gâteau} = M_{Ext_Entrée_LS} - M_{Ext_Entrée_Conc}$$

Les données utilisées pour ces calculs figurent au **Tableau 3.11**.

Tableau 3.11 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape de séparation liquide-solide

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|------------------------|--|----------------------|
| $P_{Séparation_LS}$ | Puissance des équipements de séparation liquide-solide (kW) | Matériel et méthodes |
| $Cap_{Séparation_LS}$ | Capacité des appareils de séparation liquide-solide (kg d'extrait/h) | Matériel et méthodes |
| $M_{Ext_Entrée_LS}$ | Masse d'extrait à débourber pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |

3.1.2.6 Extrusion bi-vis

Les données présentées au **Tableau 3.12** permettent de déterminer le temps d'extrusion ($t_{Extrusion}$) nécessaire à la production de la masse d'extrait permettant d'obtenir une unité fonctionnelle :

Équation 3.34

$$t_{Extrusion} = \frac{M_{Ext_Entrée_LS}}{Q_{Ext_Sortie_Extrusion}}$$

La masse de son désamidonné et la masse de paille à introduire en extrusion sont calculées à partir des relations ci-dessous :

Équation 3.35

$$M_{SonDes_Entrée_Extrusion} = Q_{SonDes_Entrée_Extrusion} \times t_{Extrusion}$$

Équation 3.36

$$M_{Paille_Entrée_Extrusion} = \left(\frac{P}{S}\right) \times M_{SonDes_Entrée_Extrusion}$$

Tableau 3.12 Données utilisées pour la détermination des masses de matière végétale (paille et son désamidonné) à introduire en extrusion

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|---------------------------------|--|---------------------------------|
| $M_{Ext_Entrée_LS}$ | Masse d'extrait à débourber pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $Q_{Ext_Sortie_Extrusion}$ | Débit d'extrait en sortie d'extrusion (kg/h) | Résultats procédé, Chapitre III |
| $Q_{SonDes_Entrée_Extrusion}$ | Débit de son désamidonné en entrée d'extrusion (kg/h) | Matériel et méthodes |
| $t_{Extrusion}$ | Temps d'extrusion nécessaire pour produire une UF dans les conditions étudiées (h) | Inventaire procédé |
| (P/S) | Ratio Paille/Son employé lors de l'extrusion (-) | Matériel et méthodes |
| $M_{SonDes_Entrée_Extrusion}$ | Masse de son désamidonné entrée dans l'extrudeur pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |

Les données présentées au **Tableau 3.13** permettent de calculer l'inventaire de production suivant :

→ **L'énergie totale impliquée dans l'étape d'extrusion bi-vis** ($E_{\text{Extrusion}}$) est constituée de la dépense énergétique impliquée par chacun des composants de l'extrudeur décrits au **Tableau 2.9**.

Équation 3.37

$$E_{\text{Extrusion}} = E_{\text{Moteur_Extrusion}} + E_{\text{Trémie_Extrusion}} + E_{\text{PompeEau_Extrusion}} + E_{\text{PompeSon_Extrusion}} \\ + E_{\text{Fourreaux_Extrusion}} + E_{\text{Ventilation_Extrusion}}$$

Sachant que chacune des énergies est calculée en multipliant la puissance de l'appareil mis en jeu par son temps d'utilisation :

Équation 3.38

$$E_{\text{Appareil_Extrusion}} = P_{\text{Appareil_Extrusion}} \times t_{\text{Extrusion}}$$

→ **La masse de soude** ($M_{\text{NaOH_Extrusion}}$) employée sur cette étape est directement liée aux conditions expérimentales.

Équation 3.39

$$M_{\text{NaOH_Extrusion}} = \frac{M_{\text{SonDes_Entrée_Extrusion}}}{S/S_0}$$

→ **Le volume d'eau** utilisé pour l'extrusion ($V_{\text{Eau_Extrusion}}$) tient compte de l'eau de lavage ainsi que de l'eau introduite avec la pâte de son et se calcule comme suit :

Équation 3.40

$$V_{\text{Eau_Extrusion}} = \left(\frac{L}{S}\right)_{\text{Extrusion}} \times (M_{\text{SonDes_Entrée_Extrusion}} + M_{\text{Paille_Entrée_Extrusion}} + M_{\text{NaOH_Extrusion}}) \times \frac{1}{\rho_{\text{Eau}}}$$

→ **Les masses de déchets** produites lors de cette étape ($M_{\text{Déchets_Extrusion}}$) sont constituées uniquement du raffinat ligno-cellulosique dont la masse découle des résultats expérimentaux.

Équation 3.41

$$M_{\text{Déchet_Extrusion}} = M_{\text{Raffinat}}$$

Tableau 3.13 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape d'extrusion bi-vis

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--|--|---------------------------------|
| $P_{\text{Appareil_Extrusion}}$ | Puissance des appareils électriques mis en jeu lors de l'extrusion (kW) | Matériel et méthodes |
| $t_{\text{Extrusion}}$ | Temps d'extrusion nécessaire pour produire une UF dans les conditions étudiées (h) | Inventaire procédé |
| $(L/S)_{\text{Extrusion}}$ | Ratio Liquide/Solide employé lors de l'extrusion (-) | Matériel et méthodes |
| $M_{\text{SonDes_Entrée_Extrusion}}$ | Masse de son désamidonné entrée dans l'extrudeur pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| $M_{\text{Paille_Entrée_Extrusion}}$ | Masse de paille entrée dans l'extrudeur pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| S/So | Ratio Son/Soude employé lors de l'extrusion (-) | Matériel et méthodes |
| M_{Raffinat} | Masse de raffinat généré par l'extrusion (kg) | Résultats procédé, Chapitre III |

3.1.2.7 Les prétraitements : Broyage et Désamidonnation

3.1.2.7.1 Désamidonnation

La masse de son brut à désamidonner dépend simplement du rendement de désamidonnation (R_{Des}) qui a été déterminé expérimentalement (**Tableau 3.14**) :

Équation 3.42

$$M_{\text{SonBrut_Entrée_Des}} = \frac{M_{\text{SonDes_Entrée_Extrusion}}}{R_{\text{Des}}}$$

Tableau 3.14 Données utilisées pour la détermination de la masse de son brut en entrée de désamidonnation

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--|---|---------------------------------|
| $M_{\text{SonDes_Entrée_Extrusion}}$ | Masse de son désamidonné entrée dans l'extrudeur pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| R_{Des} | Rendement de désamidonnation (%) | Résultats procédé, Chapitre III |

L'inventaire de cette étape se décompose en deux sous-étapes. D'une part le lavage du son à proprement parler, et d'autre part l'essorage et le séchage de celui-ci afin de permettre un éventuel stockage. Les paramètres utilisés pour construire l'inventaire de l'étape de désamidonnation sont référencés **Tableau 3.15**.

Tableau 3.15 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape de désamidonnation

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|----------------------------|--|----------------------|
| Cap_{Des} | Masse de matière traitée en une désamidonnation (kg de son brut) | Matériel et méthodes |
| $CapT_{Essoreuse}$ | Capacité de traitement de l'essoreuse pour l'essorage du son désamidonné (kg de son sec/h) | Matériel et méthodes |
| $P_{Chauffe_Des}$ | Puissance de chauffe lors de la désamidonnation (kW) | Matériel et méthodes |
| $P_{Agitation_Des}$ | Puissance d'agitation lors de la désamidonnation (kW) | Matériel et méthodes |
| $P_{Essorage_Des}$ | Puissance d'essorage lors de la désamidonnation (kW) | Matériel et méthodes |
| $P_{Séchage_Des}$ | Puissance de séchage lors de la désamidonnation (kW) | Matériel et méthodes |
| $t_{Chauffe_Des}$ | Temps de chauffe lors de la désamidonnation (h) | Matériel et méthodes |
| $t_{Agitation_Des}$ | Temps d'agitation lors de la désamidonnation (h) | Matériel et méthodes |
| $t_{Essorage_Des}$ | Temps d'essorage lors de la désamidonnation (h) | Matériel et méthodes |
| $t_{Séchage_Des}$ | Temps de séchage lors de la désamidonnation (h) | Matériel et méthodes |
| $(L/S)_{Des}$ | Ratio Liquide/Solide employé lors de la désamidonnation (-) | Matériel et méthodes |
| N_{Lavage_Des} | Nombre de lavages mis en jeu lors de la désamidonnation (-) | Matériel et méthodes |
| $M_{SonBrut_Entrée_Des}$ | Masse de son brut nécessaire pour produire une UF (kg/UF) | Inventaire procédé |
| V_{Eau_Des} | Volume d'eau nécessaire à la désamidonnation (l) | Inventaire procédé |

→ **L'énergie totale impliquée dans l'étape de désamidonnation** est constituée de différentes composantes :

Équation 3.43

$$E_{Des} = \underbrace{E_{Chauffe_Des} + E_{Agitation_Des}}_{E_{Lavage_Des}} + \underbrace{E_{Essorage_Des} + E_{Séchage_Des}}_{E_{Séchage_Des}}$$

Où,

$$E_{Chauffe_Des} = \frac{P_{Chauffe_Des} \times t_{Chauffe_Des}}{Cap_{Des}} \times M_{SonBrut_Entrée_Des}$$

$$E_{Agitation_Des} = \frac{P_{Agitation_Des} \times t_{Agitation_Des}}{Cap_{Des}} \times M_{SonBrut_Entrée_Des}$$

$$E_{Essorage_Des} = \frac{P_{Essorage_Des}}{CapT_{Essoreuse}} \times M_{SonBrut_Entrée_Des}$$

$$E_{Séchage_Des} = \frac{P_{Séchage_Des} \times t_{Séchage_Des}}{Cap_{Des}} \times M_{SonBrut_Entrée_Des}$$

→ Cette étape met également en jeu un **volume d'eau** (V_{Eau_Des}) pour le lavage :

Équation 3.44

$$V_{Eau_Des} = \left(\frac{L}{S}\right)_{Des} \times N_{Lavage_Des} \times M_{SonBrut_Entrée_Des}$$

→ Enfin, des effluents aqueux sont émis ($V_{\text{Effluents_Des}}$), même s'ils contiennent de la matière organique en plus (amidon + pertes en son), le **volume de ces effluents** est assimilé au volume d'eau introduite pour le lavage.

Équation 3.45

$$V_{\text{Effluents_Des}} = V_{\text{Eau_Des}}$$

3.1.2.7.2 Broyage

La formule permettant d'établir les masses de pailles à broyer a été déterminée préalablement (**Équation 3.36**). L'inventaire des flux sur cette étape ne fait apparaître que l'**énergie** comme entrant (E_{Broyage}) (**Tableau 3.16**). Celle-ci est déterminée par la relation suivante :

Équation 3.46

$$E_{\text{Broyage}} = \frac{P_{\text{Broyeur}}}{\text{CapT}_{\text{Broyeur}}} \times M_{\text{Paille_Entrée_Extrusion}}$$

Tableau 3.16 Données utilisées pour la détermination de l'inventaire de production de l'étape de broyage

| Notation | Définition | Valeur issue de... |
|--|---|----------------------|
| $\text{CapT}_{\text{Broyeur}}$ | Capacité de traitement du broyeur (kg de paille/h) | Matériel et méthodes |
| $M_{\text{Paille_Entrée_Extrusion}}$ | Masse de paille entrée dans l'extrudeur pour produire une UF (kg) | Inventaire procédé |
| P_{Broyeur} | Puissance du broyeur (kW) | Matériel et méthodes |

3.2 CHOIX DES MÉTHODES D'ÉVALUATION

3.2.1 ReCiPe 2008

Afin de réaliser l'ACV générale menée au **Chapitre IV**, la méthode ReCiPe 2008 a été privilégiée. En effet, en 2010, le système de référence international des données du cycle de vie (*International Reference Life Cycle Data System – ILCD*) a produit des recommandations pour l'utilisation des méthodes pour chaque catégorie d'impacts intermédiaires (*Commission Européenne, 2010; Jolliet et al., 2010*) dans lequel, la méthode ReCiPe apparaît comme une des plus fiables.

Cette méthode est issue de l'évolution directe des méthodes EcoIndicateur 99 (*Goedkoop et al., 2000*) et CML 2002 (*Guinée et al., 2002*). Elle présente des valeurs actualisées des facteurs d'impacts pour plusieurs catégories, en particulier pour la toxicité humaine. Parmi les méthodes de caractérisation existantes (**Chapitre I, Paragraphe 3.1.2**), celle-ci est une des plus récentes et présente l'avantage d'être applicable à une échelle européenne, voire globale pour certaines catégories intermédiaires (changements climatiques, amincissement de la couche d'ozone et épuisement des ressources). De plus, elle couvre un nombre d'environ 3 000 substances, et est développée à un niveau intermédiaire (midpoint) et à un niveau de caractérisation des dommages (endpoint), ce qui permet d'avoir différents niveaux d'analyse (*Commission Européenne, 2010*).

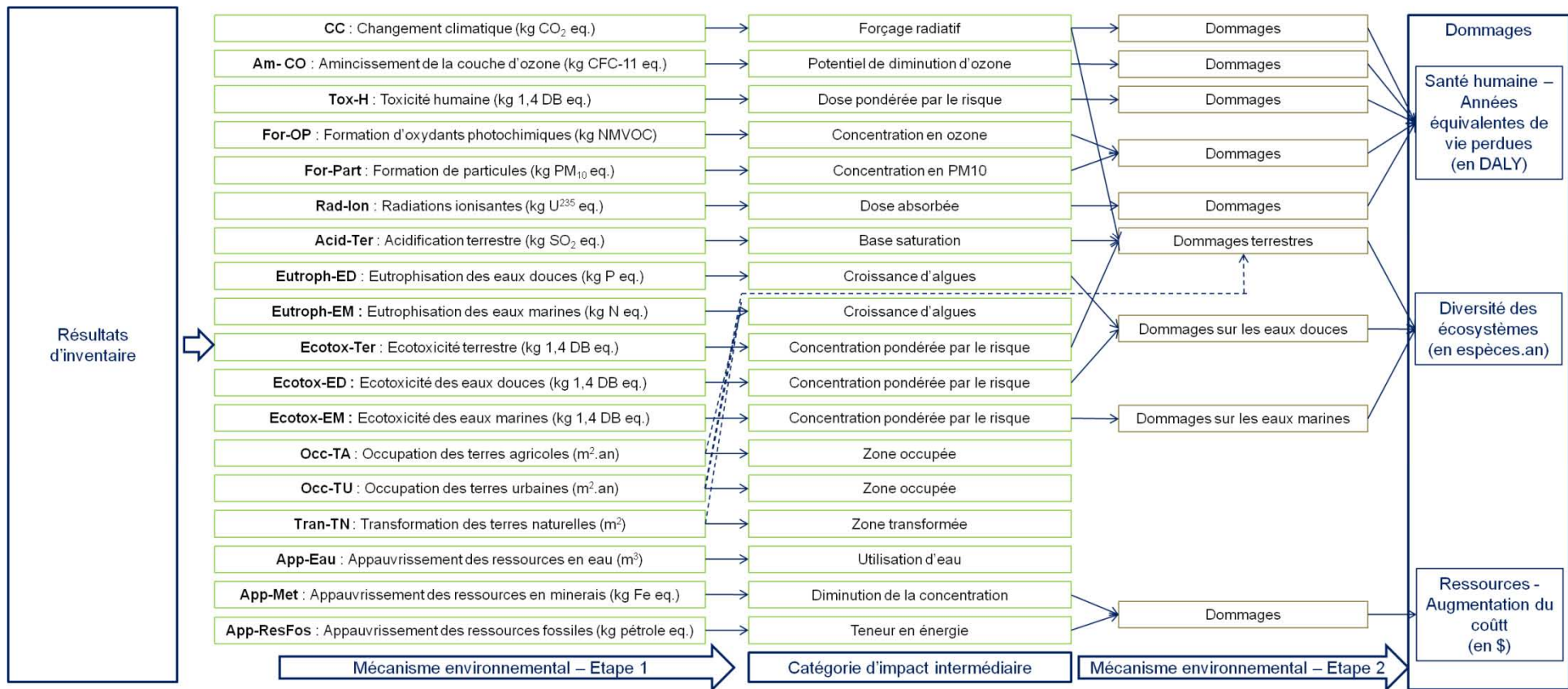


Figure 3.3 Représentation de la méthode ReCiPe 2008 (inspiré de (Commission Européenne, 2010; Jolliet et al., 2010))

DALY = Disability Adjusted Life Years. Représente les années équivalentes de vie perdues.

La structure de cette méthode, les unités de chacun des impacts intermédiaires et des dommages, ainsi que les abréviations employées dans la suite de ce manuscrit sont présentées **Figure 3.3**. Elle illustre les relations entre les paramètres d'inventaires, les indicateurs d'impacts intermédiaires et les indicateurs de dommages. ReCiPe 2008 comprend deux ensembles de catégories d'impacts associés à des facteurs de caractérisation. Dix-huit catégories d'impacts apparaissent au niveau intermédiaire, et la plupart de ces catégories intermédiaires sont converties et agrégées pour donner lieu à trois catégories de dommages : dommage sur la santé humaine, dommage sur la diversité des écosystèmes et dommage sur la disponibilité des ressources. Les informations détaillées relatives aux modèles employés pour construire la méthode sont disponibles par ailleurs (*Goedkoop et al., 2008*).

La méthode ReCiPe présente les résultats sous trois formes, qui diffèrent notamment sur les horizons temporels envisagés et la manière de gérer les incertitudes :

- « Individualist » : perspective temporelle courte, vision optimiste, basée sur l'idée que la technologie permettra d'éviter nombres de problème futurs ;
- « Hierarchist » : modèle consensuel, employé à moyen terme, souvent employé dans les modèles scientifiques et considéré comme étant le modèle par défaut ;
- « Egalitarian » : modèle avec vision à long terme, basé sur l'application du principe de précaution.

Les ACV présentées dans ce manuscrit sont menées avec le modèle Hierarchist (H).

3.2.2 Impact 2002+

Lorsqu'il s'est agi de tester la sensibilité des résultats à la méthode d'analyse choisie, c'est la méthode IMPACT 2002+ qui a été employée. Cette méthode permet également une analyse au niveau intermédiaire et au niveau des dommages. Par contre, elle diffère de la méthode ReCiPe (H) car elle intègre les effets d'une émission ou d'une extraction sur le long terme (500 ans). Une autre différence majeure réside dans la modélisation des impacts toxiques sur l'homme et l'écosystème.

Dans un premier temps, les résultats d'inventaires sont groupés en 14 catégories d'impacts intermédiaires présentant des mécanismes ou voies d'impact similaires (*Jolliet et al., 2010*). Ces dernières sont ensuite traduites en 4 catégories de dommages (**Figure 3.4**). Le détail de la méthode est décrit par *Jolliet et al. (2003)*.

3.2.3 USEtoxTM

Le modèle USEtoxTM est un modèle environnemental de caractérisation des impacts de toxicité humaine et d'écotoxicologie. Il décrit le devenir, l'exposition et l'effet de substances chimiques et propose des facteurs de caractérisation pour l'écotoxicité aquatique et pour la toxicité humaine en se focalisant sur les impacts cancérigènes, non cancérigènes et les impacts totaux pour des émissions dans différents compartiments (l'air urbain, l'air rural, l'eau douce, l'eau marine, les sols agricoles et/ou naturels) (*Rosenbaum et al., 2008*). Les unités employées s'expriment en unités comparatives toxiques (CTU – *Comparative Toxic Unit*). Il est issu d'un travail de recherche collaboratif afin d'harmoniser les différents modèles de caractérisation jusqu'alors développés. Son utilisation est conseillée pour l'évaluation des impacts toxiques et écotoxiques (*Commission Européenne, 2010*).

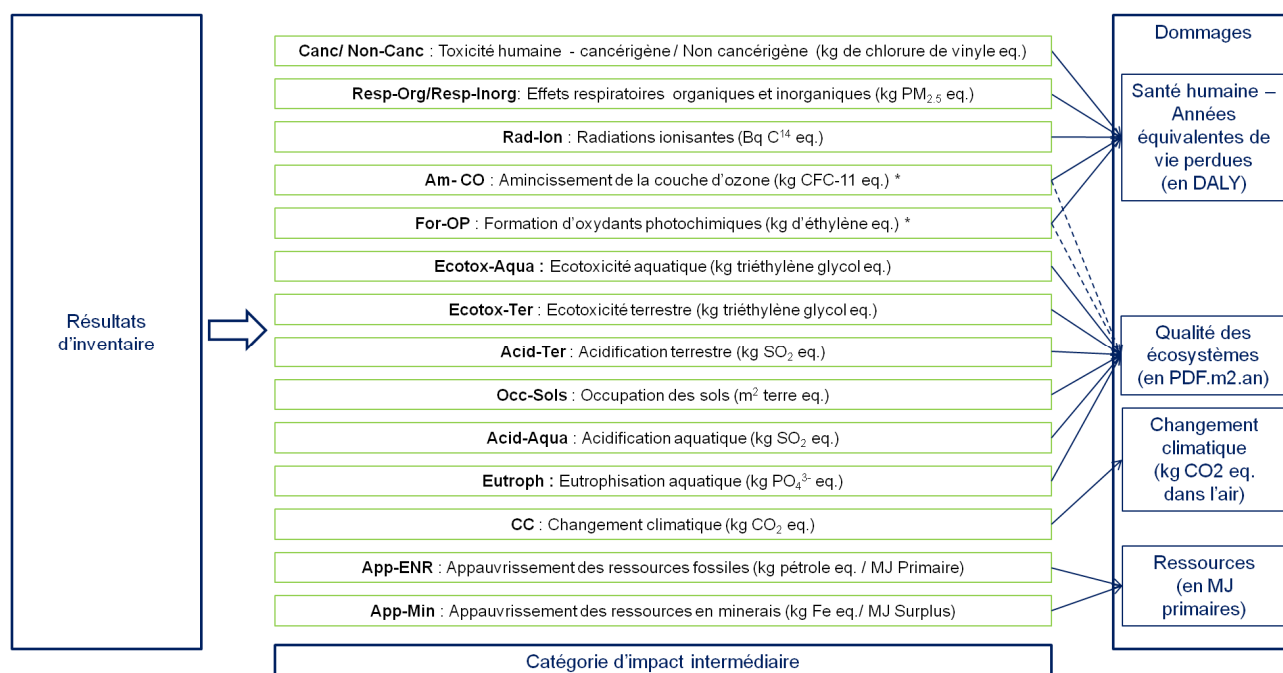


Figure 3.4 Représentation de la méthode IMPACT 2002+ (inspiré de (Commission Européenne, 2010; Jolliet et al., 2010))

* La formation d'oxydants photochimiques et la destruction de la couche d'ozone sont supposés contribuer aux impacts totaux sur les écosystèmes, cependant, le manque d'informations scientifiques ne permet pas actuellement de quantifier ceci. PDF.m².an exprime la fraction d'espèces disparues par m² et par an.

3.3 INTERPRÉTATION

3.3.1 Présentation des résultats

Les études ACV recensées dans la littérature choisissent habituellement d'étudier plus particulièrement certains impacts plutôt que d'autres. Ainsi, les indicateurs les plus souvent étudiés sont la consommation d'énergie primaire non renouvelable et les émissions de gaz à effet de serre (BIO Intelligence Service, 2009). Cependant, cette démarche débouche sur la perte d'un des avantages majeurs qu'est l'approche multicritère de l'ACV, et induit la possibilité de passer à travers l'identification de transferts de pollution d'une catégorie à l'autre. Afin d'éviter ces biais, l'étude menée ici caractérise donc l'ensemble des impacts intermédiaires. Par ailleurs, le choix de rester à un niveau d'analyse intermédiaire a aussi été fait, afin d'éviter la perte d'informations que peut induire le passage à un niveau de caractérisation des dommages (les facteurs de caractérisation employés dans les méthodes, peuvent conduire à masquer des résultats uniquement visibles à l'étape intermédiaire). A certains endroits, pour simplifier la lecture des graphes, les résultats à un niveau de caractérisation des dommages et à un niveau des scores uniques seront tout de même exploités.

Lors de la mise en place de démarches comparatives entre scénarios, les résultats seront exprimés en pourcentage relatif du scénario le plus fort. Cette représentation est largement utilisée dans la littérature et permet de lire, sur un même graphe, l'ensemble des impacts intermédiaires considérés.

3.3.2 Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité vise à éprouver la robustesse des résultats et leur sensibilité aux données, hypothèses et modèles utilisés (Jolliet *et al.*, 2010). Plusieurs possibilités s'offrent à l'analyste lorsqu'il souhaite tester la sensibilité de son étude :

- **Faire varier les valeurs de chacun des paramètres d'entrée du modèle et observer les conséquences sur les résultats obtenus.** Ce type d'étude ne sera pas réalisé lors de l'analyse de cycle de vie générale du procédé (**Chapitre IV**), car trop de paramètres pourraient être modifiés et il a été choisi de raisonner sur les conditions opératoires employées lors de la mise en œuvre à l'échelle pilote du procédé. En revanche, cette démarche sera bien employée au **Chapitre V** de ce manuscrit qui vise à étudier l'influence des conditions opératoires du procédé sur les résultats d'ACV, en considérant les étapes unitaires du procédé indépendamment les unes des autres.
- **Etudier l'influence de la méthode d'évaluation des impacts utilisée.** Ceci sera fait en testant simultanément la méthode ReCiPe et la méthode IMPACT 2002+, les deux méthodes actuellement les plus utilisées au niveau européen (**Paragraphe 3.2**).
- **Etudier l'incidence de certaines hypothèses sur le résultat de l'analyse.** Dans l'étude menée ici, lorsque c'est possible et pertinent, les hypothèses initialement posées seront revues afin d'observer leurs influences respectives sur les résultats.

3.3.3 Analyse des incertitudes

A ce jour, peu d'ACV estiment les incertitudes de leurs études. Cet aspect est pourtant clairement identifié comme un point clef de l'amélioration de la méthodologie. En effet, si l'incertitude totale de l'ACV est supérieure à la différence entre les impacts finaux des différents scénarios, aucune conclusion ne peut être avancée. La quantification de ces incertitudes apparaît donc comme un point indispensable à aborder.

Dans cette étude, la qualité des données a, dans un premier temps, été estimée de manière individuelle. La distribution de probabilité, pour chacune des données intervenant dans l'étude a été déterminée. Dans un second temps, la méthode statistique de Monte Carlo a permis d'obtenir l'incertitude globale sur les scénarios étudiés.

3.3.3.1 Qualité des données : utilisation des indicateurs de qualité de Weidema et Waesnaes (1996)

Seules les erreurs rencontrées lors de la phase d'inventaire sont quantifiées ici. La démarche consiste à évaluer les incertitudes relatives à l'écart entre la donnée réelle à disposition et celle que fournit la base de donnée Ecoinvent. En ACV, comme il est rare d'avoir à disposition suffisamment de mesures pour ajuster la loi de distribution sur une loi log-normale ou gaussienne, l'estimation des incertitudes se fait le plus souvent sur la base d'indicateurs de qualité. Ici les indicateurs développés par Weidema et Waesnaes (1996) ont été utilisés. Ceux-ci concernent la fiabilité des données, leur exhaustivité, les corrélations géographiques, temporelles et technologiques et la taille de l'échantillon. La démarche consiste à attribuer à ces six indicateurs, un score allant de 1 à 5 selon une grille de critères d'attribution (**Tableau 3.17**). Les indicateurs concernant l'exhaustivité et la taille de l'échantillon n'ont pas été considérés dans cette étude, car elle vise un procédé pilote jamais étudié par ailleurs. Leur valeur par défaut est donc de

1. Pour les autres indicateurs, les critères de *Weidema et Waesnaes* ont été utilisés pour évaluer la fiabilité de la donnée en elle-même. Pour les paramètres « corrélation temporelle », « corrélation géographique » et « corrélation technologique », l'évaluation s'est faite grâce à une comparaison entre la donnée réelle et les métadonnées associées à la donnée d'émission et d'extraction d'EcoInvent utilisée. En effet, celles-ci fournissent notamment des informations relatives à la portée géographique et temporelle des données, aux limites du système couvert par les données, à leur caractère agrégé ou non, aux sources considérées (littérature ou site de production), etc. A chaque score attribué par indicateur, correspond un facteur d'incertitude (**Tableau 3.17**).

A ces facteurs d'incertitude, est ajouté un facteur d'incertitude de base qui dépend de la substance émise ou extraite (généralement faible pour les émissions bien connues, les gaz à effets de serre (GES) par exemple, mais élevée pour des substances telles que les métaux lourds dont les émissions dépendent de nombreux paramètres).

La variance avec un intervalle de confiance de 95% est alors calculée par la formule détaillée **Équation 3.47**, et vient par la suite compléter les valeurs des différents flux de référence rentrés sur Simapro :

Équation 3.47 Calcul de la variance avec un intervalle de confiance de 95%

$$SD_{95} = \exp\sqrt{\ln(U_1)^2 + \ln(U_2)^2 + \ln(U_3)^2 + \ln(U_4)^2 + \ln(U_5)^2 + \ln(U_6)^2 + \ln(U_b)^2}$$

U₁ : incertitude sur la fiabilité
 U₂ : incertitude sur l'exhaustivité
 U₃ : incertitude sur la corrélation temporelle
 U₄ : incertitude sur la corrélation géographique
 U₅ : incertitude sur la corrélation technologique
 U₆ : incertitude sur la taille de l'échantillon
 U_b : incertitude de base

Tableau 3.17 Indicateur de qualité des données et facteurs d'incertitude (sans dimension) associés (Jolliet et al., 2010)

| Indicateur | Score de qualité | | | | |
|----------------------------------|--|--|---|---|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Fiabilité | Données vérifiées basées sur des mesures F = 1,00 | Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures F = 1,05 | Données non vérifiées partiellement basées sur des hypothèses F = 1,10 | Estimation qualifiée (par exemple par un expert industriel) F = 1,20 | Estimation non qualifiée F = 1,50 |
| Exhaustivité | <i>Données représentatives d'un échantillon suffisant d'entreprises sur une période adéquate</i> F = 1,00 | <i>Données représentatives d'un petit nombre d'entreprises mais pour des périodes adéquates</i> F = 1,02 | <i>Données représentatives pour un nombre adéquat d'entreprises mais pour des périodes plus courtes</i> F = 1,05 | <i>Données représentatives mais pour un petit nombre d'entreprises et pour des courtes périodes ou données incomplètes pour un nombre adéquat d'entreprises et périodes</i> F = 1,10 | <i>Représentativité inconnue ou données incomplètes provenant d'un petit nombre d'entreprises et/ou pour des périodes plus courtes</i> F = 1,20 |
| Corrélation temporelle | Moins de 3 ans de différence avec l'année d'étude F = 1,00 | Moins de 6 ans de différence F = 1,03 | Moins de 10 ans de différence F = 1,10 | Moins de 15 ans de différence F = 1,20 | Age des données inconnu ou plus de 15 ans de différence F = 1,50 |
| Corrélation géographique | Données de la zone à l'étude F = 1,00 | Données moyennes d'une zone plus large dans laquelle la zone à l'étude est incluse F = 1,01 | Données d'une zone ayant des conditions similaires F = 1,02 | Données d'une zone ayant des conditions légèrement similaires F = (-) | Données d'une zone inconnue ou zone avec des conditions de production très différentes F = 1,10 |
| Corrélation technologique | Données d'entreprises, de processus et matériaux à l'étude F = 1,00 | Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes entreprises F = (-) | Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes technologies F = 1,20 | Données sur des processus ou matériaux relatifs mais de technologies identiques F = 1,50 | Données sur des processus ou matériaux relatifs mais de technologies différentes F = 2,00 |
| Taille de l'échantillon | >100, mesures continues F = 1,00 | >20 F = 1,02 | >10 F = 1,05 | ≥3 F = 1,10 | Inconnu F = 1,20 |

3.3.3.2 La méthode statistique de Monte-Carlo

La **méthode de Monte Carlo** est une méthode statistique qui permet de déterminer quelle est l'incertitude sur le résultat final, due aux incertitudes sur les paramètres d'entrée du modèle. Elle permet ainsi de déterminer dans quelle mesure une différence entre deux scénarios est significative.

L'analyse de la qualité des données réalisée selon la méthode présentée ci-dessus permet dans un premier temps d'identifier les paramètres d'entrée du modèle et de déterminer le type de distribution de probabilité qui les caractérise. Par la suite, la méthode de Monte Carlo consiste à tirer aléatoirement une valeur pour chacun des paramètres d'entrée dans la limite de la loi de distribution de probabilité qui le caractérise. Un set de valeur ($p_{1,i}$, $p_{2,i}$, $p_{3,i}$, etc.) est ainsi obtenu, qui permet de calculer un résultat final S_i . Celui-ci constitue une des données d'entrée du modèle final. L'opération est répétée un grand nombre de fois ($n > 1000$) et l'analyse statistique des résultats obtenus permet de définir la distribution sur le résultat final S (**Figure 3.5**).

Pour déterminer dans quelle mesure la différence entre deux scénarios est significative, il convient d'effectuer la comparaison sur la différence relative entre les deux scénarios. La méthode consiste alors à calculer le score de chacun des scénarios (S_A et S_B) pour un même jeu de valeurs des paramètres d'entrée. $(S_B - S_A)/S_A$ représente la différence relative. L'opération est répétée un grand nombre de fois ($n > 1000$), et l'analyse de la distribution de la différence relative permet alors de déterminer la probabilité que $(S_B - S_A)/S_A$ soit inférieure ou supérieure à 0 (**Figure 3.5**).

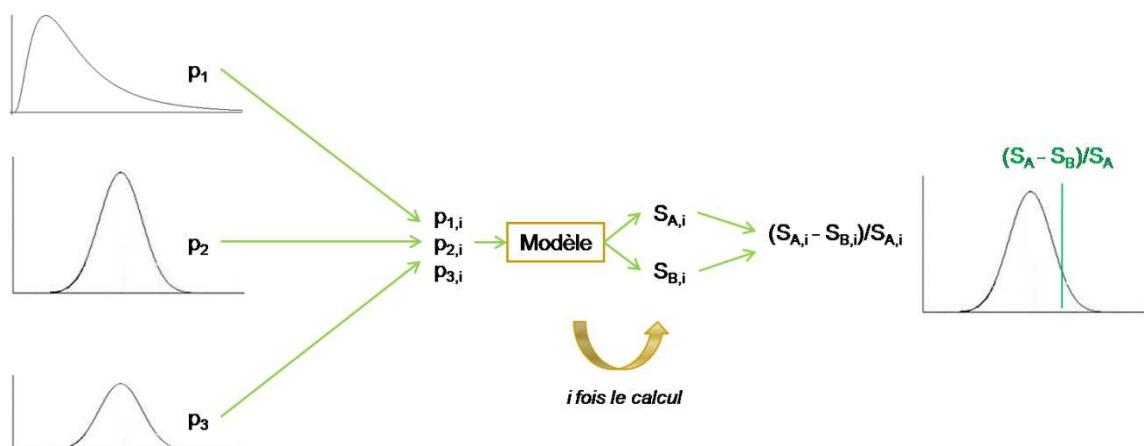


Figure 3.5 Incertitude sur le résultat : analyse de Monte-Carlo (Jolliet et al., 2010)

3.4 OUTILS UTILISÉS

3.4.1 Bases de données

Un certain nombre de bases de données présentes dans la littérature permettent la réalisation de la phase d'inventaire. Le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) ainsi que la Commission Européenne, via leur portail du répertoire des ressources ACV (Commission

Européenne, 2012; Programme des Nations Unies pour l'Environnement, 2012) mettent à jour et rendent accessibles un certains nombres d'informations relatives aux bases de données ACV.

Pour l'étude menée ici, c'est la base de données **Ecoinvent v2.2** qui a été utilisée. En effet, pour une application à l'échelle européenne, elle s'avère être, de par sa fiabilité et son caractère complet, une des plus plébiscitées (*Jolliet et al., 2010; Programme de recherche écotecnologies et développement durable, 2012*). Elle compile des informations quantitatives sur les émissions et extractions induites par un grand nombre de produits et de services classifiés en grands thèmes (Approvisionnement en énergie, Matériaux et processus de construction, Produits chimiques, Détergents, Papiers graphiques, Services de traitement des déchets, Produits et processus agricoles, Transports). Si cette base de données procure les informations spécifiques à une région ou à un pays particulier pour certains processus, d'autres ont un périmètre plus large et s'appliquent à l'Europe dans sa totalité ou même à un niveau mondial. *Jolliet et al. (2010)* affirment que les variations entre les bases de données elles-mêmes sont souvent plus grandes que les variations régionales dans une même base de données. La cohérence des données, assurée par l'utilisation d'une base de données unique, a donc été privilégiée. Dans la mesure du possible les données obtenues à l'échelle française ont été employées. Sinon, ce sont les données à l'échelle européenne qui ont été préférées, et lorsque ces données n'étaient disponibles que pour un pays, la donnée de ce pays a été préférée à l'utilisation d'une autre base de données, même si la zone géographique n'était pas exactement adaptée. Une description de la base de données est faite par *Frischknecht et al. (2005)*.

3.4.2 Logiciels d'ACV

En ACV, l'évaluation des impacts fait entrer en jeu des calculs matriciels qui, si la méthode de caractérisation employée s'y prête, peuvent tout à fait être réalisés dans un logiciel tel qu'Excel. Cependant, selon la complexité de l'étude menée, la phase de recueil et de manipulation des données peut s'avérer assez importante, et il devient alors inévitable de se servir d'outils spécialisés pour le traitement de celles-ci (*Kniel et al., 1996*). Parmi les plus largement utilisés, peuvent notamment être cités : GaBi (PE International), Umberto (ifu Hamburg GmbH) et Simapro (Pré Consultants). Une liste plus exhaustive est fournie par la commission européenne (*Commission Européenne, 2012*).

Lors de ces travaux, un calculateur Excel a été construit pour réaliser l'ACV sur le procédé global pour une condition. Cependant, afin de pouvoir étudier les différents scénarios et de réaliser une étude de sensibilité plus facilement, le logiciel Simapro v7.2 a été employé. Cet outil est à la base créé pour la réalisation d'ACV produit, mais il est suffisamment flexible pour qu'il puisse être employé à la réalisation d'ACV procédé. Outre le fait qu'il soit le logiciel le plus utilisé en France et le plus adapté à une présentation simple des résultats d'inventaire, il permet :

- l'accès à Ecoinvent et à l'ensemble des processus unitaires de cette base de données ;
- l'accès à l'analyse détaillée de la contribution des processus d'un système ;
- l'analyse de la contribution des différents polluants aux différentes catégories d'impact ;
- l'étude de la propagation de l'incertitude par la méthode de Monte Carlo.

4 CONCLUSION : PRÉSENTATION DES CAMPAGNES D'EXTRUSION

Au cours de ces travaux de thèse, trois campagnes de production ont été réalisées, permettant d'obtenir les résultats détaillés au **Chapitre III**. Les schémas fonctionnels de ces campagnes de productions sont présentées ci-dessous.

4.1 CONDITION A, DÉSAMIDONNATION À L'EAU

En juin 2010, l'ensemble des opérations unitaires présentées **Figure 2.1** ont été testées selon le schéma fonctionnel présenté **Figure 4.1**. Après chaque opération unitaire, un échantillon d'extrait à été mis de côté pour analyse afin d'obtenir des réponses quant à l'effet de chacune des étapes.

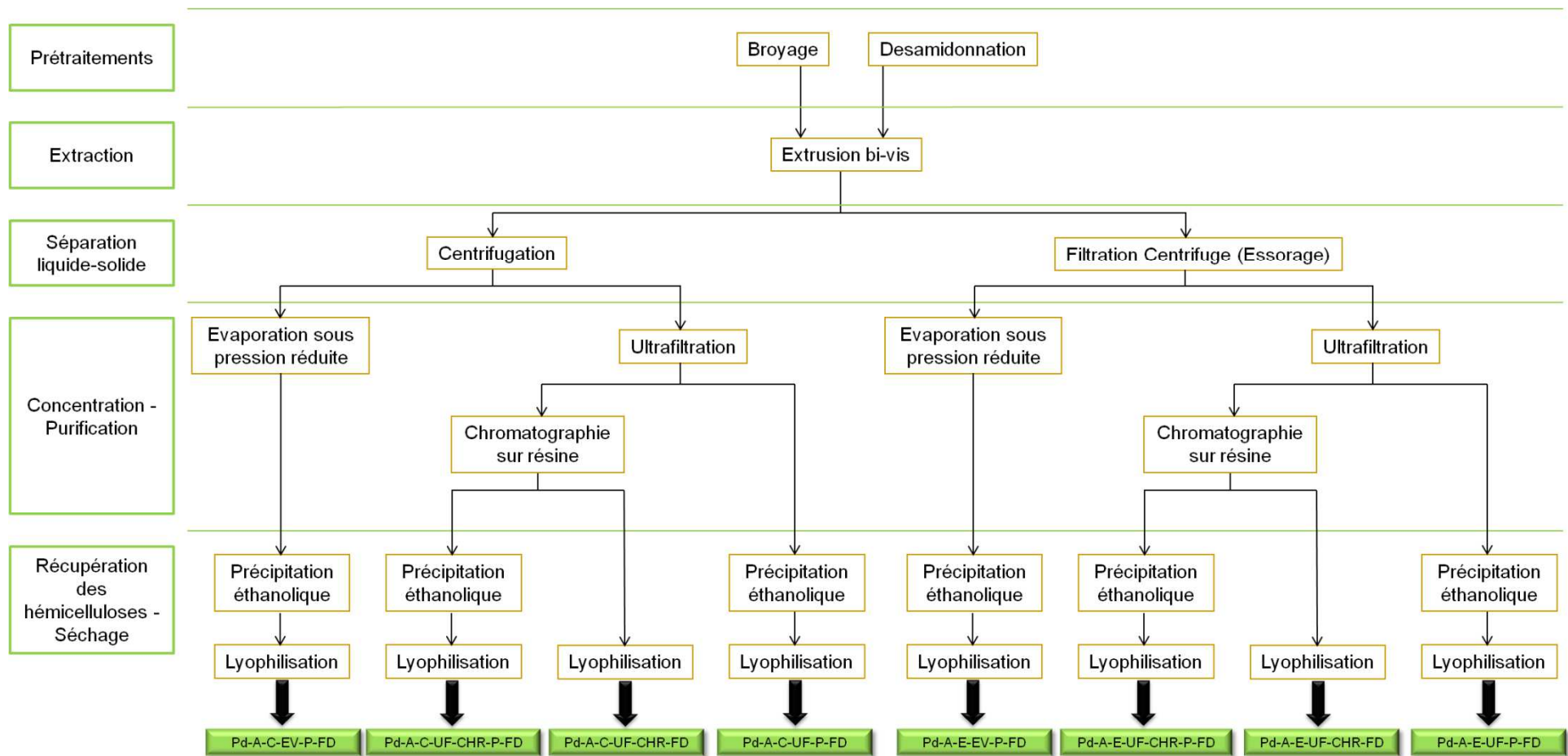


Figure 4.1 Schéma fonctionnel de l'extrusion menée pour la condition A, avec une désamidonnation par lavage à l'eau

4.2 CONDITION B, DÉSAMIDONNATION À L'EAU

La campagne d'extrusion menée en avril 2011 visait à comparer les résultats obtenus lors de la première campagne à une autre condition d'extrusion. Suite aux résultats obtenus sur la première campagne, un nouveau schéma fonctionnel, plus simple, a été envisagé pour la condition B (**Figure 4.2**).

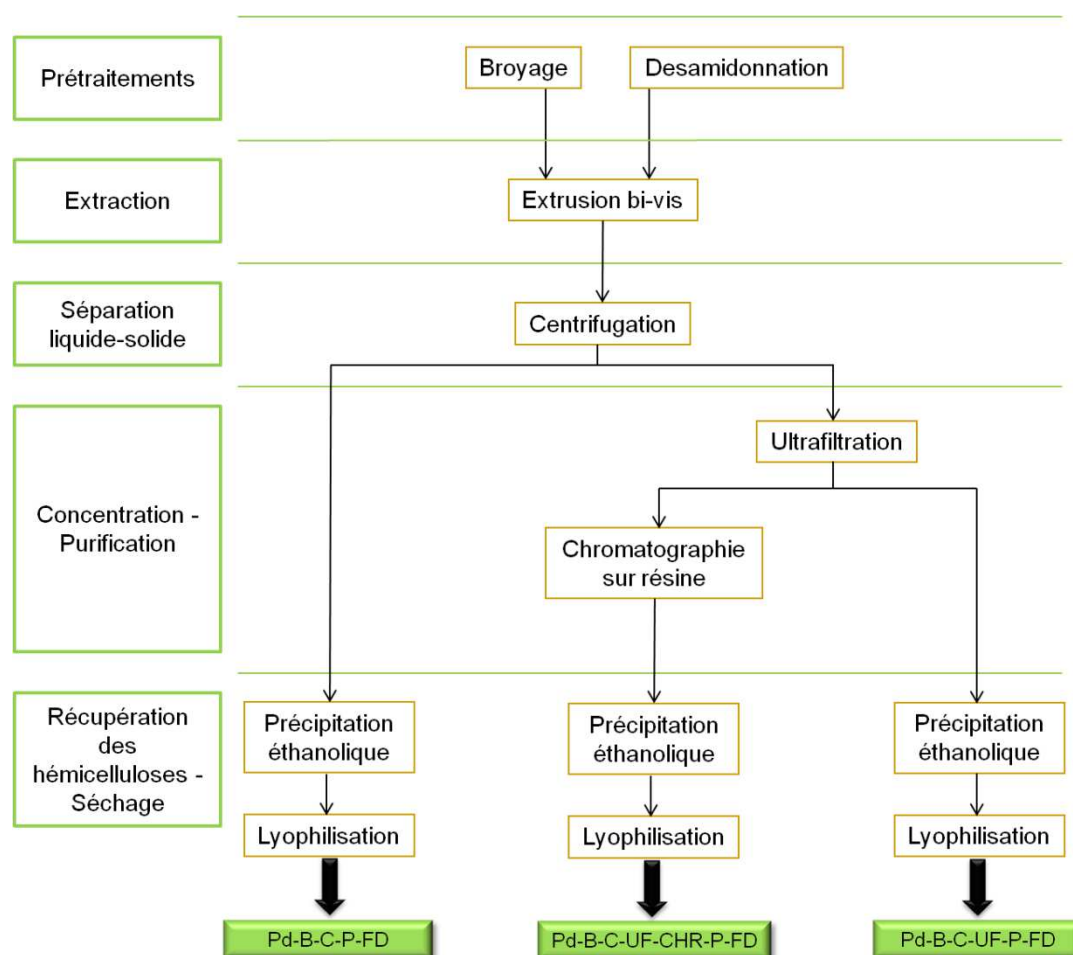


Figure 4.2 Schéma fonctionnel de l'extrusion menée pour la condition B, avec une désamidonnation par lavage à l'eau

4.3 CONDITION B, DÉSAMIDONNATION PAR VOIE ENZYMATIQUE

Enfin, en mars 2012, les résultats des deux campagnes précédentes nous ont amenés à tester à nouveau la condition B, mais en procédant à une désamidonnation du son par voie enzymatique plutôt qu'aqueuse. Le schéma fonctionnel de cette campagne d'extrusion est présenté **Figure 4.3**.

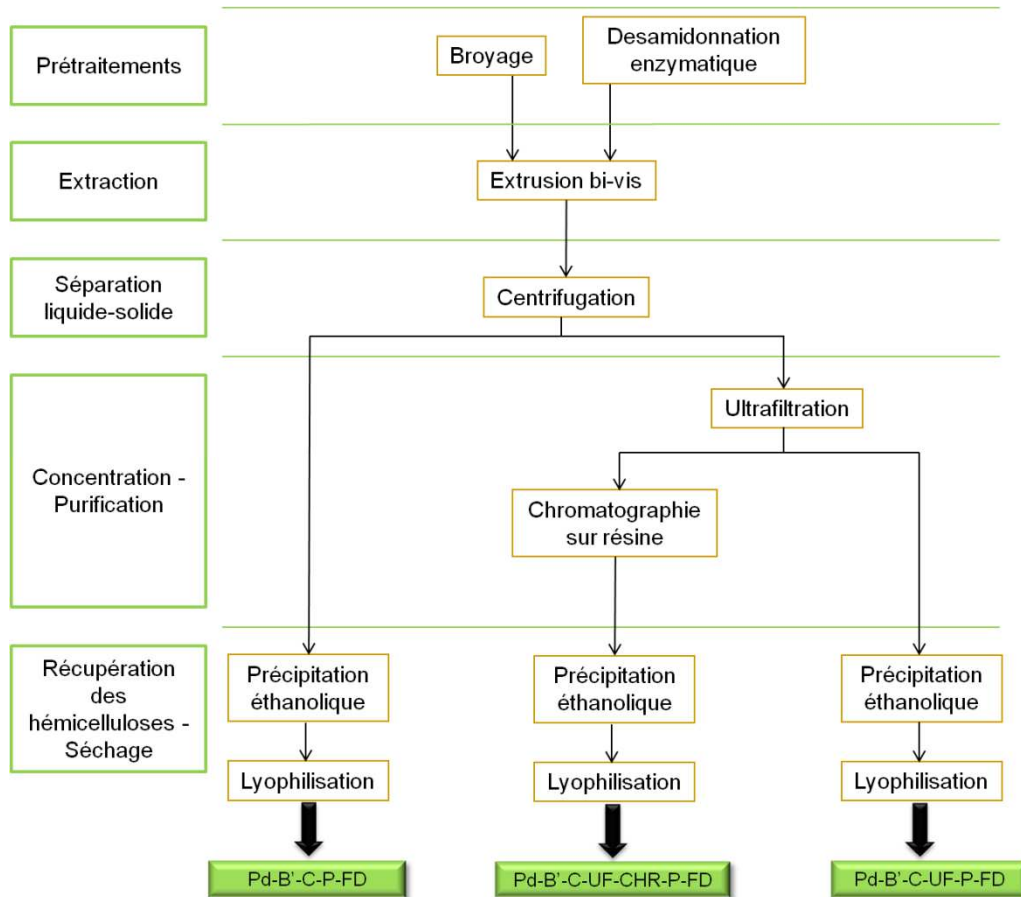


Figure 4.3 Schéma fonctionnel de l'extrusion menée pour la condition B, avec une désamidonnation enzymatique



ÉTUDE DES POTENTIALITÉS D'EXTRACTION ET DE VALORISATION D'HÉMICELLULOSES DE BLÉ À UNE ÉCHELLE PILOTE

-
- Evaluation des performances techniques du procédé à l'échelle pilote
 - Comparaison de deux conditions d'extrusion bi-vis
 - Valorisation des poudres produites : étude des propriétés filmogènes par mise en forme en extrusion mono-vis
-

SOMMAIRE

ETUDE DES POTENTIALITÉS D'EXTRACTION ET DE VALORISATION D'HÉMICELLULOSES DE BLÉ À UNE ÉCHELLE PILOTE

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | INTRODUCTION | 155 |
| 2 | PERFORMANCE EVALUATION OF A SEMI-INDUSTRIAL PRODUCTION PROCESS OF ARABINOXYLANS FROM WHEAT BRAN | 156 |
| 2.1 | Introduction..... | 158 |
| 2.2 | Materials and Methods..... | 160 |
| 2.2.1 | Extraction process..... | 160 |
| 2.2.2 | Purification process..... | 161 |
| 2.2.3 | Powder recovery..... | 162 |
| 2.2.4 | Analytical | 162 |
| 2.3 | Results and discussion | 163 |
| 2.3.1 | General description of the process..... | 163 |
| 2.3.2 | Extraction..... | 164 |
| 2.3.3 | Liquid-solid separation | 166 |
| 2.3.4 | Concentration and purification | 168 |
| 2.4 | Conclusion..... | 172 |
| 3 | COMPARISON OF DIFFERENT TWIN-SCREW EXTRACTION CONDITIONS FOR ARABINOXYLANS PRODUCTION | 173 |
| 3.1 | Introduction..... | 174 |
| 3.2 | Materials and Methods..... | 176 |
| 3.2.1 | General description of the process..... | 176 |
| 3.2.2 | Extraction process..... | 177 |
| 3.2.3 | Purification process..... | 179 |
| 3.2.4 | Powder recovery..... | 180 |
| 3.2.5 | Analytical | 180 |
| 3.3 | Results and discussion | 181 |
| 3.3.1 | Raw material..... | 181 |
| 3.3.2 | Extraction..... | 182 |
| 3.3.3 | Concentration and purification | 185 |
| 3.3.4 | Recovery yields | 187 |

| | |
|--|------------|
| 3.4 Conclusion..... | 188 |
| 4 EXTRUDED FILMS FROM WHEAT BRAN HEMICELLULOSES | 190 |
| 4.1 Introduction..... | 191 |
| 4.2 Materials and Methods..... | 193 |
| 4.2.1 Hemicelluloses extraction and purification process..... | 193 |
| 4.2.2 Film formation..... | 196 |
| 4.2.3 Film characterisation..... | 197 |
| 4.3 Results and Discussion | 198 |
| 4.3.1 Characteristics of cast and extruded films plasticized with glycerol and sorbitol..... | 198 |
| 4.3.2 Effect of powder composition and plasticizers on extruded film properties..... | 203 |
| 4.4 Conclusion..... | 206 |
| 5 CONCLUSION | 207 |

1 INTRODUCTION

Ce premier chapitre de résultats vise à **étudier les potentialités d'extraction et de valorisation des hémicelluloses de blé à une échelle pilote**.

Pour cela, les différentes étapes du procédé de fractionnement et de purification des résidus de blé ont été mises en œuvre pour deux conditions d'extrusion différentes au cours de trois campagnes d'expérimentation. Celles-ci sont par ailleurs détaillées en conclusion du **Chapitre II**. Lors du fractionnement, les extraits et poudres obtenus ont été caractérisés après chaque étape unitaire. Ces caractérisations sont le fruit de mesures faites au laboratoire de chimie agro-industrielle, excepté pour les contenus en carbohydrates qui ont été quantifiés grâce à l'aide de notre partenaire, le laboratoire « Biopolymères, Interactions, Assemblage » de l'INRA d'Angers-Nantes. L'applicabilité des poudres obtenues, sous forme de production de films, a également pu être étudiée. Cette étude présente ainsi l'originalité de fournir des éléments de réponses sur les potentialités de valorisation des résidus de blé depuis la matière première jusqu'au produit.

Ce chapitre se décompose en trois parties, rédigées sous forme de publications.

- Un premier article analyse la mise en place du procédé pilote de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé mettant en œuvre un extrudeur bi-vis et une série d'opérations unitaires permettant de concentrer et de purifier l'extrait obtenu. Les performances du procédé sont étudiées en considérant les rendements et les puretés en hémicelluloses obtenues. Elle est intitulée « *Performance evaluation of a semi-industrial production process of arabinoxylans* » et permet de déterminer quelle est la faisabilité, à une échelle pilote, de ce procédé innovant¹.
- Un deuxième article, dont le titre est « *Comparison of different twin-screw extraction conditions for hemicelluloses production* », compare deux conditions d'extrusion, identifiées dans des travaux antérieurs comme des conditions optimales en termes de rendement et de pureté des hémicelluloses obtenues, mais jamais testées à l'échelle pilote. Elle permet de valider la faisabilité du procédé dans des conditions opératoires différentes et d'en comparer les performances².
- Une troisième, « *Extruded films from wheat bran hemicelluloses* », s'intéresse plus particulièrement à la mise en forme de films d'hémicelluloses par extrusion mono-vis. Les caractéristiques techniques des films obtenus sont comparées à celles de films fabriqués par casting avec les mêmes poudres et ceux de la littérature. Cette étude détermine ainsi quelles sont les potentialités de valorisation sous forme de films produits en continu et à une échelle pilote des poudres précédemment produites³.

¹ Cet article a été soumis au journal « *Bioresource Technology* » en novembre 2012.

² Cet article sera complété par la caractérisation des extraits intermédiaires (contenu en carbohydrates) et soumis au journal « *Bioresource Technology* ».

³ Cet article sera complété par des mesures effectuées au laboratoire de chimie et microbiologie appliquées de l'université d'Helsinki (microscopie optique, DMA et tests de sorption) et soumis au « *Journal of Agricultural and Food Chemistry* ».

2 PERFORMANCE EVALUATION OF A SEMI-INDUSTRIAL PRODUCTION PROCESS OF ARABINOXYLANS FROM WHEAT BRAN

Ce premier article vise à **étudier la mise en place d'un procédé pilote de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé** mettant en œuvre un extrudeur bi-vis et une série d'étapes permettant de concentrer et de purifier l'extrait obtenu. La comparaison des performances techniques d'opérations unitaires ayant des fonctions similaires permet de construire de manière originale ce procédé.

La synthèse bibliographique menée au **Chapitre I** a mis en avant l'importance du gisement de polymères d'intérêts que représentent les hémicelluloses. Néanmoins, la complexité des liaisons dans lesquelles elles sont engagées au sein de la paroi cellulaire ainsi que leur forte réactivité en font un polymère difficile à raffiner. Le référencement des études traitant de l'extraction des hémicelluloses à partir de blé a montré une forte diversité des techniques employées. Toutefois, les extractions jusqu'alors envisagées conduisent à la formation de solutions complexes qui doivent ensuite être purifiées. En outre, nombre de ces travaux n'étudient qu'une partie du procédé, ou ne proposent une production d'hémicelluloses qu'à une échelle laboratoire. L'intérêt d'obtenir des arabinoxylanes purifiés à grande échelle a pourtant été identifié comme un enjeu certain (*Du et al., 2009*). Par ailleurs, la quasi-totalité de ces travaux procèdent à une récupération de la fraction hémicellulosique par précipitation éthanolique, étape coûteuse qu'il conviendrait d'éviter à l'échelle pilote.

En réponse à ceci, des travaux menés au laboratoire ont démontré la forte potentialité de l'extrusion bi-vis comme technique de fractionnement qui permettrait de produire, en continu et à une échelle pilote, des extraits hémicellulosiques. Cependant, cette étape d'extrusion bi-vis conduit, elle aussi, à la production d'extraits complexes, et doit être assortie d'étapes de concentration, de purification et de récupération des hémicelluloses dont la faisabilité à échelle pilote reste à démontrer. L'objectif majeur qui sous-tend cette étude est de déterminer si la précipitation éthanolique peut être remplacée par la combinaison d'une étape d'ultrafiltration avec une étape de chromatographie sur résine. La description technique de ces étapes ainsi que les différentes voies de fractionnement envisagées sont présentées au **Chapitre II**. Les conditions d'extrusion employées dans cette première étude correspondent à la condition A ; elles sont rappelées dans la partie matériel et méthodes de l'article.

Les travaux présentés ici visent à répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les avantages et inconvénients de chaque opération unitaire envisagée ?
- Quelles sont les performances du procédé, selon les différentes configurations considérées, en termes de rendements en hémicelluloses et de puretés des poudres récupérées ?
- Quels sont les verrous à lever pour générer un procédé viable à l'échelle pilote ?

Le déroulement de cet article suit la configuration du procédé. Une première partie présente les compositions des différentes fractions avant et après l'extrusion bi-vis (paille, son, raffinat et

extrait). La comparaison des résultats obtenus avec des études à plus petite échelle et en réacteur agité permet de mettre en lumière les spécificités de l'extrusion bi-vis. Une étape de séparation liquide-solide est ensuite mise en place afin d'éliminer les matières en suspension qu'il contient. Deux opérations unitaires sont comparées : une centrifugation et un essorage centrifuge. Les compositions des extraits obtenus après évaporation, ultrafiltration et chromatographie sur résine permettent d'observer l'effet de chacune des étapes sur la composition des extraits. Enfin, l'observation de la composition des poudres hémicellulosiques, en termes de coloration, de composition et des rendements en arabinoxylanes permet de statuer sur l'efficacité de chaque voie de fractionnement et de purification envisagée.

This article has been proposed to *Bioresource Technology*

Leslie JACQUEMIN^{a,b}, Assad MOGNI^{a,b}, Rawan ZEITOUN^{a,b}, Cécile GUINOT^c, Caroline SABLAYROLLES^{a,b}, Luc SAULNIER^c, Pierre-Yves PONTALIER^{a,b}

^aUniversité de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), F-31030 Toulouse, France

^bINRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France

^cINRA, UR 1268 BLA, F44316 Nantes, France

Abstract

A process for hemicellulose fractionation and purification from wheat straw and bran has been investigated. The aim of the study was to define on a pilot scale, the efficiency of a process combining twin-screw extrusion and refining steps such as ultrafiltration and chromatography to replace alcoholic precipitation, for the production of fractions enriched in arabinoxylans.

Extraction by twin-screw extrusion gave a complex extract containing only 22.7 % carbohydrates, which required concentration and purification steps. The comparison of two liquid-solid separation options, has demonstrated the benefits of using centrifugation to remove the matter in suspension before the subsequent concentration and purification steps. Evaporation (EV) followed by ethanol precipitation (P) and freeze-drying (FD), gave an arabinoxylans yield of 25.7 % (dry weight of (xylose+arabinose) in powder/dry weight of (xylose+arabinose) in bran) with 24.1 % arabinoxylans content. However, this procedure also used a large amount of ethanol. The other purification process studied was based on a combination of ultrafiltration (UF), anion exchange chromatography (CHR) and freeze-drying (FD), without precipitation. It gave a yield of arabinoxylans into the hemicellulosic powders of 24.3 % and an arabinoxylans content of 13.9 %. Thus, despite the obvious interest of using ultrafiltration for demineralization, and anion exchange chromatography for decolouration, the technical performance of the alcoholic precipitation process appears to be more attractive.

Keywords: Arabinoxylans, Wheat polysaccharides extraction, Twin-screw extrusion, Ultrafiltration, Anion-exchange chromatography.

2.1 INTRODUCTION

Wheat straw and wheat bran are sources of cell-wall polysaccharides such as hemicelluloses, cellulose and lignin. Hemicelluloses of wheat straw and bran mainly consist in xylan type polymers, which are the most abundant cell wall polymers after cellulose in the majority of higher plants. They are formed of a linear backbone of (1-4)-linked β -D-xylopyranosyl units more or less branched by side-chains on the position O-2, O-3 or both of the xylosyl units. Xylans exhibit different extent of substitution and side chains type according to the cellular type encountered in the various tissues of wheat bran and straw. Xylose represent generally more than 50 % (weight basis) of the polymer and single units of α -L-arabinofuranose and α -D-glucuronic acid (and its methyl ether, 4-O-methyl-glucuronic acid) are the most frequent side-chains, and the polymers are referred to as arabinoxylans (AX), glucuronoxylans (GX) or glucuronoarabinoxylans (GAX) depending on the presence of the glycosyl units in the side chains. Xylopyranosyl and galactopyranosyl residues associated with arabinofuranosyl residues are also found as short side chains of 2-3 sugar units. In addition acetic acid and hydroxycinnamic acids (ferulic and p-coumaric acids) are found as esters, on xylosyl and arabinosyl residues, respectively. Xylans or heteroxylans are one of the most abundant organic materials on earth and have the potential to be incorporated into a wide variety of applications, such as film-former substances, thickeners, emulsifiers, stabilizers and binders in the food, pharmaceutical and cosmetic industries (Jain *et al.*, 2000; Spiridon *et al.*, 2008). Therefore, much work has been undertaken investigating possible hemicellulose fractionation processes.

Various extraction and purification procedures to isolate xylans have been proposed. For example, the influence of physical action such as ultrasound on the extractability of xylan structures has been studied (Ebringerová *et al.*, 2002; Hromádková *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2004). Steam explosion treatment has also been investigated for recovery of heteroxylans (Glasser *et al.*, 1998), but it results in severe degradation of the polymers with consequently low recovery yields (Glasser *et al.*, 2000). Coupled with the expense related to the equipment and process operating, steam explosion is not an attractive option for isolating hemicelluloses. Nevertheless, combined with the use of alkaline agents in order to increase the solubilization of arabinoxylans instead of lignin and cellulose, steam explosion is an efficient tool for monomeric sugar recovery (Sun *et al.*, 2005; Kravczyk *et al.*, 2007). Used like this, steam explosion can achieve high extraction yields, but results in a concomitant depolymerisation of hemicelluloses, which is attractive for subsequent alcoholic fermentation or xylose transformation (Puls *et al.*, 2004), but not for polymer isolation (Glasser *et al.*, 2000). Alkaline reagents hydrolyze ester linkages and break hydrogen bonds between the hemicelluloses and the other cell-wall components liberating hemicelluloses in the aqueous media (Fang *et al.*, 1999). Different alkaline reagents such as sodium or potassium hydroxide have been widely used (Sun *et al.*, 1995; Boichicchio *et al.*, 2003; Bendabou *et al.*, 2007; Derriche *et al.*, 2007). Oxidizing agents like hydrogen peroxide, lithium hydroxide, calcium hydroxide and barium hydroxide have also been investigated (Sun *et al.*, 2000; Curling *et al.*, 2007).

However, although few authors have studied extraction of hemicelluloses on a pilot scale (Annison *et al.*, 1992; Bataillon *et al.*, 1998; Swennen *et al.*, 2006; Zeitoun *et al.*, 2010), it still needs to be developed on an industrial scale (Puls *et al.*, 2004). And because twin-screw extrusion is a continuous process which could be scaled up, it was investigated for straw/bran co-extraction

using sodium hydroxide. This technique combines chemical, thermal and mechanical actions to recover extracted molecules from the plant tissue by continuous squeezing in a screw press (Zeitoun *et al.*, 2010) and it has proved to be a very good method for the alkaline extraction of hemicelluloses from wheat bran (Maréchal *et al.*, 2004). The technique gives lower extraction yields and selectivity than batch extraction but it has the advantage of requiring less reagents and water (Montané *et al.*, 1998; Maréchal *et al.*, 2004). Twin-screw fractionation leads to the production of complex solutions containing the biopolymers, but also their breakdown products and co-extracted molecules (proteins, lignin, and inorganic salts). Hence this is important to develop purification steps, however this could be difficult because it can involve a combination of many such steps, e.g. centrifugation, filtration and alcoholic precipitation (Gilarranz *et al.*, 1998; Swennen *et al.*, 2005). Precipitation of the hemicellulose alkaline extract by acids and alcohols to obtain a certain degree of purification, remains expensive because it requires several volumes of alcohol for one volume of solution. Thus, more developmental efforts are needed to obtain better cost-effective separation methods.

Many different purification treatments have been studied such as microfiltration (Bataillon *et al.*, 1998) and ultrafiltration (Glasser *et al.*, 2000; Jorda *et al.*, 2002), but it appeared that the isolation and purification of water and alkaline soluble biomass solids required pre-treatment with hydrogen peroxide prior to precipitation or ultrafiltration. Furthermore, xylans may be recovered from an aqueous solution or suspension in powder form by freeze-drying or spray drying (Glasser *et al.*, 2000). Ultrafiltration, a well-established industrial separation process, was used to separate polysaccharides from co-extracted molecules, small oligosaccharides, monosaccharides and salts, in order to concentrate the solution and reduce the alcohol volume used for precipitation (Schlesinger *et al.*, 2006; Krawczyk *et al.*, 2007; Nabarlatz *et al.*, 2007; Persson *et al.*, 2010). This is a very attractive process because it results in the partial demineralization and removal of small molecules (Glasser *et al.*, 2000). Hemicelluloses are purified because low molecular mass solutes pass through the membrane while large molecules are retained. But in some cases, the coloration of the extract remains dark after the ultrafiltration treatment, leading to the production of a dark-brown xylan powder. Thus, anion-exchange chromatography may be combined with ultrafiltration to improve the purification prior to powder recovery (Glasser *et al.*, 2000; Andersson *et al.*, 2007). However, although the whole process has been studied on the laboratory scale, performance on a larger scale has not been verified.

The objective of this study was to define on a pilot scale, the efficiency of a process combining twin-screw extrusion and refining steps such as ultrafiltration and chromatography to replace alcoholic precipitation, for the production of fractions enriched in xylans.

2.2 MATERIALS AND METHODS

2.2.1 Extraction process

2.2.1.1 Raw material pre-treatments

The extrusion was carried out using same origin wheat bran and straw (Arteris, France). Before extrusion, the bran (25 kg) was suspended for 15 minutes in ten volumes of water at 40 °C in a 300 L capacity, stirred reactor. Thanks to this procedure, the bran is washed from its starch which is suspended in wash water (starch milk). Starch milk and starch-free bran were then separated three times by filtration to obtain starch-free bran. The bran was then dried at 45 °C for 24 hours. The equipment details have been previously described (Rigal *et al.*, 1998). Wheat straw was first crushed using a hammer crusher (Electra BC-P) fitted with a 6 mm sieve.

2.2.1.2 Twin screw extraction

Experiments were carried out using a co-penetrating and co-rotating twin-screw extruder (Clextral BC45)(Figure 2.1).

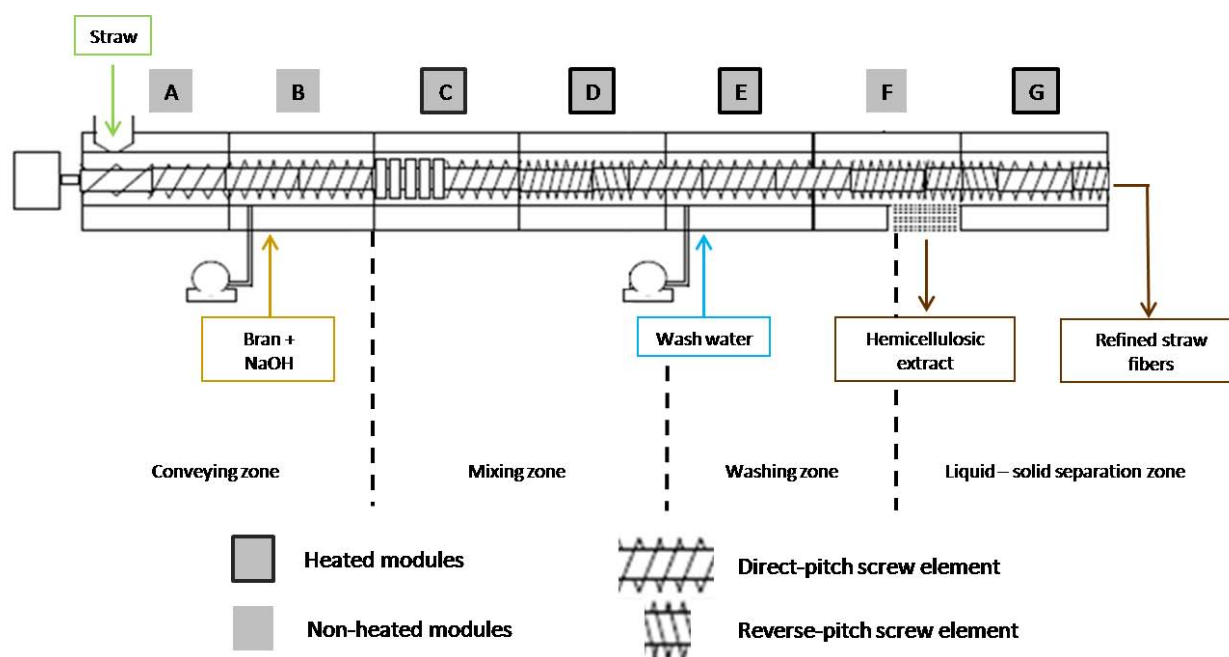


Figure 2.1 Twin-screw extruder configuration for the alkaline treatment of plant matter

The 1.4 m-long barrel of the extruder was composed of seven modules with a dedicated profile for alkaline treatment of plant matter. Four of them (C, D, E and G) were heated by induction belts (5 kW) and water-cooled (500 to 1000 L/h). There were two reverse-pitch screw elements with grooved peripheral slots in the screw for leakage flow, and a series of 1 cm-long bilobal elements with neutral pitch splayed at 90 degrees to each other, were used to knead the plant matter. The 10 cm-long filter element (F) mounted on the last section was perforated with conical holes (1 mm inlet, 2 mm outlet). This filter element was used to optimize solid/liquid

separation (*Zeitoun et al., 2010*). Wheat bran and sodium hydroxide were blended at room temperature for 1 hour before extrusion. The initial liquid/solid ratio was 7 and was increased to 10 just before the extrusion. The mixture was injected into the extruder (B) using an exocentric-screw pump (Nemo, 2NE40A). Straw was also added at this level using a screw feeder (A), and mixed with the alkaline dough in the first zone of the barrel through the neutral pitch element and the reverse-pitch screw element successively. Wash water was injected downstream from this zone (E) by a piston pump (Clextral, DKM K20-2-P32), and the mixture was carried through the second reverse pitch located just downstream of the filtration module.

This exact screw profile has been previously described (*Maréchal et al., 2004*) and the conditions of extrusion for optimal hemicellulose yields were as follows :

- Bran/NaOH = 2 (the weight of NaOH pellets is equal to 51.3 % of the bran organic content, and 7.2 % of the total organic content (straw + bran));
- Straw/Bran = 6.2;
- Screw rotation speed = 150 rpm;
- Wash water flow = 92 kg/h;
- Induction belt temperature = 50 °C.

Screw rotation speed and barrel temperature were monitored from a control panel. The extract was collected and kept in a cold room before further processing, while the refined cellulosic fibers were collected at the barrel outlet.

2.2.1.3 Liquid-solid separation

Two techniques were compared for the liquid-solid separation of the extract produced during extrusion. Centrifuge filtration (Rousselet, RC50), relies on the particle size difference. Batches of 20 kg of extract were introduced into a 34 L capacity tank equipped with a 10 µm porosity, 0.50 m² surface area polypropylene membrane. Particles were separated at 2000 rpm for 10 min. This process is not continuous and requires manual cake elimination.

A continuous centrifuge separator (Alpha-Laval, CLARA20 LAPX) equipped with 400 µm spaced discs was used for clarifying the extract. The latter was introduced continuously at a flow rate of 200 L/h via an impeller pump (Schneider, Reform B-FU). Clarification was at 11,130 g, and separated sludge was drawn off every 4 minutes.

2.2.2 Purification process

2.2.2.1 Evaporation

The extract was concentrated by evaporation in a 300 L reactor with heater jacket (Tournaire). A vacuum pump lowered the pressure to -91 mbar and steam injected into the jacket (Aura, MAXI120) heated the extract to 40 °C.

2.2.2.2 Ultrafiltration

Filtration apparatus comprised a 36 L capacity feed tank, a rheostat controlled bilobal-pump, a filtration cartridge and a pressure gauge to allow manual membrane pressure adjustment. Manometers measured inlet and outlet membrane module pressure, and transmembrane pressure (TMP) is the average of these two values. The ultrafiltration (UF) membrane used for the alkaline extraction was of the hollow fibre polyethersulfone type (GE Healthcare, UFP-30-C9A) with a molecular weight cut-off (MWCO) of 30 kDa and a surface area of 1.15 m². The module was 5.4 cm external diameter and 63.5 cm long, with 1300, 0.5 mm-diameter fibers per module.

Firstly, ultrafiltration was carried out by recycling both permeate and retentate flux, in order to maintain a constant concentration. This procedure has been used to determine the influence of the transmembrane pressure (TMP) and of the circulation flow rate on the permeate flux and define the optimal operating conditions for extract concentration. The latter was achieved by extracting the permeate flux, while still recycling the retentate flux, and then the extract was concentrated by percolation through the membrane at room temperature. The permeate flow rate was measured gravimetrically with an electronic balance.

2.2.2.3 Anion-exchange chromatography

Chromatography was performed with a strong anion-exchange resin (Rohm and Haas, Amberlite IRA958-Cl). Before use, 2 L of resin was degassed for 24 hours in 6 L of stirred, demineralised water. Chromatography was on 12.5 L batches, the resin was stirred with the extract for 1 hour and separation between extract and resin was performed by Büchner-filtration. Resin was then reconditioned for 30 minutes using deionised water and regenerated with 5 L of 2 % sodium hydroxide solution.

2.2.3 Powder recovery

2.2.3.1 Alcoholic precipitation

Hemicelluloses were recovered at different steps of the process after acidification of the extract and alcoholic precipitation. Acetic acid was added to the extract up to pH 5.5, followed by 3 volumes of ethanol for 1 volume of solution. The mixture was then stored at 4 °C overnight. Aggregated hemicelluloses were then recovered, by wringing out a filtration cloth.

2.2.3.2 Freeze-drying

For freeze drying (Cryo Rivoire, PILOT27), extract and precipitated hemicelluloses were placed in aluminium trays. The samples were cooled to -40 °C and the pressure was decreased to -300 mbar allowing sublimation of moisture content, which then froze in a cold-trap. The temperature was then gradually increased to 20 °C and dried samples recovered.

2.2.4 Analytical

Dry matter was gravimetrically determined at 105 °C over a period of 24 h. The ash content was determined by thermogravimetric analysis after incineration at 550 °C for 5 hours. Proteins were

measured on a Kjeldahl automated device. The specific factor (5.7) used for the conversion of nitrogen content to protein content uses the average molecular weight of the amino acids in the bran endosperm compared to the molar mass of nitrogen (*Sosulski et al., 1990*).

Individual neutral sugars were analysed by gas-liquid chromatography (GLC) after hydrolysis (2 hours in 1M H₂SO₄ at 100 °C), and conversion of individual sugar into aldidol acetates (*Englyst H.N. et al., 1988*). A prehydrolysis step in concentrate sulphuric acid (72 % w/v) was carried out for 30 min at 25 °C on starting bran and straw. Samples were then diluted to H₂SO₄ 2N and analysed as above. An estimation of the three cell-wall components contained in the solids (cellulose, hemicelluloses, and lignins), was made using the ADF-NDF method of Van Soest and Wine (*Van Soest et al., 1967; Van Soest et al., 1968*) for solid fractions. Lignin concentration was measured according to the Tapi norm T222 om 88 for acid-insoluble lignin. Matter treated with sulfuric acid was filtered on Wattman pre-weighed glass-fiber filters, washed with dionized water and dried at 105 °C overnight before weighing. Powder colours were determined (International Commission of Illumination) using a Spectro-colorimeter (Konica Minolta, CM-508I). The powder colour was expressed three dimensionally using the L*a*b* system. The L value gives the relative powder luminance from total black (L*=0) to total white (L*=100). The a* value represents the colour spectrum between red (positive values) and green (negative values) and the b* value, that between yellow (positive values) and blue (negative values) (*Li et al., 2003*). All determinations were carried out in triplicate.

2.3 RESULTS AND DISCUSSION

2.3.1 General description of the process

The global fractionation scheme is presented on **Figure 2.2**.

The pre-treatment (crushing and destarching) is first performed on a large quantity of straw and bran (64.4 and 11.2 kg respectively). Then twin-screw extrusion is carried out according to the conditions previously mentioned. During this fractionation step, thermal, mechanical and chemical actions are applied to the plant matter to extract molecules from the tissues by continuous squeezing in the screw press. Alkali/plant matter and straw/bran ratios, pH of the media, temperature, and screw rotation speed are then crucial parameters. The use of reverse pitch-screw elements induces a compression of the plant matter due to the decrease in the flow cross section. This phenomenon implies the formation of a dynamic plug at the end of the extruder, inducing a compression, which improves chemical action on the plant matter and leads to liquid-solid separation even with a low liquid-solid ratio. This step leads to the production of two fractions; one solid, composed of refined straw fibres, and the other liquid (extract), mainly containing water-soluble compounds. Even if twin-screw extrusion combines extraction with a primary liquid-solid separation, remaining insoluble particles must be removed before the purification step. Two liquid-solid separation technologies have been investigated: centrifuge filtration and continuous centrifugation.

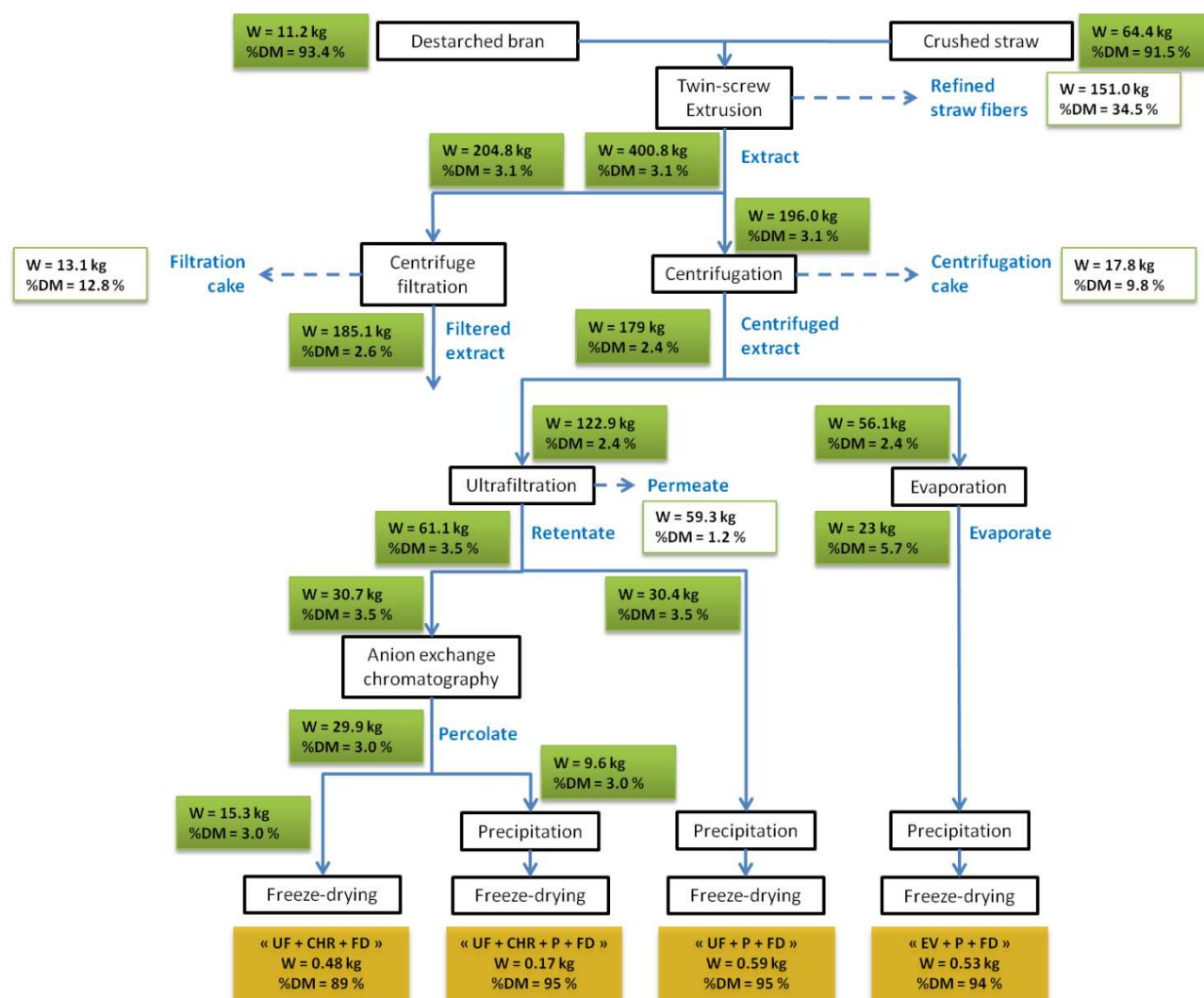


Figure 2.2 Schematic description of the processes evaluated

W = Weight of matter involved in the unit process

%DM = Percentage dry matter contained in the powder

C = Centrifugation; EV = Evaporation; UF = Ultrafiltration; CHR = Chromatography; P = Precipitation; FD = Freeze Drying

Purification of xylans is usually managed after evaporation (EV), by alcoholic precipitation (P). This option has been tested (named “EV+P+FD” on **Figure 2.2**). However, because the costs of the precipitation step could hinder the industrial development of the process, the substitution of the precipitation step by a combination of ultrafiltration (UF) and anion exchange chromatography (CHR) has also been examined. Here, ultrafiltration is also used to concentrate the extract and freeze drying is performed directly on it (“UF+CHR+FD”). In order to evaluate the impact of each step on extract content, extracts have been precipitated and freeze dried after ultrafiltration (“UF+P+FD”) or precipitated and freeze dried after anion exchange chromatography (“UF+CHR+P+FD”).

2.3.2 Extraction

The twin-screw extruder provided a continuous fractionation process and gave the results presented in **Table 2.1**.

Table 2.1 Composition of the different fractions before and after twin-screw extrusion

| Composition | Straw | Destarched bran | Extract | Refined straw fibres |
|--------------------------------------|-------|-----------------|---------|----------------------|
| Total mass used or produced (kg) | 64.4 | 11.2 | 400.8 | 151.0 |
| Dry matter flow rate (kg/h) | 16.2 | 2.6 | 3.6 | 15.0 |
| Dry matter (%) | 91.5 | 93.4 | 3.1 | 34.5 |
| Ash (wt% dry matter) | 8.1 | 3.1 | 34.6 | 3.3 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 91.9 | 96.9 | 65.4 | 96.7 |
| Protein (wt% dry matter) | 2.1 | 14.1 | 8.5 | 2.2 |
| Cellulose (wt% dry matter) | 39 | 15 | n.d. | 30 |
| Hemicelluloses (wt% dry matter) | 32 | 51 | n.d. | 28 |
| Lignin (wt% dry matter) | 9 | 6 | n.d. | 20 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 57.0 | 44.3 | 22.8 | 57.2 |
| <i>Arabinose</i> | 2.4 | 10.4 | 3.9 | 3.5 |
| <i>Xylose</i> | 22.2 | 18.7 | 9.0 | 21.5 |
| <i>Mannose</i> | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| <i>Galactose</i> | 0.8 | 1.0 | 0.8 | 0.8 |
| <i>Glucose</i> | 30.5 | 13.6 | 8.4 | 30.5 |
| X/A ^a | 9.3 | 1.8 | 2.3 | 6.1 |
| X/G ^a | 0.7 | 1.4 | 1.1 | 0.7 |

^a X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

The results indicate that extrusion allows an efficient liquid-solid separation by producing two fractions: refined straw fibres, which have a relatively high dry matter content (34.5 %); and an extract, containing mainly the water-soluble compounds (3.1 % of dry matter content). The dry weight of the refined straw fibre fraction is mainly composed of cellulose (30 %), hemicelluloses (28 %) and lignin (20 %), which is close to the initial straw composition (39 %, 32 % and 9 % respectively) except for lignin content. The carbohydrate composition of the refined straw fibres is also very similar to the initial straw composition, with about 30 % of glucose, 22 % of xylose and few amounts of galactose and mannose while arabinose content was slightly higher. The X/G ratio is very similar (around 0.7) while the X/A ratio decreases from 9.3 in the straw to 6.1 in the refined straw fibre. The increase in the arabinose proportion suggests that the straw fibres are contaminated by bran residues. This means that straw extraction remains low even if a part of its components could be co-extracted with those of the bran, and confirms that during twin-screw extrusion, straw is mainly needed to support bran material in the extruder to improve the liquid-solid separation. As bran is pre-soaked in alkali one hour before the extrusion, hemicelluloses are mainly extracted from this (Zeitoun *et al.*, 2010; Jacquemin *et al.*, 2012).

Because of the large quantities of wash water introduced into the extruder, large amounts of extract are produced (400.8 kg) with low dry matter content. The dry matter of the extract is mainly composed of ash (34.6 %), carbohydrates (22.7 %), proteins (8.5 %) and probably a fraction of lignin which were not determined. The X/A ratio of the extract, which is close to the bran's ratio, confirms that hemicelluloses come mainly from bran. The extract also contains a large amount of glucose (8.4 %) that comes from mixed linked β -glucan that are co-extracted with xylans, but also from starch not removed during the destarching step.

Results obtained for the large-scale extrusion can be compared to results obtained for extraction in a stirred reactor and for small-scale extrusion (**Table 2.2**).

Table 2.2 Comparison of large-scale extraction to previous results on a small scale and in a stirred reactor

| Composition | Extrusion Large scale | Small scale (<i>Maréchal, 2001</i>) | Stirred extraction (<i>Zeitoun et al. 2010</i>) ^c |
|---|-------------------------------------|--|---|
| Extract (after extraction) | | | |
| Dry matter (%) | 3.1 | 4.9 | 1.6 |
| Ash (wt% dry matter) | 34.6 | 23.1 | 54.0 |
| Powders (after precipitation and drying) | | | |
| Dry matter (%) | 94.1 | n.d. | 93.0 |
| Ash (wt% dry matter) | 9.4 | 12.0 | 7.9 |
| Protein (wt% dry matter) | 12.9 | 14.1 | 5.0 |
| Lignin (wt% dry matter) | 10 | 18.4 | n.d. |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 48.4 | 48.3 | 52.0 |
| Organic matter yield (%) | 29.3 ^a /4.6 ^b | n.d. | 35 |
| X/A | 2.8 | 2.1 | 1.9 |

^a calculation refers to bran, expressed as the dry weight of recovered matter in the extract/dry weight of this matter in bran.

^b calculation refers to (bran+straw), expressed as the dry weight of recovered matter in the extract/dry weight of this matter in (bran+straw).

^c The results were obtained for stirred batch extraction of bran only with a liquid/solid ratio of 50, and a bran/NaOH ratio of 2 (*Zeitoun, 2011*).

Extrusion produces an extract containing a large amount of ash (34.6 %), which comes from the considerable quantities of sodium hydroxide used during twin-screw extrusion (low Bran/NaOH ratio). This value is smaller than the extract obtained under stirred conditions, but is about 10 % higher than the concentration obtained with small scale twin-screw extrusion.

However, regarding final powder composition, results obtained on a large scale (production for several hours) are very similar to those obtained on a small scale (production for twenty minutes). In fact, after precipitation and freeze drying, carbohydrates represent about 48 % of the powder dry matter for both. This value is slightly lower compared to those obtained by extraction in a batch stirred reactor (52 %), due to the mechanical action of twin-screw extrusion which leads to the co-extraction of other molecules (proteins for example). Nevertheless, the organic matter yield is slightly higher in batch stirred conditions (35 %) than during extrusion (29.3 %), if only bran is considered.

2.3.3 Liquid-solid separation

The liquid-solid separation step decreases the quantity of dry matter in the extract from 3.1 % to about 2.5 % (**Table 2.3**). This reduction is mainly due to suspended material being removed, which is essential for the subsequent ultrafiltration step. And this implies a loss of organic matter, providing a yield of 61.7 % for centrifugation and 67.6 % for centrifuge filtration. The percentages of ash and proteins are increased while the sum of carbohydrates is decreased, showing that the particles in suspension are mainly composed of polysaccharides.

Table 2.3 Extract composition after centrifugation and centrifuge filtration

| Composition | Extract | Centrifuged extract | Filtered extract |
|---------------------------------------|---------|---------------------|--------------------|
| Total mass produced (kg) | 400.8 | 179.0 ^a | 185.1 ^b |
| Dry matter flow rate (kg/h) | 3.6 | 4.5 | 0.5 |
| Dry matter (%) | 3.1 | 2.4 | 2.6 |
| Ash (wt% dry matter) | 34.6 | 42.9 | 41.6 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 65.4 | 57.1 | 58.4 |
| Protein (wt% dry matter) | 8.5 | 10.3 | 10.9 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 22.8 | 19.9 | 20.8 |
| <i>Arabinose</i> | 3.9 | 3.0 | 3.4 |
| <i>Xylose</i> | 9.0 | 6.9 | 7.5 |
| <i>Mannose</i> | 0.5 | 0.4 | 0.3 |
| <i>Galactose</i> | 0.8 | 0.6 | 0.7 |
| <i>Glucose</i> | 8.4 | 8.9 | 8.8 |
| Organic matter yield (%) ^c | – | 61.7 | 67.6 |
| (X+A) yield (%) ^d | – | 61.9 | 69.8 |
| X/A ^e | 2.3 | 2.3 | 2.2 |
| X/G ^e | 1.1 | 0.8 | 0.9 |

^a obtained with 196.0 kg coming from the 400.8 kg of extract.

^b obtained with 204.8 kg coming from 400.8 kg of extract.

^c yield in organic matter of the centrifugation step (content of organic matter in the extract after centrifugation/content of organic matter in the extract before centrifugation).

^d (X+A) is the sum of xylose and arabinose.

^e X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

Concerning carbohydrates content, centrifuge filtration and centrifugation give quite similar results except for the arabinose and xylose which are slightly higher for centrifuge filtration (+ 0.4 % and + 0.6 % respectively). Obviously, the liquid-solid separation involves the modification of the carbohydrate content of the extract. The content in galactose and mannose remains the same but a small decrease in the arabinose fraction can be observed (- 0.9 % for centrifugation and - 0.5 % for centrifuge filtration) as well as an increase in the glucose fraction (+ 0.5 % and + 0.4 %). The most significant change is seen with the xylose fraction which decreases from 9.0 % to 6.9 % (- 2.1 %) for centrifugation and to 7.5 % (- 1.5 %) for centrifuge filtration. Consequently, the X/G decreases from 1.1 to 0.8, which appears logical because glucose content is increased while xylose is decreased. The X/A ratio stays almost constant.

In both liquid-solid separation options, about 30 % of arabinoxylans are retained in the separation cake, indicating that arabinoxylans are not only released in dissolved form, but also linked to pieces of matter that are not dissolved.

The yield in arabinoxylans is 61.9 % for centrifugation and 69.8 % for centrifuge filtration. This difference can be explained by the fact that the centrifugation cake is more liquid because of frequent flushing phases, which induce a higher loss in arabinoxylans. The centrifuge filtration gives lower extract loss, and a better yield in arabinoxylans. However the filtration cake has to be removed periodically by hand, meaning that this step is not very efficient on a pilot process scale. The difference in dry matter flow rate is significant (4.5 kg/h and 0.5 kg/h respectively): centrifugation is nine times more efficient at treating the extract, showing that it is a better option

in the process conception. Therefore, the following results will only describe the centrifugation option (even though the extract from the centrifuge filtration has in fact been fractionated using the same protocol as centrifugation).

2.3.4 Concentration and purification

The concentration step is managed in order to reduce the volumes to treat, and therefore, the costs implied in the subsequent steps of the process (Andersson *et al.*, 2007; Nabarlatz *et al.*, 2007). Traditionally, concentration was performed by evaporation, but ultrafiltration was also a well-established separation process in industry (Maréchal *et al.*, 2004), and membranes can concentrate but also purify complex mixtures containing polysaccharides. Low molecular mass solutes pass through the membrane while large molecules are retained, allowing the separation of the arabinoxylans from co-extracted molecules. Therefore this technique has been investigated for purification, especially for demineralisation, in view of the large ash content of the centrifuged extract (42.9 %).

Ultrafiltration has been managed with a 30 kDa MWCO membrane, chosen from previous results (Zeitoun *et al.*, 2010). Membranes with a 10 kDa MWCO are usually used in literature, but this higher MWCO has been retained because it allows both concentration of arabinoxylans and partial demineralization, with higher permeation flow rates.

Firstly, membrane surface phenomena during ultrafiltration were investigated by studying the influence of the TMP on the permeate flux when steady state was reached. These measurements were made at different circulation speeds (0.10, 0.12, 0.15, 0.23 and 0.27 m/s, corresponding respectively to 93, 114, 139, 209 and 247 kg/h of extract circulation flow rates). This approach allows investigation of the capability of ultrafiltration to achieve purification, and evaluation of possible membrane fouling.

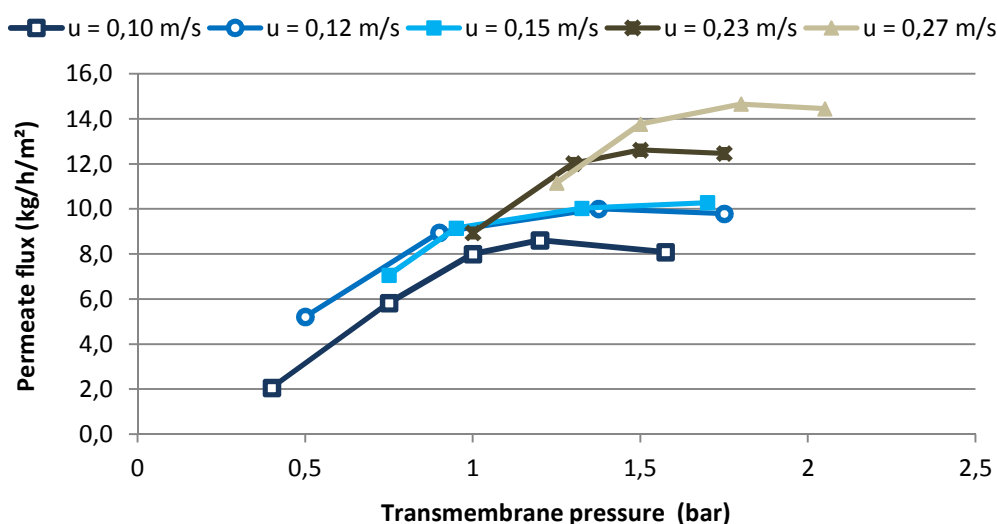


Figure 2.3 Influence of TMP and circulation flow rate on the permeate flux, during the ultrafiltration of the centrifuged extract, with complete recycling of the retentate and permeate. Temperature was 20°C

The results (**Figure 2.3**) showed an increase in permeate flux with TMP increase, but at the critical TPM, a limit permeate flux appears to be reached. An increasing circulation flow rate also increases permeate flux. These results indicate that a polarisation layer arises during filtration, and this is created by the accumulation of retained molecules at the membrane surface, and acts as an extra-resistance to permeate flow. Thus, the optimal conditions for the concentration can be defined as the highest circulation flow rate (247 kg/h) with a pressure below the critical pressure (1.8 bar).

The centrifuged extract has been concentrated with a volume concentration rate of 2 by evaporation or ultrafiltration depending on the process route. Only the retentate from ultrafiltration has been percolated through the anionic resin (**Figure 2.2**). The evaporated extract (evaporate) composition and those of the extract purified by ultrafiltration alone (retentate) and ultrafiltration followed by anionic chromatography (percolate) are presented in **Table 2.4**.

Table 2.4 Composition of the extract after each concentration and purification step

| Composition | Centrifuged extract | Evaporate | Retentate | Percolate |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Mass (kg) | 179.0 | 23 ^a | 61.1 ^b | 29.9 ^c |
| Dry matter (%) | 2.4 | 5.7 | 3.5 | 3.0 |
| Ash (wt% dry matter) | 42.9 | 43.1 | 34.4 | 35.4 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 57.1 | 56.9 | 65.6 | 64.6 |
| Protein (wt% dry matter) | 10.3 | 10.5 | 13.9 | 10.2 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 19.9 | 21.4 | 27.6 | 30.1 |
| <i>Arabinose</i> | 3.0 | 3.2 | 4.1 | 4.5 |
| <i>Xylose</i> | 6.9 | 7.4 | 10.0 | 11.1 |
| <i>Mannose</i> | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.4 |
| <i>Galactose</i> | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| <i>Glucose</i> | 8.9 | 9.6 | 12.1 | 13.1 |
| X/A ^d | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 2.5 |
| X/G ^d | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |

^a obtained after evaporation of 56.1 kg of centrifuged extract.

^b obtained after ultrafiltration of 122.9 kg of centrifuged extract.

^c obtained after percolation of 30.7 kg of retentate.

^d X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

Regarding evaporation, concentration is effective since the dry matter content is about twice as high. Protein, ash and carbohydrate proportions remain stable and the recovery in dry matter is 97.4 %. The low loss can be explained by the fact that little extract is lost in the reactor used for evaporation.

Concentration by ultrafiltration reduces the ash content from 42.9 % to 34.3 %. The demineralization rate reaches 42.1 % (weight of mineral content subtracted from the introduced extract/weight of mineral content of the extract before ultrafiltration) and could be increased if the concentration was followed by a diafiltration step (*Glasser et al., 2000*). The carbohydrates present a high recovery yield, which means that the membrane is selective enough for this kind of compound. Thus, the carbohydrate concentration increases especially for xylose, arabinose and glucose. All these results confirm that ultrafiltration can both concentrate and partially purify the extract. However, protein content increases which shows that all large molecules are retained by

the membrane. Two successive filtration steps would therefore be required for polysaccharide purification: one to purify the extract from proteins, the other to evacuate the ash.

Percolation of the retentate on the resin induces a slight increase in ash, showing that the fixation mechanism is not ionic exchange. If it were, chloride ions would have been released from the resin and the proportion of ashes would have been higher. This treatment does not significantly change the carbohydrate composition, but increases the purity because of the removal of part of the coloured molecules as can be seen in **Table 2.5**.

Table 2.5 Powder colouration at each step of the process

| Name of powder ^a | L* | a* | b* |
|-----------------------------|------|-----|------|
| EV + P + FD | 56.8 | 4.2 | 18.1 |
| UF + P + FD | 58.9 | 4.5 | 18.0 |
| UF + CHR + P + FD | 61.9 | 3.8 | 15.5 |
| UF + CHR + FD | 47.2 | 7.4 | 27.9 |

^a EV = Evaporation; P = Precipitation; FD = Freeze Drying; UF = Ultrafiltration; CHR = Ion exchange Chromatography.

In this table, the L-value corresponds to the brightness of the powder, the higher the L value, the whiter the powder. The figures show that ultrafiltration and chromatography remove coloured compounds, but this combination is less efficient than the precipitation step.

The objective of this part was to study the possibility of replacing evaporation and alcoholic precipitation by a combination of ultrafiltration and anion exchange chromatography. Thus, after each step of the process, the purified extract has been freeze dried in order to evaluate the composition of the powder obtained, and the influence of each purification step on the composition of the final powder is presented in **Table 2.6**.

Table 2.6 Composition of powders for each process route

| Composition | EV+P+FD | UF+P+FD | UF+CHR+P+FD | UF+CHR+FD |
|--------------------------------------|---------|---------|-------------|-----------|
| Mass (kg) | 0.53 | 0.59 | 0.17 | 0.48 |
| Dry matter (%) | 94.1 | 95.5 | 95.4 | 89.6 |
| Ash (wt% dry matter) | 9.4 | 5.5 | 5.2 | 15.7 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 90.6 | 94.5 | 94.8 | 84.3 |
| Protein (wt% dry matter) | 12.9 | 15.6 | 13.5 | 8.3 |
| Lignin (wt% dry matter) | 12.7 | 24.7 | 23.3 | 10.2 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 48.5 | 46.7 | 50.7 | 28.0 |
| <i>Arabinose</i> | 6.4 | 6.6 | 7.1 | 3.9 |
| <i>Xylose</i> | 17.8 | 17.6 | 18.8 | 10.0 |
| <i>Mannose</i> | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.4 |
| <i>Galactose</i> | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 0.7 |
| <i>Glucose</i> | 22.5 | 20.7 | 23.0 | 12.8 |
| X/A ^a | 2.8 | 2.7 | 2.6 | 2.6 |
| X/G ^a | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.8 |

^a X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

Direct precipitation of the extract after evaporation (EV+P+FD) leads to the production of a powder containing 90.6 % organic matter. The organic part is mainly composed of carbohydrates (48.4 %). Precipitation is a selective technique for separating large and small molecules, and therefore for removing salts, but in this case, it leads to the recovery of all the large molecules, i.e. the proteins (13.5 %) and the lignins (23.3 %). The monomeric sugars recovered are mainly glucose, arabinose and xylose. As glucose is retained, it can be assumed that here, it is derived from a large polymer, starch or glucomannanes for example.

Ultrafiltration is an efficient tool for demineralization (UF+P+FD and UF+P+CHR+FD), reducing the ash content from 9.4 % to 5.5 % but it does not change carbohydrate purity.

Chromatography (UF+P+CHR+FD) increases the purity of the extract recovered after precipitation, by reducing the protein and lignin content (respectively from 15.6 % to 13.5 % and from 24.7 % to 23.3 %).

The process combining ultrafiltration, chromatography and freeze-drying without involving ethanolic precipitation (UF+CHR+FD), leads to the production of a powder containing 1.7 % of ash. The organic fraction is composed of carbohydrates (28.0 %) but also of protein (8.3 %). The unidentified part of the organic fraction is considerable, but is composed of all the small molecules that are not recovered when precipitation is managed. These results clearly indicate that ultrafiltration and anion exchange chromatography have a similar action to alcoholic precipitation, but their efficiency is too low to be introduced in place of ethanolic precipitation.

Table 2.7 Production and purification yields for each process route

| Yields | EV+P+FD | UF+P+FD | UF+CHR+P+FD | UF+CHR+FD |
|--|---------|---------|-------------|-----------|
| Dry matter (%)^a | 30.9 | 32.3 | 28.5 | 47.2 |
| Organic matter (%)^a | 29.3 | 31.7 | 27.9 | 39.6 |
| (X+A) (%)^{a,c} | 25.7 | 24.6 | 25.4 | 24.3 |
| Dry matter (%)^b | 4.7 | 4.9 | 4.3 | 7.2 |
| Organic matter (%)^b | 4.6 | 5.0 | 4.4 | 6.4 |
| (X+A) (%)^{b,c} | 4.5 | 4.3 | 4.4 | 4.2 |
| (X+A) purity^d (wt% dry matter) | 24.1 | 24.2 | 25.9 | 13.9 |
| Purification yield (%)^e | 88.1 | 93.4 | 87.2 | 77.8 |

^a calculation refers to bran, expressed as the dry weight of recovered matter in the powder/weight of this matter in bran .

^b calculation refers to (bran+straw), expressed as the dry weight of recovered matter in the powder/weight of this matter in (bran+straw).

^c (X+A) is the sum of xylose and arabinose.

^d Content of (X+A) in the powder (wt% dry matter).

^e Purification yield is the yield in (X+A) for the combination : (EV+P+FD), (UF+P+FD), (UF+CHR+P+FD) and (UF+CHR+FD).

For the classical process, (EV+P+FD), the production yield is 25.7 % in (X+A) and 29.3 % in organic matter. The recovery yield in arabinoxylans is high considering the short residence time of plant matter in the twin-screw extruder, but lower than the yields obtained with batch extraction (*Bataillon et al., 1998*). Furthermore, extrusion is an unselective process and leads to the co-extraction of other molecules apart from arabinoxylans, with a high recovery yield. Thus, the

extrusion process when combined with ultrafiltration, chromatography and precipitation leads to a powder with an arabinoxylan purity of 25.9 % maximum.

Ultrafiltration is an efficient tool for concentration of arabinoxylans, with a (X+A) yield of almost 100 %, very similar to evaporation. Nevertheless, it also increases the protein content. Chromatography allows removal of the coloured molecules but does not change the recovery yields, and the arabinoxylan purity of the powder is the same. Therefore, the use of ultrafiltration and anion exchange chromatography before ethanolic precipitation, does not change the recovery yield and only increases the arabinoxylan purity by less than 2 %.

However, a process without ethanolic precipitation (UF+CHR+FD) leads to a very similar recovery yield for (X+A) (24.3 %), but increases the organic recovery yield (39.6 %), and thus the purity of the powder is twice as low as in the case of precipitation (13.9 % instead of 25.9 %).

2.4 CONCLUSION

Extrusion is an interesting continuous process for lignocellulosic plant fractionation. Nevertheless, the mechanical action is not selective, and induces the co-extraction of many molecules, which need to be removed using purification steps.

After twin-screw extrusion, a part of the released molecules are still in particulate form that can be removed by liquid-solid separation prior to the concentration and purification steps. For both centrifugation and centrifuge filtration, about 30 % of the extracted organic matter is lost. Nevertheless, centrifugation seems to be more interesting because it allows higher efficiency in terms of dry matter flow rate.

Ultrafiltration appeared to be a good alternative to evaporation, since it allows both concentration and partial purification of the extract, from ashes. However, this filtration process also concentrates proteins, indicating that some improvement needs to be made here. Two successive filtration steps would therefore be required for polysaccharide purification: one to purify the extract from proteins, the other to evacuate the ash. Chromatography is efficient at decolouring the extract, but this step needs more study in order to understand the inherent phenomenon and improve its efficiency.

However the combination of ultrafiltration and chromatography without the ethanolic precipitation step, leads to the production of a powder containing high salt content and also a large amount of proteins and lignins. This process is less effective for arabinoxylans refining than those using ethanolic precipitation. Plus, the opportunity to recycle the ethanol, from the technical, economic, safety and environmental aspects, could be studied.

In addition, the glucose content should be investigated in order to determine if the high level in the extract comes from the presence of starch (which means that an improvement in the destarching step is required), the degradation of part of the cellulose (due to the mechanical action of the extruder), or from β -glucanes.

3 COMPARISON OF DIFFERENT TWIN-SCREW EXTRACTION CONDITIONS FOR ARABINOXYLANS PRODUCTION

Ce second article complète le précédent et présente une **étude comparative du procédé de fractionnement et de purification des hémicelluloses pour différentes conditions d'extrusion**. Ces deux conditions sont les conditions A et B décrites au **Chapitre II**.

Le choix des conditions d'extrusion étudiées découle d'un plan d'expérience réalisé lors de travaux de thèse antérieurs (*Maréchal, 2001*) qui ont permis de définir deux domaines de conditions optimum pour le fractionnement combiné des pailles et sons de blé en extrudeur bi-vis. Ces deux domaines impliquent une faible rotation des vis (pour limiter le travail mécanique) et un fort débit d'eau de lavage (pour permettre un bon lessivage de la matière végétale). Ils diffèrent sur les paramètres suivants :

- le premier est caractérisé par une forte teneur en soude (ratio son/soude faible) et un fort taux paille/son (condition A) ;
- le second implique une proportion en son plus élevée (ratio paille/son faible) et une proportion en soude moins forte (ratio son/soude fort) (condition B).

L'étude sera donc menée pour des conditions expérimentales correspondant à ces domaines. Par ailleurs, cet article étudie également trois protocoles de désamidonnation et met en avant l'importance de prétraitements efficaces pour le bon déroulement des opérations unitaires ultérieures. Au total, ce sont trois essais qui ont été menés dans cette étude. Le premier a été réalisé dans des conditions de forte teneur en soude et forte teneur en paille avec une désamidonnation aqueuse ; les deuxièmes et troisièmes essais ont été effectués avec une forte proportion de son et une faible concentration en soude. Deux conditions de désamidonnation, une par lavages à l'eau successifs et l'autre enzymatique, ont été testées.

Les questions sous-jacentes, propres à cet article, sont les suivantes :

- Quelles sont les contraintes d'une désamidonnation à l'échelle pilote ? Quelle voie de désamidonnation est la plus efficace (aqueuse ou enzymatique) ?
- Quelles sont les effets des conditions d'extrusion employées et des étapes de concentration et de purification sur la qualité des poudres obtenues ? Sur les rendements ?

La partie résultats s'articule dans un premier temps autour des quatre étapes majeures du procédé. La première détaille l'effet de la désamidonnation sur les trois sons utilisés dans cette étude. La deuxième présente les résultats des trois essais pour l'extrusion et la séparation liquide-solide consécutive. Les troisièmes et quatrièmes parties traitent respectivement de l'effet de l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine sur la composition des poudres. Enfin, une dernière partie aborde les rendements que permettent d'atteindre chacun de ces essais.

This article will be proposed to *Bioresource Technology*

Leslie JACQUEMIN^{a,b}, Assad MOGNI^{a,b}, Rawan ZEITOUN^{a,b}, Cécile GUINOT^c, Caroline SABLAYROLLES^{a,b}, Luc SAULNIER^c, Pierre-Yves PONTALIER^{a,b}

^a*Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), F-31030 Toulouse, France*

^b*INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France*

^c*INRA, UR 1268 BLA, F44316 Nantes, France*

Abstract

A process combining twin-screw extrusion and refining steps such as ultrafiltration and chromatography instead of alcoholic precipitation, for the production of enriched arabinoxylan fractions on a pilot scale, has been investigated in previous studies for one combination of operating conditions. In the present paper, the results for two different combinations of optimal conditions are presented: the first with a high straw/bran ratio (equal to 6.2) plus a high sodium hydroxide content, and the second with a low straw/bran ratio (equal to 2) and a low sodium hydroxide content. The effects of different destarching procedures on the efficiency of the extraction and purification steps are also discussed.

Results have shown that enzymatic destarching (with BAN 480L) was the most effective, and that a good destarching step is essential for the efficiency of subsequent operations. In fact, the extraction of polysaccharides during twin-screw extraction and the efficiency of ultrafiltration (permeate flux), are decreased if there is any starch remaining in the extract.

Regarding recovery yields of arabinoxylans, these are slightly higher for conditions with low straw content (5.1 % versus 4.4 %). Nevertheless, these recovery yields are always very low, between 3 % and 5 %. Ultrafiltration appears to be well adapted for concentrating the extract, and it resulted in a demineralization of the solution, and also concentrated large molecules, such as proteins. The combination of ultrafiltration and chromatography gives partial purification of the extract that nonetheless remains low, with a final arabinoxylan purity ranging from 16 % to 26 %.

Keywords: Arabinoxylans, Wheat polysaccharides, Twin-screw extrusion, Ultrafiltration, Anion-exchange chromatography.

3.1 INTRODUCTION

Wheat bran and wheat straw are sources of cell-wall polysaccharides such as cellulose, hemicelluloses, and lignin. Arabinoxylans are the most abundant hemicellulose polymers in wheat bran. They mainly consist of a chain of D-xylopyranosyl with β -(1-4) links, substituted on position 2 and/or 3 with α -L-arabinofuranosyl residues (*Spiridon et al., 2008*). Hemicelluloses from bran have the potential to be incorporated into a wide variety of applications, such as thickeners, emulsifiers, stabilizers and binders in the food, pharmaceutical and cosmetic industries, but film-

forming ability is one of their main properties (Jain *et al.*, 2000; Spiridon *et al.*, 2008). Therefore, much work has been undertaken investigating their possible fractionation.

A large range of procedures has been proposed for the extraction and purification of arabinoxylans. One of the most widespread consists of stirred extraction, and alkaline treatment is one of the most common methods (Brillouet *et al.*, 1982; Bataillon *et al.*, 1998; Maes *et al.*, 2001), but others such as barium hydroxide (Bergmans *et al.*, 1996), or dimethyl sulfoxide (Lanther *et al.*, 1995) can be used. They disrupt the cell walls by hydrolyzing ester linkages between the hemicelluloses and the other cell-wall components thus dissolving these hemicelluloses, and lignin. The liberated hemicelluloses can then be recovered in aqueous media (Fang *et al.*, 1999) with an extraction yield of 50 % after 2 hours in 1 % NaOH solution (Sun *et al.*, 2000). Higher recovery yields can be obtained but with longer residence time (Chanliaud *et al.*, 1995). However, other extraction technologies have been studied to improve recovery efficiency, such as steam explosion (Glasser *et al.*, 1998; Montané *et al.*, 1998) or chemical extraction assisted by ultrasonication (Ebringerová *et al.*, 2002; Hromádková *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2004). Combined with the use of alkaline agents in order to accelerate solubilization of the arabinoxylans instead of the lignin and cellulose, steam explosion is an efficient tool for monomeric sugar recovery (Sun *et al.*, 2005; Krawczyk *et al.*, 2007). However, it results in hydrolytic depolymerisation of hemicelluloses, which is attractive for alcoholic fermentation or xylose transformation (Puls *et al.*, 2004), but not for isolation of hetero-polysaccharides (Glasser *et al.*, 2000).

Many different purification treatments have been studied, such as ultrafiltration (Jorda *et al.*, 2002) and microfiltration (Bataillon *et al.*, 1998), but it appears that pre-treatment with hydrogen peroxide is required before precipitation or ultrafiltration. However, arabinoxylans in powder form can be recovered by freeze drying or spray drying from an aqueous solution or suspension (Glasser *et al.*, 2000). Ultrafiltration, a well-established separation process in industry, was used to separate polysaccharides from co-extracted molecules, small oligosaccharides, monosaccharides and salts, in order to concentrate the solution and reduce the volume of alcohol used for precipitation (Schlesinger *et al.*, 2006; Krawczyk *et al.*, 2007; Nabarlatz *et al.*, 2007; Persson *et al.*, 2010). This is a very attractive process because it results in the partial demineralization and removal of small molecules (Glasser *et al.*, 2000). Hemicelluloses are purified because large molecules are retained and low molecular mass solutes pass through the membrane. But in some cases, coloration of the extract remains too dark after the ultrafiltration treatment, producing a dark-brown arabinoxylan powder, therefore anion-exchange chromatography can be combined with ultrafiltration to improve purification prior to powder recovery (Glasser *et al.*, 2000; Andersson *et al.*, 2007).

However, even if pilot scale extraction of hemicelluloses has only been studied by a few authors (Annison *et al.*, 1992; Bataillon *et al.*, 1998; Zeitoun *et al.*, 2010), it needs to be developed on an industrial scale (Puls *et al.*, 2004). And because twin-screw extrusion is a continuous process, which could be scaled up to an industrial scale, it was investigated for straw/bran co-extraction using sodium hydroxide. This technique combines chemical, thermal and mechanical actions to remove the dissolved molecules from the plant tissue by continuous squeezing in a screw press (Zeitoun *et al.*, 2010), and it has proved to be a very good method for alkaline extraction of hemicelluloses from wheat bran (Maréchal *et al.*, 2003). It gives lower extraction yields and

selectivity than batch extraction but has the advantage of being continuous and requiring smaller quantities of reagents and water (Montané *et al.*, 1998; Maréchal *et al.*, 2003). Twin-screw fractionation leads to the production of complex solutions containing the biopolymers, but also their breakdown products and co-extracted molecules (proteins, lignin, and inorganic salts). Hence the importance of developing purification steps, maybe involving a combination of many steps, potentially difficult, expensive and environmentally unfriendly (Jorda *et al.*, 2002). For example, precipitation of the hemicellulose alkaline extract using acids and alcohols to obtain a certain degree of purification, remains expensive because it requires several volumes of alcohol for one volume of solution. Thus, more developmental efforts are needed to devise more cost-effective separation methods.

The extrusion process has been studied on a laboratory scale, using an experimental design, covering the influence of the straw/bran ratio, the bran/sodium hydroxide ratio and screw rotation speed. The results showed that two optimal extraction conditions exist, the first with a high straw/bran ratio (equal to 6) and high sodium hydroxide content, and the second with a low straw/bran ratio (equal to 2) and low sodium hydroxide content (Maréchal *et al.*, 2003), but the comparison was only made using the recovery yield with alcoholic precipitation.

Extraction has been tested on a larger scale (a few hundred kilos) using the first optimal extraction conditions above, and the performance of purification processes, including ultrafiltration and anion exchange chromatography, evaluated. Extraction results corresponded well with those obtained on a smaller scale, with slight variations in composition and yield (Jacquemin *et al.*, 2012). Thus, the aim of the present work was to compare both optimal extraction conditions on a larger scale and define their influence on the efficiency of the refining procedure.

3.2 MATERIALS AND METHODS

3.2.1 General description of the process

The aim of this work was to compare two sets of optimal extrusion conditions on a large scale, and assess their influence on refining procedure efficiency. Three refining pathways were investigated (**Figure 3.1**):

- fractionation of straw and bran and direct extract precipitation: (“ C + P + FD ”);
- extract precipitation after concentration by ultrafiltration: (“ C + UF + P + FD ”);
- as above but with an ion exchange chromatography purification step: (“ C + UF + CHR + P + FD ”).

In addition, because the destarching step was derived from a laboratory scale protocol, it also had to be adapted, and so three different procedures have been tested, as shown below.

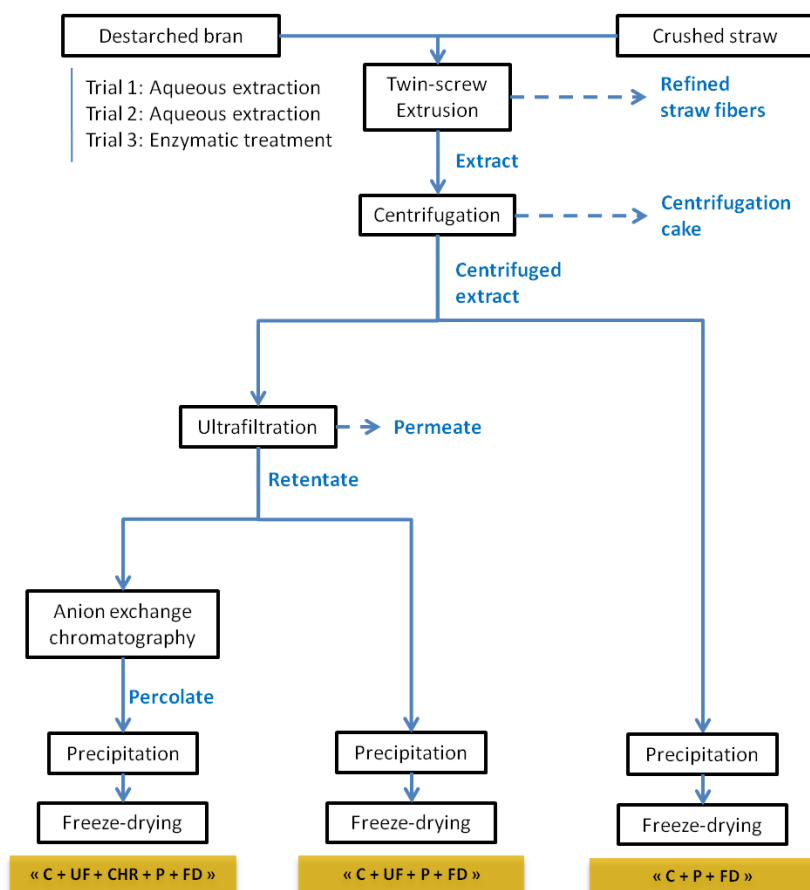


Figure 3.1 Schematic description of the process

C = Centrifugation; UF = Ultrafiltration; CHR = Chromatography; P = Precipitation; FD = Freeze Drying

3.2.2 Extraction process

3.2.2.1 Raw material pre-treatments

Wheat straw was crushed before extrusion with a hammer-mill (Electra BC-P) fitted with a 6 mm-screen. However, because it contains around 20 % starch, which could hinder subsequent extraction and purification steps, the bran has to be destarched. This was carried out using three different procedures. The first two consisted of blending 25 kg of bran for 15 minutes in ten volumes of water at 40 °C in a 300 L capacity stirred reactor. Starch milk and starch-free bran were then separated three times by filtration to obtain starch-free bran. Filtration was, i) through an external loop after pumping the starch milk out of the top of the reactor (Trial 1); or ii) through the filter in the bottom of the reactor (Trial 2). In the third procedure, destarched bran was obtained by enzymatic destarching using BAN 480L (Novozyme, Denmark), 1h stirring at 60 °C followed by washing the bran for 15 min at 40 °C (Trial 3). For each procedure, the bran was finally dried at 45 °C for 24 hours. All wheat bran and straw was from the same origin (Arteris, France).

3.2.2.2 Twin screw extraction

Experiments were conducted using a co-penetrating and co-rotating twin-screw extruder (Clextal BC45) (Figure 3.2).

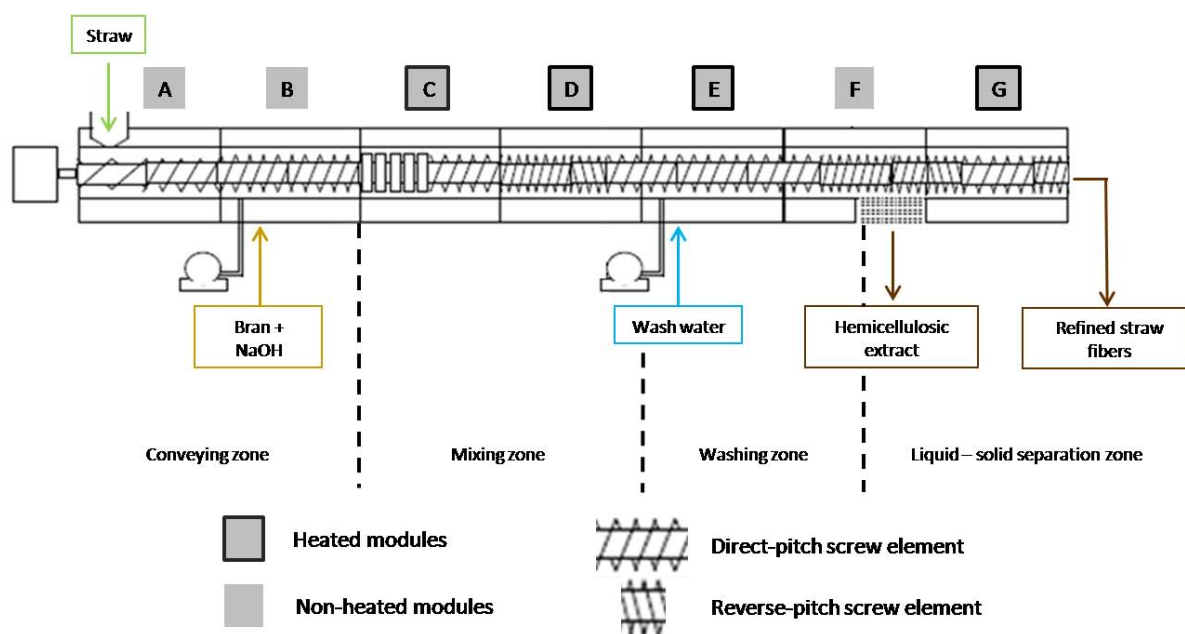


Figure 3.2 Twin-screw extruder configuration for the alkaline treatment of vegetable matter

The extruder was composed of a 1.4 m-long barrel containing seven dedicated profile modules for alkaline treatment of plant matter. Modules C, D, E and G were heated using induction belts (5 kW). There were two reverse-pitch screw elements with grooved peripheral slots in the screw for leakage flow, and a series of 1 cm-long neutral pitch bilobal elements splayed at 90 degrees to each other, were used to knead the plant matter. The 10 cm-long filter element mounted on the last section, was perforated with conical holes (1 mm inlet, 2 mm outlet) and was used to optimize solid/liquid separation (Zeitoun *et al.*, 2010). One hour before extrusion, wheat bran and sodium hydroxide were blended at room temperature, giving a liquid/solid ratio of 7, adjusted to 10 just before the extrusion. The mixture was injected into the extruder at B, using an exocentric-screw pump (Nemo, 2NE40A). Straw was also added at this level using a screw feeder (A), and mixed with the alkaline dough in the first zone of the barrel through the neutral pitch element and the reverse-pitch screw element successively. Wash water was injected downstream of this zone (E) by piston pump (Clextal, DKM K20-2-P32), and the mixture was carried through the second reverse pitch located just downstream of the filtration module. Screw rotation speed and barrel temperature were monitored from a control panel. The extract was collected and kept in a cold room before further processing, while the refined cellulosic fibers were collected at the barrel outlet.

Optimal conditions for extrusion concerning hemicellulose yields and purity, have been defined in previous studies (Maréchal *et al.*, 2004) and are summed up in Table 3.1.

Table 3.1 Extrusion conditions

| | Conditions used for trial 1 | Conditions used for trials 2 and 3 |
|--|-----------------------------|------------------------------------|
| Bran/NaOH | 2 | 7 |
| Straw/bran | 6.2 | 2 |
| Liquid/solid | 5.9 | 9.4 |
| Screw rotation speed (rpm) | 150 | 150 |
| Wash water flow (kg/h) | 92 | 92 |
| Induction belt temperature (°C) | 50 | 50 |

3.2.2.3 Liquid-solid separation

Clarification of the extract from suspended matter that could hinder the subsequent concentration step, was performed using a continuous centrifuge separator (Alpha-Laval, CLARA20 LAPX) equipped with 400 μm spaced discs. The extract was introduced continuously at a flow rate of 100 L/h via an impeller pump (Schneider, Reform B-FU). Clarification was at 11,130 g, and separated sludge was drawn off every 4 minutes for trials 1 and 3 and every 5 minutes for trial 2.

3.2.3 Purification process

3.2.3.1 Ultrafiltration

The ultrafiltration (UF) membrane used had a molecular weight cut-off (MWCO) of 30 kDa and a surface area of 1.15 m². The 52 cm long, 5.4 cm external diameter module was composed of 1300, 0.5 mm-diameter polyethersulfone hollow fibers, (GE Healthcare, UFP-30-C9A). The filtration apparatus used a 36 L capacity feed reservoir, a rheostat controlled bilobal-pump, a filtration cartridge and a pressure gauge allowing manual membrane pressure adjustment. Transmembrane pressure (TMP), the average of the inlet and outlet membrane module pressures, was measured using manometers.

In order to determine the influence of transmembrane pressure and circulation flow rate on the permeate flux and define optimal operating conditions for extract concentration, ultrafiltration was first carried out by recycling both permeate and retentate flux in the feed tank, to maintain a constant concentration.

The extract was then concentrated by percolation through the membrane at room temperature, achieved by extracting the permeate flux, while still recycling the retentate flux in the feed tank. The permeate flow rate was measured gravimetrically using an electronic balance.

3.2.3.2 Anion-exchange chromatography

Chromatography was performed with a strong anion-exchange resin (Rohm and Haas, Amberlite IRA958-Cl) on 12.5 L batches. 2 L of resin was stirred with the extract for 1 hour and separation between extract and resin was performed by Büchner-filtration. Before use, the resin was

degassed for 24 hours in 6 L of stirred, demineralised water, and after use it was reconditioned for 30 minutes using deionised water, and regenerated with 5 L of 2 % sodium hydroxide solution.

3.2.4 Powder recovery

3.2.4.1 Alcoholic precipitation

Hemicelluloses were recovered at different stages of the process by precipitating the alkaline extracts with acid and alcohol. Acetic acid was added to the extract up to pH 5.5, followed by 3 volumes of ethanol for 1 volume of solution. To improve precipitation, the solution was stored at 4 °C overnight, and aggregated hemicelluloses were then recovered, by wringing out the simple filtration cloth, and drying to obtain powders.

3.2.4.2 Freeze-drying

Hemicellulosic precipitates were freeze-dried (Cryo Rivoire, PILOT27). Samples were placed in aluminium trays and cooled to - 40 °C. Decreasing the pressure to - 300 mbar caused sublimation of moisture content which then froze in a cold-trap. Finally, the temperature was gradually increased to 20 °C and the dried samples recovered.

3.2.5 Analytical

Starch in bran quantification before and after destarching was made with a total starch assay kit using thermostable α -amylase and amyloglucosidase (Megazyme, Ireland). Dry matter was gravimetrically determined at 105 °C over a period of 24 h, and ash content was determined by thermogravimetric analysis after incineration at 550 °C for 5 hours. An estimation of the three cell-wall components contained in the solid fraction (cellulose, hemicelluloses, and lignins), was made using the ADF-NDF method of Van Soest and Wine (*Van Soest et al., 1967; Van Soest et al., 1968*). Lignin composition in powders was measured according to the Tapi norm T222 om 88 for acid-insoluble lignin. Matter treated with sulfuric acid was filtered on Wattman pre-weighed glass-fibre filters, washed with deionized water, and dried at 105 °C overnight before being weighed. Proteins were measured on a Kjeldahl automated device. The specific factor (5.7) used for the conversion of nitrogen content to protein content, uses the average molecular weight of amino acids in the bran endosperm compared to the molar mass of nitrogen (*Sosulski et al., 1990*). Individual neutral sugars were analysed by gas-liquid chromatography (GLC) after hydrolysis (2 hours in 1M H₂SO₄ at 100 °C), and conversion of individual sugar into aldidol acetates (*Englyst H.N. et al., 1988*). A prehydrolysis step in concentrate sulphuric acid (72 % w/v) was carried out for 30 min at 25 °C on starting bran and straw. All determinations were carried out in triplicate.

3.3 RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1 Raw material

For the first two trials, starch was removed by water washing. For trial 1, filtration was from the top of the tank by pumping the starch milk through an external loop, while for trial 2, water was removed by filtration through the bottom of the tank. The bran used for trial 3 was destarched using enzymes. The starch composition and amount of destarching for each batch of bran are shown in **Table 3.2**. The decrease in level of destarching from 70.7 % to 46.5 % between trial 1 and 2 indicates that during filtration through the bottom of the tank, the bran cake has retained a part of the starch molecules in suspension in the wash water. Moreover, the high level of destarching observed in trial 3 shows that enzymatic hydrolysis is much more efficient, leading to a starch content of 2.5 % of the dry matter weight.

Analysis of the main fractions of destarched bran allows characterization of at least 90 % of the dry matter.

Table 3.2 Detailed composition of destarched bran

| | Bran, trial 1 | Bran, trial 2 | Bran, trial 3 |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Destarching percentage (%) | 70.7 | 46.5 | 86.5 |
| Dry matter (%) | 93.4 | 96.1 | 95.6 |
| Ash (wt% dry matter) | 3.1 | 4.9 | 5.2 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 96.9 | 95.1 | 94.8 |
| Remaining starch (wt% dry matter) | 10.9 | 9.9 | 2.5 |
| Protein (wt% dry matter) | 14.1 | 20.0 | 23.0 |
| Cellulose (wt% dry matter) | 15 | 15 | 14 |
| Hemicelluloses (wt% dry matter) | 51 | 52 | 57 |
| Lignin (wt% dry matter) | 6 | 7 | 5 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 44.2 | 51.6 | 45.6 |
| <i>Arabinose</i> | 10.4 | 12.6 | 10.9 |
| <i>Xylose</i> | 18.7 | 22 | 17.4 |
| <i>Mannose</i> | 0.5 | 0.6 | 0.3 |
| <i>Galactose</i> | 1.0 | 1.3 | 1.0 |
| <i>Glucose</i> | 13.6 | 15.1 | 16.0 |
| X/A^a | 1.8 | 1.7 | 1.6 |
| X/G^a | 1.4 | 1.5 | 1.1 |

^a X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

Bran 1 is slightly different from bran 2 and 3, especially for mineral content, which is lower (around 3 % for bran 1 and around 5 % for brans 2 and 3) and proteins (around 14 % for bran 1 and around 20 % for brans 2 and 3). This is due to the fact that bran 1 came from a different batch of the same production. Cellulose and lignin contents obtained using Van Soest's characterisation are equivalent, whereas a significant difference can be seen for hemicellulose content. This fraction seems to be overvalued in comparison to the gas chromatography analysis, plus this method only allows the characterisation of raw and fibrous materials. Therefore, only the results from gas chromatography analysis will be used for the rest of this article.

3.3.2 Extraction

3.3.2.1 Composition of refined straw fibres

It has been shown in previous studies that straw is mainly added to improve liquid-solid separation, and so the source of extracted molecules is mainly the bran, pre-soaked in soda one hour before extrusion, (Zeitoun *et al.*, 2010; Jacquemin *et al.*, 2012). However, after extraction, slight differences can be observed between the composition of the straw and the refined straw fibres produced during extrusion (**Table 3.3**). These can be explained by the thermo-mechanical and chemical treatments applied simultaneously to the straw and bran, which lead to the extraction of a few compounds from straw (hemicelluloses) whereas some bran compounds remain entrapped in the refined straw fibres (proteins).

Table 3.3 Comparison between the refined straw fibres and the initial straw

| | Straw | Refined straw fibres 1 | Refined straw fibres 2 | Refined straw fibres 3 |
|---------------------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Dry matter (%) | 91.5 | 34.5 | 21.5 | 21.4 |
| Ash (wt% dry matter) | 8.1 | 3.3 | 8.3 | 8.5 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 91.9 | 96.7 | 91.7 | 91.5 |
| Protein (wt% dry matter) | 2.1 | 2.2 | 3.7 | 6.2 |
| Cellulose (wt% dry matter) | 39 | 29.8 | 37.8 | 33.8 |
| Hemicelluloses (wt% dry matter) | 32 | 27.6 | 24.4 | 36.1 |
| Lignin (wt% dry matter) | 9 | 19.8 | 7.8 | 6.9 |

Conditions used for trial 1 involved a high straw/bran ratio, a high sodium hydroxide concentration and a low liquid/solid ratio, whereas those for trials 2 and 3 had a lower straw/bran ratio, a lower sodium hydroxide concentration and a higher liquid/solid ratio. All the trials were performed with low mechanical action (slow screw rotation speed, 150 rpm). For trial 1, the high straw/bran ratio combined with a low liquid/solid ratio increases the mechanical action on the raw material, despite the slow screw rotation speed. This results in better liquid-solid separation at the outlet of the extruder and gives a higher dry matter content of refined straw fibres (34.5 % versus 21.5 %). The use of a lower straw/bran ratio combined with a lower sodium hydroxide concentration for trials 2 and 3, means that more bran compounds remain entrapped in the refined straw fibres implying higher proteins and hemicelluloses in these. The less effective liquid-solid separation also means that the refined straw fibres have a higher moisture and mineral content.

3.3.2.2 Extracts and filtration cake compositions

Table 3.4 shows the composition of extracts obtained just after extrusion, and the extract and centrifugation cake obtained after centrifugation.

Table 3.4 Composition of extracts after extrusion and after centrifugation

| | Trial 1 | | | Trial 2 | | | Trial 3 | | |
|--|----------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------|
| | Crude extract ^a | Centrifuged extract ^b | Cake ^c | Crude extract ^a | Centrifuged extract ^b | Cake ^c | Crude extract ^a | Centrifuged extract ^b | Cake ^c |
| Dry matter (%) | 3.1 | 2.4 | 9.8 | 2.6 | 2.1 | 14.7 | 3.2 | 2.7 | 9.2 |
| Ash (wt% dry matter) | 34.6 | 42.9 | 16.4 | 20.3 | 22.9 | 13.6 | 20.9 | 23.8 | 13.7 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 65.4 | 57.1 | 83.6 | 79.7 | 77.1 | 86.4 | 79.1 | 76.2 | 86.3 |
| Protein (wt% dry matter) | 8.5 | 10.3 | 3.9 | 15.4 | 18.7 | 6.4 | 22.9 | 27.5 | 12.1 |
| Carbohydrate (wt% dry matter) | 22.7 | 20.0 | n.d. | 31.2 | 32.9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

^a “crude extract” is the extract obtained at the outlet of the extruder.

^b “centrifuged extract” is the extract obtained after centrifugation.

^c “cake” is the matter in suspension removed from the crude extract during centrifugation.

The dry matter concentration of the crude extract obtained in trial 1 reached 3.1 % versus 2.6 % for trial 2 and 3.2 % for trial 3. The lower value obtained in trial 2 compared to trial 3 may be the result of the less effective destarching step. However, under alkaline conditions at ambient temperature, starch can form a gel that could hinder the water washing of the molecules released at the extrusion outlet (*Ring, 1985; Morris, 1990*). The combined use of a low straw/bran ratio and low sodium hydroxide concentration for trials 2 and 3, gives greater protein and carbohydrate fractions recovered in the extract, and a lower proportion of ash compared to trial 1.

After centrifugation, the reduction in dry matter is 22.6 % for trial 1 whereas it is only 15.6 % for trial 3. This difference can be explained by the higher mechanical and chemical action applied to the plant matter during trial 1, due to the high straw content and sodium hydroxide concentration. Hence, a greater amount of suspended matter is recovered in this extract 1, and removed during centrifugation, whereas for trials 2 and 3 extracted molecules are mainly in solution. For all the trials, the proportion of proteins and ash in the extract has increased, and this is because a major part of them are solubilised and so not evacuated with the suspended matter in the cake. However, cake also contains some ash and proteins from the part of the extract evacuated with it during flushing. The variations in the proportion of carbohydrates in the extract are not significant, implying that part of them are probably in a non-solubilised form and evacuated with the cake.

The centrifugation cakes show differences in dry matter content (9.8 % for trial 1, 14.7 % for trial 2 and 9.2 % for trial 3), which is explained by a slight difference in flushing frequency used (every 4 minutes for trials 1 and 3 and every 5 minutes for trial 2). During centrifugation, the flush interval should be short enough to be able to push the matter out of the pipes, but not so short as to cause large losses in the extract. Optimisation of this frequency is one of the main opportunities for improving the process.

3.3.2.3 Powder compositions

A fraction of each centrifuged extract was treated using alcoholic precipitation, and hemicellulosic powders were recovered after freeze-drying. Results are shown in **Table 3.5**.

Table 3.5 Composition of powders obtained after alcoholic precipitation and freeze-drying of the centrifuged extracts

| | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Weight (kg of powder/100 kg of extract) ^a | 1.2 | 1.1 | 1.1 |
| Dry matter (%) | 94.1 | 97.2 | 96.5 |
| Ash (wt% dry matter) | 9.4 | 3.5 | 5.9 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 90.6 | 96.5 | 94.1 |
| Protein (wt% dry matter) | 12.9 | 18.8 | 37.0 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 48.4 | 58.4 | 31.7 |
| <i>Arabinose</i> | 6.4 | 4.8 | 6.3 |
| <i>Xylose</i> | 17.8 | 10.1 | 12.5 |
| <i>Mannose</i> | 0.3 | 0.4 | 0.2 |
| <i>Galactose</i> | 1.1 | 0.8 | 1.0 |
| <i>Glucose</i> | 22.5 | 42.1 | 11.7 |
| X/A ^b | 2.8 | 2.1 | 2.0 |
| X/G ^b | 0.8 | 0.2 | 1.1 |
| Dry matter yield of precipitation step (%) | 38.0 | 38.9 | 38.6 |

^a Mass of powder recovered from 100 kg of extract.

^b X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

The dry matter yields of the powder recovery steps (precipitation + freeze drying) after centrifugation are around 38.5 % for all powders, which indicates that not all the solubilised compounds are precipitated and confirms that precipitation also has a purifying action (*Jacquemin et al., 2012*). The ash content is higher for the powder produced during trial 1 (as well as for its corresponding extract, **Table 3.4**) once again because of the larger amount of sodium hydroxide used here. The carbohydrate content, reached 58.4 % in trial 2. This is a very high value, mainly due to the high glucose content (42.1 %). And the origin of this glucose is starch because the content from the powder produced using better destarched bran under the same conditions (trial 3), is only 11.7 %. Therefore, the total carbohydrate content of the powder from trial 3 is only 31.7 % whereas that of the powder from trial 1 reached 48.4 % (but still with a substantial fraction of glucose, due to the less efficient destarching procedure).

The proportion of proteins in powders is consistent with previous results. Nonetheless, because less bran was used in trial 1, less protein was recovered in the extract and thus their content in the powders is lower (12.9 %). There are two reasons for the smaller proportion of proteins in trial 2 compared with trial 1 (respectively 37.0 % and 18.0 %). The first is that the gel formed by starch during extrusion had probably hindered their extraction, the second is that because the proportion of carbohydrate is higher, the relative proportion of proteins is lower.

The content in arabinoxylans (X+A) of trial 1 powder is 24.2 % while it is only 14.9 % and 18.8 % for those from trials 2 and 3 respectively. This can be explained by the presence of more glucose for trial 2 and more proteins for trial 3. The X/A ratio is slightly higher for trial 1 (2.8) which confirms that a part of the arabinoxylans from the straw (that have an X/A ratio around 9 (*Jacquemin et al., submitted*)) are also extracted due to the higher mechanical action applied during this experiment.

3.3.3 Concentration and purification

3.3.3.1 Ultrafiltration

Alcoholic precipitation is the most widely used technique for recovery of hemicelluloses contained in alkaline extracts on a laboratory scale. And it is a selective technique, which separates large molecules (proteins, polysaccharides) from small molecules (salts, monosaccharides). However, it requires the addition of at least 3 volumes of ethanol per volume of extract, meaning that it is expensive and has been singled out as the main restriction to the development of hemicellulose production on an industrial scale. Thus, the combination of ultrafiltration and anion-exchange chromatography has been investigated in order to define how it could be introduced into the process to replace precipitation (Jacquemin *et al.*, 2012). Optimal conditions for filtration were defined in a previous work (Jacquemin *et al.*, submitted). Concentration of the different extracts was performed with a transmembrane pressure of 2.3 bar and a circulation flow rate of 0.23 m/s. During ultrafiltration of the trial 2 extract, it was impossible to apply the same filtration conditions as for the other extracts, because the permeate flux was too low. Therefore filtration was performed with a higher transmembrane pressure. Despite this increase, the permeate flux for trial 2 extract remained below those obtained with the two other conditions (Figure 3.3). For trials 1 and 3, the flux decreases from 13 to 9 kg/h/m² while for trial 2, it decreases from 7 to 5 kg/h/m². This difference can be explained by the gelling properties of the starch contained in the extract, which increased its viscosity.

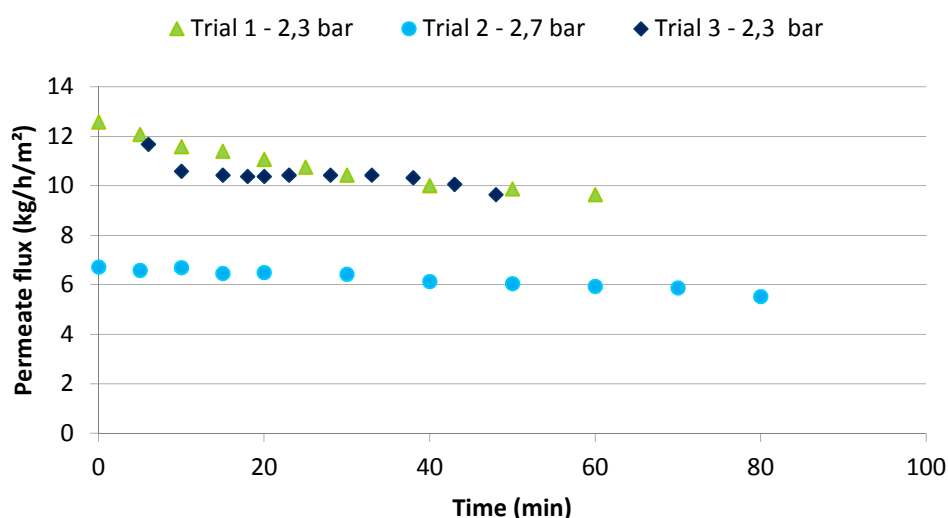


Figure 3.3 Evolution of the permeate flux during the concentration of the extract until a mass concentration rate of 2. All trials were conducted at a tangential flow rate of 0.23 m/s at a temperature of 20°C

After ultrafiltration, a part of the extract was precipitated in order to analyse the effect of the sequences of operations on the powder composition. Results are presented in Table 3.6.

Table 3.6 Composition of powders obtained after alcoholic precipitation and freeze-drying of the centrifuged and ultrafiltered extracts

| | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Weight (kg of powder/100 kg of extract) ^a | 1.73 | 2.5 | 3.6 |
| Dry matter (%) | 95.5 | 97.4 | 87.2 |
| Ash (wt% dry matter) | 5.5 | 3.6 | 6.3 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 94.5 | 96.4 | 93.7 |
| Protein (wt% dry matter) | 15.6 | 18.8 | 39.3 |
| Lignin (wt% dry matter) | 24.7 | 18.3 | 22.6 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 46.7 | 57 | 26.6 |
| <i>Arabinose</i> | 6.6 | 4.4 | 4.9 |
| <i>Xylose</i> | 17.6 | 9.9 | 10.4 |
| <i>Mannose</i> | 0.3 | 0.4 | 0.0 |
| <i>Galactose</i> | 1.2 | 0.7 | 0.9 |
| <i>Glucose</i> | 20.7 | 41.8 | 10.4 |
| X/A ^b | 2.7 | 2.2 | 2.1 |
| X/G ^c | 0.8 | 0.2 | 1.0 |
| Dry matter yield of precipitation step (%) | 53.1 | 61.9 | 87.3 |

^a Mass of powder recovered from 100 kg of extract.

^b X/A is the ratio between xylose and arabinose contents.

^c X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

For powder content, comparing data from **Table 3.5** and **Table 3.6** shows a slight decrease in carbohydrate while proteins increase. The amount of arabinoxylans (X+A) and proteins recovered from 100 kg of extract after centrifugation, is respectively 0.16 kg and 0.20 kg for trial 2. This 100 kg of extract produced 50 kg of retentate, leading to the production of 0.16 kg of arabinoxylans and 0.23 kg of proteins. It can be concluded from this result that ultrafiltration of extract from trial 2 implies a very low loss in protein and arabinoxylans. The results are very similar for trial 3 but the recovery yields are lower for trial 1.

It has been shown in previous studies that ultrafiltration is an efficient tool for polymer concentration and for the elimination of ashes and small molecules (*Jacquemin et al., submitted*). However, the demineralization effect is not visible in these results because alcoholic precipitation also eliminates ashes. One interesting result is the yield in dry matter of the precipitation step after ultrafiltration. This increased from 38.0 % to 53.1 % for trial 1, from 38.9 % to 61.9 % for trial 2 and from 38.6 % to 87.3 % for trial 3. Two reasons can be put forward to explain this result. The first is that purification by ultrafiltration removes molecules that hindered the precipitation. The second is that higher solute concentrations increase the efficiency of the precipitation step. Which would explain why for trial 3, more proteins are recovered by precipitation of retentate than by precipitation of the extract before ultrafiltration.

It can be assumed that the decrease in carbohydrates after ultrafiltration could be mainly due to elimination of small molecules and monosaccharides, while the polymers are retained. Glucose and xylose are the monosaccharides whose concentrations decrease the most, leading to X/A decreasing but without X/G changing.

3.3.3.2 Ion exchange chromatography

Anion exchange chromatography has been evaluated for the removal of the coloured molecules, lignin and proteins, in order to obtain purer hemicelluloses. This step obviously decreases the lignin content (from 24.7 % to 23.3 % for trial 1, from 18.3 % to 11.0 % for trial 2 and from 22.6 % to 11.9 % for trial 3). This leads to a change in carbohydrate composition. In fact, compared with powders from extracts that have not been percolated, powders here show an increase in the proportion of carbohydrates while that of proteins remains stable or slightly decreases (**Table 3.6** and **Table 3.7**). Although this step is for lignin removal, the result indicates that the resin also retains a few proteins, maybe as aromatic amino acids. The X/A ratio also decreases in all cases proving that some arabinoxylans are similarly fixed on the resin beads. The ash content remains stable meaning that the mechanism responsible for the purification is more due to adsorption than chromatography.

The comparison between individual trials agrees with previous results: trial 2 still contains a large part of glucose (44.5 %) whereas trial 3 is quite low (11.4 %). The protein content for trial 3 is very high.

Table 3.7 Composition of powders obtained after alcoholic precipitation and freeze-drying of the extracts percolated through the chromatographic resin

| | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Weight (kg of powder/100 kg of extract) ^a | 1.8 | 1.7 | 2.3 |
| Dry matter (%) | 95.4 | 95.6 | 94.9 |
| Ash (wt% dry matter) | 5.2 | 4.3 | 7.8 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 94.8 | 95.7 | 92.2 |
| Protein (wt% dry matter) | 13.5 | 17.9 | 38.2 |
| Lignin (wt% dry matter) | 23.3 | 11.0 | 11.9 |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 50.3 | 61.8 | 29.8 |
| <i>Arabinose</i> | 7.1 | 5.1 | 5.7 |
| <i>Xylose</i> | 18.8 | 11.0 | 11.5 |
| <i>Mannose</i> | 0.3 | 0.4 | 0.2 |
| <i>Galactose</i> | 1.2 | 0.8 | 1.0 |
| <i>Glucose</i> | 22.9 | 44.5 | 11.4 |
| X/A ^b | 2.6 | 2.2 | 2.0 |
| X/G ^b | 0.8 | 0.2 | 1.0 |
| Dry matter yield of precipitation step (%) | 56.5 | 57.6 | 53.4 |

^a Mass of powder recovered from 100 kg of extract.

^b X/A is the ratio between xylose and arabinose contents, X/G is the ratio between xylose and glucose contents.

3.3.4 Recovery yields

Production yield of each fraction produced under the three conditions has been evaluated for dry matter, organic matter, xylose+arabinose and protein. The (X+A) purity is also included (**Table 3.8**).

Table 3.8 Purification yields for the main fractions obtained during the three trials

| | C+P+FD | | | C+UF+P+FD | | | C+UF+CH+P+FD | | |
|---|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|--------------|---------|---------|
| | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 | Trial 1 | Trial 2 | Trial 3 |
| Dry matter yield (%) ^a | 4.7 | 6.2 | 8.2 | 4.9 | 5 | 11.7 | 4.3 | 4.6 | 7.6 |
| Organic matter yield (%) ^a | 4.6 | 5.0 | 8.2 | 5.0 | 5.4 | 11.7 | 4.4 | 4.7 | 7.6 |
| (X+A) yield (%) ^{a,b} | 4.5 | 3.3 | 5.8 | 4.3 | 2.7 | 6.9 | 4.4 | 2.7 | 5.1 |
| Protein yield (%) ^a | 14.8 | 12.5 | 29.7 | 19.1 | 10.5 | 45 | 14.3 | 10 | 28.8 |
| (X+A) purity (wt% dry matter) ^c | 24.2 | 14.9 | 18.8 | 24.2 | 14.3 | 15.3 | 25.9 | 16.1 | 17.2 |

^a calculation refers to (bran+straw), expressed as the dry weight of recovered matter in the powder/ weight of this matter in (bran+straw).

^b (X+A) is the sum of xylose and arabinose.

^c Content of (X+A) in the powder (wt% dry matter).

For all process routes, and for all trials, the yields in (X+A) are below 10 %. This result is partly explained by the briefness of the residence time in the extruder. The small differences observed between the different process pathways for the same trial can be explained by the fact that a precipitation step is always involved, which masks the effect of ultrafiltration and chromatography. Nevertheless, it can be seen that ultrafiltration is efficient at concentrating protein, and that chromatography seems to be an effective procedure for purify the resulting extract (Trial 3) even if it still requires optimisation.

Hence, trial 3 is much more efficient (twice) than trial 2, because here the remaining starch created a gel during extrusion that entrapped a part of the released molecules. Trial 1 gives lower recovery yields than trial 2 because the calculation includes the mass derived from straw while in fact only a small part of the molecules in the extract come from straw, as shown by the X/A difference between trial 1 extracts and the others. However, if the calculations were made using only bran-derived (X+A), the (X+A) yields would increase above 20 %.

3.4 CONCLUSION

Two different large scale feed conditions (considered optimal for small scale xylan recovery (Maréchal *et al.*, 2004)), have been investigated for the extraction of arabinoxylans by straw-bran co-extrusion in a twin-screw extruder. These large scale results are very similar; slightly higher for low straw content conditions when considering (straw + bran) in the yield calculation, and higher for high straw content conditions when considering only bran in the yield calculation. Nevertheless, the arabinoxylan recovery yields are very low, between 3 % and 5 % in all cases. The combination of ultrafiltration and chromatography enables partial purification of the extract, which remains low, with a final arabinoxylan purity ranging from 16 % to 26 %. In fact, although ultrafiltration is adapted for concentrating the extract, and also demineralized the solution, it also concentrated large molecules, for example proteins. As the loss of arabinoxylans remains low, it should be possible to wash the extract by diafiltration. Chromatography is efficient for the elimination of coloured molecules, but also retains proteins. Extraction of the latter is more efficient than for polysaccharides, with protein recovery yield ranging from 10 % to 30 %. The

results also indicate that pre-extraction starch removal is necessary, because starch reduces extraction efficiency and leads to fouling of the ultrafiltration membrane.

Twin-screw extrusion is an efficient tool for the removal of the main soluble fractions of plant matter and allows polysaccharides, protein and lignin to be washed from the cellulose fibres. Nonetheless, the separation of these fractions remains difficult because a large part is extracted in non-soluble particle forms, subsequently lost during the centrifugation step. The refining procedure could also be improved by introducing a step for protein recovery before demineralization by ultrafiltration.

4 EXTRUDED FILMS FROM WHEAT BRAN HEMICELLULOSES

Dans cette troisième partie, il s'agit **d'étudier les potentialités de mise en forme des hémicelluloses produites par le procédé de fractionnement et de purification étudié dans les deux parties précédentes.**

En effet, l'étude bibliographique menée au **Chapitre I** a mis en avant la forte potentialité de valorisation des hémicelluloses sous forme de films. Dans les études recensées, les films sont formés par casting, mais aucun travail tentant de produire des films d'arabinoxylanes par extrusion n'a été identifié, à l'image des travaux précédemment menés au laboratoire sur la pulpe de betterave et les protéines de tournesol (*Rouilly et al., 2006; Rouilly et al., 2009*). Pourtant ce procédé, de par sa taille pilote et son fonctionnement en continu, permet de donner une dimension plus concrète à la valorisation des hémicelluloses en tant qu'agro-matériaux.

Aussi, cette étude vise à répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quelle est la faisabilité de la mise en forme des hémicelluloses produites par le procédé décrit dans les parties 1 et 2 de ce chapitre ? Quelles sont les propriétés des films obtenus et comment se situent t'ils par rapport aux autres films recensés dans la littérature ?
- Quelles sont les spécificités de l'extrusion en comparaison avec une mise en forme par casting ?
- Quelle est l'influence de la nature et de la quantité de plastifiants utilisés ainsi que de la composition des poudres obtenues sur les propriétés filmogènes des films produits ?

La partie résultats se décompose en deux parties. Dans une première partie, les résultats de films produits à partir de la poudre issue de l'essai de la condition B (Cf. **Chapitre II**), où la désamidonnation a été réalisée par simple lavage à l'eau, sont présentés. Les résultats relatifs à l'épaisseur des films produits, aux propriétés mécaniques, à la perméabilité à l'eau et aux températures de transition vitreuse sont exprimés pour des films produits par casting ainsi que par extrusion et plastifiés avec du glycérol ou du sorbitol. Des mesures sont menées pour plusieurs épaisseurs de filière et vitesses de rotation de vis. L'impact de la direction dans laquelle les éprouvettes sont découpées est également étudié. Dans une seconde partie, les caractéristiques de films extrudés à partir de deux types de poudres sont comparées (toutes deux obtenues dans la condition B) ; l'une à partir d'un son désamidonné par simple lavage l'eau, l'autre suite à une désamidonnation enzymatique du son. Dans cette étude, la plastification par du glycérol, du sorbitol ou un mélange des deux est testée.

Leslie JACQUEMIN^{a,b}, Susanna HEIKKINEN^c, Mathilde FEYDEAU^{a,b}, Caroline SABLAYROLLES^{a,b}, Maija TENKANEN^c, Pierre-Yves PONTALIER^{a,b}, Antoine ROUILLY^{a,b}

^a*Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), F-31030 Toulouse, France*

^b*INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France*

^c*Department of applied chemistry and microbiology, University of Helsinki, P.O. Box 27, 00014 Helsinki, Finland*

Abstract

Hemicelluloses have been extracted and purified from wheat straw and bran, and powders with more or less purity were obtained. Film extrusion of these hemicelluloses was carried out, and their mechanical and physical properties investigated and compared to films obtained by casting. Glycerol and sorbitol were used in different proportions to produce cohesive films and to improve their mechanical properties. Glycerol considerably improved the elongation (EL) but decreased the ultimate tensile strength (UTS) and water vapour permeability (WVP) characteristics compared to sorbitol. The use of a mixture of these two plasticizers appeared to be a good solution to obtain intermediate properties. The study of the influence of die thickness and screw rotation speed has shown that it is preferable to use a die of 250 μm -thickness to obtain thinner and stronger films, and that screw rotation speed does not have a predominant effect on film properties. The elongation and WVP appeared to be better for cast films, whereas UTS is higher for extruded ones. Glass transition values showed that extrusion probably produced shorter polymer chains while casting kept them longer and gave them time to reorganize. Finally, correlating film properties to powder content showed that extensive destarching before the fractionation process is unproductive, because this compound presents interesting properties for film forming and produces films with improved characteristics.

Keywords: wheat hemicelluloses, film, extrusion, casting, plasticizers.

4.1 INTRODUCTION

With a production of 683 million tons in 2011, wheat is the third cereal crop in the world (after rice and maize (*FAOSTAT, 2011*)), and is the most important crop in Europe, producing large amounts of straw and bran. A proportion of these two by-products is used in animal feed and paper production, but the main part is often discarded as a waste product (*Sun et al., 1995*). However, they represent an important source of cell-wall compounds such as cellulose, lignin and hemicelluloses (respectively 33.7 %, 17.1 % and 30.4 %, for straw (*Montané et al., 1998*) and 25.0 %, 3.0 % and 45.0 % for bran by dry weight (*Bataillon et al., 1998*)). Cellulose, the most abundant biopolymer on earth, is a homogeneous polysaccharide composed of β -(1, 4) linked D-glucose units (*Douglas WJ et al., 1985*). Lignin is a complex polyphenolic macromolecule, linked to hemicelluloses and other cell-wall compounds, which fills the space between the cellulose fibrils

(Sun *et al.*, 1998). Hemicelluloses are heteropolysaccharides mainly composed of xylan, galactan and mannan. Those from wheat are mainly made of a β -(1–4)-xylan backbone with branching α -L-arabino-furanosyl groups. All these polysaccharides have the potential to be integrated into a wide variety of applications, such as film-forming substances for coating and packaging, thickeners, adhesives, emulsifiers, stabilizers and binders in the food, pharmaceutical and cosmetics industries (Swennen *et al.*, 2006).

There is presently a rise in the market for bio-sourced polymers, mainly due to a combination of the harmful environmental consequences of the intensive use of synthetic plastics, the rise in oil prices and the emergence of new applications for bio-sourced materials previously mentioned. Biopolymer processing has many advantages: use of renewable carbon, low energy costs, biodegradability, and some drawbacks related to moisture: special processing conditions and water sensitivity of formed materials (Ronilly *et al.*, 2006). Therefore, recovery processes have been studied for a long time, and the literature covers diverse multistep extraction and purification procedures for isolating the different biopolymers contained in annual plant fibres and seed coats, including the use of different chemical agents (hydrogen peroxide, soda, etc.) and technologies (stirring reactor, ultrasound, steam explosion, thermo-mechanical fractionation, etc.) (Fang *et al.*, 1999; Hongzhang *et al.*, 2007; Hromádková *et al.*, 2008; Thomsen *et al.*, 2008; Zeitoun *et al.*, 2010). An original pilot-scale isolation and purification process, which involved twin-screw extrusion technology, followed by ultrafiltration and ion exchange techniques has been previously studied (Jacquemin *et al.*, 2012). This process allows production of purified hemicellulose powder with a hemicellulose proportion reaching 26 %. Twin-screw extrusion is a pilot-scale technology presenting many advantages, for example it is continuous, combining fractionation and liquid-solid separation in the same unit process, and needs only a low liquid-solid ratio. Finally, it allows production of both a ligno-cellulosic raffinate which has found a use in making thermo-pressed board, and an extract rich in hemicelluloses, which can then be purified to obtain hemicellulosic powder, offering many opportunities and applications (Maréchal, 2001). Hemicelluloses are known for their properties as good oxygen-barriers and, although they are sensitive to moisture, they have attracted attention as a possible resource for thin film design (Edlund *et al.*, 2010). The literature covers several studies on film formation with hemicelluloses from different origins: barley husk (Höjje *et al.*, 2005), cotton stalk (Goksu *et al.*, 2007), hardwood (Gabrieli *et al.*, 2000; Gröndahl *et al.*, 2004; Edlund *et al.*, 2010), softwood (Hartman *et al.*, 2006), and oat spelt (Mikkonen *et al.*, 2009). It has been shown that with an appropriate combination of plasticizers (glycerol, sorbitol, chitosan), the resulting hemicellulosic films showed interesting characteristics, combining good barrier properties and high tensile strength (**Table 4.1**).

Casting is the most widespread technology to form films; however it has hardly ever been scaled up and is difficult to carry out continuously. From our experience, the easiest and most widespread continuous process to make films with bio-sourced material is single-screw extrusion. Only a few studies covering film extrusion have been published: sunflower protein isolate and sugar beet pulp film forming have been studied by Ronilly *et al.* (2006; 2009). Extrusion of pectin films plasticized with glycerol, and films made with a blend of pectin and starch have been investigated (Fishman *et al.*, 2000; Fishman *et al.*, 2004). The mechanical and thermal properties of soy protein extruded films have also been studied (Zhang *et al.*, 2001). Despite their proven ability to form films, nothing has been published on the hemicellulose fraction produced using single-

screw extrusion. As the fractionation and purification process of hemicelluloses has been studied as a pilot scale process, it seemed an obvious next step to improve knowledge as to opportunities for extruding film from purified hemicellulosic powder produced using this process.

Table 4.1 Summary of some literature results obtained on biobased films

| | Extruded film | | Cast films | | |
|--|---------------------------|--------------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| | <i>Rouilly, 2006</i> | <i>Zhang, 2001</i> | <i>Mikkonen, 2009</i> | | <i>Grondahl, 2004</i> |
| Origin of biopolymer | Sunflower protein isolate | Soy protein | Oat spelt arabinoxylan | | Hardwood xylan |
| Plasticizer (nature, amount) | Glycerol, 30 % | Glycerol, 30 % | Glycerol, 40 % | Sorbitol, 40 % | Sorbitol, 30 % |
| Thickness (μm) | 800 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| E (MPa) ^a | 95 | 374 | 100 | 300 | 900 |
| UTS (MPa) ^b | 6.7 | 15.6 | 4 | 8 | 20 |
| EL (%) ^c | 46 | 8.8 | 10.5 | 9.5 | 6 |
| WVP ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$) ^d | n.d. | n.d. | 13 | 1.9 | n.d. |
| T_g (°C) ^e | -30.2 | n.d. | -59 | -24 | -26 |

^a E = Young's modulus.

^b UTS = Ultimate tensile strength.

^c EL = Elongation.

^d WVP = Water vapour permeability.

^e T_g = glass transition temperature.

n.d. = non determined.

This study investigates the possible forming of hemicellulosic films by extrusion. In the first part, the influence of screw extrusion (die thickness and screw rotation speed) was investigated and the result obtained on these extruded films was compared with cast ones made with the same hemicellulosic powder. A second part studies the influence of addition of glycerol and sorbitol, and that of powder composition on film properties

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1 Hemicelluloses extraction and purification process

4.2.1.1 Process description

Hemicellulosic powders were produced from wheat straw and bran (Arteris, France) using a twin screw extrusion fractionation process followed by concentration and purification steps. The different options studied for refined hemicellulosic powder production have been largely covered in previous works (*Zeitoun et al., 2010; Jacquemin et al., 2012*). This study involves the use of two different hemicellulosic powders produced by the different processing routes illustrated on **Figure 4.1**.

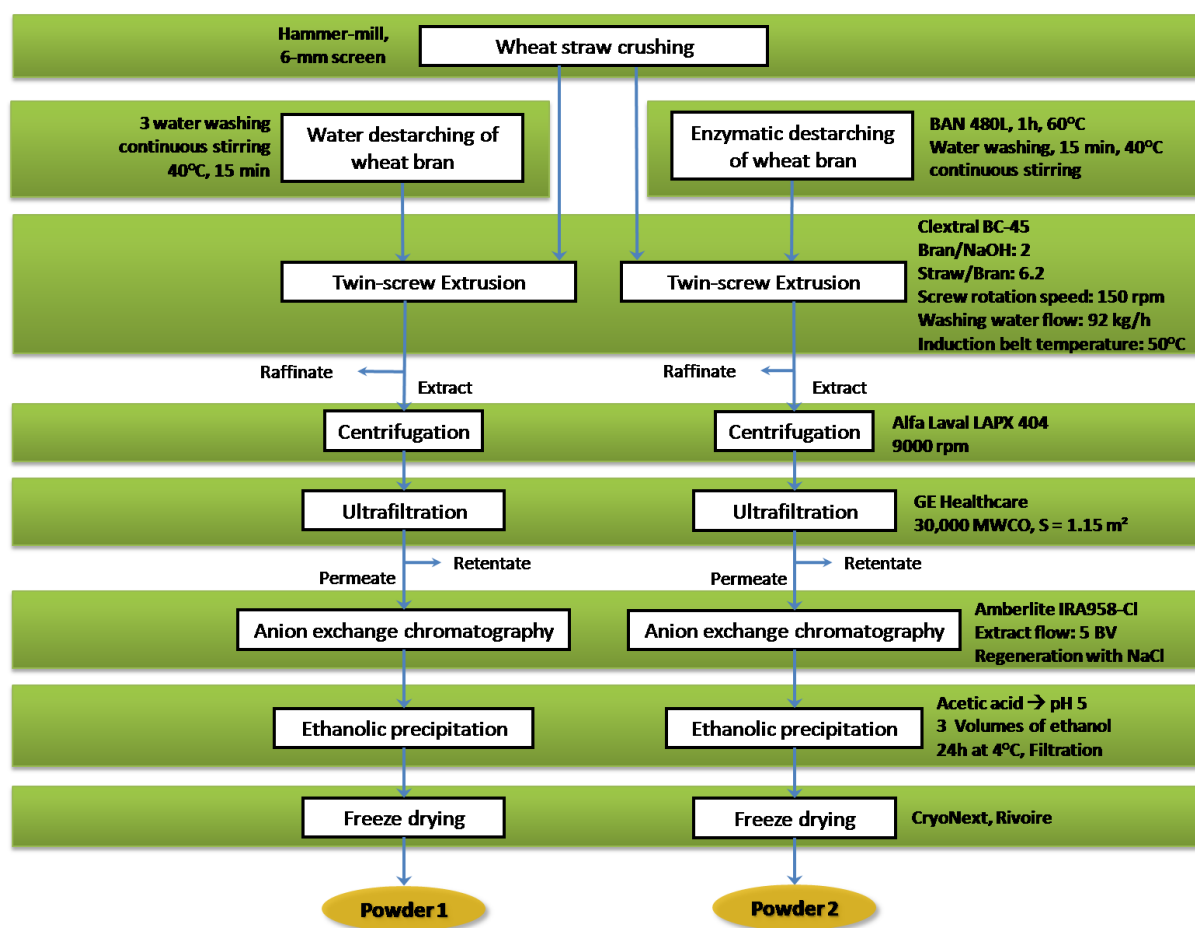


Figure 4.1 Schematic presentation of the hemicellulosic powder isolation methods

First of all, pre-treatments of the vegetable matter are required in order to improve the fractionation process setup:

- Wheat straw was crushed with a 6 mm-size screen, found as an optimum for extrusion in previous studies (Maréchal *et al.*, 2004).
- Wheat bran was destarched because it contains a large amount of starch (about 20 % of the bran dry matter) which can hinder subsequent steps. The main difference in the process is at this stage: one powder was obtained by water destarching (three stirred washes at 40 °C for 15 minutes with a liquid-solid ratio of 10), the other was obtained by enzymatic destarching using BAN 480L (Novozyme, Denmark), 1h stirring at 60 °C followed by washing the bran for 15 min at 40 °C.

Then, for fractionation of the vegetable matter, twin-screw extrusion was used for straw/bran co-extraction using sodium hydroxide. This technique combines chemical, thermal and mechanical actions to remove the dissolved molecules from the plant tissue by continuous squeezing in the screw press. It disrupts the cell wall by hydrolyzing ester linkages between the hemicelluloses and the other cell-wall components, and dissolving the hemicelluloses, lignin and silica. The liberated hemicelluloses can then be recovered in aqueous media. It has proved to be an efficient technique for alkaline extraction of hemicelluloses from wheat bran (Maréchal *et al.*, 2004),

particularly because the extraction requires a low liquid/solid ratio. This extraction leads to the production of two fractions; one solid, composed of refined straw fibres, and the other liquid (extract), mainly containing water-soluble compounds. An extra solid-liquid separation step is required to improve the further purification steps. Centrifugation was used for clarifying the extract, which enabled suspended material here to be reduced, and this is essential before concentrating the extract by ultrafiltration. Anion exchange chromatography is then used to decolour the extract. Finally, hemicellulosic content is recovered by acidification of the extract followed by ethanolic precipitation. The precipitate is dried and hemicellulosic powders obtained using freeze-drying. All material specifications and operating conditions for the process have already been described (*Jacquemin et al., 2012*). **Table 4.2** shows the chemical composition of the two different powders extracted from straw and bran.

Table 4.2 Chemical composition of the hemicellulosic powders used for film extrusion

| | Powder 1 | Powder 2 |
|---|----------|----------|
| Dry matter (%) | 95.6 | 94.8 |
| Ash (wt% dry matter) | 4.3 | 7.2 |
| Organic matter (wt% dry matter) | 95.7 | 92.8 |
| Proteins (wt% dry matter) | 17.9 | 37.0 |
| Lignin (wt% dry matter) | 11.0 | 11.9 |
| Remaining content of starch in destarched bran (wt% dry matter) | 10.9 | 2.5 |
| Starch (wt% dry matter) | 46.9 | n.d. |
| Total carbohydrates (wt% dry matter) | 62.2 | 29.7 |
| <i>Arabinose</i> | 5.1 | 5.7 |
| <i>Xylose</i> | 10.9 | 11.5 |
| <i>Manose</i> | 0.4 | 0.2 |
| <i>Galactose</i> | 0.8 | 1.0 |
| <i>Glucose</i> | 44.5 | 11.4 |
| X/A | 2.1 | 2.0 |
| X/G | 0.24 | 1.0 |

n.d. = non determined.

4.2.1.2 Analysis of hemicellulosic powders

Dry matter was gravimetrically determined at 105 °C for 24 hours. The ash content was measured after calcination at 550 °C for 5 hours, by thermogravimetric analysis. Proteins (%N*5.7) were measured using a Kjeldahl automated device (Foss, Kjeltec 2200). The specific factor (5.7) for conversion of nitrogen content to protein content, takes the average amino acids' molecular weight in the bran endosperm compared to the molar mass of nitrogen (*Sosulski et al., 1990*). Individual neutral sugars were analysed by gas-liquid chromatography (GLC) after hydrolysis (2 hours in 4N H₂SO₄ at 100 °C), and conversion of individual sugars into aldidol acetates (arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose). Lignin concentration was measured according to the Tapi norm T222 om 88 for acid-insoluble lignin. Matter treated with sulfuric acid was filtered on pre-weighed Wattman glass-fiber filters, washed with dionized water and dried at 105°C overnight before being weighed. Quantification of starch used a total starch assay kit based on

the use of thermostable α -amylase and amyloglucosidase (Megazyme, Ireland). All determinations were carried out in triplicate.

4.2.2 Film formation

4.2.2.1 Single screw extrusion

Hemicellulosic powder was first mixed with water (30 parts of water for 100 parts of dry weight powder) and different amounts of plasticizers in a Perrier 32.00 mixer (Montrouge, France). The mixture was then stored in hermetically sealed bags at 4 °C for 12 hours before extrusion. The experiments were carried out for two kinds of plasticizers: glycerol and sorbitol (Aldrich, France), both of analytical purity and used as received. Film extrusion used a Polylab Haake system (Karlsruhe, Germany) with a single single-screw mechanism (18 mm diameter screw and 1.8 compression rate) fitted with a 100 mm wide sheet die. The operating conditions are given in **Table 4.3**.

Table 4.3 Operating conditions used for the hemicellulosic film extrusion

| Parameters | Value |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| Barrel temperature (°C) | 50/80/100/110 (die) |
| Screw speed (rpm) | 75, 100, 125 depending on experiment |
| Torque (Nm) | 1.2 – 6.1 depending on experiment |
| Die pressure (Bars) | 24.3 – 46.4 depending on experiment |
| Die thickness (μm) | 100, 250, 400 depending on experiment |

4.2.2.2 Casting

Hemicellulosic powder was dispersed and mixed in magnetically stirred distilled water at room temperature. After 30 min stirring, the temperature was increased to 40 °C and stirring was continued for 1 hour. If necessary, water was progressively added in order to form a gel. This procedure was repeated at 60 °C and 80 °C. The total dry matter content in the gel at the end is 4 %. After removal of the insoluble part using sieve-filtration, the gel was homogenized three times at 400 bar pressure in a Lab 1000 high-pressure homogenizer (APV, France). After addition of the correct amount of plasticizers (glycerol or sorbitol) under constant magnetic stirring, the solution was placed in an ultrasound bath for 10 minutes to remove bubbles trapped in the gel during the high-pressure homogenisation. 20.4 g of solution was cast in 140 mm diameter, flat polystyrene Petri dishes (VWR, France), on a horizontal surface in order to ensure constant area and uniform thickness. These dishes were next placed for 24 h in a clean-room (without dust particles) at 25 °C, and then the films were peeled from them and conditioned at constant temperature and relative humidity before being tested.

4.2.3 Film characterisation

4.2.3.1 Test specimen preparation

After extrusion and casting, films were conditioned at 25 °C and 60 % relative humidity (RH) until reaching constant weight. Test specimens were cut for each kind of film, using punch die cutters. The tests specimens were dumbbell shaped for the tensile test, circular for water vapour permeability tests and rectangular for thermo-mechanical studies. In order to determine if direction of cut affects the extrusion tensile test specimens, two different directions were tested: one perpendicular to the die and the other parallel.

4.2.3.2 Thickness

Film thicknesses were measured at five different points by using a hand-held digital micrometer (Mitutoya, Japan) with an accuracy of 0.001 mm. The average value was recorded.

4.2.3.3 Tensile properties

A H5KT (JFC, France) universal testing machine fitted with a 100 N load cell was used to determine the tensile properties of the test specimens. At least ten standardized dimension specimens (75 mm long and 5 mm wide, according to ISO 527-2, type 1BA) were tested for each kind of film. The grip separation and the crosshead speed were set to 55 mm and 1 mm/s respectively. The ultimate tensile strength (UTS), Young's modulus (E) and elongation (EL) were calculated for at least seven specimens.

4.2.3.4 Thermomechanical study

Dynamic mechanical analysis (DMA) experiments were performed on extruded and cast films. A Tritec 2000 DMA instrument (Triton Technology Ltd., UK) was used in single cantilever bending mode. For each sample of film, pieces of about 30 mm length and 5 mm width were cut and prepared for the analyses by placing them in a 'pocket' designed to allow non self-supporting materials to be investigated by DMA. These pockets were then clamped onto the instrument. The temperature was ramped at 2 °C/min from -100 to 100 °C with an applied frequency of 1 and 10 Hz and 0,05 mm amplitude. The $\tan \delta$ was plotted as a function of temperature in order to determine the glass transition temperature (T_g).

4.2.3.5 Water vapour permeability

Films were hermetically clamped on 6.4 cm radius, aluminium cups containing 7 g of CaCl₂ as a desiccant. Cups were then placed in a controlled atmosphere (25 °C and 60 % RH) and weighed once a day for 7 to 10 days. The water vapour transfer rate (WVTR) was calculated as the ratio of the slope of the linear regression of the weight gain versus time using the test cell mouth area method (Équation 4.1). The water vapour permeability, was obtained by multiplying the WVTR by the thickness of the film, and dividing by the water vapour pressure difference between each side of the film (1.875 KPa) (Équation 4.2). Three samples were tested for each type of film.

Équation 4.1

$$WVTR = \frac{Slope (g/d)}{S (m^2)}$$

Équation 4.2

$$WVP = \frac{WVTR \times Thickness (mm)}{\Delta P (KPa)}$$

4.2.3.6 Colouration

Powder colours were determined using a CM-508I spectro-colorimeter (Konica Minolta, France). It was expressed three dimensionally using the L*a*b* system. The L value gives the relative powder luminance from total black (L*=0) to total white (L*=100). The a* value represents the colour spectrum between red (positive values) and green (negative values) and the b* value, that between yellow (positive values) and blue (negative values) (*Li et al., 2003*). Readings were carried out at room temperature at five different places on each film and the mean value recorded.

4.3 RESULTS AND DISCUSSION**4.3.1 Characteristics of cast and extruded films plasticized with glycerol and sorbitol**

The visual aspect of cast and extruded films obtained with powder 1 is shown in **Figure 4.2**. The films were characterized in terms of thickness, mechanical properties, water vapour permeability and thermomechanical properties (**Table 4.4**).

4.3.1.1 Film forming abilities

First of all, it is interesting to observe that the tensile and WVP properties of cast film with 30 % glycerol (sample 7) and 30 % sorbitol (sample 10), were comparable to those reported earlier for other bio-based films (**Table 4.1**). As confirmed in the literature, it is difficult to obtain films without any addition of plasticizers, because they are very brittle and handling is so delicate that it is often impossible to take measurements. This could be explained either by insufficient chain length of the powder polymers, or its poor solubility (*Gröndahl et al., 2004*). However, the results showed the film-forming ability of the hemicellulosic powder obtained with the process described, if a plasticizer is added. As can be seen in **Figure 4.2**, cast and extruded films were both regular and well formed. For photo **(a.)**, the extrusion die can be seen, underlining the continuous character of the process, and the regularity of the films obtained. Cast film **(b.)** has a clear, transparent aspect with a predominant yellow colouration, which was confirmed by a high L* value (68.4) and a positive b* value (+ 31.1). Conversely, extruded films have a dark brown, opaque colouration (L = 35.5), which can be explained by the greater thickness of this type of film.

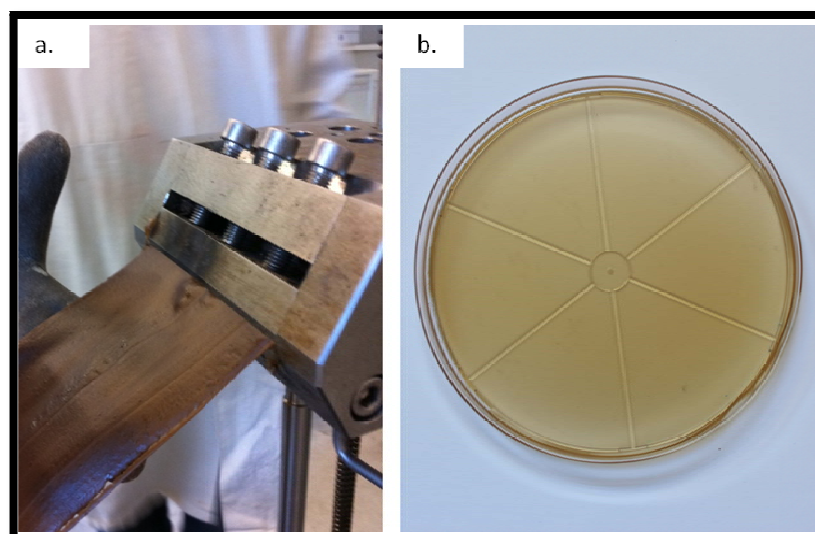


Figure 4.2 Visual aspect of extruded compared with cast film

- (a.) Extruded film plasticized with 30 % glycerol, die thickness = 250 μm , screw rotation speed = 100 rpm
- (b.) Cast film, 4 % of dry matter in solution, plasticized with 30 % glycerol

Table 4.4 Comparison of tensile properties and water vapour permeabilities for films made with powder 1, under different conditions

| | | Die Thickness (μm) | N ^a (rpm) | Cut Direction ^b | Film Thickness (μm) | E ^c (Mpa) | UTS ^d (MPa) | EL ^e (%) | WVP ^f (g.mm.m ⁻² .j ⁻¹ .KPa) | Tβ ^g (°C) | Tα ^g (°C) |
|---------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|---|----------------------|----------------------|
| Plasticizer : Glycerol * | | | | | | | | | | | |
| 1 | Extrusion | 100 | 100 | v | 226.9 ± 12.5 | 191.1 ± 49.5 | 7.2 ± 0.7 | 7.3 ± 2.1 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2 | Extrusion | 100 | 125 | v | 228.0 ± 21.9 | 201.8 ± 15.3 | 7.2 ± 0.8 | 6.9 ± 1.3 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3 | Extrusion | 250 | 100 | v | 335.7 ± 30.7 | 221.9 ± 24.9 | 7.3 ± 0.5 | 7.4 ± 2.8 | 28.8 ± 0.4 | -56.9 | 9.1 |
| 4 | Extrusion | 250 | 100 | p | 297.8 ± 15.5 | 182.9 ± 16.5 | 6.3 ± 0.4 | 6.6 ± 1.1 | | | |
| 5 | Extrusion | 400 | 100 | v | 385.9 ± 49.6 | 254.6 ± 56.9 | 8.2 ± 1.2 | 3.7 ± 0.4 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 6 | Extrusion | 400 | 75 | v | 411.1 ± 25.2 | 240.0 ± 42.0 | 7.8 ± 0.6 | 4.4 ± 0.9 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 7 | Casting | – | – | – | 44.0 ± 7.0 | 33.2 ± 5.8 | 5.9 ± 0.6 | 34.7 ± 6.3 | 8.7 ± 0.6 | -37.5 | 39.8 |
| Plasticizer : Sorbitol * | | | | | | | | | | | |
| 8 | Extrusion | 250 | 100 | v | 282.0 ± 15.3 | 736.3 ± 59.0 | 20.7 ± 2.6 | 2.2 ± 0.5 | 3.2 ± 0.1 | -21.2 | 33.5 |
| 9 | Extrusion | 250 | 100 | p | 284.4 ± 24.3 | 718.0 ± 59.4 | 13.5 ± 1.4 | 1.4 ± 0.3 | | | |
| 10 | Casting | – | – | – | 60.0 ± 10.0 | 363.9 ± 66.2 | 12.7 ± 1.6 | 13.1 ± 1.6 | 1.4 ± 0.2 | -8.5 | 40.5 |

^aN = Screw rotation speed.

^bThe dumbbell shaped specimens used for determination of tensile properties were cut in the same direction as the film formation (v) or perpendicularly (p) (parallel to the die).

^cE = Young's modulus.

^dUTS = Ultimate tensile strength.

^eEL = Elongation.

^fWVP = Water vapour permeability.

^gTα and Tβ = Glass transition temperatures measured at 1 Hz.

* films contain 30 % glycerol or sorbitol relatively to the initial powder dry matter.

4.3.1.2 Film-forming properties

Film thickness is an important parameter to study for the film-forming ability of a material, and the technology used. In this study, the extruded film thicknesses were in the 227 to 411 μm range, depending on die thickness used, and the screw rotation speed does not seem to have any impact on this. It can be seen that the films were thicker than the extrusion die, which can be explained by the expansion of the material at the extruder output. Qualitatively, the most regular and continuous extruded films were obtained with a die thickness of 250 μm regardless of screw rotation speed, and it appeared impossible to produce good films below 100 μm thickness. Compared to cast films these values are five times higher, however they are at least two or three times thinner than extruded films obtained with sunflower protein isolate (**Table 4.1**). For traditional thermoplastics, low thicknesses are achieved using post extrusion treatments (blowing, calendering) which are not possible with natural polymers due to their poor melt strength in the extruded condition.

Ultimate tensile strength (UTS) expresses the maximum stress developed in a film in tensile testing, and gives a measure of the integrity and heavy-duty use potential of the films (*Goksu et al., 2007*). For extrusion, glycerol plasticized film UTS values (samples 1 to 6), were around 7 MPa and no significant differences were observed for screw rotation speed or cut direction. For sorbitol plasticized films, UTS values were respectively 20.7 MPa and 13.5 MPa for specimens cut in the direction of the flow output (sample 8) and cut perpendicularly (sample 9), which demonstrates the importance of comparing samples cut in the same direction. For other experiments, all of the specimens were cut in the extrusion flow direction. Overall, sorbitol plasticized film has better UTS than glycerol plasticized ones (respectively 20.7 MPa and 7.3 MPa for extruded films and 12.7 and 5.9 MPa for cast films), which completely agrees with literature values (*Mikkonen et al., 2009*). However, these results also showed that compared to cast films obtained with same powder, the UTS of extruded films is higher, and although these extruded films have a less attractive UTS than films made with extruded soy proteins plasticized with 30 % of glycerol (15.6 MPa) (*Zhang et al., 2001*), they had the same UTS as extruded film obtained with sunflower isolate protein plasticized with 30 % of glycerol (6.7 MPa) (*Ronilly et al., 2006*).

Elongation quantifies the film's ability to stretch (*Goksu et al., 2007*). For cast films, elongation properties appear to be very interesting since they can reach 13.1 % with sorbitol and 34.7 % with glycerol, which is much high than literature values for similar plasticized films (**Table 4.1**). For extruded films, elongation properties are lower. It appeared that neither screw rotation speed (N) nor cut direction significantly affected the elongation properties, which are around 7 % for glycerol films produced with 100 and 250 μm die thicknesses. Nevertheless, films produced with a thicker die (400 μm) and those plasticized with sorbitol (even if produced with the 250 μm die), have lower than 4 % elongation. This result agrees with literature values, which found that glycerol increases elongation more than sorbitol (*Hartman et al., 2006*). However, despite the fact that glycerol gave better elongation properties, it has also been shown that it caused an increase in **water vapour permeability** (*Mikkonen et al., 2009*). And this was also observed in the present study, with permeability of glycerol plasticized films ten times higher than sorbitol plasticized

ones (respectively 28.8 and 3.2 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$). Finally, cast films have lower permeability than extruded ones, respectively 8.7 and 1.4 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$ for glycerol and sorbitol.

To explain the difference in film properties between cast and extruded films plasticized with glycerol and sorbitol, **dynamic mechanical analyses** have been performed. An original protocol based on a single cantilever bending mode rather on tensile measurement was applied, which facilitates the clamping of the specimen and avoids weakening of the film during the experiment. Moreover, the use of a pocket, in which the film was squeezed, avoided water evaporation and condensation on its surface during the temperature increase, which could have hindered measurement. Firstly, two frequencies were applied to the cell sampler: 1 and 10 Hz. For each frequency, the plot of $\tan \delta$ as a function of temperature has produced two peaks, which are slightly staggered, implying that they represent glass transition and/or secondary transition (**Figure 4.3 (a.)**). On glycerol and sorbitol-plasticized material, literature shows that two relaxation peaks can usually be observed, due to demixion generated by saturation of the mixture in plasticizers (*Zhang et al., 2001; Mikkonen et al., 2007; Chabrat et al., 2012*). The transition that occurred in the low temperature range (β -transition) was attributed to the plasticizer-rich phase, whereas that observed at higher temperatures (α -transition) to the polymer-rich phase (*Chabrat et al., 2012*).

For the glass transition values (**Figure 4.3 (b.)**), it can be seen that films plasticized with sorbitol have considerably higher T_g values than those containing glycerol. The heights of $\tan \delta$ peaks are also clearly lower for cast films as is their thickness, which is at least five times less. This result is again in line with the literature and can be explained by the fact that sorbitol has a higher molecular mass, and since the mixture was prepared using the mass ratio, the sorbitol molecular content is lower than the glycerol content and T_g values are thus higher (*Rouilly et al., 2006*). It can also be observed that cast film T_g values are higher than extruded film ones. This shows that during extrusion, polymer chains are probably broken due to the combination of temperature and mechanical actions. A comparison of molar mass distribution of the hemicelluloses present in both films, would be clearly valuable to confirm this and also to study the effect of the high-pressure homogenization on the casting solutions. And this fact could also explain why for extrusion samples, elongation is lower and UTS higher than for cast samples. There is a similar explanation concerning the WVP: if the polymer chains are longer, the passage for a water molecule across the films is clearly longer than if the chains were shorter, thus the WVP of extruded films are higher than cast film ones. Furthermore, another element could explain the difference in elongation and WVP permeability properties between the two processes, and this is that the casting protocol includes an impurities filtration step, which does not occur during the preparation of extruded films. This in turn removes 38 % of the insoluble part, which is retained in the extruded film and could obviously hinder the movement between the polymer chains, and so decrease the elongation properties (**Table 4.4**).

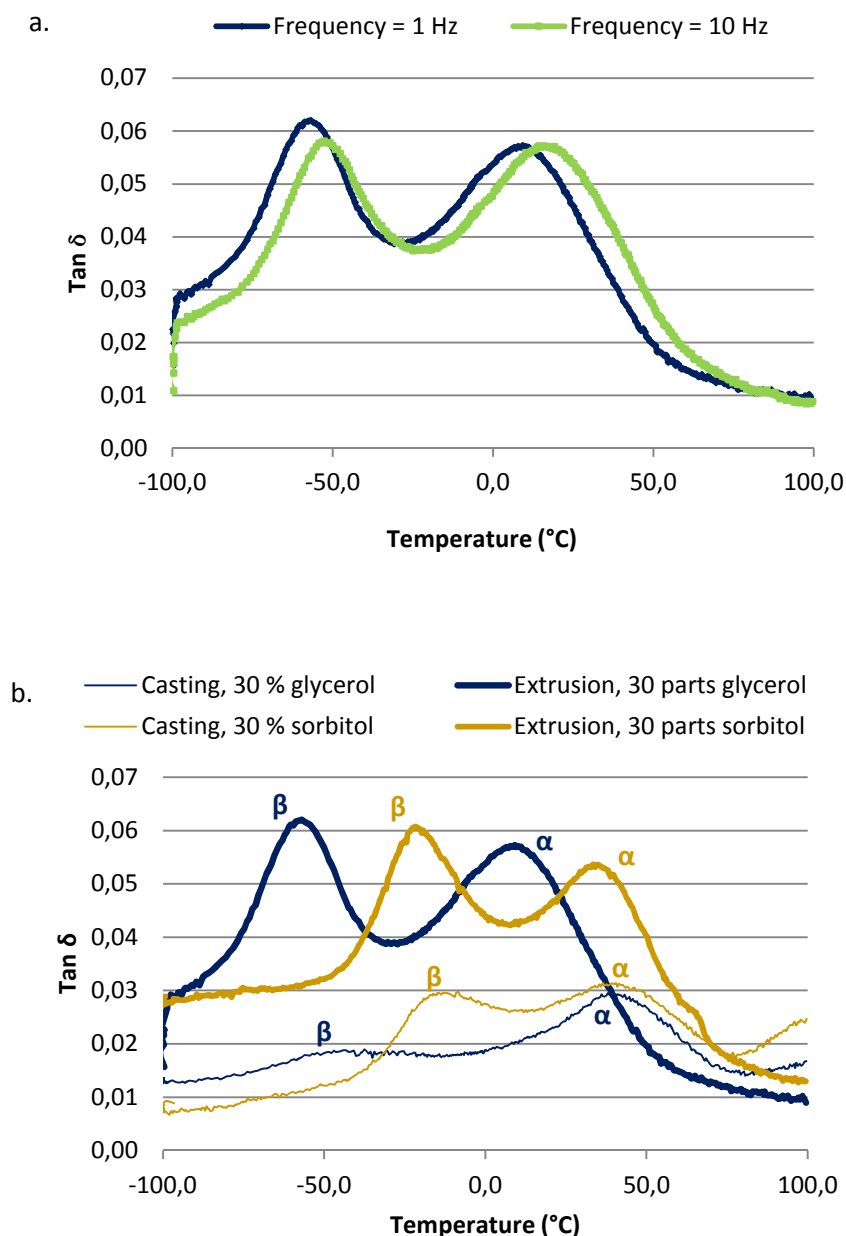


Figure 4.3 a. Variation of $\tan \delta$ for extruded films plasticized with glycerol in single cantilever bending mode at 1 and 10 Hz. b. Variation of $\tan \delta$ for cast and extruded films plasticized with glycerol and sorbitol

4.3.2 Effect of powder composition and plasticizers on extruded film properties

Table 4.5 shows the film thickness, the tensile properties, the water vapour permeability and glass transition temperatures for different proportions of glycerol and sorbitol content in extruded films produced with powders 1 and 2.

Table 4.5 Effects of plasticizer and powder content on mechanical properties and water vapour permeability for powder 1 and powder 2 produced with a 250 μm -width at $N^a = 100$ rpm

| Nature and amount of plasticizer | Film thickness | E ^b (MPa) | UTS ^c (MPa) | EL ^d (%) | WVP ^e (g.mm.m ⁻² .j ⁻¹ .KPa) | T _{β} ^f (°C) | T _{α} ^f (°C) |
|----------------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|--|--|---|
| Powder 1 * | | | | | | | |
| Glycerol 30 | 335.7 \pm 30.7 | 221.9 \pm 24.9 | 7.3 \pm 0.5 | 7.4 \pm 2.8 | 28.8 \pm 0.4 | -56.9 | 9.1 |
| Sorbitol 30 | 282.0 \pm 15.3 | 736.3 \pm 59.0 | 20.7 \pm 2.6 | 2.2 \pm 0.5 | 3.2 \pm 0.1 | -21.2 | 33.5 |
| Glycerol 15 – Sorbitol 15 | 499.1 \pm 31,1 | 167.8 \pm 37.8 | 7.8 \pm 1.9 | 4.9 \pm 1.9 | 10.5 \pm 0.1 | n.d. | n.d. |
| Powder 2 * | | | | | | | |
| Glycerol 30 | 591.0 \pm 49,0 | 84.0 \pm 18.3 | 2.4 \pm 0.6 | 3.1 \pm 1.3 | 34.8 \pm 0.4 | -56.9 | 3.6 |
| Sorbitol 30 | 572.3 \pm 41.3 | 296.5 \pm 31.6 | 5.3 \pm 1.3 | 1.9 \pm 0.6 | 8.7 \pm 0.1 | -20.7 | 33.3 |
| Glycerol 15 – Sorbitol 15 | 571.2 \pm 30.0 | 138.3 \pm 54.3 | 2.9 \pm 0.9 | 2.2 \pm 0.6 | 21.7 \pm 0.6 | n.d. | n.d. |
| Glycerol 10 – Sorbitol 20 | 655.1 \pm 23.7 | 136.8 \pm 50.6 | 3.3 \pm 1.0 | 2.9 \pm 0.8 | 15.3 \pm 0.3 | n.d. | n.d. |
| Glycerol 20 – Sorbitol 10 | 618.7 \pm 50.4 | 148.5 \pm 3.0 | 3.2 \pm 0.7 | 2.3 \pm 0.5 | 19.9 \pm 0.4 | n.d. | n.d. |
| Glycerol 20 – Sorbitol 20 | 621.0 \pm 50.2 | 60.6 \pm 16,5 | 2.3 \pm 0.5 | 4.9 \pm 0.8 | 13.6 \pm 0.6 | n.d. | n.d. |

^a N = Screx rotation speed.

^b E = Young's modulus.

^c UTS = Ultimate tensile strength.

^d EL = Elongation.

^e WVP = Water vapour permeability.

^f T _{α} and T _{β} = transition temperatures measured for 1 Hz.

* films contain a percentage in glycerol or sorbitol (30 %, (10+20) %, (15+15) % relatively to the initial powder dry matter.

4.3.2.1 Effect of plasticizer content

The mechanism by which plasticizers increase the mechanical plasticity of films, regardless of how they are formed, is still not fully understood, but it is thought that the plasticizer, which has a low molecular weight, intercalates between the hemicellulose chains thus making the film easier to handle due to a loss of hydrogen bonding (*Hartman et al., 2006*). Glycerol and sorbitol are among the more widespread plasticizers used for formation of bio-based films, and it has been shown in the first part of this study (on powder 1) that while glycerol gave an increase in elongation properties, it also decreased the UTS and the permeability properties. And this was verified for powder 2, where elongation was higher with glycerol (3.1 versus 1.9 %), but UTS decreased by half (5.3 versus 2.4 MPa). For WVP, values reached 34.8 g.mm.m⁻².j⁻¹.KPa with glycerol and 8.7 g.mm.m⁻².j⁻¹.KPa with sorbitol, and this difference between the two plasticizers could also be explained by the difference in their molecular mass, which is higher for sorbitol. These WVP values are higher compared to petrochemical-based films, e.g. 0.2 g.mm.m⁻².j⁻¹.KPa for ethylene vinyl alcohol (*Rindlav-Westling et al., 1998*). In order to reduce the individual drawbacks of these plasticizers, a blend of both of them has been tested. Results obtained for each powder were coherent: using 15 % of glycerol and 15 % of sorbitol gives intermediate values for each of the characteristics. Mixing 10 % of glycerol with 20 % of sorbitol or 20 % of glycerol with 10 % of sorbitol gives the same value for all the characteristics, except for WVP that is slightly higher with 20 % of glycerol.

4.3.2.2 Comparison between films obtained with powder 1 and powder 2

For the fractionation of hemicelluloses, studies found in the literature often aim to obtain a maximum purification rate, but this strategy does not take the potential application into account. In the process used to produce the hemicellulosic powders used in this study, a destarching step has been included before beginning the twin screw extrusion process, with the aim of removing the maximum amount of starch from the final powder. The water washing procedure appeared to be less efficient than enzymatic destarching which gave respectively 10.9 % and 2.5 % of starch remaining in the bran. This explains the higher content in glucose for powder 1 (**Table 4.2**). Consequently, because the carbohydrate content decreased in powder 2, the protein proportion increased. For film formation applications, it has been shown that starch as well as proteins have very good film-forming properties (*McHugh et al., 1994; García et al., 2000*). However, it appears that the film obtained from powder 1 gives better film forming properties (thinner films, with better mechanical properties (higher UTS and EL), and lower WVP, regardless of the nature and amount of plasticizer used). Both these results seem to favour keeping a fraction of starch in the hemicellulosic powder, when the application concerns film forming. However for the moment, no explanation can be given for this observation.

4.4 CONCLUSION

This study has demonstrated the film forming potential of extruded hemicellulosic powders, even with low hemicellulose purity, when they contain glycerol or sorbitol as plasticizers. Extruded films are cohesive, thin and their mechanical properties are comparable to those of films obtained with other raw materials using the same process.

The influence of die thickness and screw rotation speed has been investigated. It has been shown that it is preferable to use a die of 250 μm -thickness to obtain thinner and more cohesive films, and that screw rotation speed does not have a predominant effect on the film properties. Comparison of glycerol and sorbitol plasticized films in different proportions, confirms literature results by showing that glycerol considerably improves the elongation properties but decreases the UTS and WVP characteristics compared to sorbitol. The use of a mixture of the two plasticizers appeared to be a good solution to obtain intermediate properties.

An original analysis has been made by comparing the properties of extruded and cast films. The elongation and WVP appeared to be better for cast films, whereas UTS is greater for extruded ones. Glass transition values, obtained using an original dynamic mechanical analysis protocol, showed that the difference is probably due to the fact that extrusion breaks the polymer chains while casting keeps them longer, and gives them time to reorganize. However, the continuous nature and pilot scale of the extrusion process is a crucial advantage concerning the valorisation of hemicellulose powders. Moreover, the extraction and purification process for hemicelluloses can be adapted to the application, because this study shows that excessive destarching before fractionation is unnecessary, because this compound has interesting film forming properties with improved characteristics.

5 CONCLUSION

Les deux premiers articles présentés dans ce chapitre permettent de dégager des éléments de réponse quant à la mise en place, à une échelle pilote, du procédé de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé.

L'extraction de la fraction amylacée du son apparaît comme un prétraitement qu'il convient de ne pas négliger. Une désamidonnation par voie enzymatique demeure la plus efficace au regard du taux d'enlèvement de l'amidon (> 85 %). Un lavage à l'eau peut aussi être utilisé (taux d'enlèvement de l'amidon >70 %), mais la récupération du lait d'amidon doit alors être faite par le haut, afin d'éviter que l'amidon ne reste prisonnier du gâteau de filtration.

L'extrusion s'avère être une étape intéressante pour le fractionnement des pailles et sons de blé à une échelle pilote. Deux conditions d'extrusion ont été testées, impliquant toutes deux une faible rotation des vis et un fort débit d'eau de lavage, mais l'une est caractérisée par une forte teneur en soude et un fort taux paille/son alors que l'autre implique une proportion en son plus élevée et une concentration en soude moins forte. Ces deux conditions présentent des différences concernant les extraits produits en sortie d'extrusion, mais permettent d'atteindre des rendements en arabinoxylanes dans les poudres assez proches (autour de 5 %), et une pureté entre 17 et 26 %. Dans tous les cas, l'action thermo-mécano-chimique mise en œuvre permet de débarrasser les fibres de la matière végétale d'une grande partie des polysaccharides, protéines et lignines qu'elles contiennent, mais conduit à la production d'extraits complexes. Par ailleurs, ces extraits contiennent encore une part importante de matière en suspension qu'il faut ôter afin de ne pas gêner les opérations de concentration et de purification ultérieures.

La centrifugation, opération de séparation liquide-solide basée sur la différence de densité des particules en suspension, permet de débourber l'extrait de manière plus efficace que l'essorage centrifuge si l'on considère les flux de matières traités. Cependant, l'analyse du contenu des extraits avant et après la séparation met en évidence qu'une partie des polysaccharides sont liés à la matière en suspension, ce qui engendre une perte importante en arabinoxylanes (environ 30 %) lors de cette étape. De plus, les chasses du gâteau assez fréquentes que nécessite la centrifugation engendrent des pertes en extrait non négligeables.

L'ultrafiltration se présente comme une alternative intéressante à **l'évaporation** puisque en plus de concentrer l'extrait, elle permet une déminéralisation qui atteint les 42 %. Ce taux de déminéralisation pourrait être amélioré par la mise en place d'une étape de diafiltration avant l'étape de concentration. Lors de l'ultrafiltration, les protéines contenues dans l'extrait sont également concentrées, et il conviendrait d'améliorer cette étape, par exemple en mettant en place une ultrafiltration séquencée ou en procédant à une coagulation thermique des protéines en amont de l'ultrafiltration.

La chromatographie permet quant à elle une décoloration certaine de l'extrait mais également une purification partielle en protéines. Dans tous les cas, la combinaison de l'ultrafiltration avec la chromatographie sur résine, ne permet pas, dans la configuration actuelle du procédé, d'arriver à des performances équivalentes à celles autorisées par la précipitation éthanolique.

L'étude des propriétés filmogènes faite dans le troisième article de ce chapitre apporte des réponses intéressantes quant aux capacités filmogènes des poudres produites par le procédé étudié précédemment.

En effet, la **mise en œuvre par extrusion mono-vis** des hémicelluloses obtenues dans le cadre de ces travaux est possible. La filière de 250 μm d'épaisseur est apparue comme étant celle permettant d'obtenir les films les plus fins et les plus réguliers. L'influence de la vitesse de rotation n'apparaît pas significative dans le champ des variations étudiées ici. En revanche, la direction dans laquelle les éprouvettes sont découpées apparaît comme vecteur de résultats significativement différents, indiquant que l'extrusion oriente les polymères. Avec une filière de 250 μm et une vitesse de vis de 100 tr/min, les films obtenus possèdent une élongation respective de 7,4 % et 2,2 % pour le glycérol et le sorbitol. La contrainte à la rupture s'élève à 7,3 MPa pour les films plastifiés avec du glycérol et à 20,7 MPa pour ceux qui le sont avec du sorbitol. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature (*Zhang et al., 2001*). En revanche, pour la perméabilité à l'eau, qui s'élève à 28,8 et 3,2 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$ respectivement, aucune comparaison avec la littérature n'est possible.

La **comparaison des films formés par casting et par extrusion** montrent que les premiers possèdent une épaisseur plus fine que les seconds (environ respectivement 50 μm et 300 μm). Les films produits par casting possèdent une contrainte à la rupture plus faible (respectivement 5,9 MPa et 12,7 MPa pour le glycérol et le sorbitol), mais ils permettent d'atteindre des élongations plus grandes (jusqu'à 34,7 % avec du glycérol) et les perméabilités à l'eau restent plus faibles ($<10 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$). L'observation des températures de transition vitreuse, qui sont inférieures pour les films obtenus par extrusion, dénote de chaînes de polymères plus courtes, probablement du fait de l'action mécanique de l'extrudeur. Par ailleurs, le protocole de casting lui-même permet d'expliquer une part de ces différences : le séchage lent des films assure aux polymères une réorganisation plus ordonnée ; et la mise en place d'une étape permettant de filtrer la part insoluble des poudres d'hémicelluloses limite la proportion d'impuretés dans les réseaux de polymères, assurant ainsi de meilleures interactions entre les chaînes.

Dans tous les cas, **les films plastifiés par du glycérol présentent des qualités d'élongation plus intéressantes**. En revanche, leur contrainte à la rupture et leur perméabilité à l'eau reste de qualité inférieure aux films plastifiés avec du sorbitol. Le mélange de ces deux plastifiants permet d'obtenir des films aux propriétés intermédiaires. A l'heure actuelle, la potentialité filmogène des poudres d'hémicelluloses a été vérifiée uniquement pour des taux de plastifiants assez élevés (30 % de en masse de MS). L'apparition de deux pics lors de l'étude des températures de transition vitreuse dénote de la saturation du réseau en plastifiant. Par ailleurs, la nature de la poudre semble avoir un effet fort sur sa capacité à former un film. Lors de l'extrusion de la poudre issue de l'essai où le son a été désamidonné, les films formés possédaient de moins bonnes qualités filmogènes, ce qui a été vérifié par les mesures. Aussi, il apparaît que la présence de polymère de glucose dans la poudre pourrait être bénéfique à l'obtention de meilleures propriétés.

IV.

ANALYSE DU CYCLE DE VIE D'UN AGRO- PROCÉDÉ

- Analyse du cycle de vie du procédé global de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de blé
 - Mise en évidence des leviers et verrous méthodologiques de l'ACV appliquée à un procédé de valorisation de la biomasse à travers l'analyse de sensibilité
-

SOMMAIRE

ANALYSE DU CYCLE DE VIE D'UN AGRO-PROCÉDÉ

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | INTRODUCTION | 213 |
| 2 | DÉFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ÉTUDE | 214 |
| 2.1 | Objectifs | 214 |
| 2.2 | Champs de l'étude | 214 |
| 2.2.1 | Fonction du système et unité fonctionnelle | 214 |
| 2.2.2 | Frontières du système | 215 |
| 2.2.3 | Hypothèses initiales..... | 215 |
| 2.2.4 | Scénarios considérés | 215 |
| 3 | INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE | 219 |
| 3.1 | Description du cycle de vie et des flux associés | 219 |
| 3.2 | Recueil et qualité des données..... | 220 |
| 3.2.1 | Recueil des données de l'inventaire de production : intrants et émissions | 220 |
| 3.2.2 | Recueil des données d'émissions et extractions..... | 220 |
| 3.2.3 | Analyse de la qualité des données | 220 |
| 3.3 | Résultats de l'inventaire de production | 222 |
| 4 | EVALUATION DES IMPACTS : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION..... | 223 |
| 4.1 | Contribution des procédés unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires | 223 |
| 4.2 | Comparaison des scénarios pour la condition A..... | 225 |
| 4.2.1 | Comparaison générale des scénarios | 225 |
| 4.2.2 | Analyses de Monte Carlo | 229 |
| 4.3 | Effets des conditions expérimentales de l'extrusion sur la caractérisation des impacts intermédiaires..... | 229 |
| 4.4 | Conclusion intermédiaire | 230 |
| 5 | ETUDE DE SENSIBILITÉ..... | 233 |
| 5.1 | Sensibilité à la méthode d'évaluation employée | 233 |
| 5.2 | Sensibilité à l'unité fonctionnelle choisie..... | 236 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.3 | Sensibilité aux limites du système et aux hypothèses initiales..... | 238 |
| 5.3.1 | Prise en compte de la production des résidus de culture dans les limites du système .. | 238 |
| 5.3.2 | Prise en compte des transports dans les limites du système | 241 |
| 5.3.3 | Prise en compte du raffinat en tant que coproduit dans les limites du système | 246 |
| 6 | CONCLUSION | 250 |

1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent aborde la conception d'un procédé de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et sons de blé en considérant des critères techniques (puretés des poudres produites et rendements en arabinoxylanes). Cependant, l'étude bibliographique menée au **Chapitre I** a mis en avant l'importance d'intégrer des critères de minimisation des impacts environnementaux lors de la conception des procédés. L'analyse environnementale des agro-procédés, est d'autant plus en cohérence avec cette démarche, que ceux-ci sont souvent mis en œuvre afin de créer des applications permettant de substituer à l'utilisation de ressources pétrochimiques et de résoudre des problématiques de valorisation des déchets. Ils convient donc qu'ils n'engendrent pas des impacts environnementaux supérieurs aux applications qu'ils viennent substituer ou aux solutions alternatives qu'ils remplacent. Une analyse environnementale de ces procédés est donc nécessaire pour répondre à cette problématique.

Le chapitre présenté ici constitue le cœur de l'analyse environnementale menée sur le procédé considéré au **Chapitre III**. Pour cela, la méthodologie d'analyse du cycle de vie est appliquée aux différentes configurations du procédé étudiées précédemment. Une première analyse, basée sur la méthodologie d'inventaire détaillée au **Chapitre II**, permet de mettre en avant les opérations unitaires particulièrement génératrices d'impacts environnementaux et d'identifier le scénario aux impacts les moins forts. Des priorités d'actions pour l'amélioration environnementale du procédé sont identifiées. Par ailleurs, l'originalité de ce chapitre réside dans la réalisation d'une analyse de sensibilité à plusieurs niveaux qui permet d'aboutir à des préconisations méthodologiques relatives à l'ACV d'un agro-procédé.

2 DEFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ETUDE

Dans leur ouvrage intitulé « Analyse du Cycle de Vie, comprendre et réaliser un Eco-bilan », *Jolliet et al. (2010)* insistent sur le caractère essentiel de cette étape qui vise à poser un cadre strict à l'étude afin d'éviter un usage détourné ou des défauts d'interprétation dans les conclusions qui pourraient être tirées de l'étude.

Il est important de soulever que l'ACV menée ici concerne un procédé mis en place à l'échelle pilote. Les résultats qui seront dégagés par l'étude ne seront donc valables que dans ce cadre et il faudra prendre garde à ne pas tirer de conclusions trop hâtives quant aux impacts environnementaux qui pourraient être générés à une échelle industrielle.

2.1 OBJECTIFS

L'analyse de cycle de vie a été menée sur l'ensemble du procédé de production de poudre d'hémicelluloses purifiées avec pour objectifs principaux :

- Evaluer, au sein du procédé global, quels sont les processus unitaires aux impacts environnementaux prépondérants ;
- Analyser et comparer chacun des processus unitaires et leurs alternatives, afin d'en évaluer les impacts environnementaux. Ceci permettra de déterminer le scénario aux impacts les moins néfastes pour l'environnement ;
- Comparer des conditions expérimentales différentes en termes d'impacts environnementaux.

2.2 CHAMPS DE L'ETUDE

2.2.1 Fonction du système et unité fonctionnelle

Le système étudié a pour fonction de produire une poudre d'hémicelluloses purifiée. Aussi, pour construire l'inventaire de production, l'unité fonctionnelle retenue s'exprime de la façon suivante :

« Produire 1 kg d'une poudre d'hémicelluloses »

La majorité des études ACV considèrent, comme ici, une unité fonctionnelle exprimée en kilogramme de produits (*BIO Intelligence Service, 2009*). Cependant, les différentes voies de production mises en place, impliquent des caractéristiques des produits finis variables. Ainsi, les poudres hémicellulosiques fabriquées ici, présentent des puretés en sucres totaux et en arabinoxyanes (X+A) différentes selon le scénario étudié. Si l'inventaire de production est

construit dans un premier temps sur 1 kg de poudre d'hémicelluloses, indifféremment de sa pureté, l'impact de celle-ci est tout de même abordé par la suite dans l'étude de sensibilité.

2.2.2 Frontières du système

Afin de pouvoir analyser uniquement les impacts générés par le procédé, la version initiale de cette ACV est basée sur une démarche « gate-to-gate » illustrée **Figure 2.1**. Le système considéré débute avec la première étape du procédé et ne prend pas en compte la production de la matière végétale ni son acheminement vers le lieu de transformation. En revanche, la production des réactifs chimiques, la production d'électricité et le traitement de l'eau nécessaire à la mise en œuvre du procédé sont considérés. En aval du procédé, le traitement des déchets liquides (eau usées et effluents chimiques) et solides sont pris en compte dans le système. Le système s'arrête à la production d'une poudre d'hémicelluloses purifiée et ne prend pas en compte sa future application: la transformation et l'utilisation potentielle du futur produit ainsi que sa fin de vie sont donc exclus du système.

2.2.3 Hypothèses initiales

Les résultats d'une ACV reposent sur des hypothèses qui permettent de s'affranchir de certaines contraintes. Cependant, il est important de bien préciser ces hypothèses car elles conditionnent les résultats obtenus et doivent donc être prises en compte dans l'interprétation de l'analyse :

- La durée de vie des infrastructures est estimée à 30 ans, leur fabrication, leur démantèlement et le devenir des déchets alors générés ne sont pas pris en compte, comme cela est souvent le cas dans les études ACV (*Emmerson et al., 1995; Tangsubkeul et al., 2006*).
- Les composés volatils directement émis lors du fonctionnement du procédé de fractionnement et de purification de la matière végétale sont négligés.
- Les huiles moteurs et lubrifiants sont supposés ne pas avoir d'impact significatif et sont donc exclus du système.
- L'électricité est considérée comme étant issue du modèle énergétique français.
- Concernant les coproduits issus de ce procédé ils sont, dans cette première étude, considérés comme des déchets solides et incinérés comme des déchets ménagers.
- Le procédé est supposé être mis en place à une échelle locale, et les différents transports de matières et de déchets sont donc négligés.
- Le nettoyage des installations fonctionnant en continu est considéré comme négligeable. En revanche, le lavage des membranes d'ultrafiltration et la régénération de la résine sont pris en compte.

2.2.4 Scénarios considérés

Le procédé de production étudié implique la mise en place d'un enchaînement d'opérations unitaires visant à fractionner la matière végétale et concentrer, purifier et sécher les extraits ainsi obtenus. Les procédés unitaires mis en place pour produire les poudres d'hémicelluloses peuvent être divers et différents scénarios sont donc étudiés, ceux-ci sont rappelés **Figure 2.2**.

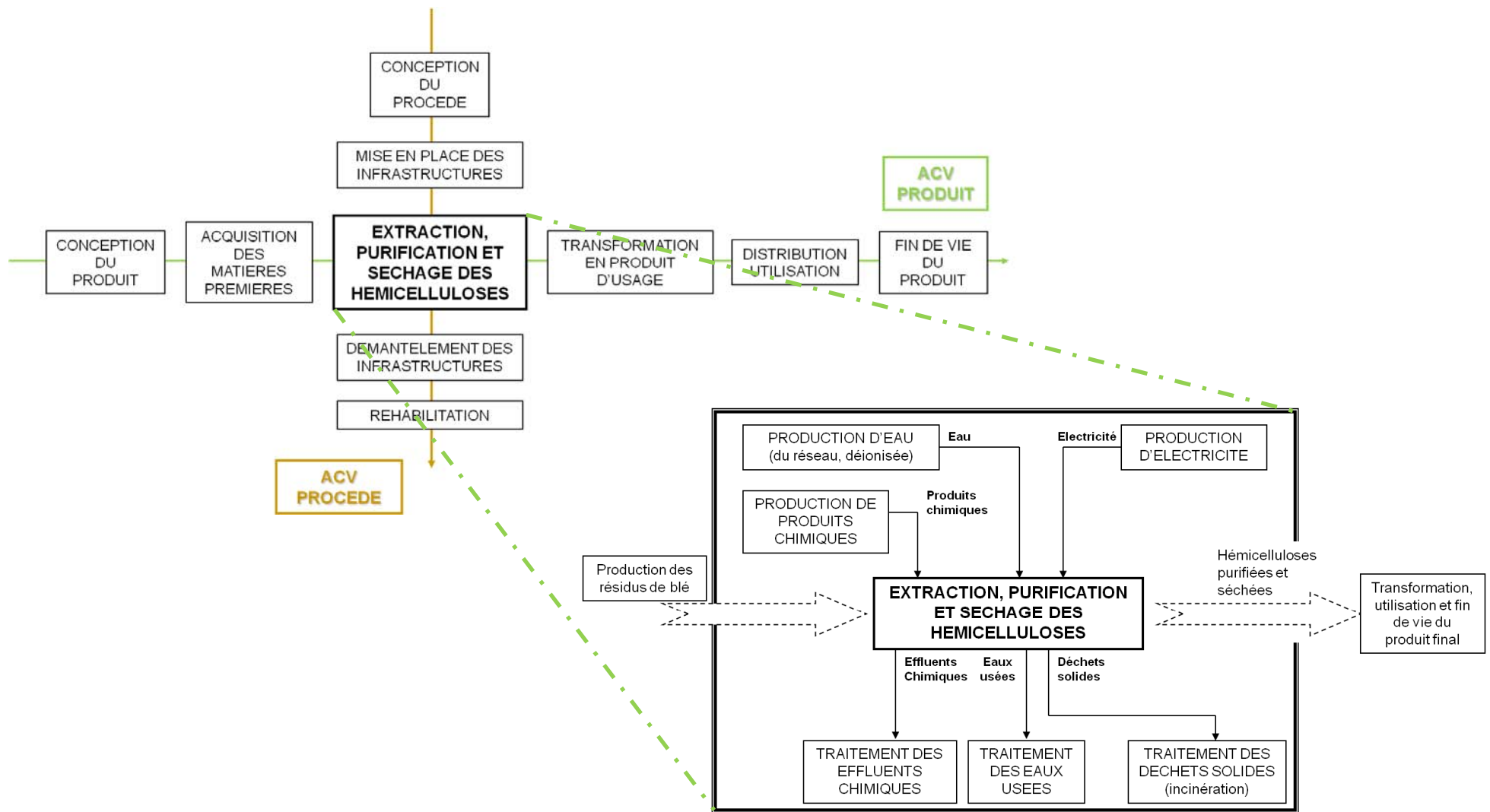


Figure 2.1 Les frontières du système pour l'étude du procédé de production de poudre d'hémicelluloses

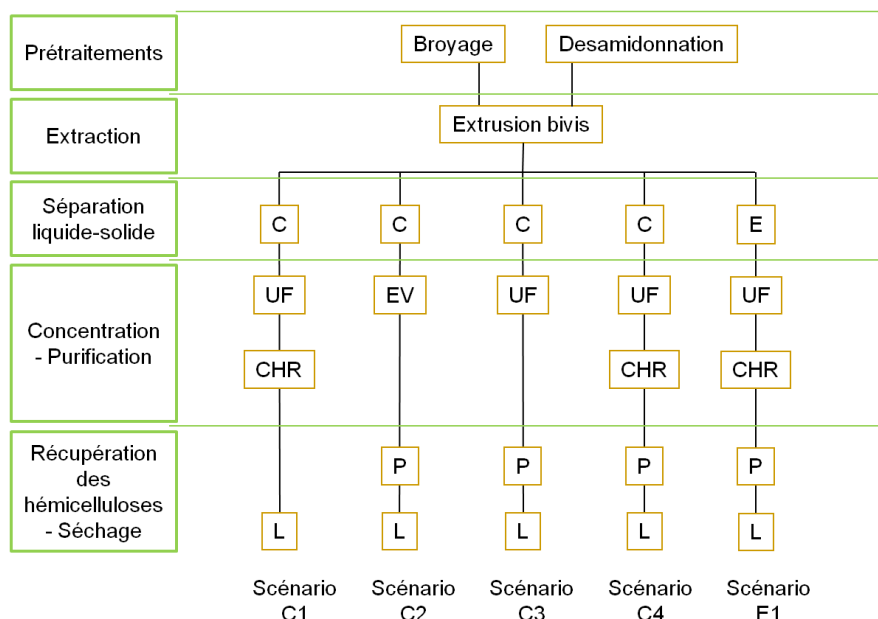


Figure 2.2 Scénarios considérés dans l'ACV

C : Centrifugation ; E : Essorage ; EV : Evaporation ; UF : Ultrafiltration ; CHR : Chromatographie sur résine ; P : Précipitation éthanolique ; L : Lyophilisation.

La démarche employée pour répondre aux objectifs de l'étude est illustrée **Tableau 2.1** :

- L'analyse individuelle des scénarios permettra l'identification des étapes clés du procédé en termes d'impacts environnementaux (« identification des points clés du scénario »).
- La comparaison de ces scénarios deux à deux va permettre de tirer des conclusions, à l'échelle des procédés unitaires, en comparant les diverses options envisagées pour une même opération (séparation liquide-solide, concentration /purification et séchage) ; par exemple, « Comparaison de E (essorage centrifuge) avec C (centrifugation) ». Ceci permettra également de quantifier l'importance de certaines étapes unitaires telles que la chromatographie par exemple (« Quantification des impacts de la CHR »).
- Enfin, la comparaison de tous les scénarios simultanément conduira à l'identification des procédés aux impacts les moins forts (« analyse globale des procédé »). Le fait d'avoir testé différentes conditions permettra d'apporter des réponses quant à l'effet des conditions expérimentales employées sur les impacts environnementaux.

Tableau 2.1 Démarche d'analyse adoptée lors de la construction des scénarios

| | Scénario C1 | Scénario C2 | Scénario C3 | Scénario C4 | Scénario E1 |
|--------------------|--|--|--|--|--|
| Scénario C1 | Identification des points clefs du scénario C1 | Comparaison de « UF+CHR » à « EV+P » | Comparaison de « UF+CHR » à « UF+P » | Quantification des impacts de la P | X |
| Scénario C2 | - | Identification des points clefs du scénario C2 | Comparaison de « UF » et « EV » | X | X |
| Scénario C3 | - | - | Identification des points clefs du scénario C3 | Quantification des l'impact de la CHR | X |
| Scénario C4 | - | - | - | Identification des points clefs du scénario C4 | Comparaison de « E » et « C » |
| Scénario E1 | - | - | - | - | Identification des points clefs du scénario E1 |
| Tous les scénarios | Analyse globale des procédés | | | | |

C : Centrifugation ; E : Essorage ; EV : Evaporation ; UF : Ultrafiltration ; CHR : Chromatographie sur résine ; P : Précipitation éthanolique ; L : Lyophilisation.

3 INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE

3.1 DESCRIPTION DU CYCLE DE VIE ET DES FLUX ASSOCIÉS

Pour la mise en place de l'inventaire, une approche processus a été utilisée. Celle-ci consiste à calculer les flux de références correspondants aux différents processus unitaires. L'ensemble des intrants et des sortants est alors répertorié lors des différentes phases du cycle de vie. Le diagramme de flux (ou arbre des processus) présentant les étapes du procédé ainsi que les principaux intrants et émissions est présenté **Figure 3.1**.

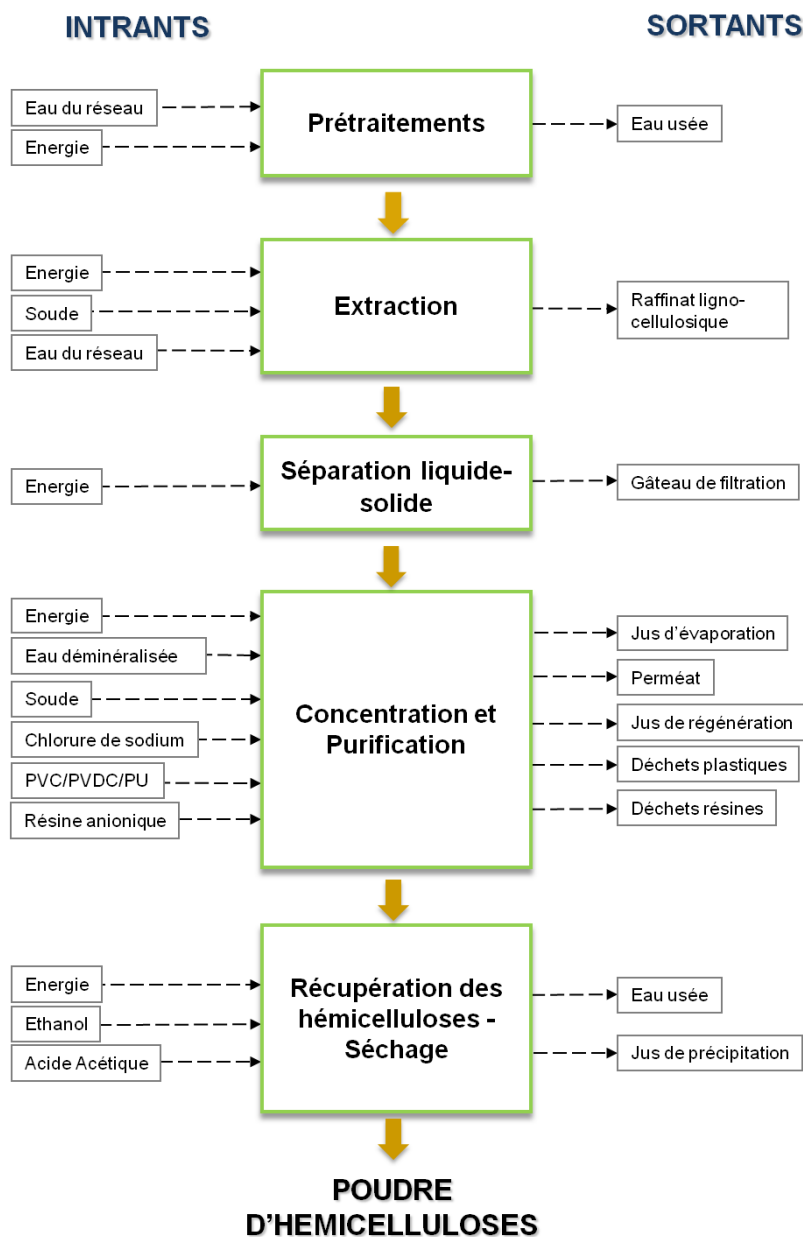


Figure 3.1 Arbre des processus et flux élémentaires du procédé

PVC : Polychlorure de vinyle ; PVDC : Polychlorure de vinylidène, PU : Polyuréthane

Cinq étapes principales ont été identifiées sur le procédé, qui peuvent impliquer la mise en place de plusieurs opérations unitaires : les prétraitements, l'extraction des composés d'intérêt, la séparation liquide-solide, la concentration/purification et la récupération des poudres/séchage. Il est à noter, que les flux entrants et sortants de cet arbre des processus possèdent également leurs propres cycles de vie (dépendant des hypothèses choisies), qui n'ont pas été reconstruits ici mais dont les impacts sont pris en compte par ailleurs dans la réalisation de l'ACV (émissions indirectes). Pour avoir les détails sur la construction de ces processus unitaires, il convient de se référer au rapport d'Ecoinvent (*Frischknecht R. et al., 2007*).

3.2 RECUEIL ET QUALITÉ DES DONNÉES

3.2.1 Recueil des données de l'inventaire de production : intrants et sortants

Les intrants et sortants dont les flux apparaissent **Figure 3.1** constituent **l'inventaire de production**. Ils ont été obtenus soit par l'expérimentation, soit par l'exploitation de données techniques récoltées auprès des constructeurs de machines ou d'experts. Elles sont donc considérées comme fiables comparées à des données qui auraient été obtenues par une étude bibliographique, comme c'est souvent le cas dans d'autres études d'ACV. Un calculateur Excel a été construit pour réaliser les calculs relatifs aux différentes configurations du procédé. Pour les détails des calculs effectués, il faut se référer au **Chapitre II, Partie 3.1**.

3.2.2 Recueil des données d'émissions et extractions

Les données d'émissions et d'extractions ont été obtenues grâce à la base de données Ecoinvent v2.2. Lorsque cela a été possible, les données relatives à la France (FR) ont été employées. Lorsque ces dernières n'étaient pas disponibles, les données européennes (RER) ont été privilégiées, mais lorsque les données se sont avérées impossibles à trouver pour ces deux échelles, ce sont des données suisses (CH) ou mondiales (GLO) qui ont été utilisées. Dans tous les cas, l'écart de résultat final qu'impliquent les origines diverses de ces données ont été pris en compte lors de l'analyse d'incertitude réalisée par la suite. L'ensemble des données utilisées et leur description sont répertoriés en **Annexe IV.1**.

3.2.3 Analyse de la qualité des données

L'analyse de la qualité de la donnée menée ici consiste à quantifier les erreurs générées lors de la phase d'inventaire. Rappelons que la démarche consiste à évaluer les incertitudes relatives à l'écart entre la donnée réelle à disposition et celle que fournit la base de donnée Ecoinvent. Pour cela, la fiabilité de chaque donnée a été évaluée indépendamment, en se basant sur les critères fournis par *Weidema et Waesnaes (1996)* (**Chapitre II**). Le **Tableau 3.1** résume les notes de fiabilité qui ont été données pour chacun des flux de l'inventaire de production et les raisons qui les justifient.

Tableau 3.1 Evaluation de la fiabilité des données d'intrants et sortants

| Type de données | Commentaires | Niveau de qualité ^a (Fiabilité) |
|--|--|--|
| INTRANTS | | |
| Energie (sur l'ensemble des procédés unitaires) | Les quantités d'énergie nécessaires au fonctionnement du procédé ont été évaluées par le calcul, en utilisant les caractéristiques techniques des installations employées. Celles-ci n'ont pas été mesurées. | 3 |
| Volumes d'eau du réseau et d'eau déminéralisée | Les volumes d'eau ont systématiquement été mesurés lors de la mise en œuvre du procédé. | 1 |
| Masses de produits chimiques (soude, éthanol, acide acétique, résine échangeuse d'ions) | Les masses de produits chimiques ont été mesurées avec précisions lors de la mise en œuvre du procédé. | 1 |
| Nature et masses de plastiques constitutifs des membranes (PVC, PVDC, PU) | La nature et les proportions des plastiques constitutifs des membranes ont été fournis par la société Polymem (4). Par ailleurs, une membrane usagée a été découpée pour vérifier par la mesure la proportion de chaque constituant (2). La note moyenne de 3 est attribuée. | 3 |
| Masses de paille de blé (<i>uniquement pour l'étude de sensibilité</i>) | La masse de paille de blé est mesurée précisément lors du fractionnement. | 1 |
| Masses de grain de blé (<i>uniquement pour l'étude de sensibilité</i>) | La masse de son de blé employée est mesurée lors du fractionnement, mais faute de disponibilité, la donnée employée est celle du grain de blé, allouée en massique. La proportion de son de blé par rapport à la masse de grain brut produit est une estimation qualifiée d'expert (Arterris). | 4 |
| Distances parcourues lors des transports et masses de déchets transportées (<i>uniquement pour l'étude de sensibilité</i>) | Les masses de déchets solides produits ont été mesurées avec précisions. En revanche, les distances parcourues sont une estimation basée sur des hypothèses. | 3 |
| SORTANTS | | |
| Masses de déchets plastiques dus à la fin de vie des modules d'ultrafiltration | De même que la composition des modules n'est pas connue avec précision, la masse de déchets produits lors de la fin de vie des modules ne l'est pas non plus. | 3 |
| Masses d'autres déchets solides | Les masses de déchets solides incinérés en incinérateur municipal ont été mesurées avec précision. | 1 |
| Volume d'eaux usées de la désamidonnation | Les volumes d'eaux usées produits lors de la désamidonnation ne sont pas connus avec précision car il n'ont pas été mesurés mais évalués en fonction de la capacité de rétention d'eau théorique du son. | 2 |
| Volume d'eaux usées des autres procédés unitaires | Les volumes d'eaux usées sont mesurés précisément. | 1 |
| Volumes d'effluents chimiques | Les volumes d'effluents chimiques sont mesurés précisément. | 1 |

^a Le niveau de fiabilité est évalué en donnant un score de 1 (fiabilité maximale) à 5 (fiabilité minimale) en se basant sur les critères de fiabilité fournis par Weidema et Weesnaes (Chapitre II, Paragraphe 3.3.3).

Par la suite, les indicateurs concernant l'exhaustivité et la taille de l'échantillon n'ont pas été considérés dans cette étude, car elle vise un procédé pilote jamais étudié par ailleurs. Leur valeur par défaut est donc de 1. Pour les autres indicateurs (corrélation temporelle, géographique et technologique), l'évaluation s'est faite grâce à une comparaison entre la donnée réelle et les métadonnées associées à chaque donnée d'Ecoinvent utilisée, toujours en utilisant les indicateurs de *Weidema et Waesnaes (1996)*. Les facteurs d'incertitude de chaque score d'indicateurs étant connus (**Chapitre II**), ceux-ci sont ensuite complétés, de même que l'incertitude de base (fournie par Ecoinvent, celle-ci est égale à 1,05 dans tous les cas rencontrés, excepté pour les transports où elle est égale à 2). La matrice présentée en **Annexe IV.2** est ainsi obtenue. Par ailleurs, elle présente la variance avec un intervalle de confiance de 95 %, et permet ensuite de réaliser l'analyse de Monte Carlo lorsque cela est nécessaire. Pour cela, lors de leur saisie dans Simapro, les flux de référence utilisés ont été assortis de cette incertitude.

Les scores de qualité de la donnée, qui potentiellement pourrait atteindre 22 dans le cadre de notre étude¹, ne dépassent pas 10 points dans la majorité des cas. La composition des membranes ainsi que leur fin de vie sont les données les moins bonnes avec un score de 13 points. Etant donné la durée de vie des membranes, et les faibles quantités de matières premières engagées, il peut être supposé que ceci n'aura pas un impact très fort sur les incertitudes. En revanche, avec des scores respectifs de 12 et 11 points, le transport des déchets ménagers (pour l'étude de sensibilité) et le traitement des déchets solides, du fait de volumes conséquents, pourraient représenter une incertitude plus grande lors de l'analyse de Monte Carlo.

3.3 RÉSULTATS DE L'INVENTAIRE DE PRODUCTION

Les résultats de l'inventaire sont présentés en **Annexe IV.3** pour les scénarios étudiés avec la condition A et la condition B. Rappelons que les conditions A et B sont définies selon les conditions opératoires utilisées lors de l'extrusion. Elles sont rappelées **Tableau 3.2**.

Tableau 3.2 Conditions expérimentales employées pour l'extrusion bi-vis

| | Conditions A | Conditions B |
|--|---------------|--------------|
| Débit de MS en entrée d'extrusion = constante | 15 kg de MS/h | |
| Débit de son en entrée d'extrusion (kg de son/h) | 2,8 | 5,0 |
| Son/Soude (S/So) | 2 | 7 |
| Paille/Son (P/S) | 6,2 | 2 |
| Liquide/Solide (L/S) _{Extrusion} | 5,9 | 9,4 |
| Vitesse de vis (VV) | 150 rpm | 150 rpm |

¹ En considérant que 4 indicateurs peuvent atteindre dans le pire des cas une valeur simultanée de 5 et que les indicateurs d'exhaustivité et de taille de l'échantillon conservent une valeur de 1 ($5 \times 4 + 2 \times 1 = 22$).

4 EVALUATION DES IMPACTS : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

4.1 CONTRIBUTION DES PROCÉDÉS UNITAIRES AUX CATÉGORIES D'IMPACTS INTERMÉDIAIRES

Les contributions des opérations unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires sont présentés **Figure 4.1**.

Lorsqu'elle est mise en place (Scénarios C2, C3, C4 et E1), **la précipitation éthanolique** est prépondérante puisqu'elle est à l'origine de plus de 50 % des impacts pour 16 des 18 catégories intermédiaires de la méthode ReCiPe. L'analyse de la contribution des processus élémentaires à l'étape de précipitation éthanolique indique que ceci est majoritairement dû à la fin de vie de l'éthanol et à l'emploi d'éthylène pour la fabrication de l'éthanol (**Annexe IV.4, Figures 7, 8 et 9**).

Lorsque la précipitation éthanolique n'est pas employée (Scénario C1), c'est **la lyophilisation** qui prédomine : elle contribue à plus de 50 % de 16 des 18 impacts intermédiaires considérés. Ceci est dû à l'importante quantité d'énergie que nécessite cette étape : 585 kWh/uf² pour le scénario C1 et entre 150 et 190 kWh/uf pour les autres scénarios. Cette différence s'explique par le fait que la matière entrée en lyophilisation dans le scénario C1 est liquide alors qu'elle est sous forme de précipité pour les autres scénarios. L'énergie nécessaire pour produire 1 kg de poudre est donc plus importante dans le premier cas (masse d'extrait plus importante que la masse de précipité). Pour la même raison, les effluents récupérés en sortie de lyophilisation sont présents en plus grande quantité, ce qui pourrait amener à penser qu'une partie des impacts qui étaient imputés à l'étape de précipitation est reportée sur l'étape de lyophilisation. Cependant, étant donné que ces effluents sont constitués d'eau, ils sont envoyés en centre de traitement des eaux, ce qui présente un impact moins important que le traitement de l'éthanol après précipitation et un impact négligeable au regard de l'énergie à produire pour cette étape. Lorsque la lyophilisation succède à une précipitation en revanche, la part du traitement des effluents est plus importante puisque, contenant de l'éthanol, ces effluents sont envoyés en centre de traitement spécial.

Par ailleurs, l'étape d'**extrusion** présente des effets assez forts, notamment pour les catégories d'impacts « toxicité humaine » et « écotoxicité » des eaux (marines et douces) pour tous les scénarios ainsi que « changement climatique » pour le scénario C1. Ces impacts, caractérisés par les émissions dans l'air, l'eau et le sol de substances toxiques et écotoxiques, sont majoritairement dus à la contribution du flux élémentaire de fin de vie du raffinat, qui est produit en quantité conséquente et incinéré en tant que déchet, donnant lieu à des émissions vers ces différents compartiments. Une part des impacts est aussi due à l'énergie nécessaire au procédé (**Annexe IV.4, Figures 10, 11, 12 et 13**).

² uf = unité fonctionnelle.



Figure 4.1 Contribution des différentes opérations unitaires aux catégories d'impacts des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A - Caractérisation intermédiaire avec ReCiPe MidPoint (H).

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone; Tox-H : Toxicité humaine; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques; For-Part : Formation de particules; Rad-Ion : Radiations ionisantes; Acid-Ter : Acidification terrestre; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

Pour les scénarios C2, C3, C4 et E1, la catégorie d'impact « radiations ionisantes » adopte un comportement particulier puisque c'est le procédé unitaire de lyophilisation qui apparaît prédominant (entre 55 et 70 % de l'impact). Ceci trouve son explication dans le fait que les facteurs permettant d'évaluer cet impact sont relatifs à des substances radioactives émises dans l'air et l'eau. Le modèle énergétique français étant bâti sur une forte proportion d'utilisation du nucléaire, il est normal que l'étape étant le plus consommatrice d'énergie prédomine dans cette catégorie d'impact (**Annexe IV.4, Figure 14**).

4.2 COMPARAISON DES SCÉNARIOS POUR LA CONDITION A

4.2.1 Comparaison générale des scénarios

Sur la comparaison générale des scénarios représentée **Figure 4.2** et **Figure 4.3**, il apparaît que le scénario C2 représente entre 40 % et 80 % des impacts relatifs pour la totalité des catégories alors que le scénario C1 représente moins de 50 % dans 12 catégories sur 18. Ceci s'explique par les impacts forts que génère la précipitation éthanolique lorsque l'éthanol n'est pas recyclé, puisque ce procédé unitaire n'est pas mis en œuvre dans le scénario C1, il est normal que ses impacts soient moins importants.

Les impacts des scénarios C3, C4 et E1 possèdent les pourcentages relatifs les plus élevés pour toutes les catégories exceptés pour deux impacts intermédiaires : les radiations ionisantes et l'appauvrissement des ressources en eau. Pour l'impact « radiations ionisantes », ceci s'explique par les raisons données plus haut : cet impact est largement influencé par le modèle énergétique français et donc par l'étape de lyophilisation, fortement consommatrice d'énergie électrique dans ce cas de figure. L'impact « appauvrissement en eau », quantifie l'eau prélevée dans les lacs, les rivières ou les nappes phréatiques. L'évaluation de la contribution des processus élémentaires montre que la production d'électricité ainsi que la production d'eau déionisée et d'eau du réseau influence cet impact. Les opérations unitaires responsables de cet impact sont celles à forte dépense énergétique (la lyophilisation) et celles consommatrices d'eau (extrusion, désamidonnage et ultrafiltration).

La différence entre le scénario C2 et C3 suggère que l'évaporation présente des impacts moindres par rapport à l'ultrafiltration. En effet, excepté pour l'impact « radiations ionisantes », le scénario C2 est systématiquement inférieur au scénario C3. Ceci est également confirmé par l'observation des étapes unitaires individuelles (**Figure 4.5**). L'observation des résultats d'inventaire permet d'apporter l'explication à ceci (**Annexe IV.3**). L'énergie dépensée lors de l'évaporation est supérieure à celle de l'ultrafiltration, mais avec un écart de 15 % seulement. Or, l'ultrafiltration fait aussi intervenir des processus élémentaires tels que la production d'eau et de soude pour le nettoyage des membranes et le traitement de ces effluents de nettoyage, qui vont venir augmenter les impacts environnementaux de cette étape unitaire. Toutefois, il convient d'apporter des nuances à ce résultat. D'une part, l'étape du nettoyage des membranes n'a pas été optimisée pour l'opération d'ultrafiltration alors que les effluents générés et l'énergie nécessaire par le nettoyage de l'installation d'évaporation ont été négligés. D'autre part, l'évaporation et l'ultrafiltration ont été comparées pour leur fonction commune de concentration. Cependant, l'étude menée au

Chapitre III a mis en avant le rôle de l'ultrafiltration comme étape de purification des extraits grâce à son action de déminéralisation. Dans les choix effectués pour la conception du procédé, cette fonction doit également être prise en compte.

La différence entre les scénarios C3 et C4 montre que la chromatographie sur résine fait varier le pourcentage d'impact d'environ 10 %.

La comparaison des scénarios C4 et E1 dans leur globalité amène à penser que l'étape de centrifugation génère des impacts environnementaux plus forts que l'essorage centrifuge. La comparaison des procédés unitaires entre eux permet d'observer un résultat inverse (**Figure 4.4**). En effet, l'essorage centrifuge nécessite environ 10 fois plus d'énergie pour traiter une même quantité d'extrait que la centrifugation et les quantités de gâteau qu'il faut traiter en tant que déchets solides sont semblables (respectivement 12,9 kg et 13,6 kg). A l'échelle du procédé unitaire, la centrifugation apparaît donc comme plus intéressante d'un point de vue environnemental. Cependant, l'analyse des rendements sur cette étape montre que la matière sèche perdue lors de la centrifugation est plus importante que lors de l'essorage centrifuge (les rendements en matière sèche sont respectivement de 71 % et 75 %). Ceci implique que pour obtenir une même masse de poudre finale, plus d'extrait devra être traité sur la totalité du procédé, et les autres étapes auront donc des impacts plus importants, d'où un impact global moindre du scénario E1 par rapport au scénario C4. Il faut nuancer ce résultat : d'un point de vue de la mise en œuvre de l'opération, comme cela est précisé au **Chapitre III**, la centrifugation présente beaucoup d'atouts, notamment celui de permettre des débits de traitement plus élevés. Par ailleurs, une optimisation de celle-ci est possible, notamment par une meilleure gestion de la fréquence de chasse du gâteau. En revanche, ceci met en exergue l'intérêt de diversifier l'approche adoptée pour l'analyse environnementale des procédés : l'analyse des contributions de chaque procédé unitaire et la comparaison des scénarios dans leur globalité se complètent.

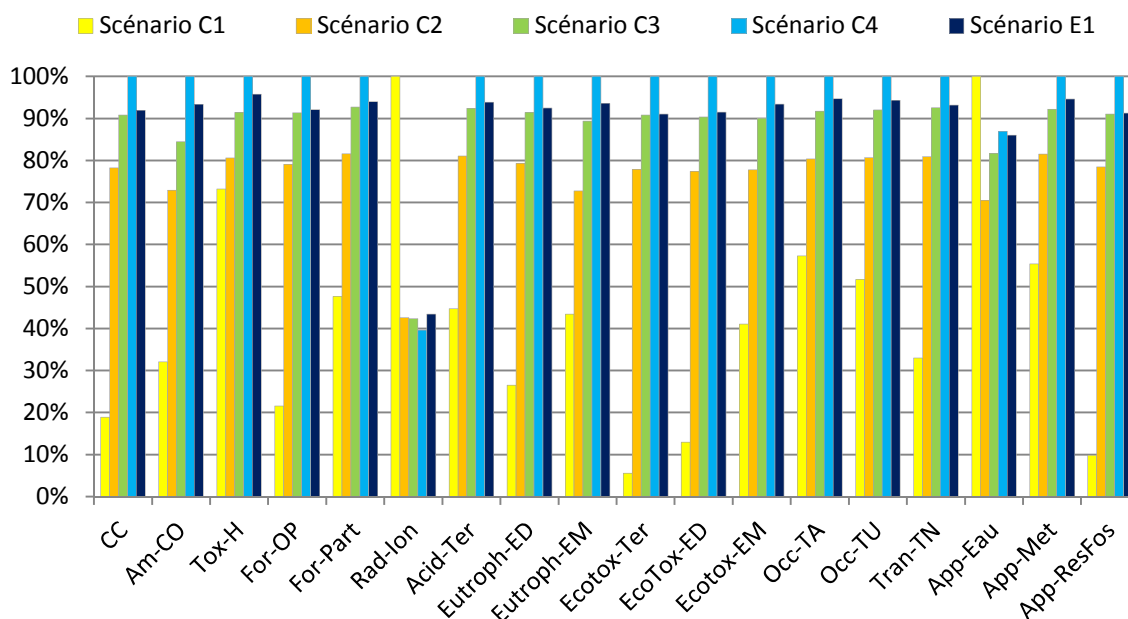


Figure 4.2 Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d’ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d’oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eaux ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

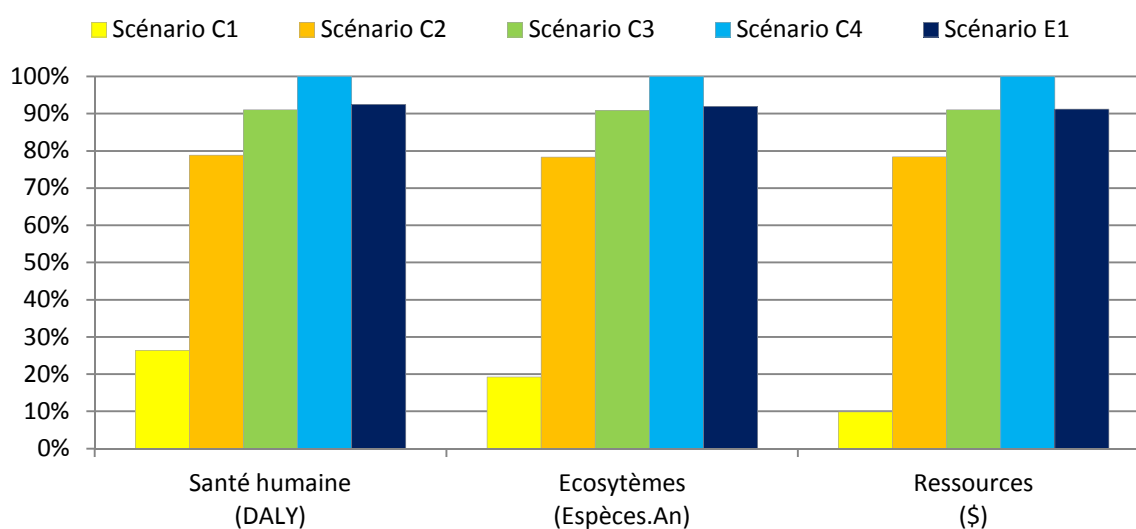


Figure 4.3 Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A – Caractérisation des dommages avec ReCiPe Endpoint (H)

DALY = « disability adjusted life years », représente les années équivalentes de vie perdues

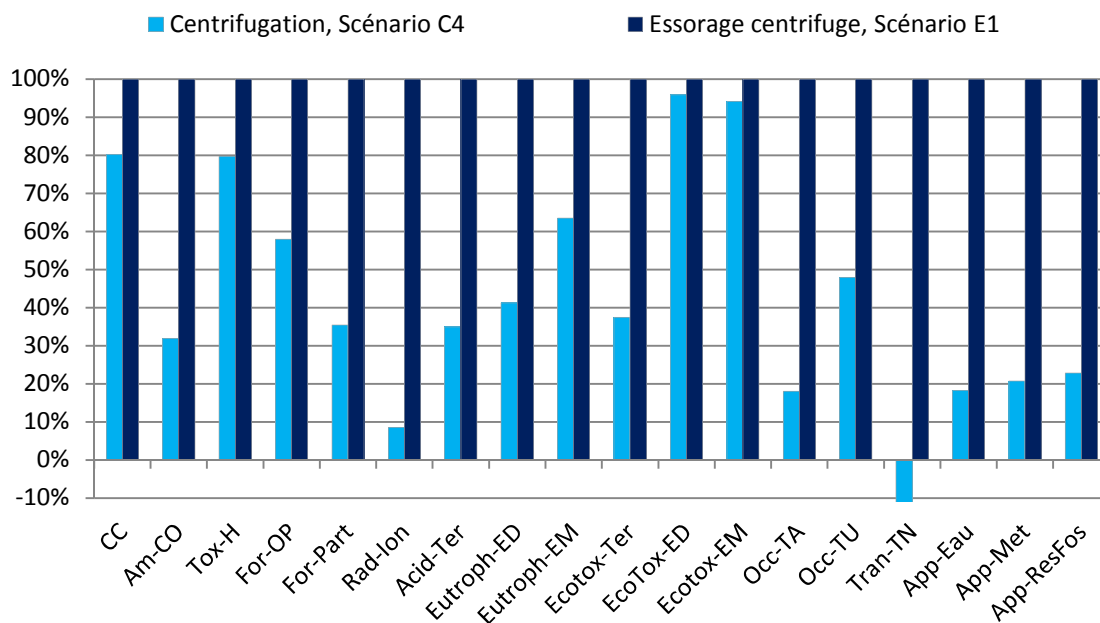


Figure 4.4 Comparaison de l'étape de centrifugation du scénario C4 avec l'étape d'essorage centrifuge du scénario E1 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone; Tox-H : Toxicité humaine; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques; For-Part : Formation de particules; Rad-Ion : Radiations ionisantes; Acid-Ter : Acidification terrestre; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eaux; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

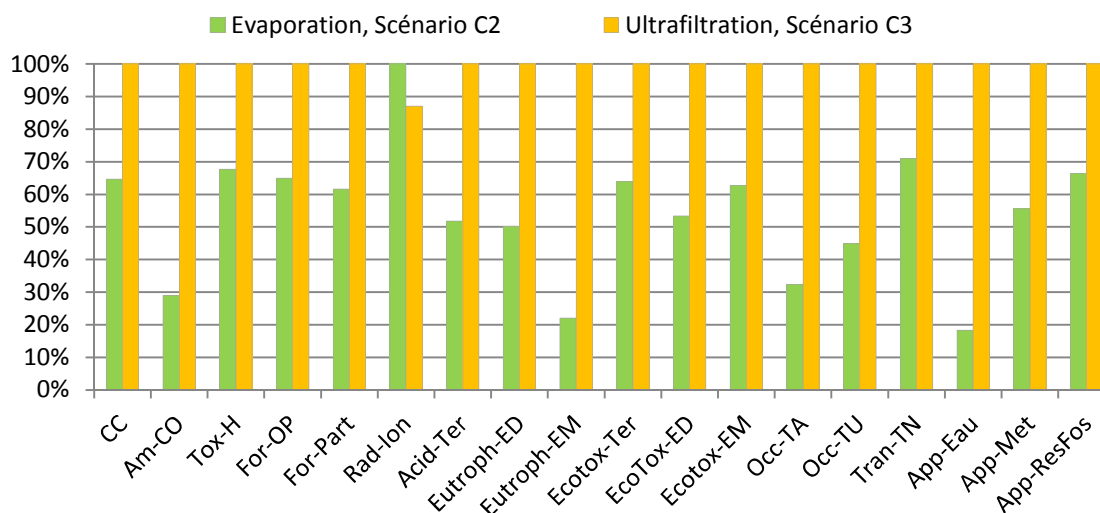


Figure 4.5 Comparaison de l'étape d'évaporation du scénario C2 avec l'étape d'ultrafiltration du scénario C3 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone; Tox-H : Toxicité humaine; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques; For-Part : Formation de particules; Rad-Ion : Radiations ionisantes; Acid-Ter : Acidification terrestre; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eaux; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

4.2.2 Analyses de Monte Carlo

Les analyses de Monte Carlo menées avec 5000 itérations sur les cinq scénarios étudiés sont présentées en **Annexe IV.5**. Elles permettent de comparer les scénarios deux à deux et d'évaluer si les différences qu'ils présentent sont significatives, mais il convient de rappeler que cette démarche ne prend pas en compte l'incertitude sur les facteurs d'impacts utilisés. Aussi, ces résultats présentent les probabilités que les scénarios comparés deux-à-deux soient supérieurs ou inférieurs par catégories d'impact, **en considérant uniquement l'incertitude sur les données d'entrée**. Ainsi, il est montré que :

- pour la comparaison du scénario C1 avec le scénario C2, 15 impacts sur 18 présentent une probabilité proche de 100 % d'observer les résultats obtenus précédemment. Seuls les impacts « appauvrissement en métaux », « toxicité humaine » et « occupation des sols » ne permettent pas de statuer ;
- pour la comparaison entre le scénario C2 et le scénario C3, 17 impacts sur 18 présentent une probabilité proche de 100 % d'observer les résultats obtenus précédemment. Seul l'impact intermédiaire « radiation ionisantes » n'est pas fiable ;
- pour la comparaison entre le scénario C3 et le scénario C4, l'ensemble des impacts intermédiaires présente une différence entre les scénarios qui est significative ;
- Seuls les impacts « toxicité humaine » et « appauvrissement en eaux » présentent une incertitude forte lorsqu'il s'agit de comparer les scénarios C4 et E1, tous les autres impacts intermédiaire présente une probabilité proche de 100 % d'obtenir les résultats observés précédemment ;
- enfin, excepté pour les impacts « appauvrissement en eau » et « amincissement de la couche d'ozone », il apparait impossible de définir si le scénario C3 présente des impacts plus forts ou plus faibles que le scénario E1.

4.3 EFFETS DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE L'EXTRUSION SUR LA CARACTÉRISATION DES IMPACTS INTERMÉDIAIRES

La **Figure 4.6** permet de comparer les conditions A et B pour les scénarios C3 et C4.

Elle permet d'observer que lorsque l'on raisonne sur 1 kg de poudre d'hémicellulose, la condition B semble présenter des impacts moins importants que la A. L'analyse environnementale par l'utilisation de la méthodologie d'ACV permet donc de discriminer deux conditions opératoires différentes. A ce niveau, il est inutile de procéder à une analyse de Monte Carlo pour quantifier la différence entre les deux scénarios. En effet, les deux scénarios faisant entrer en jeu exactement les mêmes types de flux élémentaires, auxquels sont associés les mêmes incertitudes, la probabilité que le résultat obtenu ici soit inversé est nulle.

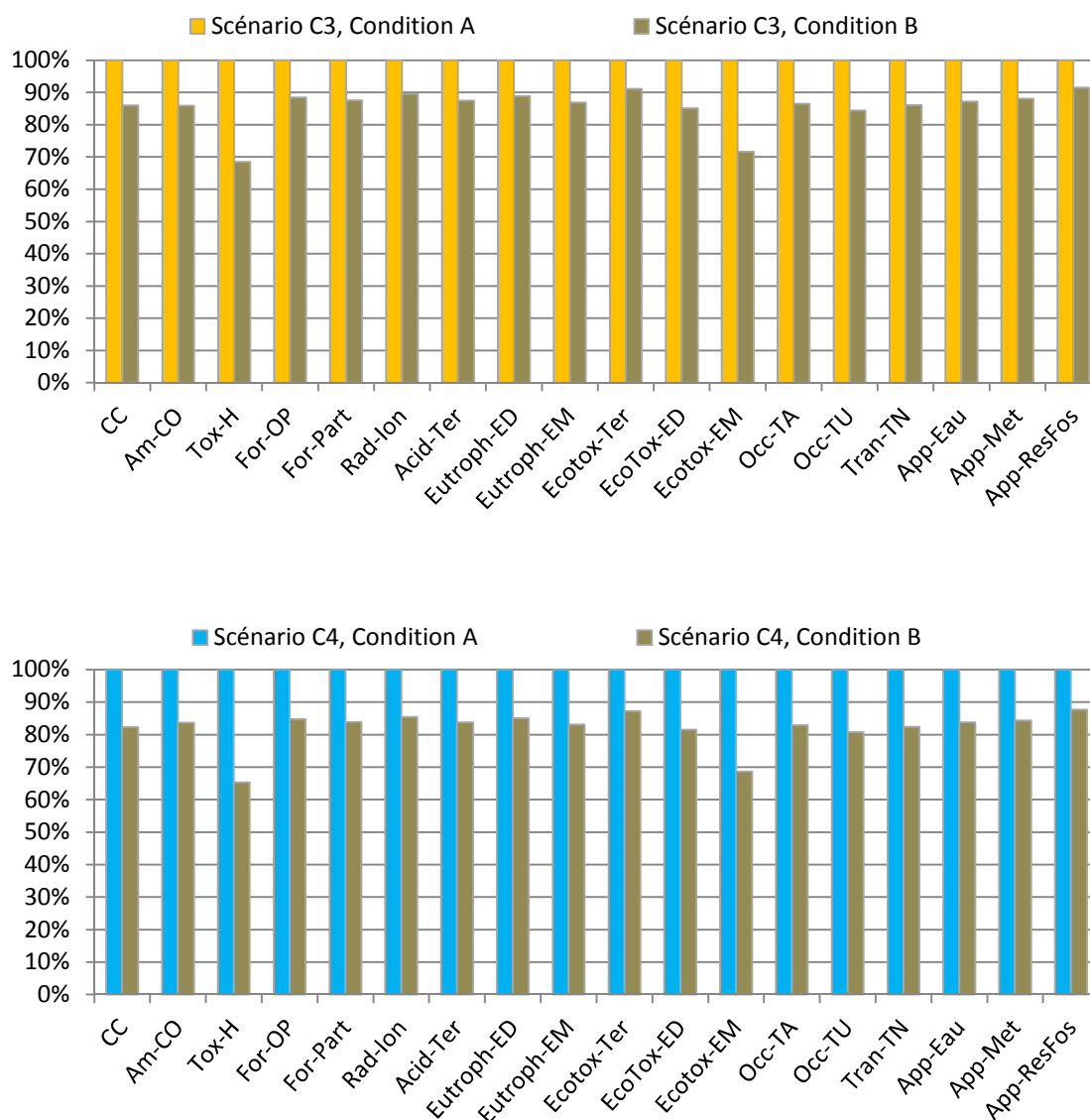


Figure 4.6 Influence des conditions employées pour l'extrusion – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

4.4 CONCLUSION INTERMÉDIAIRE

Cette première ACV permet d'amener des réponses sur **les impacts environnementaux générés par le procédé étudié**. Au sein de chaque scénario, les contributions des différentes opérations unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires de la méthode d'évaluation ReCiPe 2008 (H) sont quantifiées, permettant d'identifier des priorités d'action. Ainsi, les résultats suivants peuvent être mis en avant :

→ Lorsqu'elle est mise en place et qu'aucune option de recyclage de l'éthanol n'est envisagée, **la précipitation éthanolique** est prépondérante, du fait de la fabrication de l'éthanol et de son traitement après utilisation. Ainsi, un des verrous à lever pour réduire ces impacts pourrait être la prise en compte, dans les limites du système, du recyclage de l'éthanol.

→ **La lyophilisation** des extraits, en vue d'obtenir une poudre sèche, présente aussi des impacts importants du fait de la forte dépense énergétique propre à ce procédé. Si aucune autre option n'a été envisagée dans cette étude pour sécher les poudres, il peut tout de même être signalé qu'il est possible de les sécher par atomisation. Des essais à échelle laboratoire ont été effectués, mais les dimensions de l'appareillage utilisé n'ont pas permis une comparaison avec l'échelle pilote employée ici.

→ L'**extrusion bi-vis** apparaît aussi comme une étape relativement contributive aux impacts environnementaux du fait de la consommation d'énergie qu'elle met en œuvre et des quantités de raffinat générées, qui sont, dans les hypothèses, considérées comme des déchets. Une des évolutions suggérées sur ce point serait la prise en compte de ce raffinat comme co-produit puisque des études ont montré qu'il pouvait trouver une valorisation sous forme de panneaux thermo-pressés (*Maréchal, 2001*). Il pourrait également être valorisé pour ses C6 sous forme d'agro-carburant.

→ Au niveau des étapes unitaires, la comparaison deux à deux des opérations de **centrifugation** et d'**essorage centrifuge** a montré que la première option est plus intéressante du fait de sa plus faible dépense énergétique. En revanche, le fait qu'elle présente un rendement moins intéressant que l'essorage centrifuge implique la nécessité de traiter plus de matière pour obtenir une même quantité de poudres et engendre ainsi de plus forts impacts sur les opérations amont et aval. Ceci implique que le scénario mettant en œuvre l'essorage centrifuge présente majoritairement des impacts intermédiaires plus faibles. Cependant, le rendement de centrifugation peut être facilement ajusté par une modification de la fréquence de chasse des boues et sa capacité de traitement (10 fois supérieure) reste un atout majeur.

→ De la même manière, **l'ultrafiltration** présente des impacts environnementaux plus grands que **l'évaporation**, que ce soit à l'échelle de l'opération unitaire ou du procédé global. Le lavage des membranes apparaît comme le point clef de cette étape unitaire et il n'a pas pu être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé. Aussi, ces résultats restent à pondérer par l'acquisition d'un meilleur protocole de lavage des membranes pour l'ultrafiltration.

Par ailleurs, la comparaison entre les cinq scénarios envisagés en amont de l'étude (et ce pour deux conditions d'extrusion différentes), permet de dégager un scénario plus favorable que les autres. Dans les limites du système étudié, seize impacts intermédiaires sur dix-huit sont en faveur du scénario C1 et l'analyse d'incertitude sur les données d'entrée du système a montré que la différence entre les scénarios est significative. Cependant, ces résultats sont valables dans les limites du système, posées en début d'étude, et il convient de tester leur robustesse face à différents critères. Ceci passe par la réalisation d'une analyse de sensibilité, qui, dans le cas de cette étude porte sur :

- **La méthode d'analyse d'impact**, afin de s'assurer que ReCiPe 2008 (H) n'aboutit pas à des conclusions fondamentalement différentes de ce qui aurait été obtenu avec d'autres méthodes.
- **L'unité fonctionnelle choisie**, car, dans le cadre de l'ACV des procédés, les différents scénarios envisagés ne permettent pas forcément de conduire à un produit comparable en tous points. La sensibilité induite par le choix de l'unité fonctionnelle est donc un point primordial à tester.
- **Les hypothèses initiales posées**. Certaines d'entre-elles ont été posées dans l'idée de simplifier la première étude, mais les choix faits ne sont pas nécessairement sans effet sur les résultats de l'étude et il convient donc de revenir dessus.

Cette démarche permet par ailleurs de mettre en évidence les verrous rencontrés lors de la mise en œuvre d'une ACV sur un agro-procédé et d'amener des suggestions méthodologiques pour les débloquer.

5 ETUDE DE SENSIBILITÉ

5.1 SENSIBILITÉ À LA MÉTHODE D'ÉVALUATION EMPLOYÉE

Dans la première partie de cette étude, les résultats sont exprimés en utilisant la méthode d'évaluation ReCiPe 2008 (H). Cependant, il convient de s'assurer que les conclusions observées avec cette méthode ne sont pas totalement bouleversées par l'emploi d'une méthode d'évaluation différente. Pour cela, c'est la méthode IMPACT 2002+ qui est employée. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 5.1** et **Figure 5.2** et comparés avec ceux obtenus au préalable et présentés **Figure 4.2** et **Figure 4.3**.

L'application de la méthode IMPACT 2002+ fait apparaître que :

- Certains impacts ne peuvent pas être comparés (la formation d'oxydants photochimiques, la formation de particules, la transformation des terres naturelles, l'appauvrissement des ressources en eau), puisqu'ils n'apparaissent que dans la méthode ReCiPe, ou, vice versa pour d'autres impacts, dans la méthode IMPACT 2002+ (Acidification aquatique).
- Cinq impacts (l'amincissement de la couche d'ozone, les radiations ionisantes, l'acidification terrestre et l'occupation des sols (agricoles et urbains)) présentent des tendances similaires d'une méthode à l'autre.
- Les impacts de changement climatique, d'eutrophisation (des eaux douces et eaux marines) et d'appauvrissement en ressources minérales et carbone fossiles présentent des variations supérieures à 10 % en pourcentages relatifs, mais l'ordre entre les scénarios est inchangé.
- Les impacts d'écotoxicité et de toxicité humaine (notés « Tox-H » dans ReCiPe et prenant en compte les effets notés « Canc », « Non-Canc », « Resp-Org » et « Resp-Inorg » dans IMPACT 2002+) présentent en revanche des variations significatives qui entraînent un changement dans les conclusions que pourrait engendrer l'étude. Le scénario C1 devient prépondérant pour les impacts d'écotoxicité (aquatique et terrestre) avec la méthode IMPACT 2002+ alors qu'il ne l'était pas avec la méthode ReCiPe, et il devient beaucoup moins important en ce qui concerne la toxicité humaine dans la méthode IMPACT 2002+ (effets cancérigènes, non-cancérigènes et respiratoires), alors qu'il atteignait les 70 % en pourcentage relatif pour la méthode ReCiPe.

Ce dernier point n'est pas surprenant, et l'on retrouve cette tendance dans la bibliographie. *Jolliet et al. (2010)* préconisent dans ce cas de tester une troisième méthode, permettant d'affiner les réponses pouvant être apportées à l'analyse. C'est la méthode USEtoxTM, largement plébiscitée lorsqu'il s'agit d'étudier les impacts toxicologiques (*Rosenbaum et al., 2008; BIO Intelligence Service, 2009; European Commission, 2010*), qui a été choisie. L'application de cette dernière aux scénarios étudiés donne des résultats similaires à ceux obtenus avec la méthode ReCiPe 2008 (H). En effet, la mise en regard des **Figures 5.3, 4.2** et **4.3** permet d'observer que la méthode ReCiPe *Endpoint* (H) présente une tendance similaire pour les dommages sur la sante humaine/toxicité humaine et

sur la qualité des écosystème/écotoxicité. La méthode IMPACT 2002+ est en cohérence avec USEtox™ pour les dommages sur la santé humaine mais pas pour ceux sur les écosystèmes.

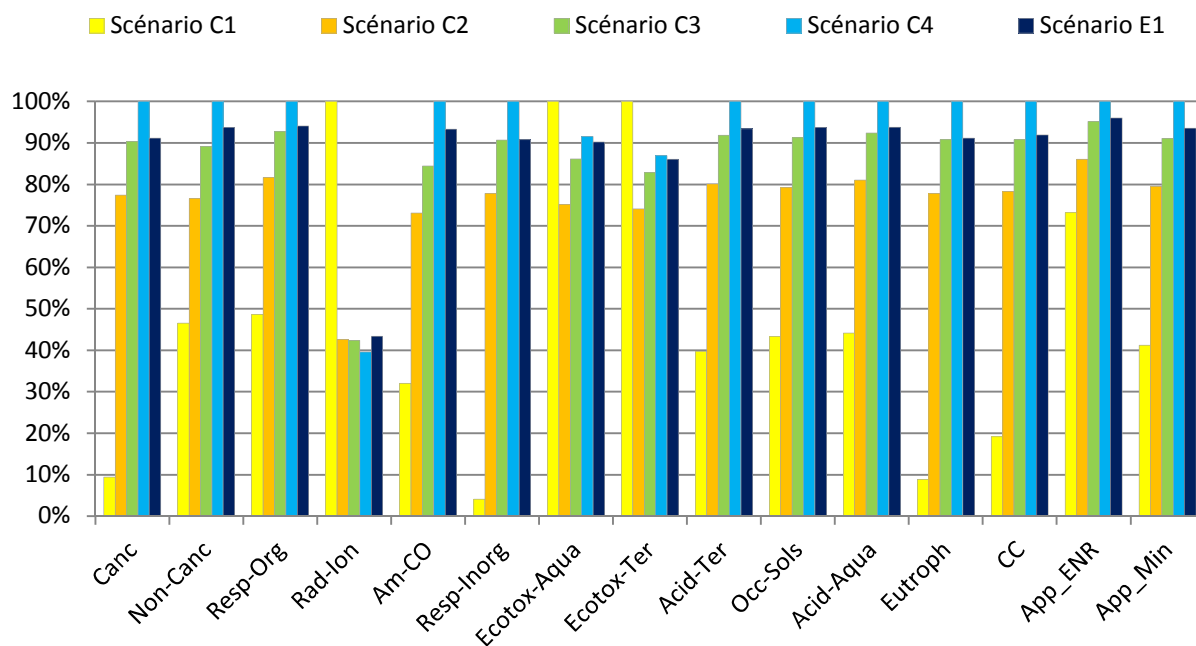


Figure 5.1 Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A – Caractérisation des impacts intermédiaires avec IMPACT 2002+

Canc : Effets cancérogènes ; **Non-Canc** : Effets non-cancérogènes ; **Resp-Org** : Effets respiratoires organiques ; **Rad-Ion** : Radiations ionisantes ; **Am-CO** : Amincissement de la couche d'ozone ; **Resp-Inorg** : Effets respiratoires inorganiques ; **Ecotox-Aqua** : Ecotoxicité aquatique ; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Occ-Sols** : Occupation des sols ; **Acid-Aqua** : Acidification aquatique ; **Eutroph** : Eutrophisation ; **CC** : Changements climatiques ; **App-ENR** : Appauvrissement en énergies non-renouvelables ; **App-Min** : Appauvrissement en minerais.

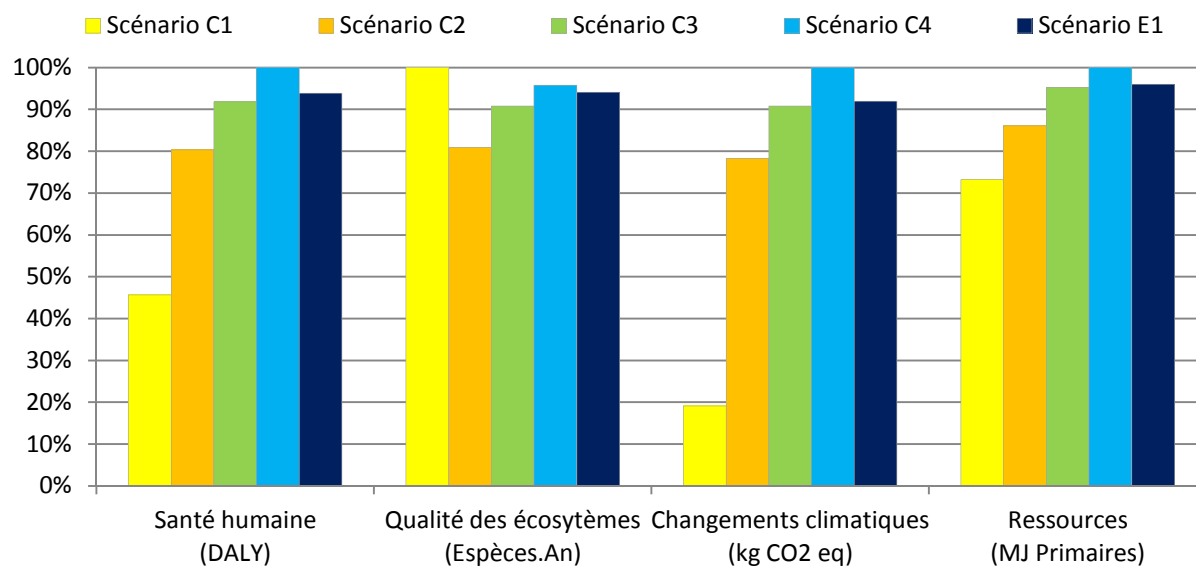


Figure 5.2 Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A – Caractérisation des dommages avec IMPACT 2002+

DALY = « disability adjusted life years », représente les années équivalentes de vie perdues

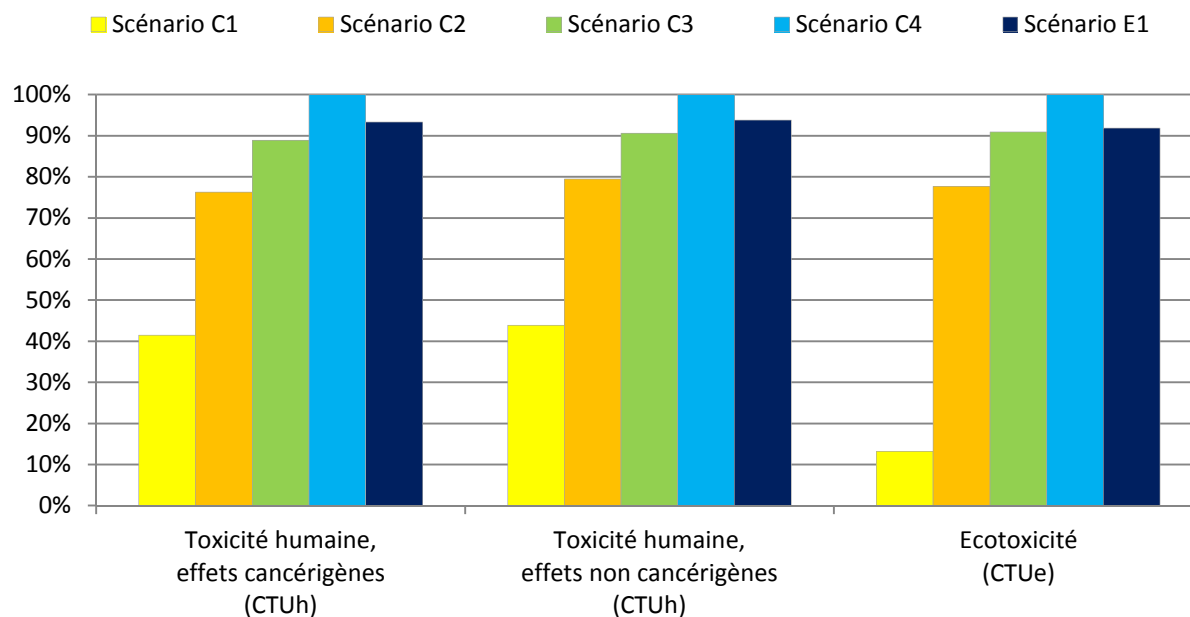


Figure 5.3 Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 pour la condition A – Caractérisation des dommages avec USEtox™

CTU : Comparative Toxic Unit

➔ L'étude menée ici permet bien de montrer que tous les impacts intermédiaires ne sont pas égaux en termes de fiabilité lors du passage d'une méthode de caractérisation à l'autre. Ceci est notamment vrai pour les impacts de toxicité humaine et l'écotoxicité, comme cela a été identifié dans la littérature (*BIO Intelligence Service, 2009*).

Cependant, l'intérêt d'étudier ces impacts à un niveau intermédiaire reste fort et il serait dommage de passer à côté de résultats fournis au sujet d'indicateurs aussi importants que ceux de toxicité humaine et d'écotoxicité. De même, certaines méthodes présentent des impacts qui ne sont pas disponibles dans d'autres méthodes (par exemple, ReCiPe propose une catégorie d'impact sur l'appauvrissement des ressources en eau, ce qui n'est pas le cas d'IMPACT 2002+). Aussi, en l'état actuel des méthodes disponibles pour la quantification de ces impacts, l'emploi d'au moins deux méthodes différentes est préconisé, afin d'évaluer quels sont les impacts intermédiaires stables d'une méthode à l'autre et de faire apparaître de nouveaux impacts intermédiaires. L'emploi de la méthode USEtox™ apparaît incontournable, surtout si les impacts de toxicité et d'écotoxicité sont considérés comme des impacts qui influencent les conclusions de l'étude.

5.2 SENSIBILITÉ À L'UNITÉ FONCTIONNELLE CHOISIE

L'unité fonctionnelle choisie lors de la définition des limites et du champ de l'étude considère la production d'un kilogramme de poudre d'hémicelluloses. C'est une unité fonctionnelle basée sur les critères de rendement en matière sèche obtenus sur chacun des scénarios mis en place, mais qui ne tient pas compte de la pureté des poudres produites. Ce choix a initialement été fait afin de prendre en compte un produit fini dans sa globalité, puisqu'il apparaît matériellement impossible d'aller jusqu'à l'isolation totale des hémicelluloses. Or, la pureté des poudres est fortement variable d'un scénario à l'autre et ceci peut avoir une forte influence sur les voies de valorisation ultérieures du produit. Il apparaît alors indispensable d'observer la sensibilité de l'analyse à cette pureté. Pour cela, l'unité fonctionnelle a été modifiée pour considérer la production :

- d'une masse de poudre contenant un kilogramme de sucres totaux (somme de tous les sucres dosés) ;
- d'une masse de poudre contenant un kilogramme d'arabinoxylanes (somme des xyloses + arabinoses).

Pour cela, il a fallu prendre en compte les puretés des poudres en sucres totaux et en arabinoxylanes. Celles-ci, ainsi que la masse de poudre qu'il faut alors produire, sont récapitulées au **Tableau 5.1**.

L'observation de ce tableau met en avant le fait que le rapport $((X+A)/\text{Sucres totaux})$ est approximativement toujours le même. La sensibilité de l'analyse au choix d'une unité fonctionnelle qui considère la quantité de poudre contenant 1 kg de sucre totaux ou 1 kg d'arabinoxylanes est donc faible puisqu'il faudra, quelque soit le scénario, environ le double de poudre brute pour obtenir 1 kg d'arabinoxylanes.

Tableau 5.1 Récapitulatif de la pureté des poudres et calcul des masses à considérer pour avoir 1 kg de sucre ou d'arabinoxylanes

| Condition A | % de matière sèche | % Sucres totaux ^a | % (X+A) ^b | Masse de poudre contenant 1 kg de sucres totaux (kg) | Masse de poudre contenant 1 kg de (X+A) (kg) |
|-------------|--------------------|------------------------------|----------------------|--|--|
| Scénario C1 | 90 % | 28 % | 14 % | 4,0 | 8,0 |
| Scénario C2 | 94 % | 48 % | 24 % | 2,2 | 4,4 |
| Scénario C3 | 95 % | 47 % | 24 % | 2,2 | 4,3 |
| Scénario C4 | 95 % | 51 % | 26 % | 2,1 | 4,0 |
| Scénario E1 | 95 % | 48 % | 26 % | 2,2 | 4,0 |

^a X+A = Contenu en (xylose + arabinose)

^b Sucre totaux = somme de (xylose + arabinose + glucose + galactose + mannose)

En revanche, l'analyse des variations des pourcentages relatifs induites par le passage d'une unité fonctionnelle considérant « 1 kg de poudre brute » (unité fonctionnelle initiale) ou « la masse de poudre contenant 1 kg d'arabinoxylanes » démontre la sensibilité de l'analyse au choix de l'unité fonctionnelle. Ainsi, la nouvelle unité fonctionnelle considérée s'exprime ainsi :

« Produire une masse de poudre contenant 1 kg d'arabinoxylanes »

La différence des impacts obtenus avec les deux unités fonctionnelles est visible **Figure 5.4**. Les résultats obtenus avec l'unité fonctionnelle de référence figurent dans les couleurs de la charte graphique de base alors qu'apparaissent en gris les variations induites par un passage à une unité fonctionnelle prenant en compte la pureté en arabinoxylanes.

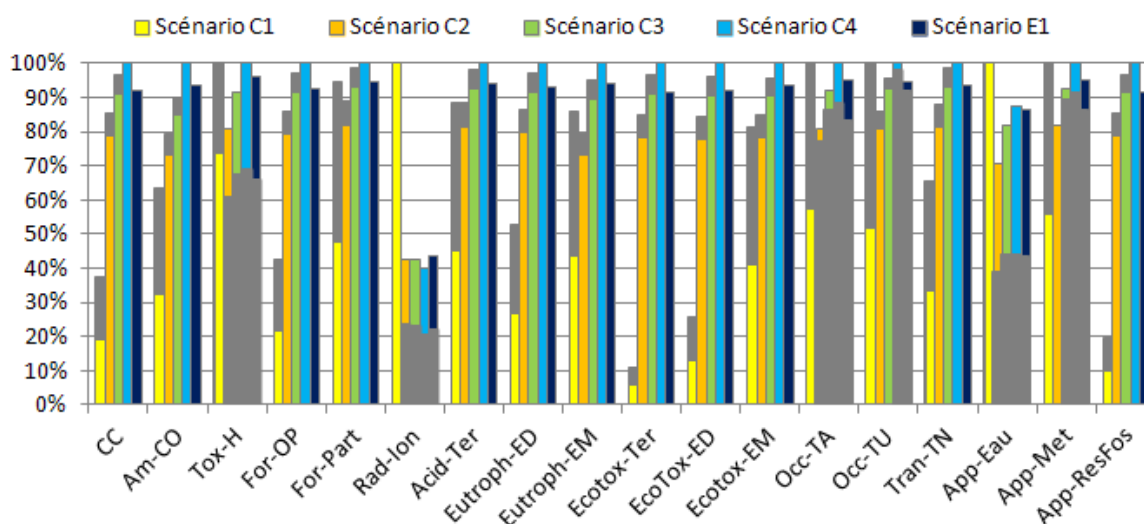


Figure 5.4 Analyse de la sensibilité de l'étude à la modification de l'unité fonctionnelle – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe (H)

Comparaison des scénarios C1, C2, C3, C4 et E1 en considérant l'unité fonctionnelle prenant en compte 1 kg de poudre brute (en couleurs) ou unité fonctionnelle prenant en compte la masse de poudre à produire pour avoir 1 kg d'arabinoxylanes (en gris). Lorsqu'aucune zone grisée n'apparaît, c'est qu'il n'y a pas eu de modification du pourcentage relatif.

CC : Changement climatique; **Am-CO** : Amincissement de la couche d'ozone; **Tox-H** : Toxicité humaine; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques; **For-Part** : Formation de particules; **Rad-Ion** : Radiations ionisantes; **Acid-Ter** : Acidification terrestre; **Eutroph-ED** : Eutrophisation des eaux douces; **Eutroph-EM** : Eutrophisation des eaux marines; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité eaux douces; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité eaux marines; **Occ-TA** : Occupation des terres agricoles; **Occ-TU** : Occupation des terres urbaines; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles; **App-Eau** : Appauvrissement des ressources en eau; **App-Met** : Appauvrissement des ressources en métaux; **App-ResFos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

Sur les 18 impacts intermédiaires que présente la méthode ReCiPe en *midpoint*, il est observé que :

- 5 impacts intermédiaires (changements climatiques, formation d'oxydant photochimiques, écotoxicité terrestre, écotoxicité des eaux douces et appauvrissement des ressources fossiles) présentent une augmentation du scénario C1 inférieures à 25 %. Combiné à une faible variation sur les autres scénarios, cela implique que l'ordre entre les scénarios ne change pas.
- 3 impacts intermédiaires (amincissement de la couche d'ozone, eutrophisation des eaux douces et transformation des terres naturelles) présentent une variation sur le scénario C1 supérieure à 25 %, mais l'ordre entre les scénarios reste identique.
- Pour 2 impacts (radiations ionisantes et appauvrissement en eau), le scénario C1 était déjà prédominant, et une baisse des pourcentages relatifs des autres scénarios confirme cette tendance.
- 8 impacts intermédiaires (toxicité humaine, formation de particules, acidité terrestre, eutrophisation des eaux marines, écotoxicité marine, occupation des terres agricoles

occupation des terres urbaines, et appauvrissement des ressources en métaux) présentent une variation sur le scénario C1 supérieure à 25 %. Sur ces impacts, soit l'ordre entre les scénarios est changé (C1 devient prédominant), soit il devient impossible de tirer une conclusion car l'écart entre les scénarios n'est plus significatif.

De manière globale, avec la prise en compte de la pureté des poudres dans l'unité fonctionnelle, le scénario C1 ne présente des résultats avantageux que pour 8 impacts intermédiaires sur 18, alors que c'était le cas pour 16 des 18 impacts intermédiaires lorsque l'unité fonctionnelle considérait 1 kg de poudre brute. Ce résultat est cohérent puisque la poudre d'hémicelluloses issue du scénario C1 est la moins pure mais l'analyse était indispensable pour évaluer dans quelle mesure ceci peut avoir un impact sur les résultats de l'ACV.

- ➡ Ceci met en exergue un point important de l'ACV des procédés : les différents procédés envisagés ne donnent pas forcément lieu à un même rendement de production et à une même qualité des produits. La mise en place d'une unité fonctionnelle prenant en compte simultanément les rendements et la qualité des produits n'est pas toujours possible. Aussi, d'un point de vue méthodologique, il convient d'observer la sensibilité des résultats à d'autres unités fonctionnelles, permettant de prendre en compte la qualité du produit. La détermination de l'utilisation de l'une plutôt qu'une autre pourra ensuite se faire selon le contexte particulier de l'étude. A titre d'exemple, l'application finale envisagée du produit peut être un critère de choix.

5.3 SENSIBILITÉ AUX LIMITES DU SYSTÈME ET AUX HYPOTHÈSES INITIALES

L'étude de la sensibilité aux hypothèses du système préalablement défini est une étape incontournable d'une ACV. La partie qui suit étudie la sensibilité de l'ACV à la prise en compte des résidus de culture ainsi que des transports dans les limites du système.

Cette étude vise à valoriser les poudres d'hémicelluloses obtenues sous forme de matériaux. Or, l'étude menée au **Chapitre III** a montré que les poudres les moins purifiées présentent des propriétés filmogènes plus intéressantes. Aussi, même si la transformation du produit final et son utilisation ne sont pas pris en compte dans les limites du système, il est apparu plus judicieux de continuer à raisonner sur l'unité fonctionnelle de départ ; à savoir **la production d'1 kg d'hémicelluloses**, indépendamment de leur pureté.

5.3.1 Prise en compte de la production des résidus de culture dans les limites du système

La littérature a largement montré que lorsqu'un cycle de vie fait entrer de la matière végétale en jeu, les opérations unitaires mises en œuvre pour la culture de celle-ci sont bien souvent prépondérantes (*Eide, 2002; Fu et al., 2003*). Le fait que ce sont des résidus de culture et non pas des cultures dédiées qui sont utilisées pour la production d'hémicelluloses, les frontières initiales du système étudié ici ne prennent pas en compte la production de ces résidus. Il convient tout de même d'observer les modifications engendrées par un élargissement du système. Cet élargissement des limites du système est illustré **Figure 5.5**.

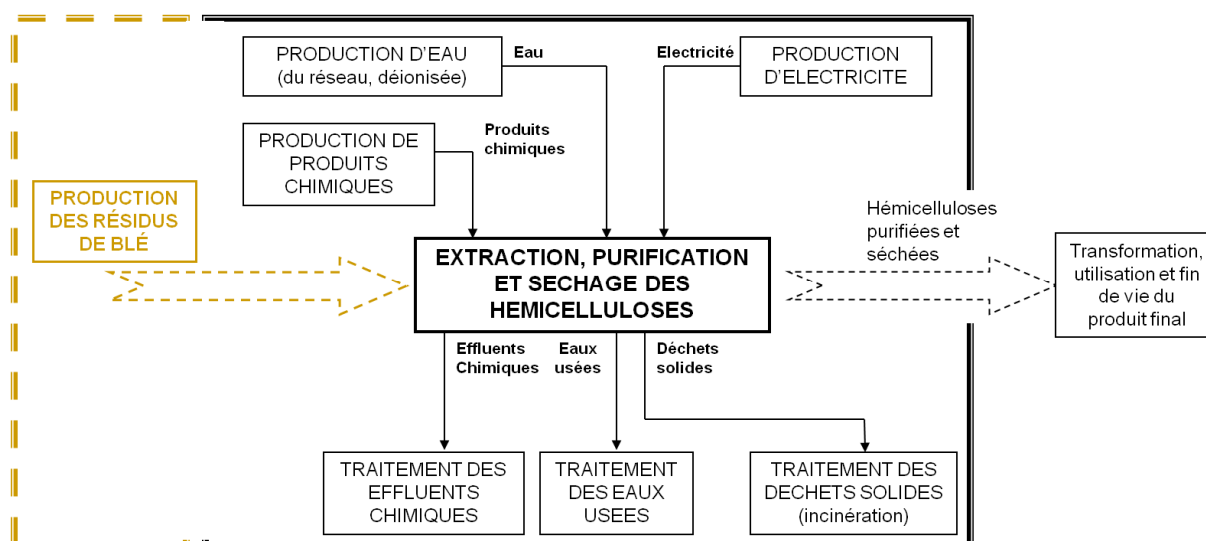


Figure 5.5 Limites du système étudié, prenant en compte les impacts dus à la production des résidus de culture

Afin de pouvoir quantifier l'impact de l'élargissement des frontières du système, il convient de disposer des données nécessaires en termes d'inventaire d'émissions et d'extractions. Idéalement, il faudrait considérer l'ACV au champ de la culture du blé, dans un contexte proche de ce qui est fait en Midi-Pyrénées puisque la matière végétale utilisée est issue de cette région. Cependant, c'est un travail qui n'a pas pu être réalisé dans ces travaux. Ce sont donc les données d'Ecoinvent v2.2 qui ont été employées, même si dans le domaine des applications agricoles, la base de données n'est pas des plus complètes.

Ecoinvent v2.2 fournit les données relatives à la production d'1 kg de paille de blé en culture intégrée (modèle suisse) et d'1 kg de grain de blé en agriculture conventionnelle (modèle français). Celles-ci sont décrites en **Annexe IV.1**. Concernant ces données, il n'a pas été possible d'harmoniser leur origine, ni leur mode de production : seules les données suisses d'une agriculture intégrée sont disponibles pour la production de paille et des données locales ont été préférées pour la production des grains de blé même si elles sont relatives à une agriculture conventionnelle. Les données d'inventaire relatives à la production d'1 kg de son ne figurent pas initialement dans Ecoinvent v2.2. Il a donc fallu établir des règles d'allocation permettant de traduire émissions et extractions liées à la production d'1 kg de grain de blé en émissions et extractions liées à la production d'1 kg de son. Pour cela, sachant que le son représente 12 à 15 % de la masse du grain (*Arterris, 2012*), une allocation massique a été réalisée. Le récapitulatif des masses de matières végétales employées pour la production d'un kg de poudre brute ainsi que les résultats obtenus figurent au **Tableau 5.2**.

Tableau 5.2 Récapitulatif des masses de matières végétales employées pour la production d'1 kg de poudre brute et résultats obtenus pour les impacts de la méthode ReCiPe influencés par la prise en compte de la production des résidus de culture dans les limites du système

| | Masse de paille nécessaire à la production d'une uf | Masse de son nécessaire à la production d'une uf | Impact intermédiaire de la méthode ReCiPe influencé par la prise en compte de la production des résidus de culture (% des impacts imputés à la culture) |
|----------------------|---|--|---|
| Scénario C1-A | 19 | 5,2 | Eutrophisation marine : 56 % Ecotoxicité terrestre : 63 % Occupation des terres agricoles : 74 % |
| Scénario C2-A | 24 | 6,5 | Eutrophisation marine : 49 % Ecotoxicité terrestre : 13 % Occupation des terres agricoles : 72 % |
| Scénario C3-A | 28 | 7,6 | Eutrophisation marine : 47 % Ecotoxicité terrestre : 13 % Occupation des terres agricoles : 73 % |
| Scénario C4-A | 32 | 8,6 | Eutrophisation marine : 48 % Ecotoxicité terrestre : 14 % Occupation des terres agricoles : 73 % |
| Scénario E1-A | 30 | 8,2 | Eutrophisation marine : 48 % Ecotoxicité terrestre : 14 % Occupation des terres agricoles : 73 % |
| Scénario C3-B | 9,8 | 8,2 | Eutrophisation marine : 35 % Ecotoxicité terrestre : 11 % Occupation des terres agricoles : 64 % |
| Scénario C4-B | 11 | 9,1 | Eutrophisation marine : 34 % Ecotoxicité terrestre : 10 % Occupation des terres agricoles : 63 % |

Les impacts pour lesquels la culture des résidus présente un impact non négligeable ($> 5\%$) sont l'eutrophisation marine, l'occupation des sols et l'écotoxicité terrestre. Pour tous les autres impacts, la production des résidus semble ne pas avoir d'effet prépondérant. Les surfaces agricoles employées et les activités de fertilisation en sont les principaux responsables.

Ces trois impacts apparaissent donc comme des impacts faiblement dépendants des activités liées au procédé et donc peu représentatifs des impacts environnementaux générés par celui-ci. Ils ne seront pas considérés comme déterminants pour les choix relatifs au procédé.

- ➔ La question de la prise en compte de la phase agricole lors de l'ACV des agro-produits et des agro-procédés est source de débat chez les spécialistes. En effet, les données sont encore insuffisantes pour un domaine où les rendements et la qualité des produits sont très dépendants du lieu de production géographique et du niveau de fertilisation employé. De plus, il n'existe pas, à l'heure actuelle de bases de données d'inventaire de production pour des cultures dédiées aux agro-produits. Il faut donc utiliser les bases de données existantes pour les productions génériques (*BIO Intelligence Service, 2009*). Dans l'idéal, il faudrait mener systématiquement une ACV au champ, propre au contexte géographique dans lequel est réalisée l'étude, pour obtenir des résultats fiables quant à la part réelle de l'impact des cultures sur l'ensemble de l'étude.

Dans l'étude menée ici, l'utilisation des résidus de culture implique un impact assez faible de la phase de production des résidus par rapport au procédé, mais ceci pourrait changer si le blé était cultivé de manière dédiée. Toutefois, l'élargissement du système peut permettre d'identifier les impacts intermédiaires plutôt sensibles au procédé en lui-même ou à la culture des résidus.

5.3.2 Prise en compte des transports dans les limites du système

Dans un premier temps, l'analyse de cycle de vie du procédé a été conduite en posant l'hypothèse que la production des poudres d'hémicelluloses se faisait à une échelle locale et que les transports pouvaient donc être négligés. Cependant, il convient à présent d'analyser l'impact d'une telle hypothèse sur l'étude établie préalablement, et pour cela, l'impact des transports sur le procédé a été pris en compte.

La **Figure 5.6** représente les limites du système étudié.

Dans le système étudié, il existe deux cas, pour lesquels des transports peuvent entrer en jeu :

- le transport des matières premières ;
- les transports des déchets (ou coproduits), qu'ils soient liquides ou solides.

Aussi, il convient de poser des hypothèses claires et les plus réalistes possibles dans la réalisation de la suite de cette étude.

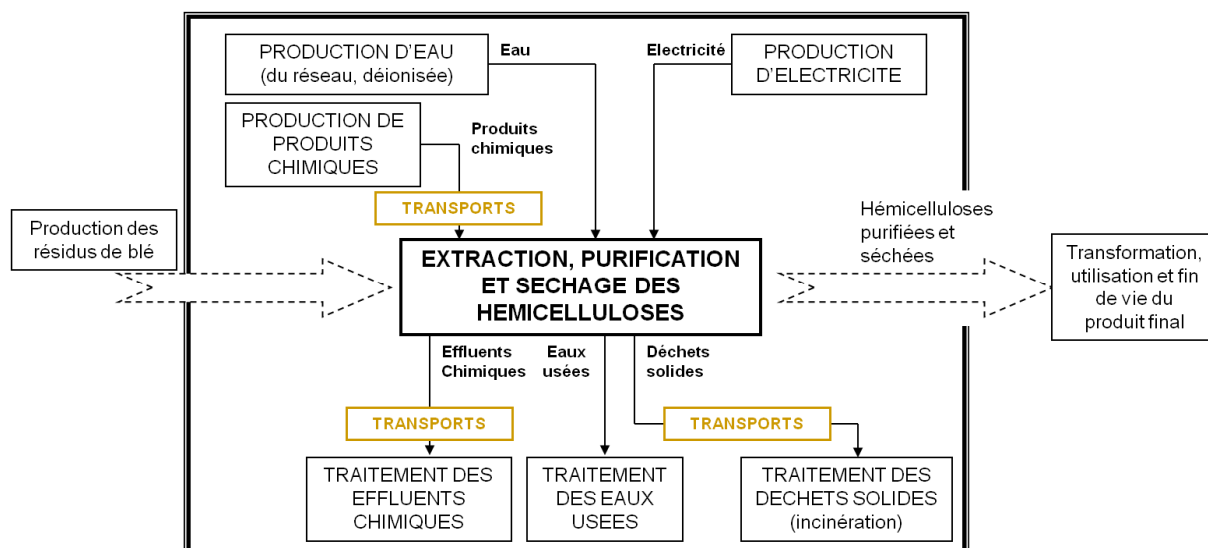


Figure 5.6 Limites du système étudié, prenant en compte les impacts dus aux transports

5.3.2.1 Hypothèses sur les transports

5.3.2.1.1 Les réactifs chimiques

Les réactifs chimiques sont principalement la soude, commandée par sacs de 10 kg et l'éthanol, commandé par bidons de 20 l. Ceux-ci sont fournis par la société Gaches Chimie (Escalquens). Deux types de transports sont donc à prendre en compte :

- Le trajet parcouru entre le lieu de production des produits chimiques et le fournisseur. Celui-ci s'effectue par des camions de **33 t** sur une distance de **200 km** (*Gaches Chimie, 2012*).
- Le trajet parcouru entre le fournisseur et le laboratoire. Il s'élève à **15 km** en moyenne (*GoogleMaps, 2012*) et des camions de **16 t** sont utilisés (*Gaches Chimie, 2012*).

5.3.2.1.2 Les effluents chimiques

Les effluents chimiques sont évacués par la société Triadis grâce à des camions de transport de **16 t**. Cette dernière, qui se situe à St Alban (31) à **20 km** de Labège, stocke dans un premier temps les effluents, puis elle les évacue par des camions de **33 t**, vers un site d'incinération se situant à Salaise-Sur-Sanne (38), qui parcourent ainsi **500 km** (*GoogleMaps, 2012; Magasin ENSLACET, 2012*)

5.3.2.1.3 Les déchets solides

Il est considéré dans les hypothèses que les résidus solides produits lors du procédé (essentiellement le raffinat ligno-cellulosique), lorsqu'ils sont considérés comme des déchets, sont traités par incinération dans un centre de traitement des déchets ménagers. Ainsi, la distance que parcourent les camions en charge de ces déchets est évaluée à environ **50 km** (*Communauté des communes du Villefranchois, 2012*). Pour cela les camions employés sont ceux de la communauté d'agglomération du grand Toulouse, à savoir des camions-bennes 2 essieux de **19 t**.

Le **Tableau 5.3** récapitule les caractéristiques des transports effectués dans les limites de ce nouveau système.

Tableau 5.3 Caractéristiques des transports effectués

| | | SCENARIO C1 CONDITION A | SCENARIO C2 CONDITION A | SCENARIO C3 CONDITION A | SCENARIO C4 CONDITION A | SCENARIO E1 CONDITION A | SCENARIO C3 CONDITION B | SCENARIO C4 CONDITION B | | |
|---------------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----|-----|
| Produits chimiques | m (kg) | | 3,9 | 113 | 133 | 150 | 136 | 121 | 117 | |
| | Usine de production → Fournisseur | T | 33 t | | | | | | | |
| | | D | 200 km | | | | | | | |
| | Fournisseur → Laboratoire | T | 16 t | | | | | | | |
| | | D | 15 km | | | | | | | |
| | Effluents chimiques | m (kg) | | 66 | 107 | 180 | 250 | 230 | 166 | 224 |
| Laboratoire → Enleveur | | T | 16 t | | | | | | | |
| | | D | 20 km | | | | | | | |
| Enleveur → Traitement | | T | 33 t | | | | | | | |
| | | D | 500 km | | | | | | | |
| Déchets solides | | m (kg) | | 86 | 109 | 128 | 145 | 137 | 60 | 67 |
| | Laboratoire → Incinérateur municipal | T | 19 t | | | | | | | |
| | | D | 50 km | | | | | | | |

m : Masse à transporter

T : Type de camion

D: Distance parcourue

5.3.2.2 Influence de la prise en compte des transports dans les limites du système

Les résultats présentés ici sont ceux relatifs au scénario C4 pour la condition A (**Figure 5.7**). Les autres scénarios présentent des pourcentages relatifs sensiblement identiques, ils ne sont donc pas présentés ici.

La part des transports, dans les hypothèses posées ici, n'excède jamais 33 % des impacts totaux quelque soit l'impact intermédiaire considéré. Ce sont les impacts « amincissement de la couche d'ozone », « transformation des terres naturelles » et « occupation des terres urbaines » qui sont les plus influencés par la prise en compte de transports dans les limites du système. Pour les deux premières catégories d'impact, c'est la production de carburant qui en est responsable (extraction du pétrole et forage des puits), pour la dernière, c'est le fait que les données d'Ecoinvent v2.2 prennent en compte les infrastructures nécessaires au bon déroulement des transports (route, lieux de stockage, etc.). Viennent ensuite, avec un score proche de 20 %, la « formation d'oxydants photochimiques » et la « formation de particules », ce qui est inhérent à la combustion du carburants lors du transport.

L'observation de la participation de chaque type de transports à l'impact global des transports (**Figure 5.8**) montre que **les transports du lieu de stockage des effluents chimiques jusqu'au lieu d'incinération** présente la contribution la plus forte. Viennent ensuite les **transports relatifs à l'enlèvement des déchets solides pour incinération**. Ainsi, il est possible d'identifier des leviers d'action pour diminuer l'impact des transports :

- L'accent peut être mis d'une part sur la réduction des masses d'effluents et de déchets solides. Pour cela, la mise en place d'une étape de recyclage de l'éthanol semble être une préconisation pertinente. Les déchets solides quant à eux, sont essentiellement composés du raffinat produit lors de l'extrusion. La prise en compte de ce produit comme un co-produit et non plus comme un déchet semble pertinent à étudier.
- Une autre option est la diminution des distances de transport. Cela démontre l'importance des choix stratégiques lors de la mise en place d'un procédé : outre les choix propres à la production, le contexte et les limites élargies du système sont d'une grande importance. A titre d'exemple, choisir de travailler avec des sous-traitants locaux réduit considérablement l'influence d'un poste tel que les transports (**Figure 5.9**).

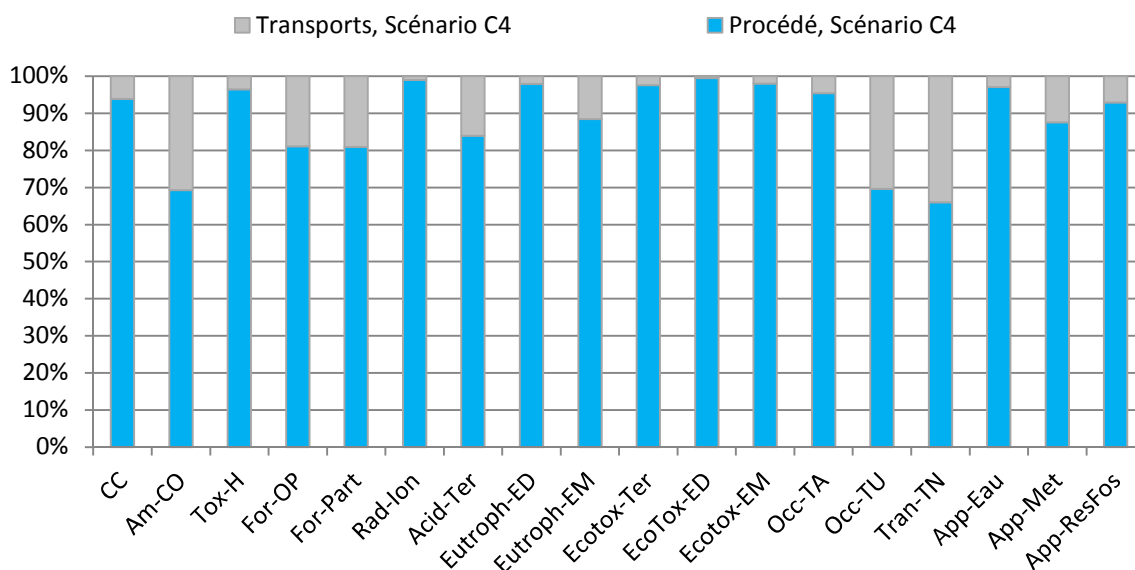


Figure 5.7 Influence de la prise en compte des transports dans les limites du système pour le scénario C4 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe *Midpoint* (H)

- Transport des déchets solides du laboratoire jusqu'à l'incinérateur, 50 km par camion de 19 t
- Transport des produits chimiques du laboratoire jusqu'au lieu de stockage, 20 km par camion de 16 t
- Transport des effluents chimiques du lieu de stockage jusqu'au lieu d'incinération, 500 km par camion de 33 t
- Transport des produits chimiques du fournisseur jusqu'au laboratoire, 15 km par camion de 16t
- Transports des produits chimiques de l'usine de production jusqu'au fournisseur, 200 km par camion de 33 t

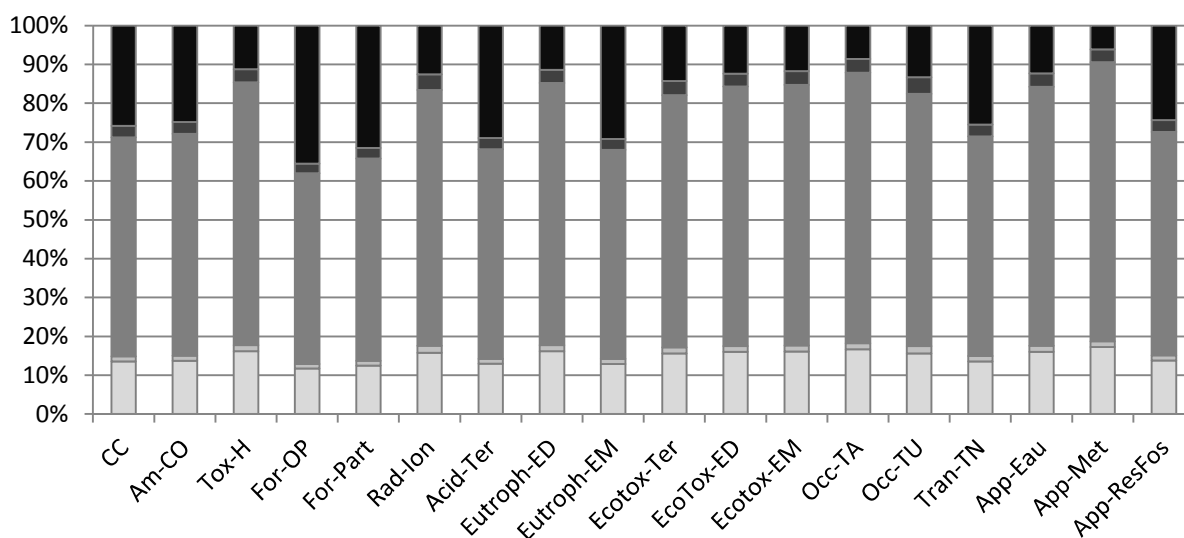


Figure 5.8 Participation de chaque type de transport dans la contribution aux impacts intermédiaires de l'étape de transport pour le scénario C4 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe *Midpoint* (H)

CC : Changement climatique ; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles ; Occ-TU : Occupation des terres urbaines ; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

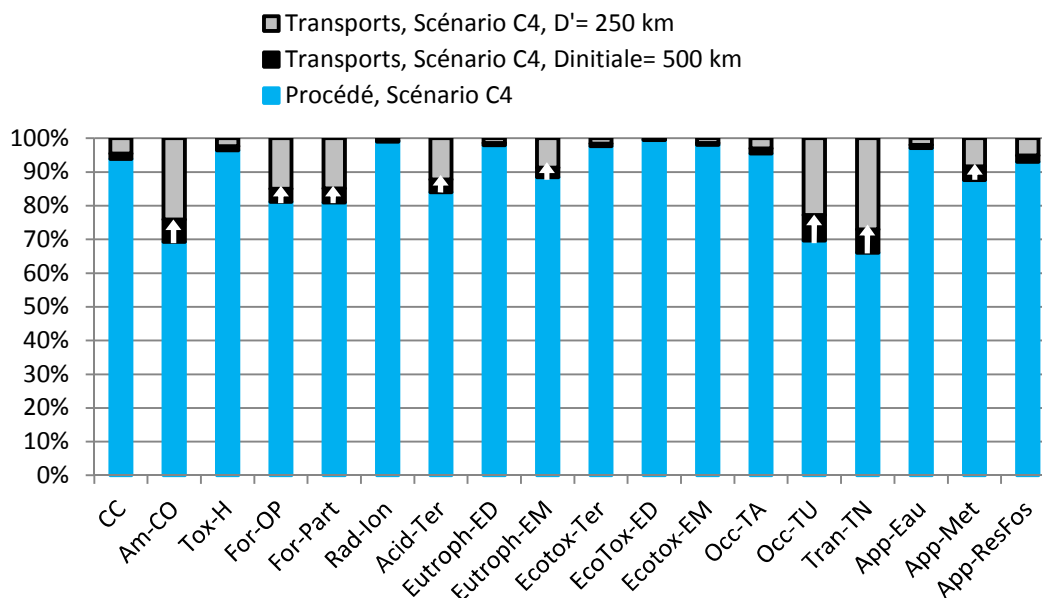


Figure 5.9 Influence de la diminution de la distance de transport des effluents chimiques sur l'impact général des transports pour le scénario C4 – $D_{initiale} = 500$ km, $D' = 250$ km - Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; **Am-CO** : Amincissement de la couche d'ozone; **Tox-H** : Toxicité humaine; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques; **For-Part** : Formation de particules; **Rad-Ion** : Radiations ionisantes; **Acid-Ter** : Acidification terrestre; **Eutroph-ED** : Eutrophisation des eaux douces; **Eutroph-EM** : Eutrophisation des eaux marines; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité eaux douces; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité eaux marines; **Occ-TA** : Occupation des terres agricoles; **Occ-TU** : Occupation des terres urbaines; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles; **App-Eau** : Appauvrissement des ressources en eaux; **App-Met** : Appauvrissement des ressources en minerais; **App-ResFos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

- ➔ Cette partie illustre l'importance de l'élargissement des limites du système. Les transports notamment, peuvent s'avérer être un poste fortement contributif aux impacts d'un procédé et il convient de les inclure dans les limites du système. Cela permet d'une part d'identifier des leviers d'action dépendant du procédé afin de diminuer leur impact, mais également d'avoir une vision plus globale du contexte dans lequel s'inscrit le procédé et permettre des choix stratégiques lors de sa mise en place (choix des sous-traitants par exemple, valorisation des coproduits, etc.)

5.3.3 Prise en compte du raffinat en tant que coproduit dans les limites du système

L'opération unitaire d'extrusion bi-vis, de par son action de fractionnement de la matière végétale, aboutit à la production d'un extrait d'hémicelluloses, mais également à la production d'un raffinat contenant la fraction ligno-cellulosique de la matière végétale traitée. Dans la première ACV menée sur le procédé, par souci de simplification du cadre de travail, ce raffinat a été considéré comme un déchet. Son élimination en tant que déchet ménager solide, en incinération municipale, a ainsi été intégrée dans les limites du système. Cependant, lors de travaux antérieurs, il a été montré que le raffinat produit présente des propriétés intéressantes et peut trouver des applications dans la fabrication de panneaux thermo-pressés (Maréchal, 2001). Il est alors intéressant d'évaluer la sensibilité de l'étude à la prise en compte du raffinat comme un

coproduit et non plus comme un déchet. Les limites du système sont alors modifiées (Figure 5.10).

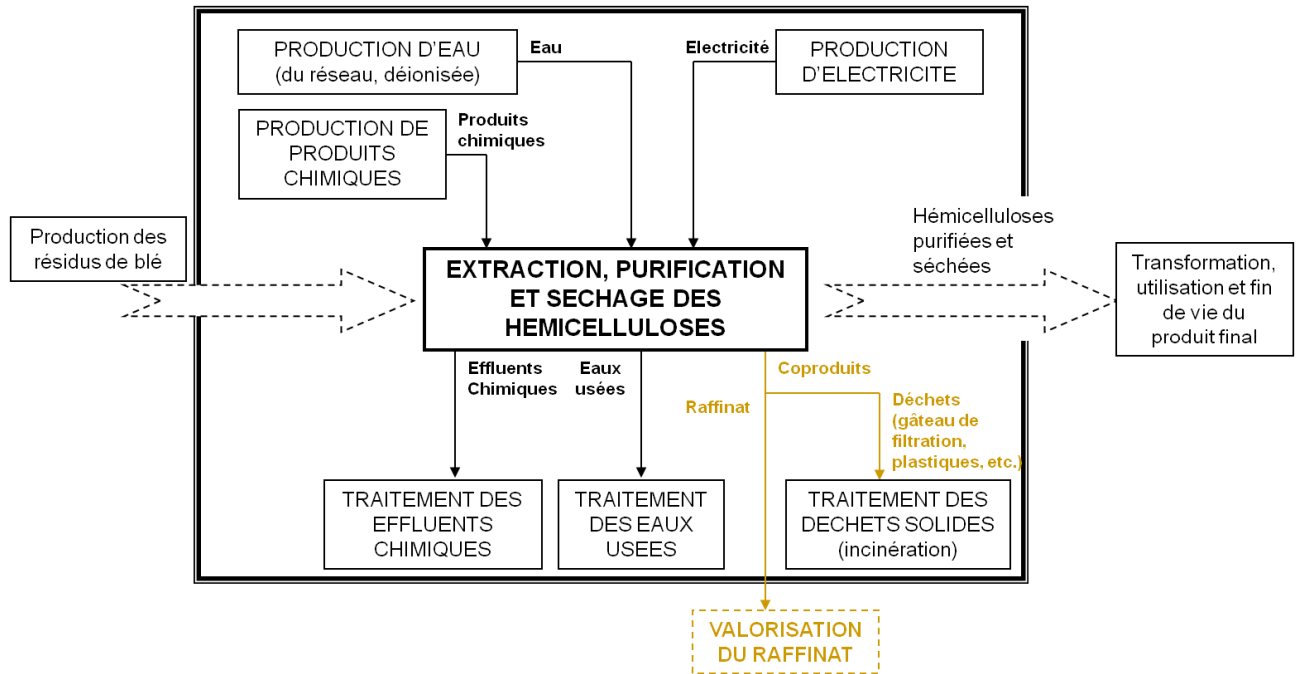


Figure 5.10 Limites du système étudié, prenant en compte une valorisation du raffinat en tant que coproduit

Une des méthodes préconisées par *Jolliet et al. (2010)* dans ce cas est **la substitution**. Dans notre cas, elle consiste à considérer que la fabrication de panneaux thermo-pressés à partir du raffinat pourrait substituer la fabrication de panneau thermo-pressées produits par un autre procédé et que les impacts de celui-ci peuvent alors être évités. Dans le cas présenté ici, il s'avère que la base de données Ecoinvent v2.2 présente un processus de fabrication de panneaux composites à partir de fibres et de gypse. Cependant, les informations à notre disposition ne semblent pas suffisantes pour utiliser cette méthode, notamment celles relatives aux conditions de thermo-pressage et à la qualité du produit fini. Une **allocation physique** aurait pu être également utilisée, par exemple sur un critère de masse, comme ceci est souvent envisagé dans les démarches d'ACV (*Jolliet et al., 2010*). Cependant, ceci apparaît peu pertinent ici du fait de la nature physique très différente des deux coproduits. Une allocation économique apparaîtrait pertinente, mais elle nécessite l'acquisition de données relatives à la valeur marchande des poudres hémicellulosiques et du raffinat qui ne sont pas disponibles. Aussi, selon les conseils procurés par *Jolliet et al. (2010)*, ce sont des hypothèses de valeur qui ont été posées, et la sensibilité aux valeurs choisies a été éprouvée.

Pour construire cette étude, il faut donc procéder aux modifications suivantes sur le système initial :

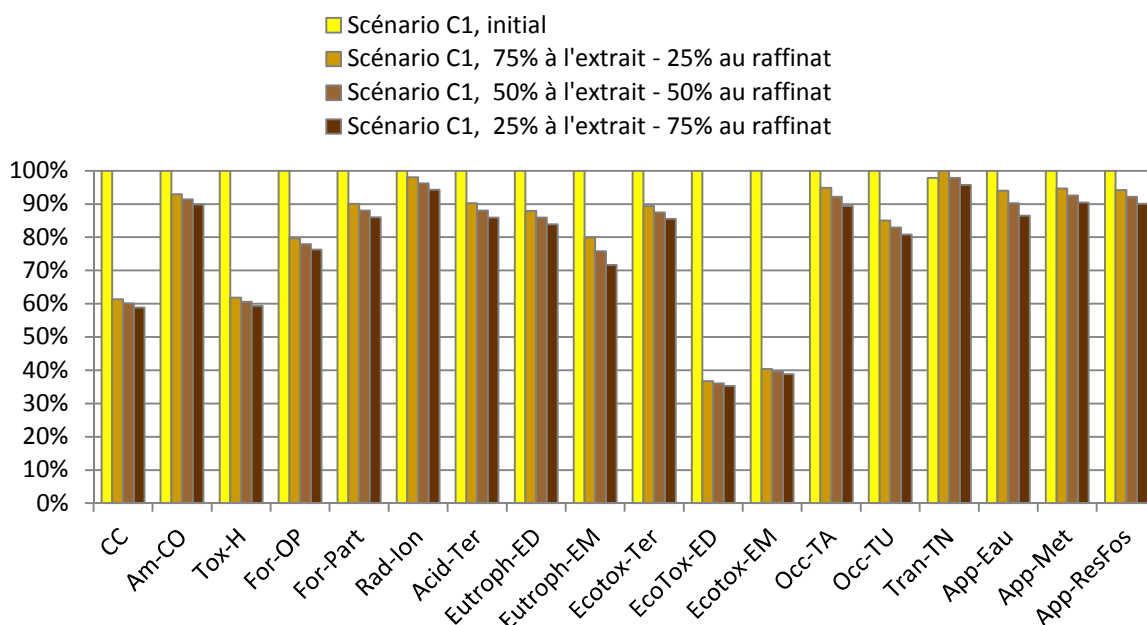


Figure 5.11 Influence de la considération du raffinat d'extrusion comme un coproduit valorisable et étude de la sensibilité à la valeur d'allocation choisie pour le scénario C1 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

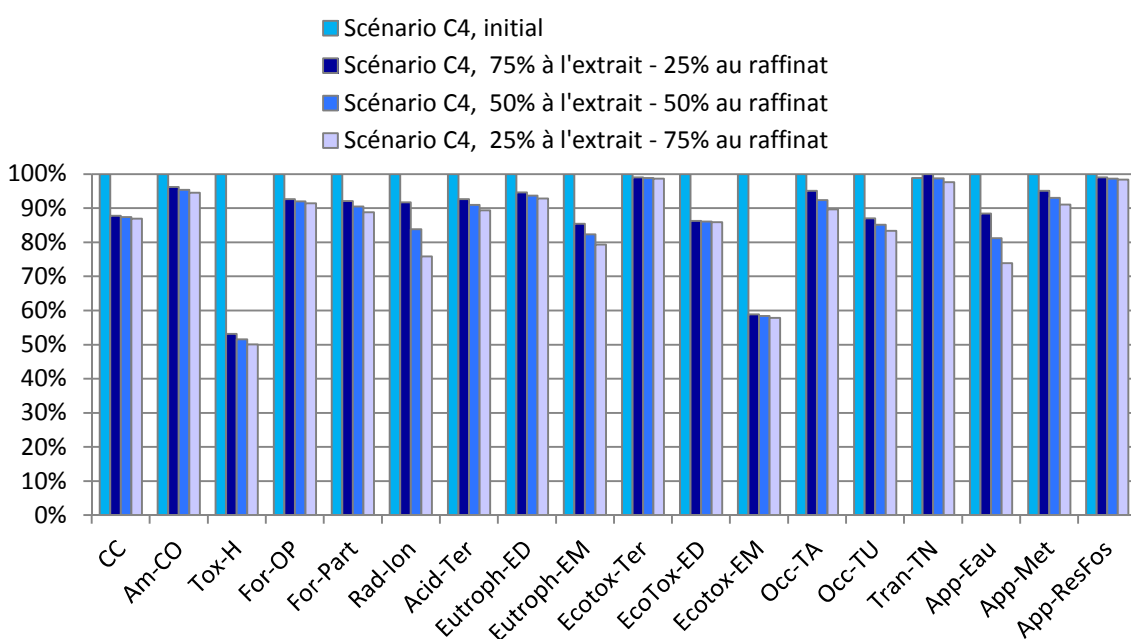


Figure 5.12 Influence de la considération du raffinat d'extrusion comme un coproduit valorisable et étude de la sensibilité à la valeur d'allocation choisie pour le scénario C4 – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles ; Occ-TU : Occupation des terres urbaines ; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

- Les émissions induites par les étapes unitaires d'extrusion et celle mises en place en amont (broyage et désamidonnage) sont attribuées en partie au raffinat et donc pondérées par un facteur, choisi arbitrairement (dans ce cas 0,75 ; 0,5 et 0,25).
- Dans l'étape unitaire d'extrusion, le flux élémentaire de traitement du raffinat en tant que déchet solide est supprimé.

Les résultats obtenus sont présentés **Figure 5.11** pour le scénario C1 et **Figure 5.12** pour le scénario C4.

Dans les deux scénarios étudiés, le fait de considérer le raffinat comme un coproduit de l'extrusion, et non plus comme un déchet, permet de réduire les impacts environnementaux sur l'ensemble des catégories d'impacts. En revanche, il est observé que la sensibilité à la valeur d'allocation est relativement faible. La diminution forte entre le scénario initial (où le raffinat est un déchet) et le nouveau scénario (où le raffinat est valorisé) s'explique par la diminution considérable de la quantité de déchets solides à traiter en incinération. Ceci permet d'ailleurs d'identifier que les impacts « changement climatique », « toxicité humaine » et « écotoxicité des eaux douces et des eaux marine » sont fortement influencés par la fin de vie des déchets solides. Par la suite, l'étude est assez peu sensible à la valeur d'allocation du fait que celle-ci s'applique à des étapes unitaires qui ne sont pas prépondérantes dans l'étude (broyage, désamidonnage, extrusion).

- ➡ Cette étude démontre qu'il est possible de traiter un système complexe multifonctionnel. Dans tous les cas, il est possible de trouver des règles d'allocation, même si, dans le cas présenté ici, où les valeurs d'allocation sont choisies arbitrairement, il est nécessaire de tester la sensibilité de l'étude aux valeurs d'allocation choisies. Si la sensibilité des valeurs d'allocation s'était avérée importante, il aurait été nécessaire de les affiner, par exemple, en estimant la valeur marchande des coproduits (allocation économique). Les résultats mettent en valeur l'importance de considérer systématiquement la valorisation des coproduits, comme cela est préconisé dans le premier principe de la chimie verte (*Anastas and Lankey, 2000*).

6 CONCLUSION

Ce chapitre mobilise les données acquises lors de la mise en œuvre du procédé de production d'hémicelluloses de pailles et sons de blé afin d'étudier ses impacts environnementaux en se basant sur la méthodologie d'analyse du cycle de vie. Dans une première étude, l'ACV a mis en avant, au sein de chaque procédé, les contributions des différentes opérations unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires de la méthode d'évaluation ReCiPe 2008 (H) et a débouché sur des propositions d'actions pour l'amélioration environnementale du procédé. L'analyse des opérations unitaires ayant la même fonction a permis de prendre en compte des critères environnementaux dans les choix techniques effectués sur le procédé. L'analyse globale a permis de comparer les cinq scénarios envisagés en amont de l'étude, et ce pour deux conditions d'extrusion différentes. L'analyse de sensibilité menée par la suite a mis en avant des points méthodologiques inhérents à l'ACV d'un procédé pilote de valorisation de la biomasse.

Dans un premier temps, la **méthode d'évaluation des impacts** a été changée. La méthode IMPACT 2002+ présente des résultats similaires pour la majorité des impacts, excepté pour l'écotoxicité et la toxicité humaine. L'emploi de la méthode USEtoxTM a permis de trancher en faveur des résultats fournis par ReCiPe 2008 (H). Il a ainsi été soulevé que tous les impacts intermédiaires ne sont pas égaux en termes de fiabilité lors du passage d'une méthode de caractérisation à l'autre. En l'état actuel des modèles disponibles, il convient notamment d'apporter une attention toute particulière aux impacts de toxicité humaine et d'écotoxicité. Pour cela, l'emploi de la méthode USEtoxTM apparaît incontournable, surtout si les impacts de toxicité et d'écotoxicité s'avèrent être des impacts qui influencent les conclusions de l'étude. Par ailleurs, l'utilisation d'au moins deux méthodes de caractérisation différentes est préconisée, afin d'évaluer quels sont les impacts intermédiaires stables d'une méthode à l'autre et de faire apparaître de nouveaux impacts intermédiaires.

Ensuite, l'importance de l'étude de **la sensibilité à l'unité fonctionnelle** a été mise en avant. En effet, différents procédés donnent souvent des caractéristiques du produit final différentes, et il convient donc, s'il n'est pas possible de baser l'unité fonctionnelle sur des caractéristiques absolument similaires, d'étudier en détail la variabilité des résultats d'ACV pour des unités fonctionnelles prenant en compte ces différentes caractéristiques (ici la pureté des poudres par exemple).

Enfin, certaines hypothèses posées en début d'étude ont été revues, afin de s'assurer que le cadre de l'étude était suffisamment large. Ainsi, **la prise en compte de la production des résidus de culture dans les limites du système** permet d'identifier les impacts intermédiaires fortement sensibles à la production des résidus et qui seront donc plus délicats à analyser pour l'étude *stricto sensu* du procédé : l'eutrophisation marine, l'écotoxicité terrestre et l'occupation des terres agricoles. L'étude de **l'élargissement des limites du système aux transports**, quant à elle, a montré que les transports peuvent s'avérer être un poste fortement contributif aux impacts d'un procédé et il convient de les inclure dans les limites du système. En effet, ceux-ci peuvent avoir un effet non négligeable sur certains impacts, notamment ceux sensibles aux gaz émis lors de la production ou la combustion des carburants et à l'impact des infrastructures routières

(amincissement de la couche d'ozone, formation de particules, formation d'oxydants photochimiques, occupation des terres urbaines et transformation des terres naturelles). L'étude de la sensibilité aux transports assure ainsi l'identification des leviers d'action sur le procédé qui pourraient réduire l'impact des transports (les quantités de déchets produites par exemple). Ceci amène également une vision plus globale du contexte dans lequel s'inscrit le procédé et apporte un support aux choix stratégiques lors de sa mise en place (choix des sous-traitant par exemple, choix de valorisation des co-produits, etc.). Enfin, le système a également été modifié afin de **prendre en compte le caractère multifonctionnel de ce procédé** qui produit d'une part des poudres d'hémicelluloses, mais qui génère également un raffinat ligno-cellulosique valorisable. L'étude a démontré la difficulté de trouver des règles d'allocation rigoureuses sur un procédé mis en place à l'échelle pilote, souvent par manque d'information sur les valorisations potentielles qui peuvent être envisagées et par manque de recul sur la valeur marchande des produits ainsi générés. Toutefois, le choix de valeurs d'allocation arbitraires permet d'étudier la sensibilité de l'étude aux règles d'allocation, et de démontrer que, selon la configuration du procédé, les résultats sont moins sensibles aux règles d'allocation qu'aux choix faits pour la valorisation des coproduits.

Cette étude ACV est menée avec une démarche « *cradle-to-gate* », sur un procédé qui a été mis en place et éprouvé à l'échelle pilote et qui fonctionne selon des conditions opératoires fixes. Cependant, dans un objectif de prise en compte de critères environnementaux lors de la conception des procédés, il apparaît primordial d'arriver à intégrer la variabilité des conditions opératoires dans leur analyse du cycle de vie. Une limite majeure réside dans le caractère fastidieux de la construction de l'inventaire lorsque l'on souhaite faire varier les conditions opératoires d'une seule opération unitaire du procédé. Dans l'étude menée ici (l'extrusion), cela a nécessité la mise en œuvre d'essais expérimentaux afin d'acquérir les données nécessaires à la construction de l'inventaire de production. Se pose alors la question de savoir comment simplifier la prise en compte de l'influence des conditions opératoires dans la construction de l'inventaire. C'est à ce verrou scientifique que la dernière partie de ce manuscrit va permettre de répondre.



MODÉLISATION DES PROCÉDÉS POUR L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

- Analyse environnementale du recyclage de l'éthanol à l'aide d'une modélisation avec ProSimPlus
 - Analyse environnementale de l'ultra-filtration par intégration d'un modèle expérimental dans Simapro
-

SOMMAIRE

MODÉLISATION DES PROCÉDÉS POUR L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | INTRODUCTION | 257 |
| 2 | COUPLAGE DE PROSIMPLUS AVEC LA MÉTHODOLOGIE ACV, EXEMPLE DE L'ÉVALUATION DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DU RECYCLAGE DE L'ÉTHANOL | 258 |
| 2.1 | Définition des objectifs et du champ de l'étude | 258 |
| 2.1.1 | Objectifs..... | 258 |
| 2.1.2 | Frontières du système et hypothèses | 259 |
| 2.2 | Inventaire du cycle de vie : cadre méthodologique | 259 |
| 2.2.1 | Conditions d'utilisation de ProSimPlus..... | 259 |
| 2.2.2 | Recueil des données | 261 |
| 2.2.3 | Résultats d'inventaire de production | 262 |
| 2.3 | Couplage entre l'ACV et ProSimPlus | 263 |
| 2.3.1 | Etude de l'influence du taux de reflux sur l'impact environnemental du recyclage | 263 |
| 2.3.2 | Etude de l'influence du taux de récupération en éthanol sur l'impact environnemental du recyclage | 265 |
| 2.3.3 | Etude de l'impact environnemental du recyclage de l'éthanol sur le procédé..... | 267 |
| 2.4 | Conclusion..... | 269 |
| 3 | COUPLAGE D'UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL AVEC LA MÉTHODOLOGIE D'ACV, EXEMPLE DE L'ÉTUDE DE L'OPÉRATION UNITAIRE D'ULTRAFILTRATION | 271 |
| 3.1 | Définition des objectifs et du champ de l'étude | 272 |
| 3.1.1 | Objectifs..... | 272 |
| 3.1.2 | Frontières du système et hypothèses | 272 |
| 3.2 | Inventaire du cycle de vie : cadre méthodologique | 274 |
| 3.2.1 | Modèle expérimental d'ultrafiltration | 274 |
| 3.2.2 | Recueil des données | 277 |
| 3.2.3 | Résultats d'inventaire | 284 |
| 3.3 | Réponses amenées par le couplage du modèle expérimental avec la démarche ACV pour l'analyse de l'étape d'ultrafiltration | 289 |
| 3.3.1 | ACV préliminaire de l'opération unitaire d'ultrafiltration | 289 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.3.2 | Etude de l'influence des conditions opératoires sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration..... | 291 |
| 3.3.3 | Etude de l'influence des paramètres structuels sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration..... | 294 |
| 3.4 | Conclusion..... | 297 |
| 4 | CONCLUSION ET PRÉCONISATIONS MÉTHODOLOGIQUES | 299 |

1 INTRODUCTION

Jusqu'à présent, l'analyse du cycle de vie a été principalement utilisée pour étudier le procédé de fractionnement et de purification des hémicelluloses dans sa globalité. Elle a permis de comparer l'efficacité du procédé selon différents scénarios et, plus généralement, de mettre en avant des points méthodologiques clés pour l'analyse environnementale d'un agro-procédé. Néanmoins, cette étude, ainsi que la majorité des ACV des procédés rencontrés jusqu'alors dans la littérature, sont menées pour des conditions opératoires fixes, pouvant être issues d'essais expérimentaux ou de simulations et considérées comme optimales d'un point de vue technico-économique. Cependant, par essence, un procédé peut fonctionner selon une multitude de conditions opératoires, qui lors de la réalisation d'une ACV, sont génératrices d'inventaires de production tout aussi variables. Ces conditions opératoires différentes ne sont alors plus forcément optimales selon des critères technico-économiques mais peuvent l'être selon un aspect environnemental.

Ainsi, l'analyse du cycle de vie pourrait être utilisée comme un outil permettant l'optimisation d'une opération unitaire (et par la suite d'un procédé global) par la prise en compte de critères environnementaux lors du choix des conditions de fonctionnement du procédé, en plus de ceux techniques et économiques.

Dès lors, se pose la question de savoir **comment gérer la prise en compte de la variabilité des conditions opératoires lors de l'ACV des procédés**. L'étude bibliographique menée au **Chapitre I** a mis en évidence l'intérêt de coupler des outils d'ingénierie des systèmes (« *Process System Engineering* » en anglais) avec l'analyse de cycle de vie, pour l'analyse d'opérations unitaires. L'objectif de ce chapitre vise à **montrer comment l'ACV peut être combinée à l'approche génie chimique pour l'optimisation d'opérations unitaires**. Ainsi, dans un premier temps, l'ACV sera combinée à un outil classique de simulation, le logiciel ProSimPlus, basé sur des modèles de connaissances ou thermodynamiques. Ensuite, elle sera combinée à un modèle expérimental, issu d'essais menés au laboratoire sur l'opération unitaire d'ultrafiltration.

2 COUPLAGE DE PROSIMPLUS AVEC LA MÉTHODOLOGIE ACV, EXEMPLE DU RECYCLAGE DE L'ÉTHANOL

Dans le **Chapitre III** de ce manuscrit, qui présente les résultats expérimentaux obtenus sur le procédé de fractionnement et de purification d'hémicelluloses de pailles et sons de blé, il a été mis en évidence que la combinaison d'une étape d'ultrafiltration et d'une étape de chromatographie échangeuse d'ions ne permet pas d'obtenir une pureté en arabinoxylanes équivalente à celle obtenue lorsqu'une étape de précipitation éthanolique était mise en œuvre. Par ailleurs, dans l'ACV globale du procédé qui a été faite au **Chapitre IV**, l'étape de précipitation éthanolique est apparue comme présentant des impacts environnementaux prépondérants. Cependant, ces résultats sont obtenus dans le cas où l'éthanol mis en œuvre pour la précipitation n'est utilisé qu'une fois et est ensuite envoyé en centre de traitement des déchets chimiques pour être incinéré. Aussi, il est apparu intéressant d'étudier la sensibilité de l'étude à la mise en place d'une unité de recyclage permettant de réutiliser l'éthanol employé pour la précipitation des hémicelluloses. Dans cette étude, ProSimPlus a été utilisé pour modéliser la précipitation éthanolique et la distillation du mélange éthanol-eau obtenu après récupération du précipité hémicellulosique.

2.1 DÉFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ÉTUDE

2.1.1 Objectifs

Cette partie a pour objectifs :

- de présenter l'intérêt d'utiliser un logiciel de simulation des procédés unitaires pour la construction de l'inventaire de production d'une ACV menée sur une opération unitaire modélisable ;
- d'étudier l'opportunité de recycler l'éthanol employé pour la précipitation des hémicelluloses.

Le système étudié a pour fonction de précipiter les hémicelluloses et recycler l'éthanol alors utilisé. Pour construire l'inventaire de production du système, l'unité fonctionnelle suivante a été choisie :

« Recycler la quantité d'éthanol utilisée pour précipiter l'extrait permettant de produire 1 kg d'hémicelluloses »

2.1.2 Frontière du système et hypothèses

En amont, le système considéré prend en compte la production d'électricité et la production de l'éthanol. En aval, le système prend en compte le traitement de l'eau usée issue du recyclage de l'éthanol. Les limites du système schématisées **Figure 2.1** montrent que les étapes d'obtention de l'extrait concentré et le devenir du précipité d'hémicelluloses sont exclus du champ de l'étude.

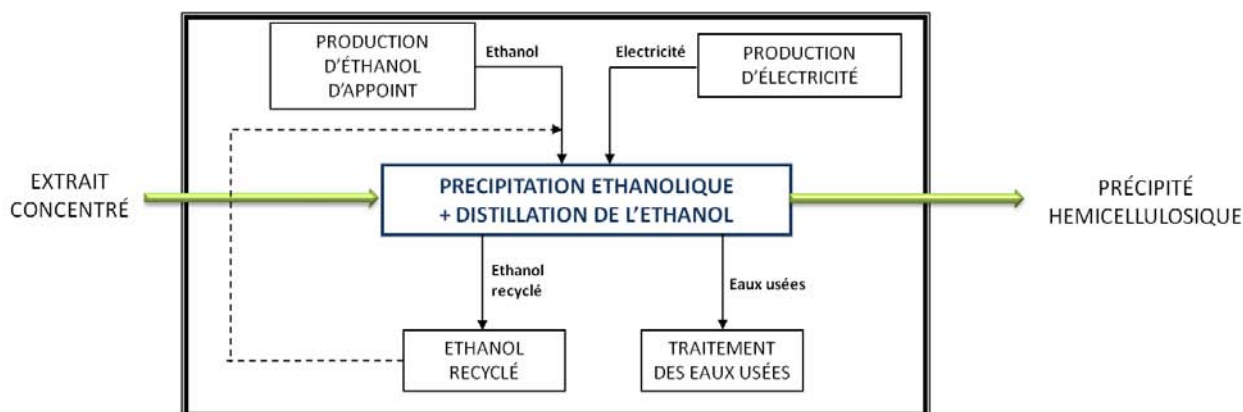


Figure 2.1 Frontières du système pour l'étude de l'étape de précipitation et du recyclage de l'éthanol

Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été posées :

- l'éthanol est recyclé sans dégradation de sa qualité au fil de temps, l'apport initial est donc négligé et seul l'éthanol d'appoint sera pris en compte dans l'inventaire de production ;
- le transport de cet éthanol est négligé ;
- les quantités d'acide acétique théoriquement employées pour la précipitation, du fait de leur faibles volumes, ne sont pas considérées ici ;
- la durée de vie des infrastructures étant supérieure à 30 ans, leur mise en place, leur entretien et leur démantèlement sont négligés ;
- l'électricité est considérée comme étant issue du modèle énergétique français.

2.2 INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE : CADRE MÉTHODOLOGIQUE

2.2.1 Conditions d'utilisation de ProSimPlus

A l'origine, ProSimPlus est un outil d'ingénierie de procédés qui effectue des bilans de matières et d'énergies pour un large éventail de procédés industriels en régime permanent. Il est utilisé aussi bien en conception qu'en exploitation pour l'optimisation de procédés de génie chimique, comme la distillation sur des mélanges de composés dont les propriétés peuvent être calculées par des modèles thermodynamiques. La séparation eau-éthanol a pu être modélisée par le logiciel ProSimPlus selon le schéma présenté **Figure 2.2** en intégrant l'étape de précipitation alcoolique.

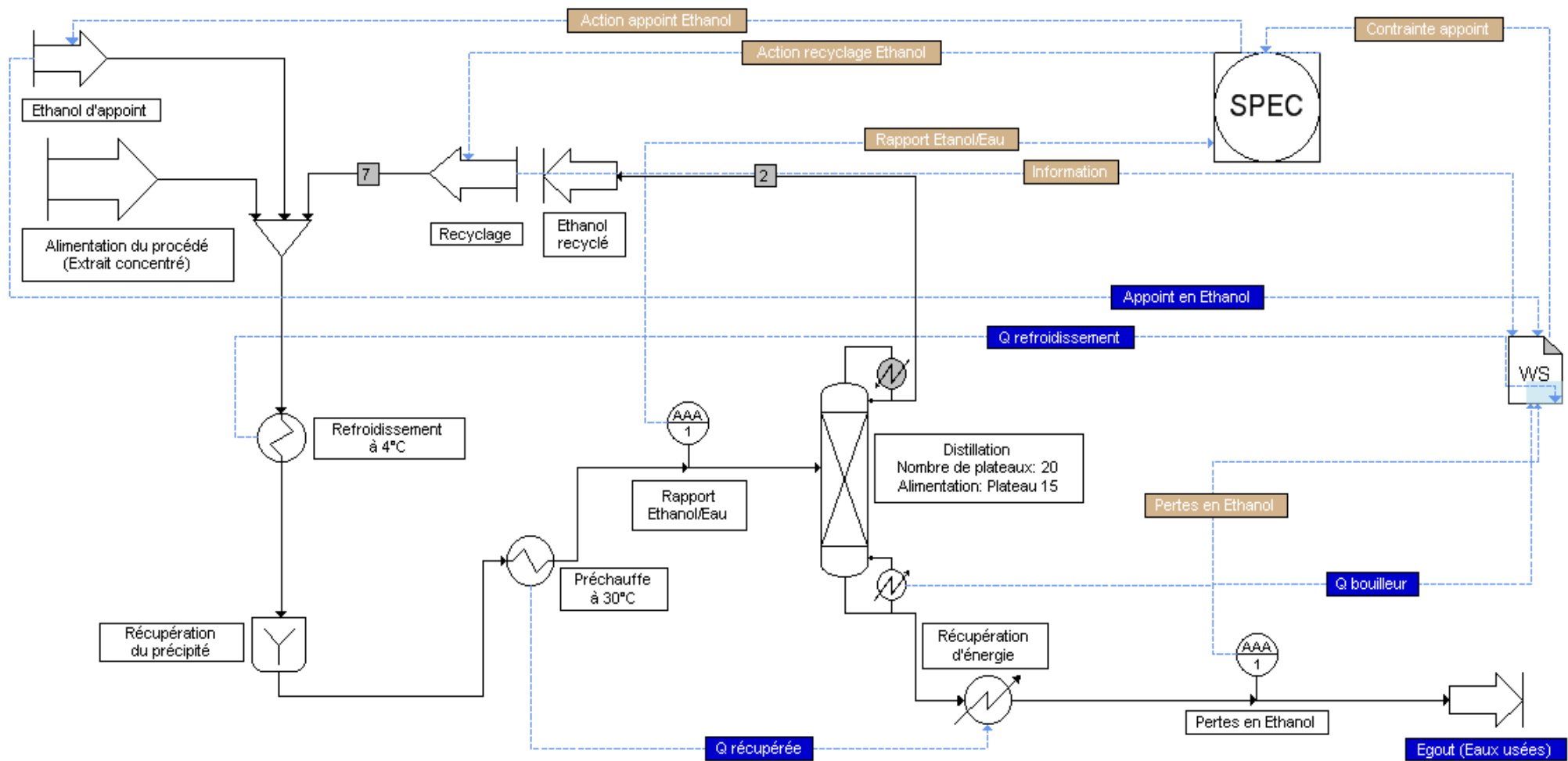


Figure 2.2 Modélisation de la précipitation et du recyclage de l'éthanol sous ProSimPlus

Q = quantité d'énergie

ProSimPlus a été utilisé pour évaluer les conditions du recyclage du distillat éthanologique en tenant compte des contraintes suivantes :

- le débit d'extrait à précipiter, fixé par l'utilisateur (« alimentation du procédé ») ;
- le taux de récupération de l'éthanol dans le distillat lors de la récupération (« SPEC ») ;
- la pureté de l'alcool produit limitée à 96 % (massique) du fait de la formation d'un azéotrope.

La précipitation est initiée à température ambiante par mélange de l'extrait concentré (1 volume) avec de l'éthanol neuf (3 volumes), c'est-à-dire qu'il n'a pas encore été recyclé. Le mélange est ensuite refroidi à 4 °C pendant 12 heures pour améliorer le rendement de précipitation des hémicelluloses qui seront ensuite récupérées après filtration et lyophilisation sous forme de poudre. ProSimPlus permet de calculer la chaleur à apporter au fluide pour le refroidir (« $Q_{\text{Refroidissement}}$ »), mais la quantité de chaleur à apporter pour le maintenir à température constante pendant 12 heures est négligée. Après récupération du précipité, l'extrait alcoolique résiduel est assimilé à un mélange (eau+éthanol) et l'éthanol peut alors être récupéré par distillation.

Dans un premier temps, le mélange éthanol-eau est préchauffé à 30 °C par récupération de la chaleur en sortie du bouilleur grâce à un échangeur de chaleur. La quantité de chaleur fournie au bouilleur (« $Q_{\text{Bouilleur}}$ ») et récupérée au condenseur (« $Q_{\text{Récupérée}}$ ») sont calculées par bilan grâce à ProSimPlus. Les calculs ont été réalisés en utilisant une colonne à 20 plateaux alimentée au 15^{ème} plateau, et munie d'un bouilleur de type Kettle. Dans une première étude, le taux de récupération de l'éthanol a été fixé à 99,99 % afin de limiter les pertes en alcool. Le résidu de distillation récupéré en pied de colonne, dont le débit est calculé par le logiciel, est donc constitué essentiellement d'eau (« Egout »). Néanmoins, une légère perte en éthanol existe (« Pertes en éthanol ») et doit être compensée par un appoint. Le débit d'éthanol recyclé est calculé afin de conserver un rapport éthanol/eau de 3 dans la boucle de recyclage (« Rapport éthanol/eau »).

2.2.2 Recueil des données

Avec cette simulation, il est alors possible de construire l'inventaire de production selon la **Figure 2.3**. Chacun des flux élémentaires de l'inventaire de production est ainsi recueilli grâce à la modélisation du procédé sur ProSimPlus.

Comme pour l'analyse du cycle de vie menée au **Chapitre IV**, les données d'émissions et d'extractions ont été obtenues grâce à la base de données Ecoinvent v2.2. L'ensemble des données utilisées et leur description sont répertoriés en **Annexe IV.1**.

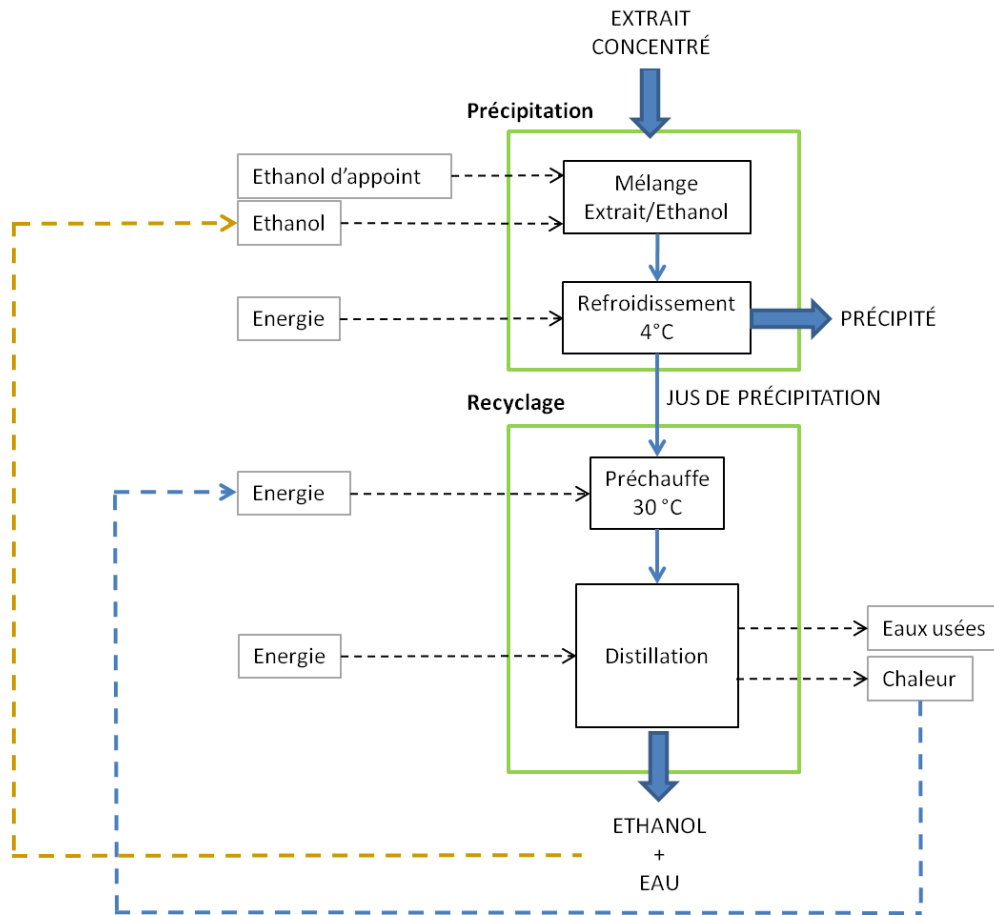


Figure 2.3 Arbre des processus et flux élémentaires du recyclage de l'éthanol

2.2.3 Résultats d'inventaire de production

ProSimPlus a été utilisé pour réaliser l'inventaire de production sous différentes conditions opératoires et répondre aux objectifs de l'étude.

- Afin d'étudier l'influence du taux de reflux sur l'impact environnemental du **recyclage**, un inventaire de production a été mené en conservant le débit d'alimentation et le taux de récupération en éthanol constants et en faisant varier le taux de reflux (**Annexe V.1, Tableau 7**).
- Afin d'étudier l'influence du taux de récupération en éthanol sur l'impact environnemental du **recyclage**, un inventaire de production a été mené en conservant le débit d'alimentation et le taux de reflux constants et en faisant varier le taux de récupération en éthanol (**Annexe V.1, Tableau 8**).
- L'inventaire présentant des conditions optimales de taux de reflux et de récupération en éthanol a été utilisé pour évaluer l'intérêt du **recyclage** dans le procédé de production étudié. Cette condition est mise en évidence par une astérisque dans le **Annexe V.1, Tableau 7**.

2.3 COUPLAGE ENTRE L'ACV ET PROSIMPLUS

2.3.1 Etude de l'influence du taux de reflux sur l'impact environnemental du recyclage

Dans un premier temps, l'influence du taux de reflux sur l'impact environnemental du recyclage de l'éthanol a été évaluée pour les scénarios C2, C3 et C4 dans la condition A (Cf. **Chapitre II, Paragraphe 2.3.1.2.2**). Le scénario E1 n'a pas été étudié car les débits d'éthanol engagés pour la précipitation éthanolique sont les mêmes que pour le scénario C3. L'inventaire de production ainsi obtenu est détaillé **Annexe V.1, Tableau 7**.

Le taux de reflux est le rapport volumique entre la quantité de distillat recyclé dans la colonne de distillation et la quantité extraite. L'augmentation du taux de reflux améliore l'efficacité de la séparation mais réduit le débit de distillat extrait. A taux de récupération en éthanol constant, elle conduit donc à diminuer le débit global recyclé sans modifier le débit d'éthanol dans la boucle. Ainsi, le débit d'appoint diminue lorsque le taux de reflux augmente. Les résultats montrent que l'eau extraite au résidu n'étant pas recyclée, le débit total d'alimentation de la colonne diminue lorsque le taux de reflux augmente. Ainsi, le débit d'eau rejeté à l'égout est constant. De plus, la quantité d'énergie nécessaire pour la production d'éthanol augmente avec le taux de reflux. Les résultats obtenus pour l'impact environnemental en score unique sont présentés **Figure 2.4**.

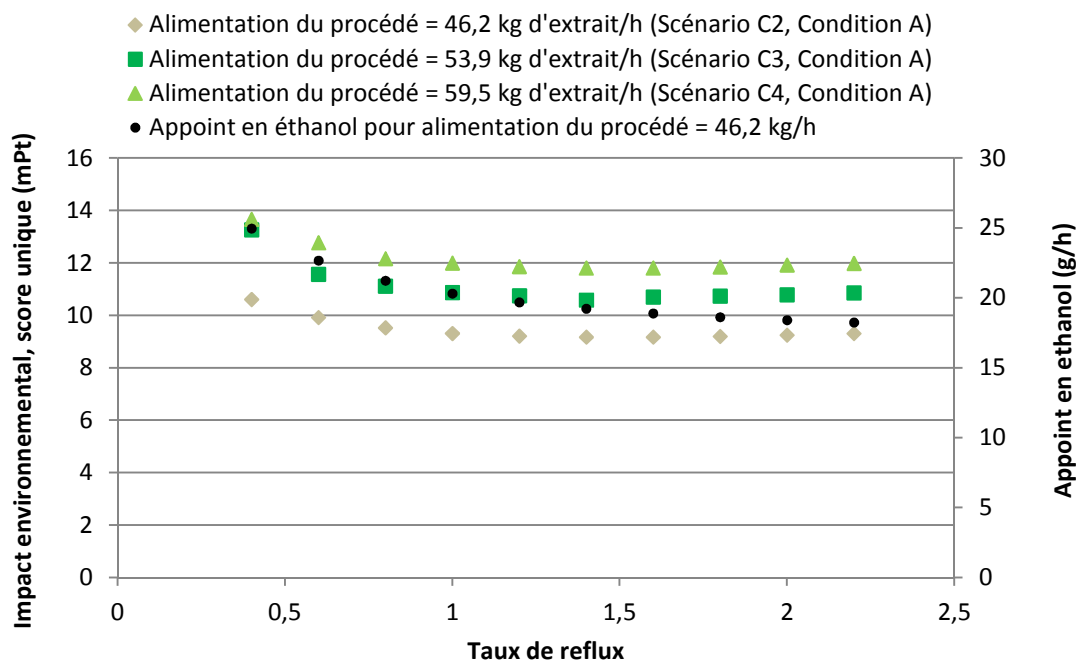


Figure 2.4 Evolution des impacts environnementaux en fonction du taux de reflux de la distillation pour différents débits d'alimentation de la colonne – Résultats en score unique avec ReCiPe Endpoint (H)

Il est observé que lorsque le taux de reflux augmente de 0,5 à 2, le score unique diminue d'environ 15 % à débit d'alimentation constant. Par ailleurs, pour un même taux de reflux, la variation entre les débits d'alimentation engendre une variation entre le débit le plus fort et le

débit le plus faible du même ordre de grandeur. Cependant, le score unique observé reste faible (entre 9 et 14 mPt) et devra être mis en relation avec les résultats ultérieurs.

L'évolution des impacts environnementaux générés par le système n'est pas linéairement dépendant du taux de reflux employé. Un impact minimum est observé pour un reflux de 1,4 quel que soit le débit d'extrait observé. L'augmentation du taux de reflux nécessite une augmentation de l'énergie nécessaire à la chauffe du bouilleur. Cependant, pour un taux de reflux plus élevé l'appoint en éthanol nécessaire est diminué. Or, l'illustration de la contribution de chaque flux élémentaire de l'inventaire de production aux impacts environnementaux présentée **Figure 2.5** montre que, pour un reflux de 1,4 (mais c'est également valable pour les autres taux de reflux), l'appoint en éthanol est prépondérant en termes de contribution aux impacts environnementaux exprimés en score unique pour la méthode ReCiPe *Endpoint* (H). Une diminution de celui-ci impliquera donc une diminution de l'impact environnemental, même si en regard, la quantité d'énergie à apporter à l'installation augmente. Par ailleurs, l'observation de l'évolution de l'appoint en éthanol en fonction du taux de reflux, représenté **Figure 2.4** sur l'axe secondaire, montre une tendance très similaire à l'évolution de l'impact environnemental en score unique, confirmant la prépondérance de ce flux élémentaire.

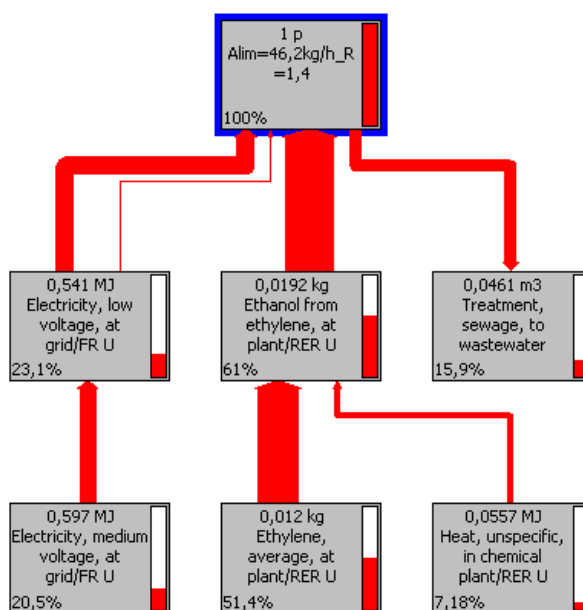


Figure 2.5 Réseau illustrant la contribution des principaux flux élémentaires de l'inventaire de production aux impacts environnementaux en score unique pour un débit d'alimentation de 46,2 kg/h, pour un taux de récupération de 99,99 % et pour un taux de reflux de 1,4 – ReCiPe *Endpoint* (H)

Ce réseau est extrait des résultats fournis par le logiciel Simapro. Les flux élémentaires sont exprimés en anglais, mais la traduction de ceux-ci est disponible en **Annexe IV.1**.

La **Figure 2.6** permet d'observer que les impacts intermédiaires fortement contributifs au score unique obtenu sont « l'appauvrissement des ressources fossiles » et les « effets de changements climatiques sur la santé humaine ». Ceci a également été vérifié pour les autres débits étudiés (résultats non présentés).

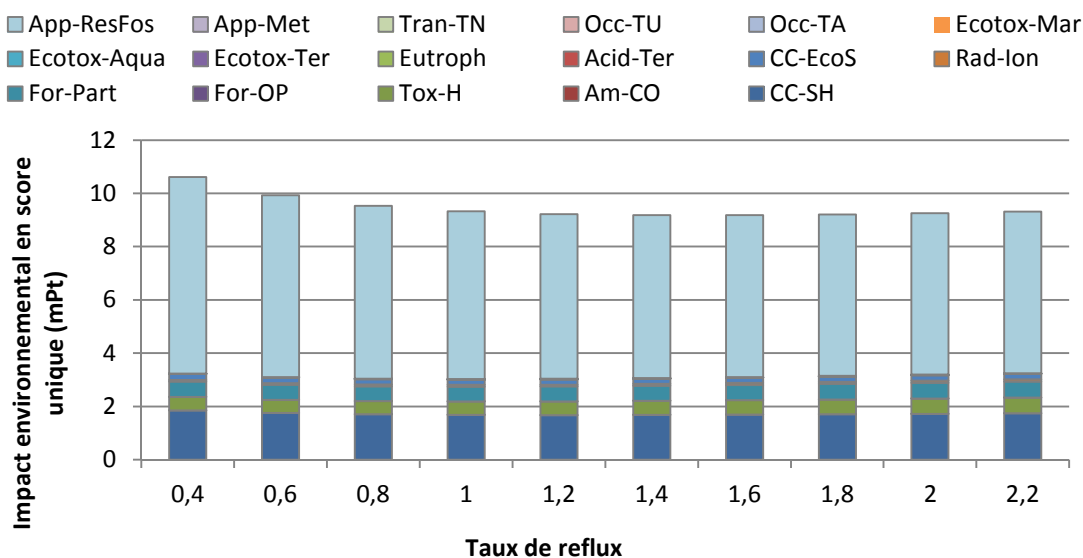


Figure 2.6 Part des impacts intermédiaires dans la contribution aux résultats en score unique – illustration pour l'alimentation du procédé = 46,2 kg d'extrait/h et pour un taux de récupération de 99,99 %

CC-SH : Changements climatiques/Santé humaine ; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules, Rad-Ion : Radiations ionisantes, CC-EcoS : Changements climatiques/Ecosystèmes ; Acid-Ter : Acidité terrestre ; Eutroph : Eutrophisation ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-Aqua : Ecotoxicité aquatique ; Ecotox-mar : Ecotoxicité marine ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Met : Appauvrissement des ressources en métaux ; App-ResFos : Appauvrissement en ressources fossiles.

2.3.2 Etude de l'influence du taux de récupération en éthanol sur l'impact environnemental du recyclage

L'influence du taux de récupération en éthanol en tête de colonne (« SPEC ») sur l'impact environnemental du recyclage de l'éthanol a également été testée. Le scénario E1 n'a pas été étudié car les débits d'extrait à traiter sont les mêmes que pour le scénario C3). L'inventaire de production est détaillé **Annexe V.1, Tableau 8**.

Le taux de récupération de l'éthanol affecte de manière prépondérante l'impact environnemental mesuré en score unique : plus le taux de récupération est élevé, moins l'impact environnemental est fort (**Figure 2.7**). Cette diminution est corrélée à une diminution proportionnelle de l'ensemble des impacts intermédiaires (**Figure 2.8**). Comme dans la partie précédente, ceci est lié au fait que l'appoint en éthanol est le flux élémentaire le plus contributif de l'inventaire aux impacts environnementaux en score unique. La représentation de l'évolution de l'appoint en éthanol en fonction du taux de reflux observé **Figure 2.7** présente ici aussi une tendance très similaire à l'impact environnemental en score unique, venant ainsi étayer cet argument. Une faible diminution de l'appoint en éthanol nécessaire (meilleur taux de récupération), engendrera une amélioration de l'impact environnemental, même si en regard l'énergie nécessaire à apporter à l'installation augmente. En revanche, il peut être observé que l'impact en score unique atteint une valeur de 6 points pour un taux de récupération de 90,99 % alors qu'elle était inférieure à 2 Pt avec un taux de récupération de 99,99 %. Ceci permet de conclure que lors de la conception de

l'étape de recyclage, afin d'être efficace dans l'optimisation environnementale du procédé, il convient de donner la priorité à un taux de récupération maximum.

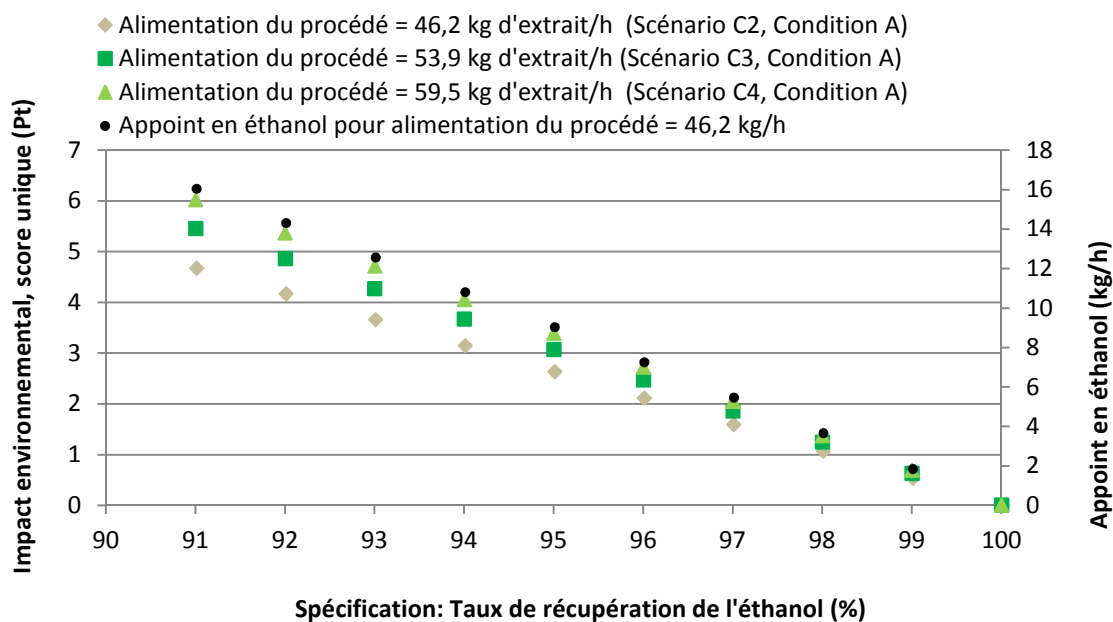


Figure 2.7 Evolution des impacts environnementaux en fonction du taux de récupération en éthanol pour différents débits d'alimentation de la colonne – Résultats en score unique avec ReCiPe (H)

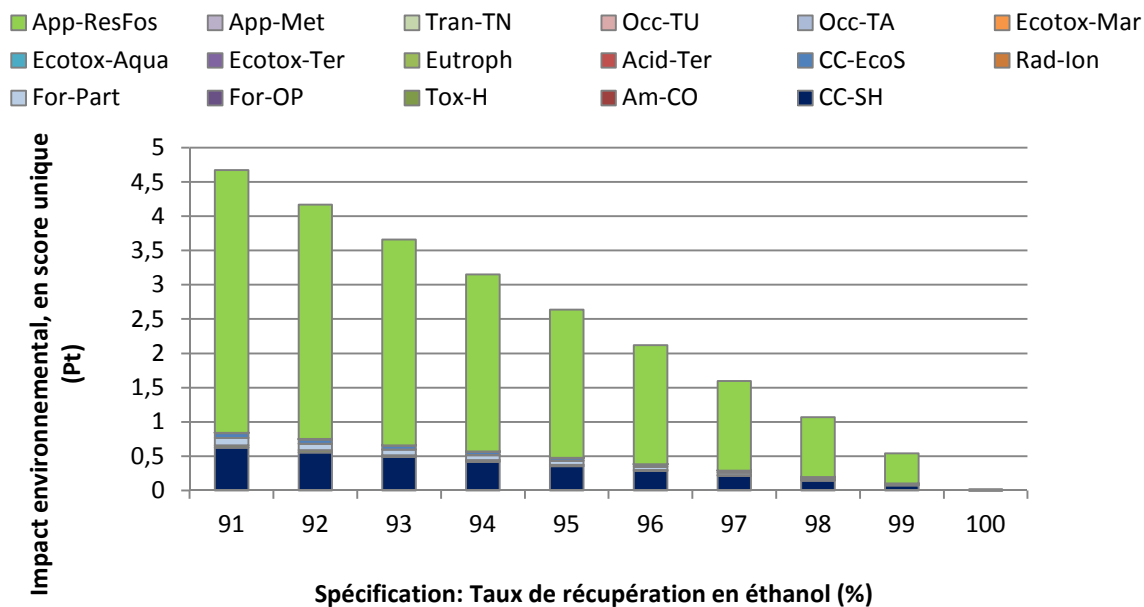


Figure 2.8 Part des impacts intermédiaires dans la contribution aux résultats en score unique – Illustration pour l'alimentation du procédé = 46,2 kg d'extrait/h

CC-SH : Changements climatiques/Santé humaine ; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules, Rad-Ion : Radiations ionisantes, CC-EcoS : Changements climatiques/Ecosystèmes ; Acid-Ter : Acidité terrestre ; Eutroph : Eutrophisation ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-Aqua : Ecotoxicité aquatique ; Ecotox-mar : Ecotoxicité marine ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles ; Occ-TU : Occupation des terres urbaines ; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Met : Appauvrissement des ressources en métaux ; App-ResFos : Appauvrissement en ressources fossiles.

2.3.3 Etude de l'impact environnemental du recyclage de l'éthanol sur le procédé

La simulation réalisée avec ProSimPlus dans la partie précédente a permis de conclure que l'étape de recyclage a un impact minimum pour un taux de récupération de l'éthanol de 99,99 % et un taux de reflux situé autour de 1,4. Aussi, afin de déterminer l'impact du recyclage de l'éthanol, l'inventaire de production obtenu dans ces conditions expérimentales a été utilisé.

Pour réaliser cette étude, le scénario C4, qui met en œuvre l'ultrafiltration suivie d'une chromatographie sur résine et d'une précipitation éthanolique avant la lyophilisation a été pris pour base. L'étape de précipitation éthanolique a été modifiée pour prendre en compte le recyclage de l'éthanol. Les modifications apportées sont présentées **Figure 2.9**. En amont et en aval de l'étape de précipitation, les opérations unitaires ne changent pas. Ainsi, l'ensemble des scénarios considérés au **Chapitre IV** peuvent alors être comparés à cette variante prenant en compte le recyclage de l'éthanol. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 2.10**.

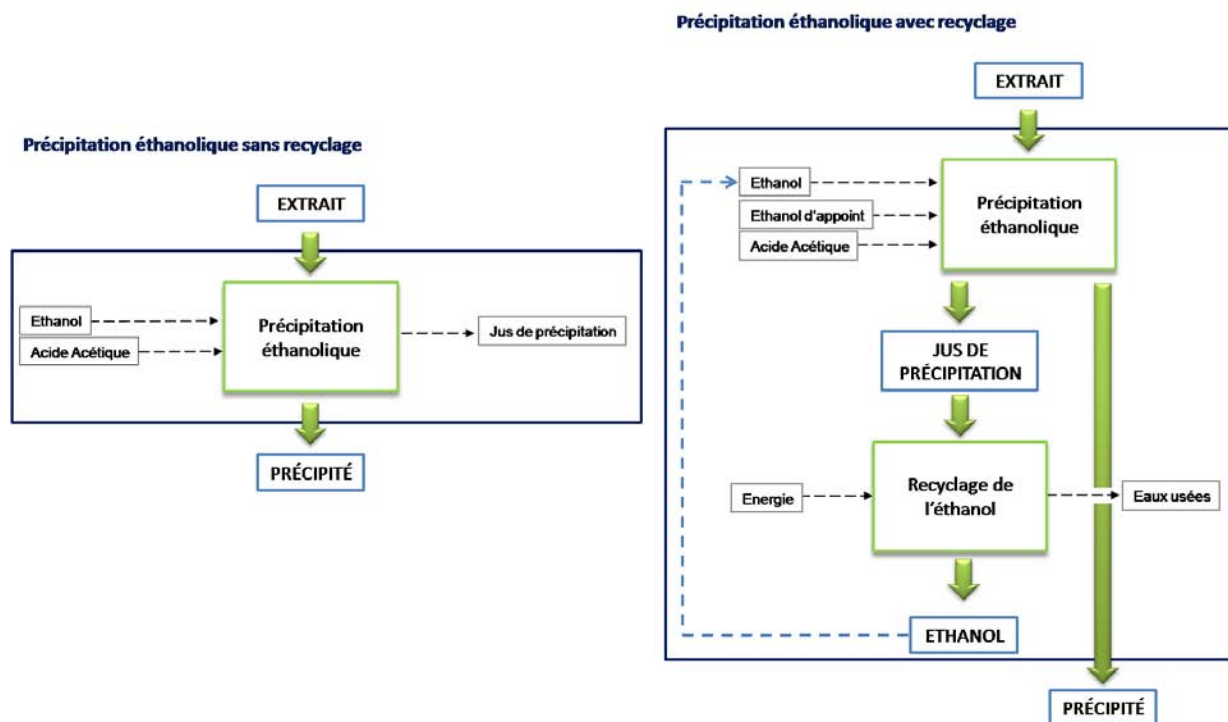


Figure 2.9 Arbres de processus de la précipitation éthanolique sans recyclage (à gauche) et avec recyclage (à droite)

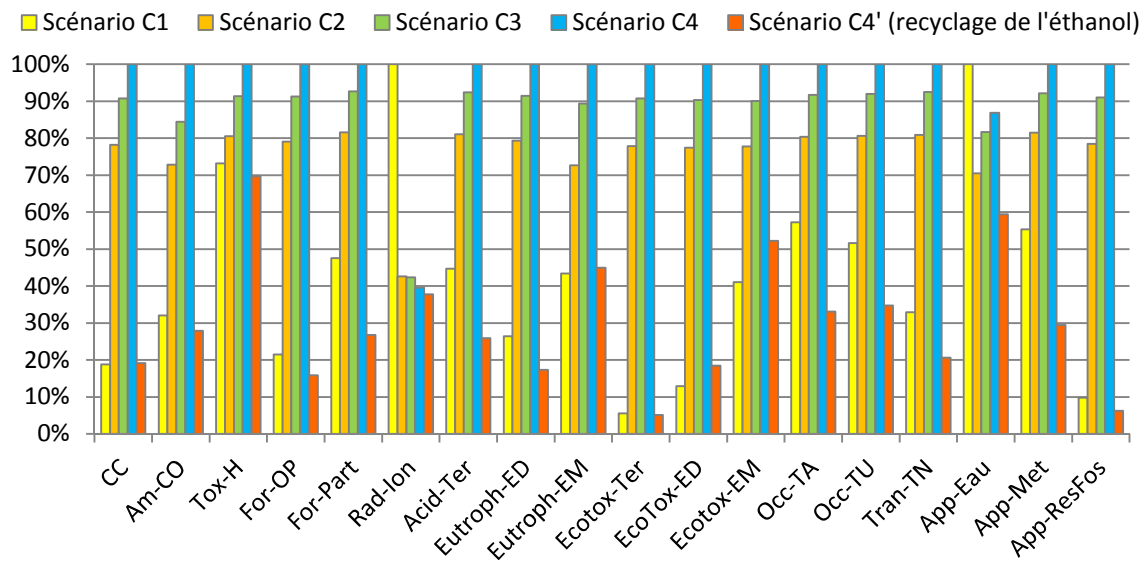


Figure 2.10 Comparaison des scénarios C1, C2, C3 et C4 et d'une variante du scénario C4 mettant en œuvre le recyclage de l'éthanol – Caractérisation des impacts intermédiaires avec ReCiPe *Midpoint* (H)

Les scénarios C1, C2, C3 et C4 sont ceux définis au **Chapitre II** et étudiés au **Chapitre IV**. Le scénario C4' correspond au scénario C4 où l'éthanol est recyclé.

CC : Changement climatique; **Am-CO** : Amincissement de la couche d'ozone; **Tox-H** : Toxicité humaine; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques; **For-Part** : Formation de particules; **Rad-Ion** : Radiations ionisantes; **Acid-Ter** : Acidification terrestre; **Eutroph-ED** : Eutrophisation des eaux douces; **Eutroph-EM** : Eutrophisation des eaux marines; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité eaux douces; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité eaux marines; **Occ-TA** : Occupation des terres agricoles; **Occ-TU** : Occupation des terres urbaines; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles; **App-Eau** : Appauvrissement des ressources en eau; **App-Met** : Appauvrissement des ressources en métaux; **App-ResFos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

La comparaison du scénario C4 sans recyclage et avec recyclage (tel qu'il a été modélisé dans la partie précédente grâce à ProSimPlus) permet d'observer que l'option mettant en œuvre un recyclage présente des impacts environnementaux inférieurs pour la totalité des impacts intermédiaires de la méthode ReCiPe *Midpoint* (H). Par ailleurs, la même tendance est observée pour les scénarios C2 et C3 qui mettent eux aussi en œuvre une étape de précipitation sans envisager le recyclage de l'éthanol.

Le scénario C4 qui met en place le recyclage permet d'obtenir des impacts environnementaux de l'ordre de grandeur du scénario C1, qui ne met pas en œuvre de précipitation éthanolique. En revanche, il convient de rappeler que la précipitation éthanolique permet une purification des poudres d'hémicelluloses et que la pureté de celle-ci n'est pas prise en compte dans l'unité fonctionnelle utilisée ici. Il apparaît donc très intéressant de maintenir la précipitation éthanolique et de mettre en œuvre une étape de recyclage de l'éthanol : des poudres plus pures sont obtenues, pour des impacts environnementaux similaires.

Dans ce cas là, il devient alors intéressant d'observer comment évolue la contribution des opérations unitaires aux catégories d'impacts intermédiaires (**Figure 2.11**). L'extrusion bi-vis et la lyophilisation apparaissent alors, dans la majorité des catégories d'impacts intermédiaires, comme les nouveaux points auxquels il faudra s'intéresser plus particulièrement pour réduire les impacts environnementaux générés par le procédé.

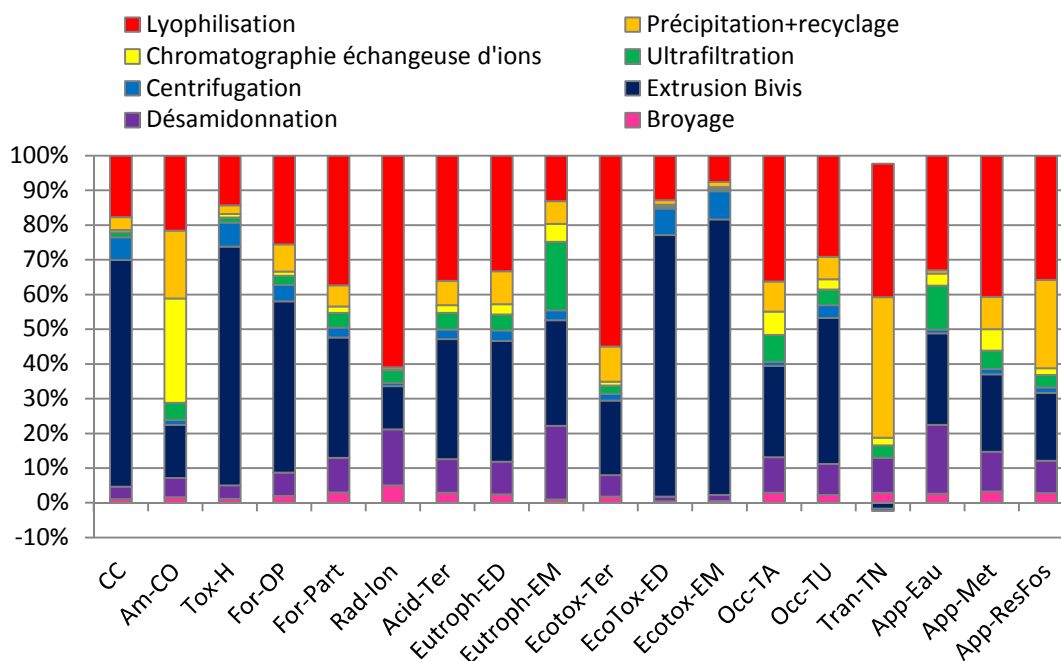


Figure 2.11 Contribution des différentes opérations unitaires aux catégories d'impacts du scénario C4 lorsque le recyclage de l'éthanol est envisagé – Caractérisation intermédiaire avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles; Occ-TU : Occupation des terres urbaines; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

2.4 CONCLUSION

La précipitation éthanolique est au cœur de cette étude qui vise à étudier l'opportunité de recycler l'éthanol utilisé pour cette étape de récupération des hémicelluloses. Le logiciel ProSimPlus a été utilisé pour simuler la précipitation et le recyclage de l'éthanol par distillation du mélange éthanol-eau obtenu après récupération du précipité hémicellulosique.

Ainsi, les influences du taux de reflux et du taux de récupération éthanol sur les impacts environnementaux engendrés lors de la distillation du mélange éthanol-eau ont pu être étudiées. Ces deux exemples sont simplifiés et les résultats obtenus devront être validés par la mise en œuvre réelle de ce recyclage qui permettra l'acquisition de données terrains qui pourront venir préciser l'inventaire utilisé ici. Néanmoins, l'étude des impacts environnementaux générés pour des conditions opératoires variables a permis :

- d'identifier le ou les flux élémentaires qui contribuent le plus aux impacts environnementaux générés (ici, la fabrication de l'éthanol essentiellement) ;
- de déterminer si une condition opératoire est plus ou moins déterminante dans les choix qui peuvent être faits pour l'optimisation environnementale (dans le cas présenté ici, il convient d'optimiser plutôt le taux de récupération en éthanol) ;

- de déterminer les combinaisons de conditions expérimentales qui génèrent le moins d'impacts sur l'environnement.

Les conditions opératoires optimales ainsi déterminées ont été utilisées pour évaluer l'impact environnemental d'un recyclage de l'éthanol. Les résultats ont montré l'intérêt certain de recycler l'éthanol et ont permis d'identifier les nouvelles opérations unitaires prépondérantes sur ce nouveau scénario (la lyophilisation et l'extrusion bi-vis pour la majorité des impacts intermédiaires).

Dans la réalité, une limite majeure reste à soulever. En effet, le mélange distillé est plus complexe qu'un mélange éthanol-eau. Il contient l'acide acétique utilisé pour la précipitation des hémicelluloses A et il est chargé de molécules organiques et de sels minéraux qui ne précipitent pas. L'efficacité du recyclage peut ainsi être perturbée. Le devenir de l'eau récupérée en pied de colonne devra donc être étudié en corrélation étroite avec l'étude de sa composition. Un pH trop acide ou une composition chimique non adaptée pourront impliquer qu'elle ne puisse pas être envoyée à l'égout mais nécessite des prétraitements spécifiques.

Néanmoins, le fort potentiel que présente le couplage de la méthodologie ACV avec un logiciel tel que ProSimPlus est sans équivoque. L'usage d'un logiciel de simulation des procédés permet dans un premier temps d'évaluer les impacts environnementaux qui pourraient être générés avant même de mettre en place l'opération unitaire. Ceci est très avantageux notamment dans le cas où le recyclage ne serait pas intéressant. La simulation permet par ailleurs d'obtenir les résultats d'inventaire de production pour différentes conditions opératoires très rapidement, ce qui représente un gain de temps considérable lors de la réalisation d'une ACV pour laquelle l'étape d'acquisition des données d'inventaire est souvent la plus longue et la plus coûteuse. Lors de cette étude, les résultats de la simulation ont été rentrés à la main dans Simapro, ce qui est source d'erreur. Une perspective intéressante serait la réelle intégration de méthode d'ACV dans les logiciels de simulation.

3 COUPLAGE D'UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL AVEC LA MÉTHODOLOGIE D'ACV, EXEMPLE L'ULTRAFILTRATION

Lors de la mise en œuvre du procédé de fractionnement et de purification d'hémicelluloses issues de pailles et de sons de blé, les volumes importants d'extraits à traiter ont imposé la mise en œuvre d'une étape de concentration. Pour cela, deux procédés unitaires ont été employés et comparés afin de concentrer les volumes par 2 : l'évaporation sous vide et l'ultrafiltration. L'ultrafiltration présente l'intérêt majeur d'être à la fois une technique de concentration, qui ne dénature pas les molécules à traiter, mais également une technique de purification compacte. L'installation mise en œuvre pour la filtration des extraits est décrite en détails au **Chapitre II**.

L'analyse de cycle de vie menée au **Chapitre IV** dans les conditions expérimentales qui ont été mises en œuvre à l'échelle pilote, a montré que l'ultrafiltration présente des impacts environnementaux globalement plus élevés que l'évaporation. Cependant, une comparaison uniquement basée sur la fonction de concentration de l'ultrafiltration combinée à l'emploi d'un unique module et des conditions de nettoyage non-optimisées sont responsables de ces impacts. Il est apparu intéressant d'étudier plus en détails l'effet de la modification de certaines hypothèses de fonctionnement sur les impacts environnementaux générés par cette étape unitaire.

L'ultrafiltration est un exemple intéressant car c'est une opération unitaire largement utilisée dans le fractionnement des extraits végétaux. La complexité des extraits rend très difficile la simulation de ce procédé avec un logiciel tel que ProSimPlus. Dans ce cas, l'étude nécessite l'acquisition de données expérimentales pour la production d'un modèle spécifique (modèle de filtration) ou d'un modèle polynomial, comme ceux obtenus lors d'un plan d'expériences. Ce chapitre a pour objectif de définir la méthodologie nécessaire à l'intégration de considérations environnementales lors de la conception d'une étape d'ultrafiltration. Ces procédures pourront ensuite être appliquées à d'autres opérations unitaires comme l'extrusion bi-vis ou l'échange d'ions.

Dans un premier temps, l'ultrafiltration des extraits issus de l'extrusion bi-vis puis débourbés par centrifugation a fait l'objet de l'étude des mécanismes limitant les performances du procédé (polarisation de concentration et colmatage), puis de l'étude de la phase de concentration. La première phase est menée en **mode recyclage** (Cf. **Chapitre II, Paragraphe 2.4.2.2.1**) où le rétentat et le perméat sont recyclés dans la cuve d'alimentation, et la concentration dans la cuve d'alimentation reste donc constante. Il est alors possible d'étudier l'influence des paramètres opératoires (pressions transmembranaires et vitesses tangentielles) sur l'efficacité de la filtration en faisant un suivi des flux des perméats. Dans la seconde phase, en **mode concentration** (Cf. **Chapitre II**), seul le rétentat est recyclé, et il se concentre peu à peu, du fait du soutirage du perméat. Cette phase est menée dans des conditions opératoires fixes.

Dans un second temps, ces données expérimentales ont servi au paramétrage de l'ultrafiltration dans Simapro, permettant de faire l'étude de l'influence des conditions opératoires et des hypothèses de nettoyage sur les impacts environnementaux générés par ce procédé unitaire. Ceci

permet ainsi d'inclure des conditions environnementales dans le choix de conditions opératoires pour le fonctionnement de l'ultrafiltration, mais également sur la phase de nettoyage.

3.1 DÉFINITION DES OBJECTIFS ET DU CHAMP DE L'ÉTUDE

3.1.1 Objectifs

Les objectifs de cette étude sont :

- étudier l'influence des conditions opératoires et des paramètres structurels de l'opération unitaire d'ultrafiltration d'un point de vue environnemental ;
- de démontrer que le couplage entre la modélisation du procédé d'ultrafiltration et l'ACV peut permettre une analyse plus fine des impacts environnementaux et leur intégration comme critère de choix lors de la conception des procédés de séparation membranaires.

Le système étudié a pour fonction de produire un extrait concentré deux fois par soutirage continu du perméat et du rétentat avec un même débit en sortie du module d'ultrafiltration. Pour construire l'inventaire de production du système, l'unité fonctionnelle suivante a été choisie :

« Concentrer l'extrait deux fois avec un débit 100 l/h »

3.1.2 Frontières du système et hypothèses

En amont, le système considéré prend en compte la production d'électricité nécessaire au fonctionnement du module d'ultrafiltration et à son nettoyage, la production d'eau et de produits chimiques nécessaires au nettoyage de la membrane après filtration et la production de matériaux constitutifs des modules. En aval, le système prend en compte le traitement du perméat produit ainsi que celui des eaux de nettoyage comme des eaux usées et l'incinération des divers constituants du module de filtration. Seuls les transports de produits chimiques et de déchets solides sont pris en compte dans cette étude. Les limites du système sont ainsi schématisées

Figure 3.1.

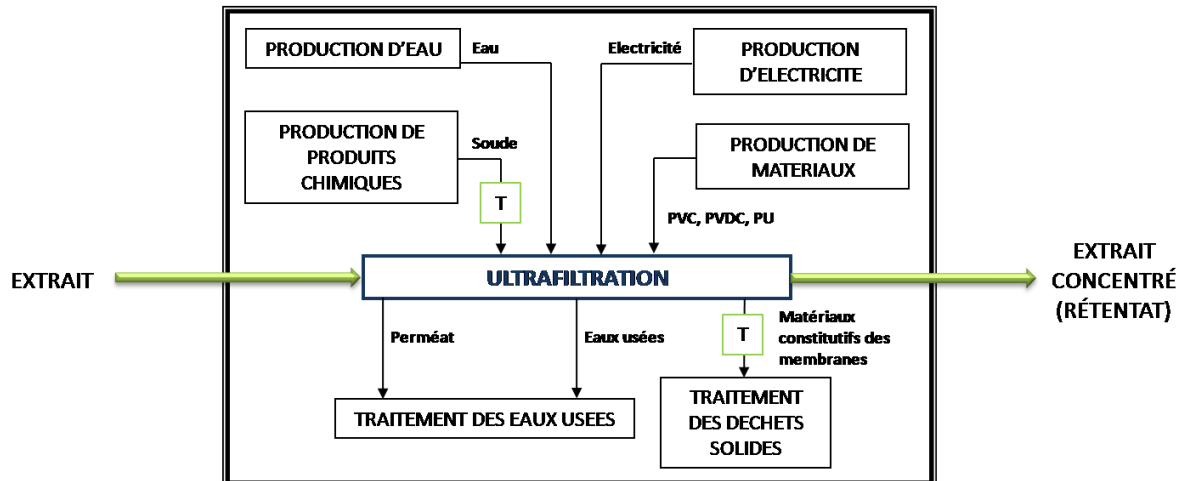


Figure 3.1 Frontières du système pour l'étude du procédé unitaire d'ultrafiltration

T = étape de transport

Avant de mener l'analyse, il convient d'explicitier les hypothèses qui ont été posées pour la réalisation de cette étude :

- La qualité de l'extrait en entrée d'ultrafiltration est constante et son comportement est illustré par les résultats expérimentaux détaillés dans la partie suivante.
- Le perméat est considéré comme étant d'une qualité suffisante pour être traité comme une eau usée et non pas comme un effluent chimique. Il est donc rejeté à l'égout, ainsi que les eaux de lavage des membranes.
- La même séquence de nettoyage, décrite au **Chapitre II**, est employée pour chacune des études. L'intervalle entre deux nettoyages permet de produire cent unités fonctionnelles par l'installation totale.
- La durée de vie d'une membrane est estimée à la production de 10 000 L de perméat.
- La demande en énergie, les quantités d'eau et les produits chimiques nécessaires à la fabrication des modules d'ultrafiltration (assemblage des différents constituants), ne sont pas considérés dans le système car les données-constructeur n'ont pu être obtenues. La composition d'un module (et donc sa surface membranaire) est considérée comme constante (Cf. **Chapitre II**). Seul le nombre de modules varie pour obtenir une unité fonctionnelle dans des conditions de vitesse tangentielle et de pression transmembranaire données.
- Les modules sont supposés être produits sur le site où est mise en place l'opération d'ultrafiltration, les transports des matières plastiques pour la fabrication des membranes sont donc négligés. Seuls les transports des membranes usagées vers le site d'incinération (50 km) et celui des produits chimiques pour le nettoyage sont pris en compte (200 km).
- La durée de vie des pompes d'alimentation et de circulation étant considérée comme supérieure à 30 ans, l'impact de leur fabrication n'est pas pris en compte. Il en est de même pour leur entretien et leur fin de vie.
- L'électricité est considérée comme étant issue du modèle énergétique français.

- Les pompes utilisées ont toutes un rendement de 75 %.

3.2 INVENTAIRE DU CYCLE DE VIE : CADRE MÉTHODOLOGIQUE

3.2.1 Modèle expérimental d'ultrafiltration

3.2.1.1 Mode recyclage : influence de la vitesse tangentielle et de la pression transmembranaire sur l'efficacité de la filtration

L'influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat a été étudiée pour cinq vitesses tangentielles (**Figure 3.2**), avec la membrane décrite au **Chapitre II**. Il est observé que le flux de perméat augmente avec la pression transmembranaire, mais tend vers un maximum, appelé « flux limite », qui dépend de la vitesse tangentielle. Lorsque ce flux limite est atteint, l'augmentation de la pression ne permet plus d'augmenter le flux de perméat. Ce comportement est caractéristique du phénomène de **polarisation de concentration** : dans un premier temps, l'augmentation de la pression engendre une hausse de la concentration des molécules retenues à la surface de la membrane (phénomène de polarisation de concentration primaire). Lorsque cette concentration atteint une valeur critique, la couche formée à la surface de la membrane se réorganise pour former un gel (phénomène de polarisation de concentration secondaire). Une fois ce gel formé, l'augmentation de la pression conduit une augmentation de l'épaisseur du dépôt, mais pas du flux de perméat.

Ce phénomène de polarisation de concentration dépend fortement des conditions employées pour la filtration, notamment de la vitesse tangentielle. En effet, la comparaison pour différentes vitesses tangentielles permet d'observer qu'il apparaît à des pressions plus élevées lorsque la vitesse tangentielle est augmentée et permet d'obtenir un flux de perméat plus grand. Ce type de résultats est fréquemment rapporté lors de l'étude de l'ultrafiltration d'extraits d'hémicelluloses (*Zeitoun et al., 2010; Jacquemin et al., 2011*), ce qui est en accord avec les propriétés gélifiantes des hémicelluloses. De plus, ce phénomène est probablement renforcé par la présence de protéines dans l'extrait filtré, qui présentent également ce type de propriétés.

L'influence de la vitesse tangentielle est généralement étudiée afin de caractériser l'importance de la couche de polarisation de concentration. La **Figure 3.3** confirme que l'augmentation de la vitesse tangentielle pour la filtration de l'extrait alcalin débourbé permet d'augmenter le flux de perméat, en éliminant la couche de polarisation de concentration. Cette influence est d'autant plus importante que la couche de polarisation est forte, c'est-à-dire que la pression transmembranaire (PTM) est élevée.

A partir de ces résultats, il apparaît que les conditions pour obtenir le flux de perméat le plus élevé seraient la PTM la plus forte combinée à une vitesse tangentielle maximale.

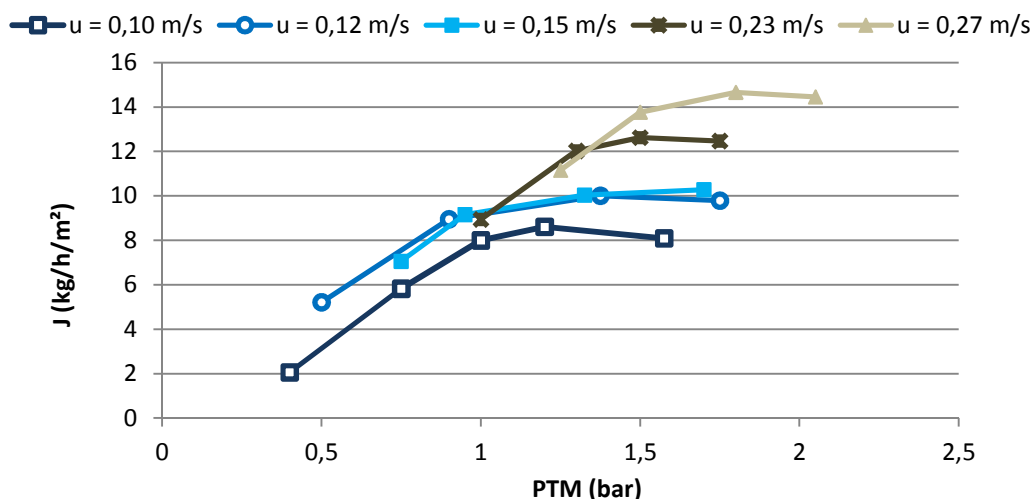


Figure 3.2 Perméabilités de la membrane d'ultrafiltration à l'extrait d'hémicelluloses débourbé en fonction de la vitesse tangentielle

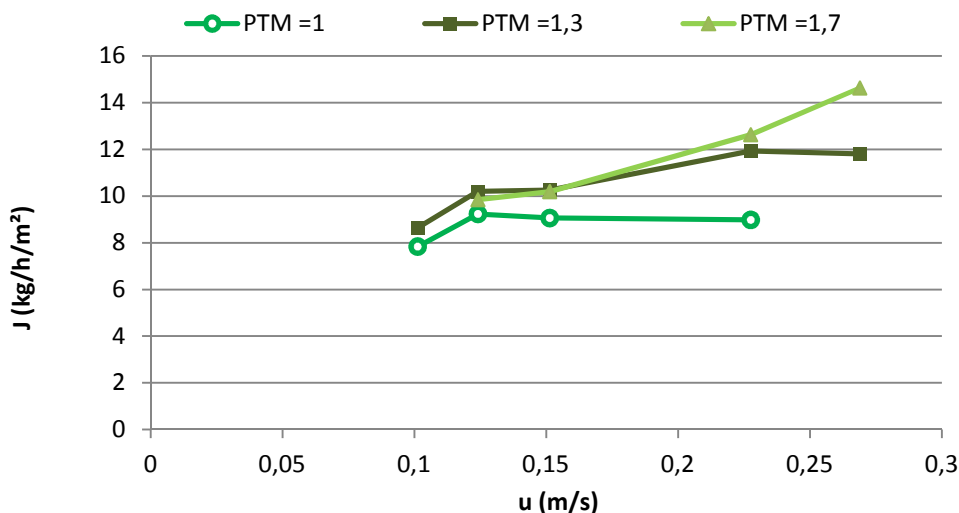


Figure 3.3 Influence de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat, à différentes pressions transmembranaires

3.2.1.2 Mode concentration : étude du flux de perméat

La concentration de l'extrait a été menée à forte pression (2,0 bars), et à la vitesse maximale autorisée par la perte de charge au sein du module ($0,23 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Malgré la concentration de l'extrait, qui induit par ailleurs une augmentation de sa viscosité, le flux de perméat semble stable après quinze minutes et se stabilise autour de $10 \text{ l}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$. Ainsi, jusqu'à un facteur de concentration massique (FCM) de 1,8 la concentration de l'extrait modifie peu sa perméabilité.

Au delà de cette valeur, le flux recommence à diminuer car sa viscosité augmente fortement (Figure 3.4).

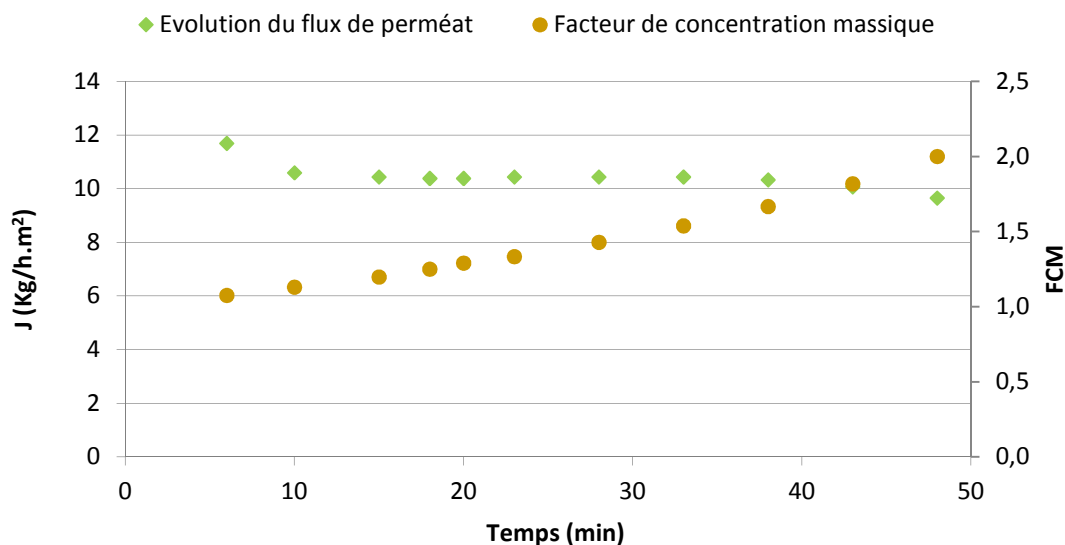


Figure 3.4 Evolution du flux de perméat et du facteur de concentration massique au cours de la concentration de l'extrait pour une PTM de 2,0 bar et une vitesse tangentielle de 0,23 m.s⁻¹

Toutes ces informations peuvent être intégrées dans des modèles de connaissances décrivant le flux en fonction des conditions opératoires, comme par exemple, le modèle des résistances en série. Néanmoins, comme ces modèles restent relativement imprécis, il a été choisi d'utiliser un modèle empirique pour la suite de cette étude. Ainsi, les données expérimentales acquises en mode recyclage ont permis d'obtenir des relations polynomiales qui décrivent les flux de perméat obtenus en fonction des conditions expérimentales choisies. Nous obtenons l'expression du flux de perméat selon les vitesses de circulation choisies, en fonction de la pression transmembranaire (Tableau 3.1).

Ces relations sont utilisées dans un souci de simplification de l'étude, mais pourront être améliorées par la suite par l'acquisition de nouvelles données expérimentales ou par la mise en place de modèles prévisionnels pour décrire le comportement du module lors de la filtration d'extraits d'hémicelluloses ou même d'autres types d'extraits.

Tableau 3.1 Relations polynomiales employées pour décrire l'évolution du flux de perméat (J_p) en fonction de la pression transmembranaire (PTM) pour différentes vitesses de circulation (u) sur un module

| Vitesse tangentielle | Domaine d'application | $J = f(\text{PTM})$ |
|------------------------|-----------------------|---|
| $u = 0,10 \text{ m/s}$ | PTM $\in [0,4 ; 1,7]$ | $J_p = -7,8873 \cdot (\text{PTM})^2 + 20,826 \cdot (\text{PTM}) - 5,0974$ |
| $u = 0,12 \text{ m/s}$ | PTM $\in [0,5 ; 1,7]$ | $J_p = -5,8167 \cdot (\text{PTM})^2 + 16,586 \cdot (\text{PTM}) - 1,5298$ |
| $u = 0,15 \text{ m/s}$ | PTM $\in [0,8 ; 1,7]$ | $J_p = -5,8852 \cdot (\text{PTM})^2 + 17,515 \cdot (\text{PTM}) - 2,5664$ |
| $u = 0,23 \text{ m/s}$ | PTM $\in [1 ; 1,7]$ | $J_p = -11,594 \cdot (\text{PTM})^2 + 36,51 \cdot (\text{PTM}) - 15,949$ |
| $u = 0,27 \text{ m/s}$ | PTM $\in [1,3 ; 2]$ | $J_p = -10,264 \cdot (\text{PTM})^2 + 37,852 \cdot (\text{PTM}) - 20,065$ |

3.2.2 Recueil des données

Cette étude présente l'originalité de combiner à la fois une approche « cradle-to-grave » à une approche « gate-to-gate » (Cf. **Chapitre I, Partie 3.2.4.1**). En effet, elle prend en compte dans les limites du système une partie des infrastructures, avec l'inclusion de la fabrication des modules d'ultrafiltration ainsi que de leur fin de vie, et elle s'intéresse également au fonctionnement du procédé unitaire, non plus comme une boîte noire, mais en considérant les conditions opératoires dans la construction de l'inventaire. La **Figure 3.5** présente les trois étapes du cycle de vie du procédé unitaire étudié : la fabrication des modules d'ultrafiltration, le fonctionnement du procédé pour la concentration et la purification des extraits d'hémicelluloses et la fin de vie des modules. Par la suite, ces étapes pourront être regroupées en deux étapes plus larges : le fonctionnement comprenant la filtration et le nettoyage ; et les installations, comprenant la fabrication et la fin de vie des modules. Pour chacune de ces étapes, l'approche processus est employée pour répertorier l'ensemble des intrants et sortants. Comme dans le **Chapitre IV**, les données d'émissions et d'extractions sont issues de la base de données Ecoinvent v2.2. Elles sont détaillées en **Annexe IV.1**.

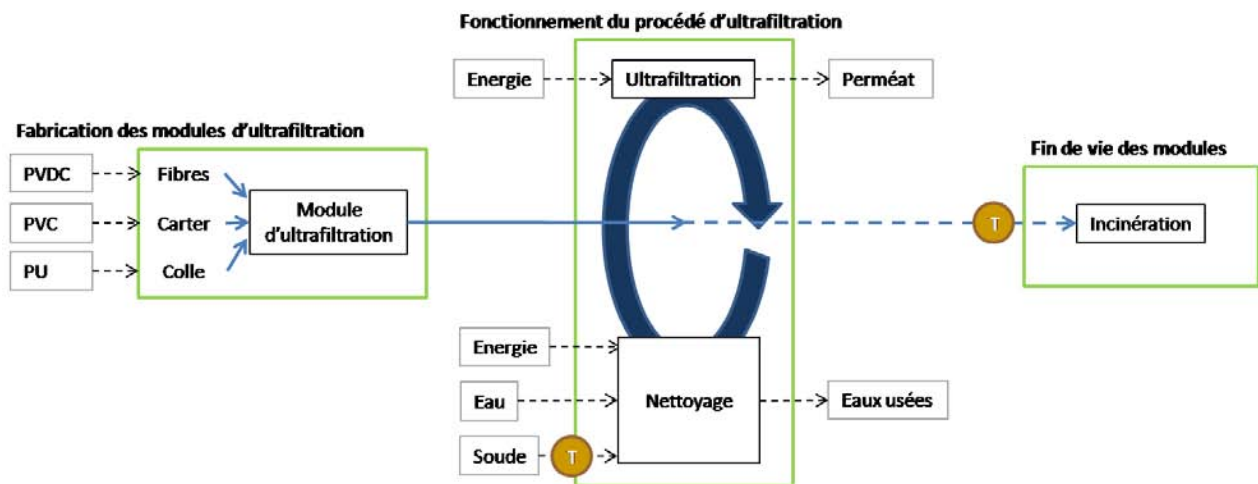


Figure 3.5 Arbre des processus et flux élémentaires du procédé unitaire d'ultrafiltration pour la production d'une unité fonctionnelle

PVC : Polychlorure de vinyle ; PVDC : Polychlorure de vinylidène, PU : Polyuréthane
T = étape de transport

Dans le cas de cette opération unitaire, nous avons identifié plusieurs variables, qui peuvent être classifiées en trois catégories :

- **Les conditions opératoires** : elles correspondent aux conditions de fonctionnement du procédé. Dans le cas d'une opération de filtration membranaire, cela correspond principalement aux **pressions transmembranaires** ainsi qu'aux **vitesses tangentielles** employées lors de la filtration. Les conditions relatives au protocole de nettoyage des membranes : pression transmembranaire et vitesse de circulation employées, ainsi que les

volumes d'eau, masses de produits chimiques utilisés, **temps** et **intervalle** de nettoyage, y sont également intégrés.

- **Les paramètres structurels de l'installation** : Ceux-ci concernent les choix faits pour la mise en place de l'opération de séparation membranaire. Citons par exemple le type de module (composition des modules, types de fibres, surfaces membranaires...), leur durée de vie, le type de pompes employées et leur rendement, la configuration de l'installation, etc.
- **Les paramètres géographiques** : Ceux-ci vont surtout conditionner les transports impliqués par l'opération d'ultrafiltration (distances parcourues par les camions notamment).

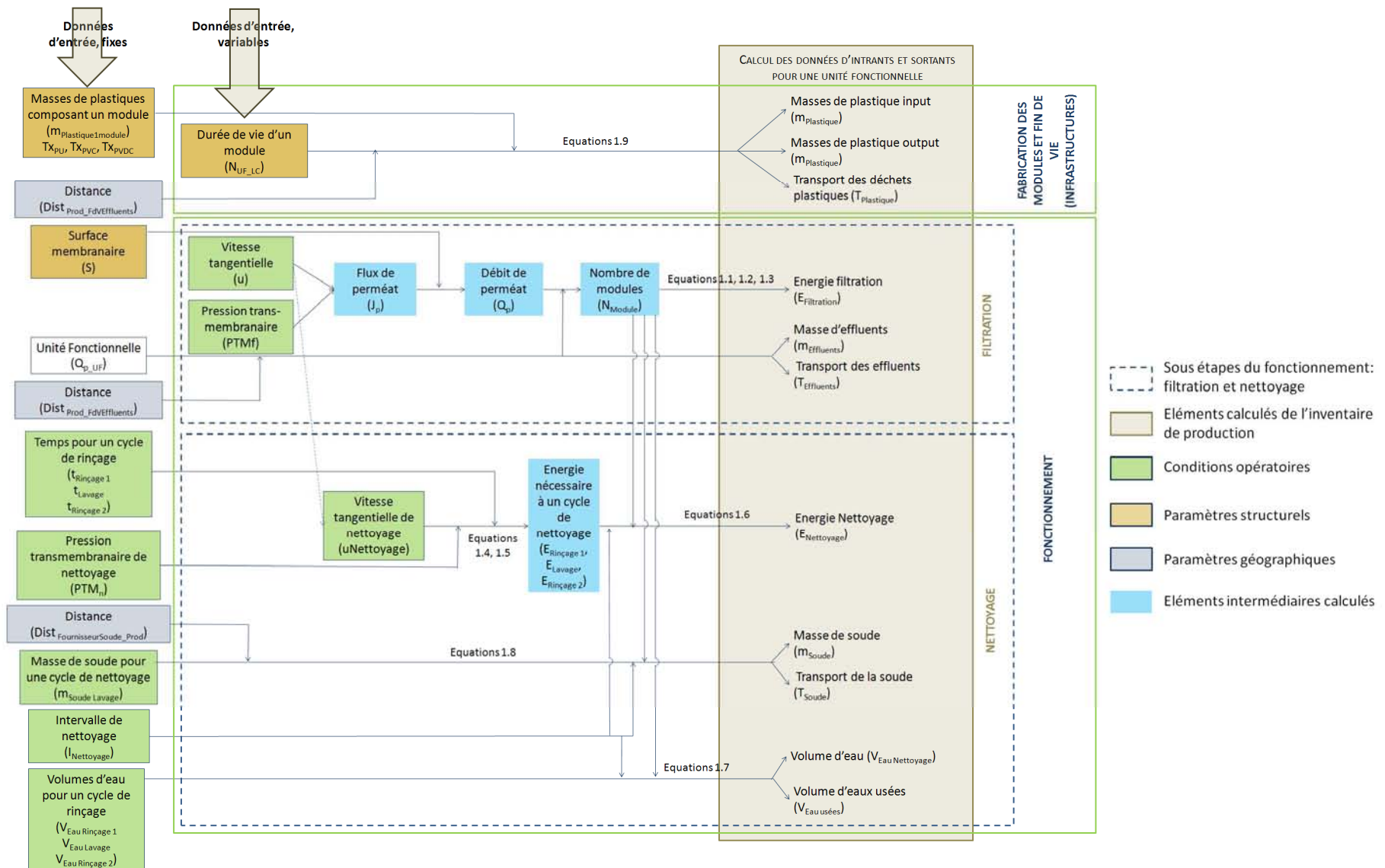


Figure 3.6 Représentation schématique de la démarche d'inventaire

3.2.2.1 Etape de fonctionnement de l'installation d'ultrafiltration

→ Conditions d'utilisation de l'unité d'ultrafiltration

L'installation est munie d'un réservoir alimenté en continu par une pompe avec un débit équivalent à la somme des volumes de perméat et de rétentat prélevés. La hauteur manométrique de cette pompe est évaluée à 10 m, ce qui correspond à une perte de charge estimée à 1 bar en amont du procédé. Une pompe de circulation permet le contrôle de la vitesse tangentielle au sein du module. Une vanne en sortie de membrane permet de réguler la pression transmembranaire dans le circuit et ainsi le débit de perméat obtenu. La hauteur manométrique que doit fournir la pompe de circulation est évaluée comme étant la pression transmembranaire à appliquer à la membrane, plus une perte de charge sur le circuit estimée à 1 bar.

Selon la vitesse tangentielle et la pression transmembranaire mises en œuvre, le débit de perméat est variable. Le nombre de modules (N_{Modules}) est donc multiplié afin d'obtenir le débit de perméat souhaité par le choix de l'unité fonctionnelle.

Le schéma du montage envisagé est récapitulé **Figure 3.7**.

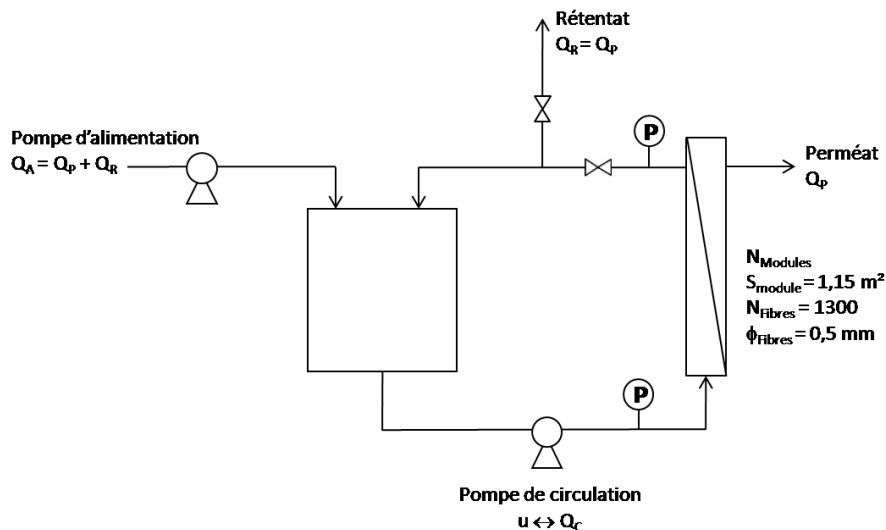


Figure 3.7 Schéma de l'installation d'ultrafiltration

→ Phase de filtration des extraits d'hémicelluloses

La phase de recueil de ces données se base sur l'approche expérimentale détaillée dans le premier volet de cette partie. Les relations polynomiales obtenues permettent de calculer le débit de perméat (Q_{p_Module}) obtenu sur un module dont la surface membranaire (S) est connue, puis, le nombre de modules à utiliser pour produire une unité fonctionnelle (N_{Modules}) :

Équation 3.1

$$Q_{P_Module} = J_P \times S$$

Où,
 J_P = flux de perméat obtenu lors de la filtration selon la PTM employée pour un débit de circulation (et donc une vitesse tangentielle) fixé (l/h)
 (Tableau 3.1)

Équation 3.2

$$N_{Module} = \frac{Q_{P_UF}}{Q_{P_Module}}$$

Où,
 Q_{P_UF} = Débit de perméat produit pour une unité fonctionnelle (l/h).

Ceci permet d'établir un inventaire relatif à une unité fonctionnelle, et variable selon les conditions opératoires mises en œuvre (**Figure 3.6**).

L'énergie relative à la phase de filtration de l'extrait fait entrer en jeu les puissances d'alimentation de l'extrait (P_A) et celles des pompes permettant de faire circuler l'extrait à travers la membrane (P_C). La pompe d'alimentation fournit un débit en extrait égal au débit de perméat et de rétentat prélevé (200 l/h), sa puissance hydraulique est évaluée ainsi :

Équation 3.3

$$P_A = \rho_{Extrait} \times g \times H \times Q_A$$

Où,
 $\rho_{Extrait}$ = Masse volumique de l'extrait
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
 H = Hauteur manométrique de P_A
 Q_A = Débit d'alimentation (= $Q_P + Q_R$)

Pour la mise en circulation de l'extrait dans le circuit de filtration, l'hypothèse a été posée que chaque module était alimenté par une pompe dont la puissance hydraulique est calculée selon l'**Équation 3.4**.

Équation 3.4

$$P_C = \rho_{Extrait} \times g \times H \times Q_C$$

Où,
 $\rho_{Extrait}$ = Masse volumique de l'extrait
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
 H = Hauteur manométrique (= $10 \times (PTM+1)$)
 Q_C = Débit de circulation

Ainsi, pour obtenir l'énergie nécessaire au fonctionnement de ces pompes, sachant que nous avons posé l'hypothèse qu'elles ont un rendement de 75 %, il s'agit ensuite de multiplier par le temps de fonctionnement (soit 1 h, du fait de l'unité fonctionnelle choisie) et de diviser par ce rendement (**Équation 3.5**).

Équation 3.5

$$E_{\text{Filtration}} = 1 \times \frac{P_A + (N_{\text{Modules}} \times P_C)}{0,75}$$

Où,
 N_{Module} = Nombre de modules nécessaires pour produire une UF
 0,75 = Rendement de la pompe

Par ailleurs, les quantités de perméat qu'il faut transporter et traiter en sortie d'ultrafiltration sont fournies directement par l'intitulé de l'unité fonctionnelle qui a été choisie (Q_{P_UF}).

→ Phase de nettoyage des membranes

Cette phase se base sur le protocole de nettoyage décrit au **Chapitre II**. L'hypothèse est posée que la vitesse de circulation ($u_{\text{Nettoyage}}$) utilisée pour le nettoyage est la même que celle employée pour la filtration. Le nettoyage en revanche est effectué à faible pression transmembranaire ($PTM_{\text{Nettoyage}} = 0,4$ bar). Ainsi, pour le nettoyage d'un module, l'énergie nécessaire est évaluée de la manière suivante :

- **Rinçage 1** : un premier rinçage à l'eau est effectué. Pour cela, 20 l d'eau sont mis en circulation en mode recyclage pendant 30 minutes. L'énergie nécessaire pour un cycle du rinçage 1 est évaluée ainsi :

Équation 3.6

$$E_{\text{Rinçage 1}} = \frac{\rho_{\text{Eau}} \times g \times H \times Q_C \times t_{\text{Rinçage 1}}}{0,75}$$

Où,
 Q_C = Débit de circulation
 ρ_{Eau} = Masse volumique de l'eau
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
 H = Hauteur manométrique (=10 x PTM)
 $t_{\text{Rinçage 1}}$ = Temps nécessaire au premier rinçage
 0,75 = Rendement de la pompe

- **Lavage à la soude 1M**. 20 l de solution de soude à 1M sont utilisés (0,8 kg de soude dans 20 l d'eau). Le lavage est effectué en mode recyclage pendant 30 minutes. L'énergie nécessaire pour le lavage à la soude est évaluée ainsi :

Équation 3.7

$$E_{\text{Lavage}} = \frac{\rho_{\text{NaOH 1M, 20°C}} \times g \times H \times Q_C \times t_{\text{Lavage}}}{0,75}$$

Où,
 Q_C = Débit de circulation
 $\rho_{\text{NaOH 1M, 20°C}}$ = Masse volumique de la soude 1M à 20°C
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
 H = Hauteur manométrique (=10 x PTM)
 t_{Lavage} = Temps nécessaire au lavage à la soude
 0,75 = Rendement de la pompe

- Rinçage 2** : un rinçage abondant en mode concentration pour retrouver un pH neutre et une perméabilité proche de celle de départ est effectué. Expérimentalement, il a été déterminé que pour revenir à un pH neutre, environ 120 l d'eau et un temps de 2h étaient nécessaires. L'énergie consommée pour ce second rinçage ($E_{\text{Rinçage2}}$) est calculée de la même manière que pour le premier rinçage (**Équation 3.6**), mais en employant le temps de fonctionnement approprié ($t_{\text{Rinçage 2}}$).

Pour remonter à l'énergie dépensée par unité fonctionnelle il suffit ensuite de multiplier la somme de ces trois énergies par le nombre de modules mis en jeu sur l'installation et de les rapporter à l'intervalle de nettoyage (**Équation 3.8**).

Équation 3.8

$$E_{\text{Nettoyage}} = \frac{(E_{\text{Rinçage 1}} + E_{\text{Lavage}} + E_{\text{Rinçage 2}}) \times N_{\text{Modules}}}{I_{\text{Nettoyage}}}$$

Où,

N_{Module} = Nombre de modules nécessaires pour produire une UF
 $I_{\text{Nettoyage}}$ = Intervalle entre deux nettoyages

De même, les volumes d'eau et la quantité de soude sont évalués par rapport au nombre de modules et à la fréquence de nettoyage (**Équation 3.9**, **Équation 3.10**)

Équation 3.9

$$V_{\text{Eau Nettoyage}} = \frac{(V_{\text{Eau Rinçage 1}} + V_{\text{Eau Lavage}} + V_{\text{Eau Rinçage 2}}) \times N_{\text{Modules}}}{I_{\text{Nettoyage}}}$$

Où,

N_{Module} = Nombre de modules nécessaires pour produire une UF
 $I_{\text{Nettoyage}}$ = Intervalle entre deux nettoyages

Équation 3.10

$$m_{\text{Soude Nettoyage}} = \frac{m_{\text{Soude Lavage}} \times N_{\text{Modules}}}{I_{\text{Nettoyage}}}$$

Où,

$m_{\text{Soude Lavage}}$ = Masse de soude utilisée pour un lavage
 N_{Module} = Nombre de modules nécessaires pour produire une UF
 $I_{\text{Nettoyage}}$ = Intervalle entre deux nettoyages

3.2.2.2 Etapes de fabrication des modules d'ultrafiltration et de fin de vie

La société Polymem (Toulouse) a fourni des éléments de réponse quant à la composition des modules d'ultrafiltration et aux matériaux de substitution pouvant être envisagés dans le cas où ceux employés dans le cas concret n'étaient pas disponibles dans la base de données Ecoinvent v2.2 (**Chapitre II**). Pour obtenir les masses de matériaux mises en œuvre pour la production d'une unité fonctionnelle, les quantités de matériaux employées pour la fabrication de l'installation sont rapportées à la durée de vie d'un module, exprimée en fonction du nombre d'unités fonctionnelles que celui-ci produit dans sa durée de vie. Ce sont ces mêmes masses de

plastiques qui seront, lors de la fin de vie, transportées jusqu'au lieu d'incinération et incinérées. Les calculs effectués sont explicités par l'**Équation 3.11**.

Équation 3.11

$$m_{plastique} = \frac{m_{Plastique1Module}}{N_{UF_LC}}$$

Où,

$M_{Plastique1Module}$ = Masse de plastique (PVDC, PVC ou PU) utilisé pour la fabrication d'un module (= $T_{xPVDC, PVC, PU} * m_{Module}$)
 N_{UF_LC} = Nombre d'unité fonctionnelle qu'un module produit au cours de sa durée de vie

En revanche, il a été impossible d'obtenir des données sur l'énergie, l'eau et autres intrants consommés lors de l'étape de mise en forme et d'assemblage des modules. Ceux-ci ne sont donc pas inclus dans cette étude, et l'amélioration de l'exhaustivité des données sur la fabrication des modules d'ultrafiltration apparaît d'ores et déjà comme une piste d'amélioration notable pour aller plus loin dans l'étude des impacts environnementaux des procédés de filtration membranaires.

3.2.3 Résultats d'inventaire

L'utilisation des équations détaillées précédemment pour la construction d'un inventaire de production qui mettrait en jeu des conditions opératoires fixes, à savoir une unique PTM et une unique vitesse tangentielle, est réalisable à la main. En revanche, réaliser la même opération pour plusieurs couples (PTM, u) devient laborieux. Aussi, la fonction paramétrage de Simapro a été utilisée pour obtenir les résultats d'émissions et d'extractions pour plusieurs conditions opératoires. Pour cela, deux types de « paramètres » peuvent être entrés dans Simapro :

- Les « *paramètres d'entrée* » qui représentent les valeurs fixées pour cette étude et qui sont indépendants les uns des autres : les paramètres géographiques, les paramètres structurels et les conditions opératoires (Cf. **Figure 3.6**). Dans un premier temps, une valeur fixe est associée à chacun de ces paramètres, mais lors du calcul des résultats d'inventaires, le paramétrage permet justement d'obtenir des réponses concernant la variation de ces paramètres par la mise en place d'un jeu de valeurs (**Tableau 3.2**).
- Les « *paramètres calculés* » qui sont issus des équations présentées précédemment et qui font entrer en jeu les différents paramètres d'entrée. Ils sont présentés **Tableau 3.3**, ainsi que les équations auxquelles ils se réfèrent.

L'ensemble des paramètres apparaît par ailleurs **Figure 3.6**.

Les équations présentées **Tableau 3.3** ne sont pas strictement similaires à celles présentées auparavant. Cela est dû à la manière dont le procédé d'ultrafiltration est modélisé dans Simapro. En effet, afin d'obtenir des résultats exploitables, l'opération unitaire a été modélisée selon quatre fiches :

- « Fabrication d'un module d'ultrafiltration » ;
- « Filtration sur un module pendant une heure » ;
- « Un cycle de nettoyage pour un module » ;
- « Fin de vie d'un module d'ultrafiltration ».

Ces quatre fiches (**Annexe V.2**) sont ensuite pondérées et agencées en une même fiche afin de modéliser la production d'une unité fonctionnelle. Le schéma descriptif de ceci apparaît **Figure 3.8**.

Tableau 3.2 Paramétrage sous Simapro - Paramètres d'entrée pour u = 0,15 m/s

| Paramètres d'entrée | Valeurs de base | Description du paramètre |
|-------------------------------------|-----------------|--|
| Dist_FournisseurSoude_Prod | 200 | Distance entre le fournisseur de soude et le laboratoire (km) |
| Dist_Prod_FdVEffluents | 500 | Distance entre le laboratoire et le centre de traitement des effluents chimiques (km) |
| Dist_Prod_IncinerateurSolide | 50 | Distance entre le laboratoire et le lieu d'incinération des déchets solides (km) |
| I_Nettoyage | 100 | Intervalle entre deux nettoyages (nombre d'unités fonctionnelles produites entre deux nettoyages, pour l'installation totale) (UF) |
| m_Module | 0,88 | Masse totale d'un module (kg) |
| m_Soude_Nettoyage | 0,8 | Masse de soude utilisée pour un cycle de nettoyage (kg) |
| N_UF_LC | 1000 | Nombre d'unités fonctionnelles qu'un module produit au cours de sa durée de vie (-) |
| PTMf* | 1,2 | Pression transmembranaire employée lors de la filtration (bar) |
| PTMn | 0,4 | Pression transmembranaire employée lors du nettoyage (bar) |
| Qc_Filtration* | 0,0000386 | Débit de circulation employé lors de la filtration (m ³ /s) |
| Qc_Nettoyage | 0,0000386 | Débit de circulation employé lors du nettoyage (m ³ /s) |
| Rdt_Pompe | 0,75 | Rendement des pompes employées pour la filtration et le nettoyage (%) |
| Rho_Eau | 1000 | Masse volumique de l'eau (kg/m ³) |
| Rho_Extrait | 1068 | Masse volumique de l'extrait (kg/m ³) |
| Rho_Soude | 1043 | Masse volumique de la soude 1M à 20°C (kg/m ³) |
| S | 1,15 | Surface membranaire (m ²) |
| t_Lavage | 0,5 | Temps du lavage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (h) |
| t_Rincage_1 | 0,5 | Temps du premier rinçage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (h) |
| t_Rincage_2 | 2 | Temps du second rinçage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (h) |
| Tx_PU | 0,2 | Taux de PU dans un module (%) |
| Tx_PVC | 0,6 | Taux de PVC dans un module (%) |
| Tx_PVDC | 0,2 | Taux de PVDC dans un module (%) |
| Qp_UF | 100 | Débit de perméat produit pour une unité fonctionnelle (l/h) |
| V_Eau_Rincage_1 | 20 | Volume total d'eau utilisé pour le premier rinçage pour une séquence de nettoyage (l) |
| V_Eau_Lavage | 20 | Volume total d'eau utilisé pour le lavage à la soude pour une séquence de nettoyage (l) |
| V_Eau_Rincage_2 | 120 | Volume total d'eau utilisé pour le second lavage pour une séquence de nettoyage (l) |

* Paramètres d'entrée dont la valeur sera paramétrée lors du calcul de l'inventaire des émissions et extractions

Tableau 3.3 Paramétrage sous Simapro – Paramètres calculés pour u = 0,15 m/s

| Source de calcul | Paramètres calculés | Equation | Description du paramètre |
|------------------|---------------------|--|---|
| Équation 3.1 | Qp_module | $((-5,8852*PTMf*PTMf + 17,515*PTMf - 2,5664)*S)$ | Débit de perméat produit par un module lors de la filtration selon la PTM employée pour un débit de circulation (et donc une vitesse tangentielle) fixé (l/h) |
| Équation 3.3 | Qa_Module | $(2*Qp_module)/(3600*1000)$ | Débit d'alimentation de la cuve lorsque l'on filtre sur un module (m ³ /s) |
| Équation 3.2 | N_Module | $Qp_UF/(Qp_module)$ | Nombre de modules nécessaires à la production d'une unité fonctionnelle |
| Équation 3.3 | E_Alimentation | $1*(Rho_Extrait*9,81*10*1*Qa_Module)/Rdt_Pompe$ | Energie utilisée pour l'alimentation de la cuve en extrait à concentrer (Wh) |
| Équation 3.4 | E_Circulation | $1*(Rho_Extrait*9,81*10*(PTMf+1)*Qc_Filtration)/Rdt_Pompe$ | Energie utilisée pour la circulation de l'extrait à concentrer (Wh) |
| Équation 3.5 | E_Filtration | $E_Alimentation + E_Circulation$ | Energie totale pour filtrer sur un module pendant 1h dans les conditions fixées (Wh) |
| Équation 3.6 | E_Rincage_1 | $(Rho_Eau*9,81*10*PTMn*Qc_Nettoyage*t_Rincage_1)/Rdt_Pompe$ | Energie du premier rincage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (Wh) |
| Équation 3.7 | E_Lavage | $(Rho_Soude*9,81*10*PTMn*Qc_Nettoyage*t_Lavage)/Rdt_Pompe$ | Energie du lavage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (Wh) |
| Équation 3.6 | E_Rincage_2 | $(1000*9,81*10*PTMn*Qc_Nettoyage*t_Rincage_2)/Rdt_Pompe$ | Energie du second rincage pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (Wh) |
| Équation 3.8 | E_Nettoyage | $(E_Rincage_1 + E_Lavage + E_Rincage_2)$ | Energie totale pour un cycle de nettoyage dans les conditions fixées (Wh) |
| Équation 3.9 | V_Eau_Nettoyage | $V_Eau_Rincage_1 + V_Eau_Lavage + V_Eau_Rincage_2$ | Volume total d'eau utilisé pour un cycle de nettoyage (l) |

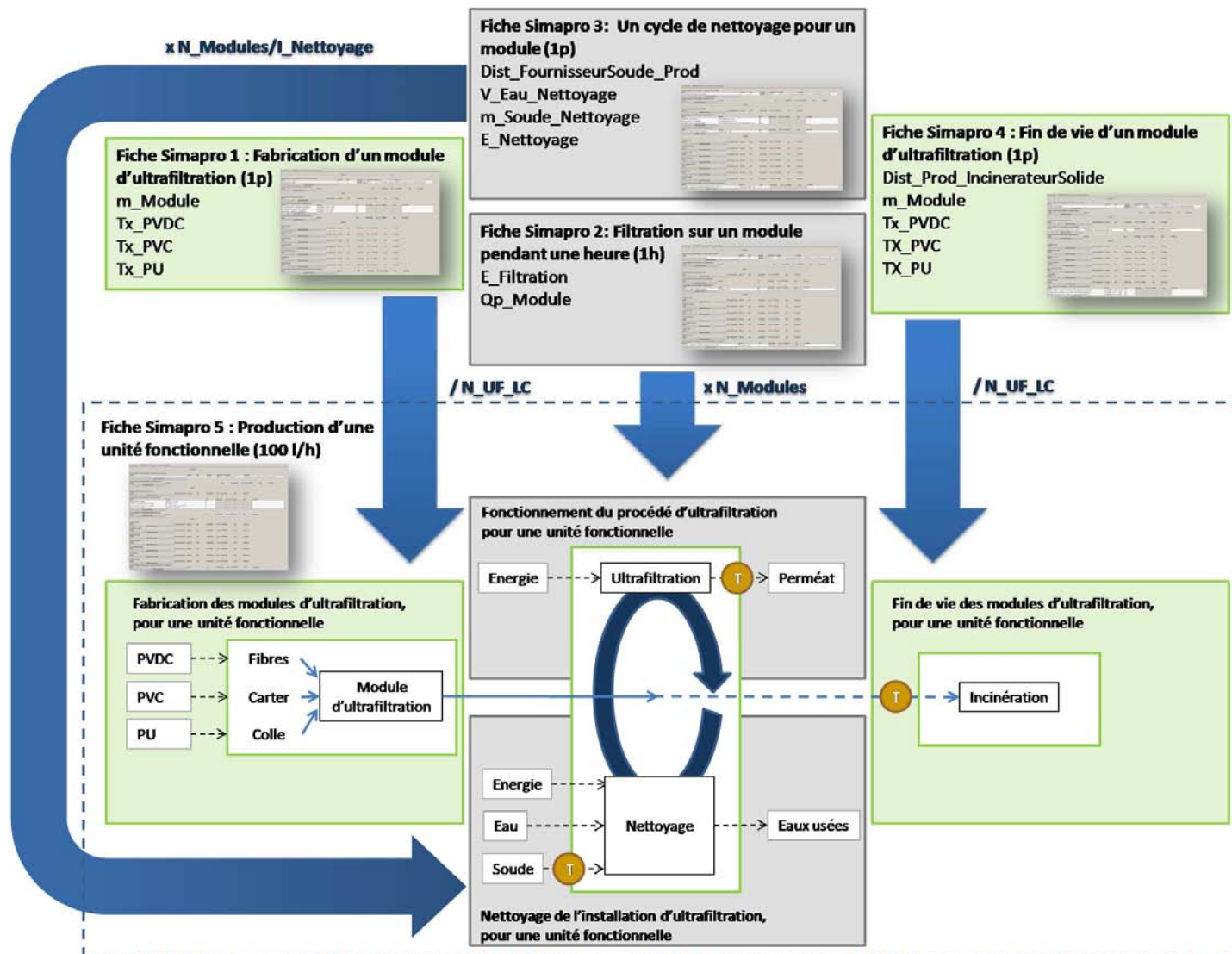


Figure 3.8 Schéma descriptif de la modélisation du procédé unitaire d'ultrafiltration sous Simapro

3.3 RÉPONSES AMENÉES PAR LE COUPLAGE DU MODÈLE EXPÉRIMENTAL AVEC LA DÉMARCHE ACV POUR L'ANALYSE DE L'ÉTAPE D'ULTRAFILTRATION

3.3.1 ACV préliminaire de l'opération unitaire d'ultrafiltration

Afin d'avoir une idée de la contribution environnementale de chaque étape considérée dans l'opération unitaire d'ultrafiltration, une analyse des impacts environnementaux a été réalisée en fixant chacune des variables d'entrée. Pour cela, il est apparu judicieux de fixer les paramètres structurels au plus proche de ce qui a été mis en œuvre et observé au niveau expérimental (Cf. **Paragraphe 3.1.2**). Pour le choix des conditions expérimentales, il a été choisi de se positionner sur une pression transmembranaire de filtration et une vitesse tangentielle intermédiaires (respectivement 1,2 bar et 0,15 m.s⁻¹). Les conditions employées sont celles qui figurent au **Tableau 3.2**.

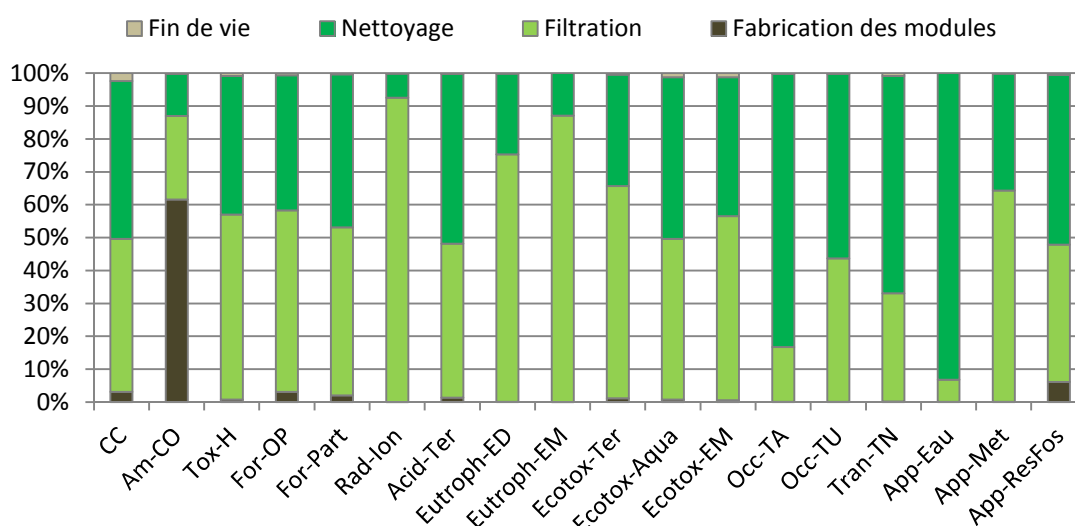


Figure 3.9 Contribution de chaque étape de l'opération unitaire d'ultrafiltration aux catégories d'impacts – Caractérisation intermédiaire avec ReCiPe Midpoint (H)

CC : Changement climatique ; **Am-CO** : Amincissement de la couche d'ozone ; **Tox-H** : Toxicité humaine ; **For-OP** : Formation d'oxydants photochimiques ; **For-Part** : Formation de particules ; **Rad-Ion** : Radiations ionisantes ; **Acid-Ter** : Acidification terrestre ; **Eutroph-ED** : Eutrophisation des eaux douces ; **Eutroph-EM** : Eutrophisation des eaux marines ; **Ecotox-Ter** : Ecotoxicité terrestre ; **Ecotox-ED** : Ecotoxicité eaux douces ; **Ecotox-EM** : Ecotoxicité eaux marines ; **Occ-TA** : Occupation des terres agricoles ; **Occ-TU** : Occupation des terres urbaines ; **Tran-TN** : Transformation des terres naturelles ; **App-Eau** : Appauvrissement des ressources en eau ; **App-Met** : Appauvrissement des ressources en métaux ; **App-ResFos** : Appauvrissement des ressources fossiles.

Dans le cadre des hypothèses émises, il apparaît que les étapes relatives aux installations ont un impact moins important que celles relatives au fonctionnement (filtration et nettoyage) pour la majorité des impacts. Cela vient confirmer les observations faites lors de l'étude de l'influence des conditions opératoires. Seul l'impact « amincissement de la couche d'ozone » présente une forte contribution de la fabrication des modules. L'analyse de la contribution des émissions et extractions à l'impact « amincissement de la couche d'ozone » est présentée **Figure 3.10** et permet d'affirmer que cette tendance est majoritairement due à la production de polyvinylidènechlorure (PVDC). L'observation du même type de réseau permet de construire la **Figure 3.11**.

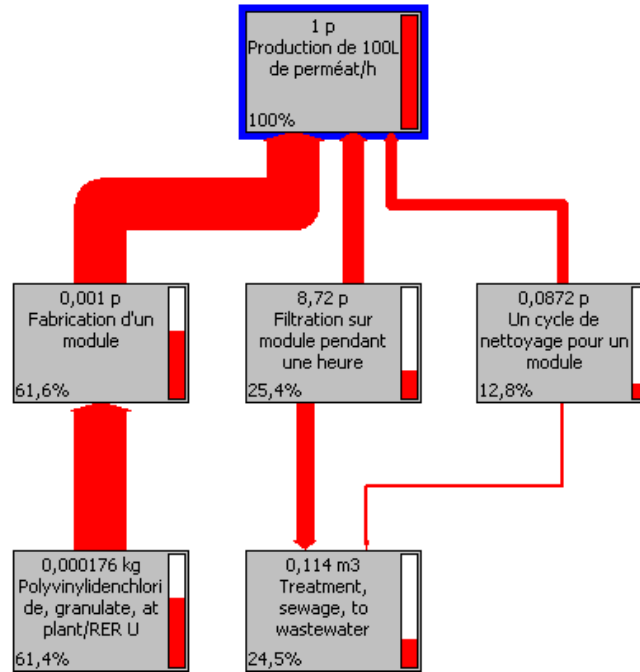


Figure 3.10 Réseau illustrant la contribution des principaux flux élémentaires de l'inventaire de production à l'impact « amincissement de la couche d'ozone » avec un seuil de coupure de 8 % - Production de 100 L/h de perméat avec la méthode ReCiPe (H) *Midpoint*

Ce réseau est extrait des résultats fournis par le logiciel Simapro. Les flux élémentaires sont exprimés en anglais, mais la traduction de ceux-ci est disponible en Annexe IV.1.

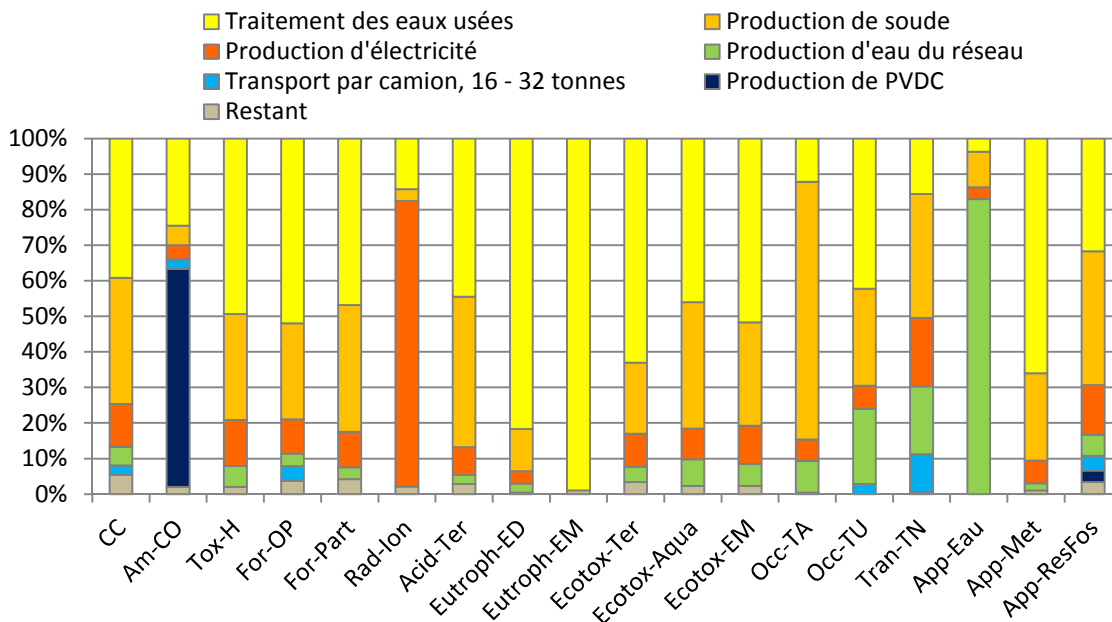


Figure 3.11 Contribution des flux élémentaires aux catégories d'impacts – Caractérisation intermédiaire avec ReCiPe *Midpoint* (H)

CC : Changement climatique ; Am-CO : Amincissement de la couche d'ozone ; Tox-H : Toxicité humaine ; For-OP : Formation d'oxydants photochimiques ; For-Part : Formation de particules ; Rad-Ion : Radiations ionisantes ; Acid-Ter : Acidification terrestre ; Eutroph-ED : Eutrophisation des eaux douces ; Eutroph-EM : Eutrophisation des eaux marines ; Ecotox-Ter : Ecotoxicité terrestre ; Ecotox-ED : Ecotoxicité eaux douces ; Ecotox-EM : Ecotoxicité eaux marines ; Occ-TA : Occupation des terres agricoles ; Occ-TU : Occupation des terres urbaines ; Tran-TN : Transformation des terres naturelles ; App-Eau : Appauvrissement des ressources en eau ; App-Met : Appauvrissement des ressources en minerais ; App-ResFos : Appauvrissement des ressources fossiles.

Il apparaît clairement que :

- Le « traitement des eaux usées » semble être le flux élémentaire prépondérant pour cette opération unitaire. Ces eaux usées comprennent à la fois le perméat et les effluents générés par le nettoyage des membranes. Aussi, plusieurs leviers d'action sont identifiés. Premièrement, il pourrait être intéressant d'étudier le recyclage du perméat au sein même du procédé. L'étude de l'influence de la diminution des quantités d'eau de lavage sur l'efficacité du nettoyage semble être une deuxième solution pertinente. Cela peut en outre passer par l'allongement de l'intervalle entre deux nettoyages ($I_{\text{Nettoyage}}$). Cependant, des efforts de modélisation doivent alors être faits pour tenir compte dans les relations utilisées de l'effet de ces modifications sur le reste des paramètres (sur les flux de perméat ultérieurs, sur la durée de vie des membranes, etc...).
- La production de la soude est également un flux qui contribue beaucoup aux impacts. Les leviers d'action permettant de diminuer ces quantités sont les mêmes que ceux permettant de diminuer les quantités d'eau de lavage.
- Enfin, la production d'électricité nécessaire à la filtration et au nettoyage des modules apparaît également comme un point à améliorer.

L'objet de ce chapitre n'est pas d'étudier tout ces points, mais de démontrer que le couplage entre la modélisation des procédés (ici un modèle expérimental) et l'ACV peut permettre une analyse plus fine des impacts environnementaux et leur intégration comme critère de choix lors de la conception des opérations unitaires. Aussi, l'étude de l'influence des valeurs de PTM et de vitesse tangentielle abordée dans la partie suivante en est un exemple.

3.3.2 Etude de l'influence des conditions opératoires sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration

Dans un premier temps, cette étude a été menée pour étudier l'influence des conditions opératoires sur les impacts environnementaux de l'ensemble de l'opération unitaire d'ultrafiltration. Rappelons que les conditions opératoires employées dans cette première étude sont celles relatives aux hypothèses initiales, par ailleurs référencées **Tableau 3.2**. Dans cette partie, seules les valeurs de la pression transmembranaire de filtration (PTMf) et la vitesse tangentielle (donc le débit de circulation, $Q_{\text{C}_\text{Filtration}}$) ont fait l'objet d'un paramétrage. Pour cela, cinq fichiers correspondant chacun à une vitesse tangentielle ont été créés. Dans chacun de ces fichiers, au moment de lancer la caractérisation avec Simapro, un jeu de valeur pour la PTMf est créé. Le logiciel fournit alors les résultats pour l'ensemble de ces valeurs de PTMf en une seule fois. La création de cinq fichiers distincts aurait pu être évitée en utilisant une relation polynomiale unique décrivant le flux de perméat en fonction de la PTMf et de la vitesse tangentielle.

Ceci permet d'obtenir les impacts environnementaux de l'opération unitaire d'ultrafiltration en fonction de l'évolution de la pression transmembranaire pour les différentes vitesses de circulation (**Figure 3.12**).

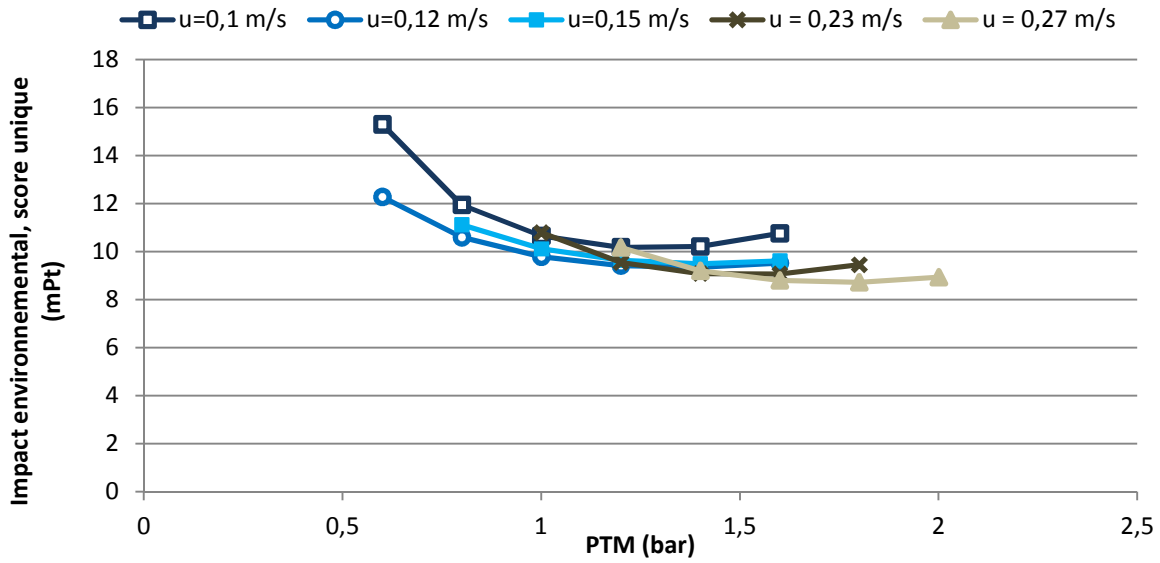


Figure 3.12 Evolution des impacts environnementaux en fonction de la pression transmembranaire pour différentes vitesses de circulation pour l'ensemble de l'opération unitaire – Résultats en score unique avec ReCiPe (H).

Cependant, ces résultats présentent l'influence des conditions opératoires pour l'ensemble du procédé unitaire, il est donc difficile d'apporter une explication aux tendances observées. Pour cela, il est préférable de dissocier chacune des étapes du cycle de vie comme cela est présenté Figure 3.13 et Figure 3.14.

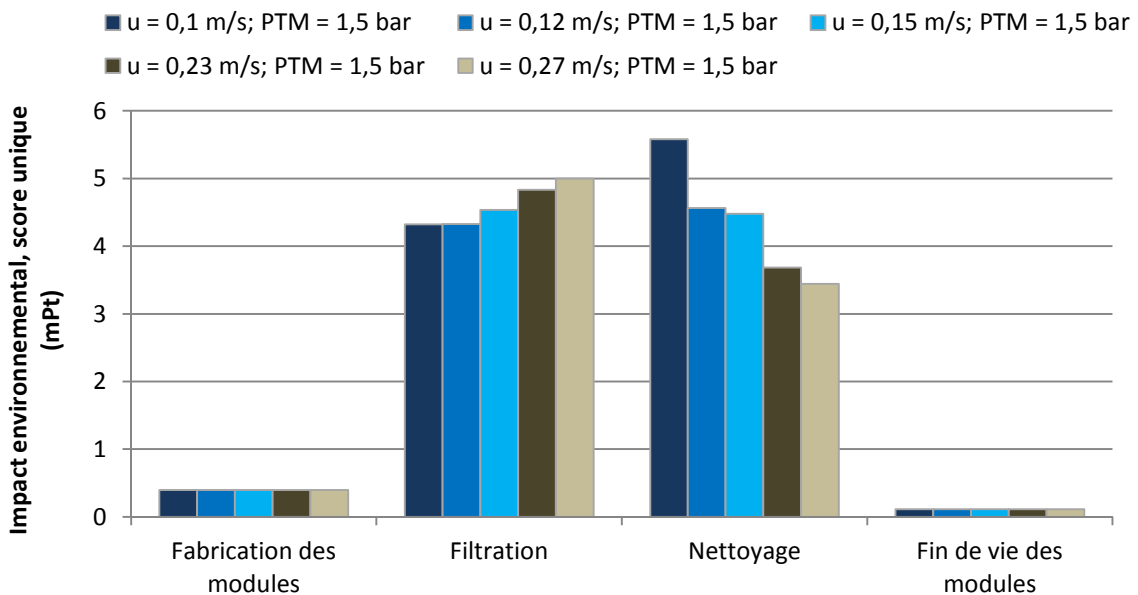


Figure 3.13 Impact environnemental de l'étape d'ultrafiltration par phase de cycle de vie du procédé à différentes vitesses de circulation, pour une PTM de filtration = 1,5 bar – Résultats en score unique avec ReCiPe (H)

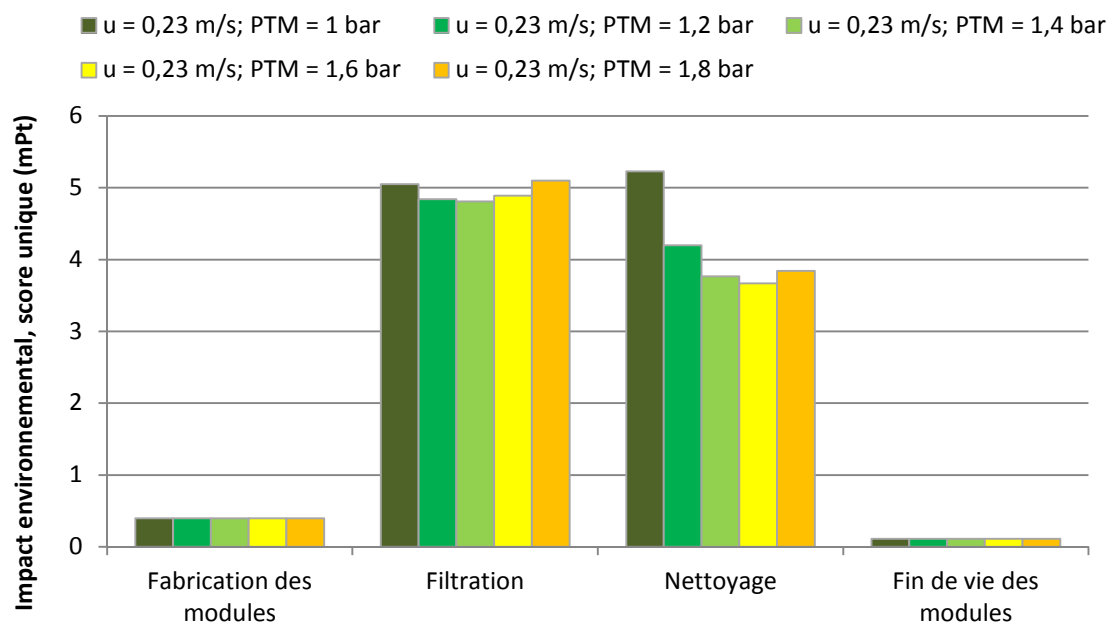


Figure 3.14 Impact environnemental de l'étape d'ultrafiltration par phase de cycle de vie du procédé à différentes PTM de filtration pour une vitesse de circulation = 0,23 m/s – Résultats en score unique avec ReCiPe (H)

Dans un premier temps, il convient d'observer que quelles que soient les pressions transmembranaires et les vitesses tangentielle utilisées, les étapes de filtration et de nettoyage sont prépondérantes sur celles de fabrication des modules et de leur fin de vie, ce qui est en cohérence avec les résultats obtenus par l'ACV préliminaire de l'opération unitaire.

Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse tangentielle à une PTM constante induit une augmentation des scores d'impact de l'étape de filtration. Cela signifie que le gain de flux généré par l'augmentation de la vitesse tangentielle, même s'il permet la diminution du nombre de modules, est contrebalancé par une augmentation de la consommation énergétique pour cette étape de l'ultrafiltration. A vitesse tangentielle constante et PTM variable, les impacts de la filtration ne varient quasiment pas, excepté à très forte PTM où le flux limite étant atteint et où le gain de flux de perméat ne suffit plus à contrebalancer l'augmentation de l'énergie nécessaire.

Concernant l'étape de nettoyage, l'augmentation de la vitesse tangentielle à pression constante et l'augmentation de la PTM à vitesse tangentielle constante induisent toutes deux une diminution des impacts environnementaux en score unique (**Figure 3.13** et **Figure 3.14**). L'énergie nécessaire au nettoyage d'un module est uniquement dépendante de la vitesse tangentielle employée et de la PTM, qui est fixée (Cf. **Partie 3.2.2.1**). En revanche, l'étape de nettoyage nécessaire pour produire une unité fonctionnelle dépend également du nombre de modules (**Figure 3.8**). Lorsque la PTM est constante et que la vitesse tangentielle augmente, l'énergie nécessaire au nettoyage d'un module augmente, mais comme le nombre de modules à nettoyer diminue et que la fréquence de nettoyage est indépendante du nombre de modules de l'installation, les impacts globaux de cette étape diminuent. Lorsque la vitesse tangentielle est constante et que la PTM augmente, l'énergie nécessaire au nettoyage d'un module est constante,

et le nombre de modules nécessaires à la production d'une unité fonctionnelle étant moins important, l'impact global du nettoyage diminue.

Ces observations permettent à présent d'expliquer les tendances observées **Figure 3.12**. Les conditions opératoires de pression transmembranaire et de vitesse tangentielle n'ont aucun effet sur les impacts dus aux installations d'ultrafiltration (fabrication des modules et fin de vie). En effet, le nombre de module est modifié par ces deux variables, mais comme la durée de vie d'un module est exprimée en nombre d'unité fonctionnelle produite par un seul module, le nombre de module ne vient pas jouer sur les impacts dus aux infrastructures. Ce serait le cas si cette durée de vie était affinée en prenant en compte la fréquence des lavages ou les conditions de filtration utilisées. Par contre, la filtration et le nettoyage sont dépendants de ces deux facteurs. A vitesse tangentielle variable et PTM constante, il est observé une augmentation des impacts dus à la filtration alors que ceux relatifs au nettoyage diminuent. Ces deux tendances ont donc un effet contraire, ce qui explique que la vitesse tangentielle semble ne pas être un paramètre significatif lors de la prise en compte de ses variations pour l'évaluation des impacts environnementaux globaux de l'ultrafiltration. A PTM variable et vitesse tangentielle constante, les impacts de la filtration sont pratiquement constants alors que ceux du nettoyage diminuent. Ainsi, sur la **Figure 3.12**, l'augmentation de la PTM se présente comme un paramètre significatif permettant la diminution des impacts environnementaux en score unique de l'opération unitaire d'ultrafiltration.

Au regard de ceci, il convient tout de même de remarquer que pour que l'influence de la PTM et de la vitesse tangentielle soit significative, il est nécessaire que la consommation énergétique apparaisse comme une donnée d'entrée fortement contributive. En effet, lors de l'inventaire de production, ces paramètres entrent en jeu uniquement dans le calcul des énergies de filtration et de nettoyage ainsi que dans le calcul du nombre de modules. Si la part de l'énergie dépensée était largement inférieure à une autre donnée d'inventaire, l'impact de sa variation serait absorbé par l'impact de cette autre donnée d'entrée et il deviendrait superflu de s'attacher à étudier l'effet des conditions opératoires. Par exemple, si l'impact de PVDC impliqué dans la composition des modules était prépondérant sur l'énergie, il faudrait s'attacher plutôt à étudier l'influence de la composition des modules sur les impacts environnementaux.

Ainsi, l'approche méthodologique qui a été employée, à savoir la réalisation d'une ACV préliminaire avant l'étude plus poussée des paramètres opératoires, prend tout son sens.

3.3.3 Etude de l'influence des paramètres structurels sur les impacts environnementaux de l'ultrafiltration

Dans la partie précédente, il a été montré que les étapes de fabrication et de fin de vie des modules n'avaient pas une influence majeure sur les impacts environnementaux. Cependant, ceci est valable pour les conditions structurelles qui sont posées dans les hypothèses initiales. Aussi, il est apparu intéressant, d'étudier à partir de quel moment l'impact des installations devient supérieur à celui du fonctionnement. L'observation de la **Figure 3.8** permet de constater que cela va être surtout dépendant de la durée de vie des modules, exprimée en nombre d'unités fonctionnelles produites au cours d'une durée de vie ($N_{UF,LC}$).

Pour tester l'influence de la durée de vie d'un module sur l'opération unitaire d'ultrafiltration, les quatre phases du cycle de vie étudiées auparavant ont été rassemblées en deux catégories :

- La catégorie « **Infrastructures** » rassemble la fabrication des modules et leur fin de vie.
- La catégorie « **Fonctionnement** » rassemble l'étape de filtration de l'extrait et le nettoyage associé.

Sur la **Figure 3.15**, les impacts en score unique dus au fonctionnement et aux infrastructures sont représentés. Ceux du fonctionnement sont représentés pour deux conditions de filtration (PTMf ; u). Ces couples ont été choisis en rapport avec les résultats obtenus **Figure 3.12**, afin d'obtenir une représentation des impacts les plus faibles et les plus forts que peut générer le fonctionnement.

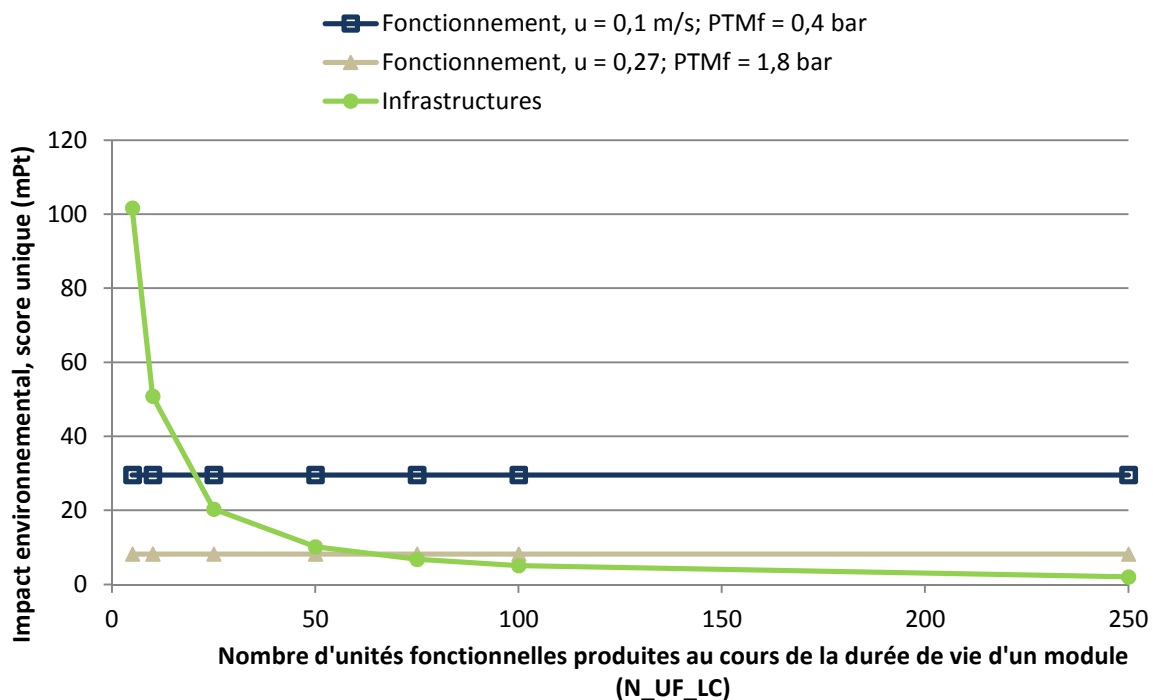


Figure 3.15 Influence de la durée de vie d'un module sur l'impact environnemental des infrastructures et du fonctionnement en score unique – Résultats avec ReCiPe (H).

Quelle que soit la durée de vie d'un module, l'impact dû au fonctionnement pour un couple (PTMf, u) choisi ne varie pas puisque la durée de vie d'un module n'entre pas en jeu dans le calcul de l'inventaire de production de la filtration et du nettoyage. De même, quelles que soient les conditions opératoires choisies, la courbe relative à l'impact environnemental des infrastructures est la même. En effet, la pression transmembranaire de filtration et la vitesse tangentielle n'entrent pas en jeu dans le calcul de l'inventaire de production relatif aux infrastructures. **Figure 3.16**, une décroissance de l'impact dû aux infrastructures est observée si la durée de vie des modules est augmentée. Ceci permet de définir si ce sont les infrastructures ou le fonctionnement qui sont prépondérants.

La **Figure 3.16** représente le pourcentage de participation de chacune des catégories à l'impact en score unique.

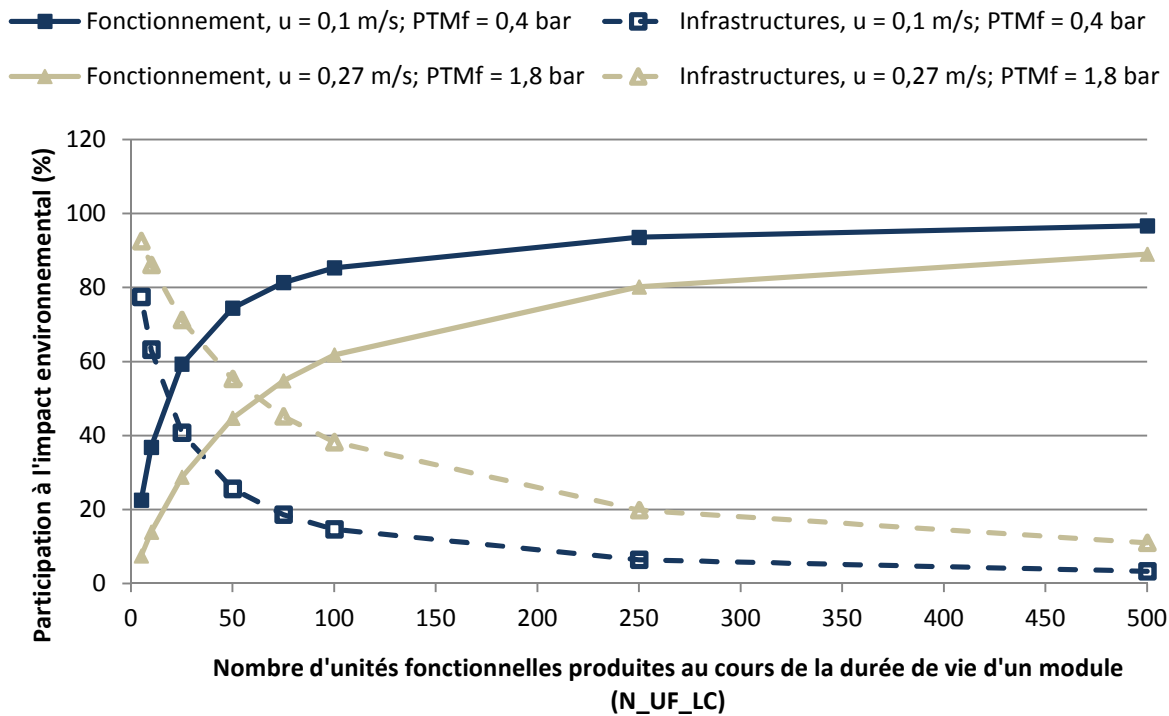


Figure 3.16 Influence de la durée de vie d'un module sur la contribution en pourcentage des infrastructures et du fonctionnement aux impacts environnementaux – Résultats avec ReCiPe (H).

Ces figures font apparaître plus clairement que :

- Au-delà d'un certain nombre d'unités fonctionnelles produites dans la durée de vie d'un module (ici 75), l'impact dû aux infrastructures est inférieur à celui du fonctionnement. Dans ce domaine là, l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement pourra donc avoir une influence significative sur la totalité du système considéré pour l'opération unitaire d'ultrafiltration.
- Il existe une fourchette (entre 75 et 20 unités fonctionnelles produites dans la durée de vie d'un module) où la part de l'impact due aux infrastructures sera inférieure ou supérieure à celui du fonctionnement selon les conditions opératoires choisies. Il sera dans ce domaine également intéressant de tester l'influence des conditions opératoires.
- En deçà d'un certain nombre d'unités fonctionnelles produites dans la durée de vie d'un module (ici 20), les infrastructures commencent à avoir un impact prépondérant par rapport au fonctionnement. Dans ce domaine, il sera donc plutôt intéressant d'avoir une réflexion sur l'influence de la composition des modules et de leur fin de vie. Bien entendu, envisager des modules aux durées de vie si courtes paraît peu probable, mais il faut rappeler que les hypothèses posées sur la fabrication des modules sont restrictives pour l'impact environnemental relatif aux infrastructures : les transports, l'énergie, les matières premières autres que les plastiques constitutifs des membranes et la production

d'effluents de fabrication ne sont pas considérés. De cette façon, l'impact des infrastructures pourrait être augmenté.

Cette approche permet de définir, pour des performances de filtrations données, quelle doit être la durée de vie minimum des membranes pour que l'impact des infrastructures puisse être négligé.

3.4 CONCLUSION

L'étude que nous venons de mener ne vise pas à apporter des réponses chiffrées sur la mise en place d'une opération unitaire d'ultrafiltration. En effet, les données disponibles, tant au niveau du fonctionnement du procédé qu'à celui des données d'émissions et extractions, ne sont pas encore suffisamment précises pour pouvoir amener ce genre de réponses quantitatives. En revanche, elle a permis de mettre en avant l'intérêt que peut avoir l'utilisation de la méthodologie ACV dans la conception de procédés de séparation membranaire. L'adoption d'une approche systémique sur l'opération unitaire apporte des éléments de réponses qualitatifs. Aussi, certaines variables apparaissent comme déterminantes dans les choix stratégiques effectués pour la minimisation des impacts environnementaux :

- Les **conditions opératoires** utilisées pour la filtration peuvent avoir un impact notable si cette étape du cycle de vie apparaît comme fortement contributive aux impacts environnementaux. L'obtention d'un modèle expérimental d'ultrafiltration et l'utilisation de la fonction de paramétrage de Simapro permet de définir quelle combinaison (PTM, u) est optimale d'un point de vue environnemental.
- Les **choix relatifs au nettoyage** en font une étape plus ou moins génératrice d'impacts environnementaux. La **fréquence de nettoyage**, les **volumes d'eau** et les **quantités d'agents chimiques** introduits en sont des paramètres déterminants. L'opérateur sera toujours tiraillé entre le choix de laver plus souvent afin de maintenir un flux de perméat élevé, ou de laver moins souvent, quitte à obtenir de moins bon flux de perméat. Les impacts environnementaux générés dans l'un ou l'autre des cas de figure peuvent être un critère d'aide à la décision.
- La **durée de vie des modules**, leur **composition** et la gestion de leur **fin de vie** sont déterminants pour les impacts générés par les infrastructures. Des études mettant en jeu des scénarios testant différentes compositions de modules pourraient être réalisées en vue d'optimiser la conception de ceux-ci. Néanmoins, un effort conséquent pour l'acquisition de données doit être fait à ce niveau :
 - d'une part, pour les procédés de fabrication et d'assemblage des modules, pour lesquels nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune information ;
 - d'autre part, pour les données d'émissions et d'extractions des matériaux spécifiques constitutifs des membranes qui, actuellement, ne figurent pas dans la base de données Ecoinvent v2.2.

Il est ici nécessaire de revenir à l'importance de la modélisation des procédés unitaires. Le modèle expérimental obtenu pour l'ultrafiltration corrèle la pression transmembranaire au flux de

perméat obtenu. Pour étudier l'influence de la fréquence du nettoyage, il faudrait disposer d'un modèle qui fournirait le flux de perméat en fonction de cette fréquence. L'idéal serait d'obtenir un modèle prenant en compte le maximum de paramètres en une même équation afin d'éviter la problématique rencontrée avec le modèle expérimental d'ultrafiltration qui impose la création de plusieurs fichiers Simapro car le modèle ne peut faire varier qu'un seul paramètre à la fois.

Cependant, Simapro est un logiciel principalement conçu pour la réalisation d'ACV-produit. Il est assez malléable pour pouvoir en faire un usage pour l'ACV des procédés sans tenir compte des conditions opératoires et structurelles, mais l'outil de paramétrage est limité. En réponse à ceci, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- l'emploi d'une version plus évoluée de Simapro (version Developer®), qui permet de lier les feuilles d'inventaire à des cellules d'un classeur Excel. Le paramétrage pourrait alors être réalisé dans Excel, l'emploi de fonctions conditionnelles ou de macro permettrait alors de bâtir des modèles plus complexes et de n'exploiter que leur résultat dans Simapro.
- l'emploi d'un logiciel permettant de réaliser des ACV, mais plus adapté à une utilisation pour les procédés.

4 CONCLUSION ET PRÉCONISATIONS MÉTHODOLOGIQUES

Ce chapitre a permis d'étudier deux exemples d'ACV appliquées à des procédés unitaires. Un premier concerne l'étape de précipitation et la mise en place d'un recyclage de l'éthanol par distillation du mélange éthanol-eau obtenu suite à l'isolation du précipité hémicellulosique. Un second s'intéresse à l'opération de concentration par ultrafiltration. En effet, dans le chapitre précédent, l'ACV globale du procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses de paille et son de blé a identifié la précipitation de l'éthanol comme une étape prépondérante dans la génération des impacts environnementaux. L'ultrafiltration a, quant à elle, été identifiée comme une étape au fort potentiel d'amélioration, notamment concernant le protocole de nettoyage à mettre en œuvre.

L'originalité des études menées ici réside dans la prise en compte de la variabilité des paramètres opératoires pour la réalisation de l'ACV. Pour cela, la modélisation des procédés étudiés, qu'elle passe par une modélisation obtenue par simulation logicielle (recyclage de l'éthanol) ou par l'utilisation de modèles expérimentaux (ultrafiltration), a été couplée à la démarche ACV.

Dans l'étude du recyclage de l'éthanol, la simulation a permis d'obtenir les données d'inventaire de production pour différentes conditions opératoires de recyclage. Par injection des résultats d'inventaire dans le logiciel Simapro, l'ACV pour plusieurs conditions opératoires a pu être réalisée. Suite à cela, les conditions optimales d'un point de vue environnemental ont été utilisées pour réaliser l'ACV d'un scénario où le recyclage de l'éthanol serait envisagé.

Dans l'étude relative à l'ultrafiltration, l'ACV de l'opération unitaire a été réalisée dans un premier temps pour des conditions fixes, permettant ainsi d'obtenir des réponses préliminaires sur les facteurs prépondérants de cette étape. Le paramétrage réalisé dans Simapro a permis l'insertion du modèle expérimental obtenu au préalable sur cette opération, et ainsi de considérer l'influence de la variation des conditions opératoires de filtration (PTM, u). Par ailleurs, ce même paramétrage a également permis de tester l'influence des paramètres structurels sur les impacts environnementaux générés. Les résultats de l'opération unitaire conçue et optimisée par cette démarche pourraient ensuite être réinsérés dans une ACV plus générale pour regarder l'influence des nouvelles conditions utilisées sur la totalité du procédé dans lequel l'opération unitaire s'insère.

Lors de ces deux études, les résultats de modèles ont donc bien été utilisés pour procéder à une analyse plus fine des opérations unitaires, en conditions opératoires variables. Le schéma conceptuel de ceci est présenté **Figure 4.1**.

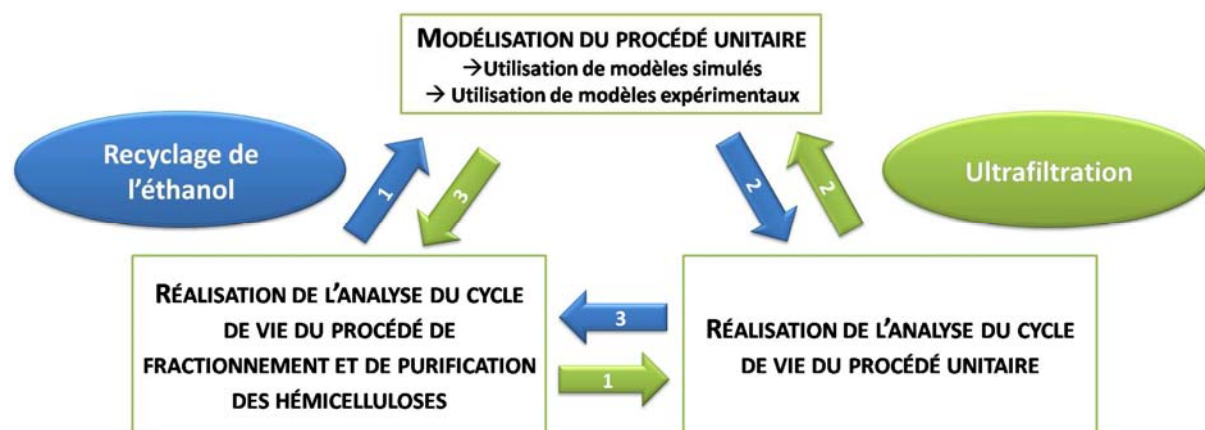


Figure 4.1 Schéma conceptuel de la démarche employée pour réaliser l'ACV des procédés unitaires avec intégration des conditions opératoires

Ces deux études de cas ont abouti à la mise en avant de certains points-clés, qui permettent de générer des préconisations de mise en œuvre de la méthode, généralisable à différents procédés unitaires.

- En premier lieu, il convient d'analyser qualitativement le procédé et d'identifier tous les paramètres qui peuvent avoir un effet significatif sur les résultats de l'ACV. Dans l'étude du recyclage de l'éthanol, le taux de reflux et le taux de récupération en éthanol ont été identifiés. L'impact des infrastructures y est négligé, mais des paramètres structurels auraient pu être envisagés. Pour l'ultrafiltration, l'ensemble de paramètres d'importance ont été listés afin de concevoir le paramétrage.
- Ensuite il s'agit de mettre en place une ACV globale sur le procédé unitaire en fixant à la fois les paramètres structurels de l'installation, mais également les conditions opératoires. Ceci permet d'identifier les étapes prédominantes pour des conditions opératoires fixées et pour des caractéristiques structurelles fixées. Les parties de définition des objectifs et du champ de l'étude ainsi que de construction de l'inventaire seront étroitement liées à la première étape et permettront de l'affiner. Les conditions opératoires et structurelles utilisées peuvent être choisies selon différents critères : valeurs moyennes, valeurs fournissant les meilleurs rendements, valeurs testées expérimentalement, valeurs bibliographiques, etc...
- Une fois l'ACV globale réalisée, il convient de mener une étude de sensibilité sur les étapes de l'opération unitaire qui ressortent comme fortement contributives aux impacts environnementaux en faisant varier les paramètres identifiés au préalable qui s'y rattachent. Cela peut passer notamment par l'utilisation de modèles expérimentaux ou simulés comme cela l'a été démontré avec les deux études menées dans ce chapitre.
- Enfin, une fois l'opération unitaire étudiée pour différentes configurations et paramètres, les résultats obtenus peuvent être réinjectés dans l'étude globale menée au départ enfin d'estimer les changements apportés par les nouveaux résultats sur les conclusions globales. C'est ce qui a été réalisé avec l'étude de la prise en compte du recyclage de l'éthanol.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La valorisation de la biomasse constitue l'une des voies importantes choisie par l'Union Européenne et la France pour participer à la maîtrise des consommations de ressources non renouvelables. A ce titre, elle est appelée à prendre une part croissante dans de nombreux domaines : carburants, énergies, matériaux, chimie, etc. Pour cela, des voies de bioraffinerie efficaces, c'est-à-dire combinant une viabilité technique, environnementale et économique, doivent voir le jour.

Le projet « **Valowheat** : valorisation de résidus de blé pour la production de polymères végétaux, hémicelluloses et celluloses », a été construit en ce sens. L'objectif de la thèse visait à étudier Les performances techniques et environnementales d'un procédé de production, de purification et de valorisation d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle semi-industrielle. Pour cela, la mise en place du procédé à échelle pilote a été réalisé et la méthodologie d'analyse du cycle de vie a été appliquée au procédé pour l'analyse des impacts environnementaux. Cette conclusion reprend les questionnements scientifiques posés initialement et amène une réflexion sur les perspectives engendrées par les résultats obtenus.

Le procédé, étudié pour ses performances techniques au **Chapitre III**, a mis en œuvre un extrudeur bi-vis et une série d'étapes de concentration-purification pour obtenir des poudres d'hémicelluloses. La comparaison des performances techniques d'opérations unitaires ayant des fonctions similaires a conduit à évaluer les performances de ce procédé, pour les différentes configurations envisagées et pour deux conditions d'extrusion. Aussi, les questionnements scientifiques étaient les suivants :

- *Quelle est la faisabilité, à une échelle pilote, d'un procédé de fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrusion bi-vis suivi d'étapes de concentration et de purification telles que l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine ? Quels sont les avantages et inconvénients de chaque opération unitaire envisagée ? Quelles sont les performances du procédé, selon les différentes configurations envisagées et selon les conditions d'extrusion mises en œuvre, en termes de rendements en hémicelluloses et de puretés des poudres récupérées ?*

La production de volumes d'extraits importants (400 kg) qui ont ensuite été traités et qui ont conduit à la production de poudres d'hémicelluloses (quantités > 1 kg) est la preuve que ce procédé est techniquement réalisable à l'échelle envisagée. Cependant, il convient de soulever certains points importants.

Tout d'abord, **l'importance d'une extraction efficace de la fraction amyliacée du son** doit être soulignée. En effet, un essai réalisé avec du son contenant plus de 10 % d'amidon a abouti à une moins bonne extraction des hémicelluloses lors de l'extrusion et à de sérieux problèmes de colmatage de la membrane d'ultrafiltration lors de la concentration ultérieure des extraits. L'extraction de la fraction amyliacée du son par lavages à l'eau est possible, moyennant une évacuation du lait d'amidon par le haut de la cuve. Si elle permet d'éviter l'hydrolyse de l'amidon,

elle conduit cependant à un taux d'enlèvement inférieur à une désamidonnation enzymatique (respectivement 70,7 % et 86,5 %) et nécessite des volumes d'eau plus importants (plusieurs lavages successifs avec un ratio L/S de 10).

Le caractère continu et les faibles ratios liquide/solide engagés lors de **l'extrusion bi-vis** en font **une technologie intéressante pour le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé à une échelle pilote**. La mise en contact préalable du son avec la soude permet d'extraire majoritairement les composés de celui-ci alors que la paille joue le rôle de charge. Elle permet d'augmenter le travail mécanique appliqué à la matière et assure la formation d'un bouchon hydrodynamique qui conduit à une séparation liquide-solide en sortie d'extrudeur. Deux fractions sont alors récupérées : d'une part un raffinat, dont la composition est assez proche de la paille, et qui pourrait trouver des valorisations sous forme de matériaux ou d'agro-carburants ; d'autre part un extrait liquide de composition complexe. Ce dernier contient une fraction solubilisée d'hémicelluloses, de protéines et de matières minérales mais demeure toutefois assez peu concentré (entre 2,5 et 3,5 % de matière sèche). Les volumes produits sont par conséquent assez importants. Par ailleurs, la séparation liquide-solide réalisée au sein de l'extrudeur n'est pas assez efficace pour permettre l'absence totale de matières en suspension dans l'extrait. Celle-ci doit donc être enlevée pour permettre les traitements de concentration et purification ultérieurs.

Au regard des flux de matières qu'elle permet de traiter, **la centrifugation permet de débourber l'extrait de manière plus efficace que l'essorage centrifuge**. Cependant, l'analyse du contenu des extraits avant et après la séparation met en évidence qu'une partie des polysaccharides sont liés à la matière en suspension, ce qui engendre une perte importante en arabinoxylanes (environ 30 %) lors de cette étape.

Un des objectifs majeurs qui sous-tendaient ces travaux était de déterminer si la précipitation éthanolique pourrait être remplacée par la combinaison d'une étape d'ultrafiltration avec une étape de chromatographie sur résine. **L'ultrafiltration se présente comme une alternative intéressante à l'évaporation** puisque, en plus de concentrer l'extrait, elle permet une déminéralisation qui atteint les 42 %. Cependant, elle conduit également à concentrer les grosses molécules (lignines et protéines) et des solutions de purification doivent être envisagées. En ce sens **la chromatographie sur résine s'avère être une option à creuser** car il a été mis en évidence qu'elle permet une décoloration de l'extrait mais également une purification partielle en protéines. Cependant, la combinaison de l'ultrafiltration avec la chromatographie sur résine ne permet pas, dans la configuration actuelle du procédé, d'arriver à des performances équivalentes à celles autorisées par la précipitation éthanolique. En effet, si les rendements en arabinoxylanes sont similaires (autour de 25 % s'ils sont calculés par rapport au son et de 4 % s'ils sont calculés par rapport à la totalité de la matière végétale), la pureté des poudres est inférieure: les poudres contiennent 25,9 % d'arabinoxylanes lorsque la précipitation est mise en place contre seulement 13,9 % lorsqu'elle ne l'est pas.

Lors de ces travaux, deux conditions d'extrusion ont été testées, impliquant toutes deux une faible rotation des vis et un fort débit d'eau de lavage. L'une est caractérisée par une forte teneur en soude et un fort taux paille/son alors que l'autre implique une proportion en son plus élevée et une concentration en soude moins forte. Ces deux conditions présentent des différences concernant les extraits produits en sortie d'extrusion, mais permettent d'atteindre des rendements

en arabinoxylyanes dans les poudres finales assez faibles (autour de 5 %), de même que pour les puretés (entre 17 et 26 %).

Un point intéressant des travaux détaillés au **Chapitre III** a résidé dans l'opportunité d'étudier un agro-procédé depuis le fractionnement de la matière végétale jusqu'à l'évaluation d'une des applications potentielles pour les poudres obtenues. La mise en forme de films d'hémicelluloses par extrusion mono-vis a ainsi pu être testée et l'évaluation des propriétés filmogènes des films produits était au cœur de notre questionnement.

- *Quelles sont les potentialités de valorisation sous forme de films produits en continu et à une échelle pilote des poudres hémicellulosiques ?*

Malgré la pureté en arabinoxylyanes des poudres produites assez faible, leur **mise en œuvre par extrusion mono-vis a montré des résultats intéressants**. Une filière de 250 μm d'épaisseur et une vitesse de vis de 100 tr/min a permis d'obtenir des films d'une élongation de 7,4 % pour les films plastifiés avec du glycérol et de 2,2 % pour ceux qui le sont avec du sorbitol. La contrainte à la rupture s'élève respectivement à 7,3 MPa et à 20,7 MPa pour le glycérol et le sorbitol. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature, même si à l'heure actuelle, ces potentialités filmogènes ont été vérifiées uniquement pour des taux de plastifiants assez élevés (30 % par rapport à la matière sèche). Les films extrudés sont néanmoins plus épais que les films obtenus par casting (respectivement 50 μm et 300 μm). Ces derniers possèdent une contrainte à la rupture plus faible (respectivement 5,9 MPa et 12,7 MPa pour le glycérol et le sorbitol), mais ils permettent d'atteindre des élongations plus grandes (jusqu'à 34,7 % avec du glycérol) et leurs perméabilités à l'eau restent plus faibles ($< 10 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{KPa}$). Il a été mis en évidence que l'action mécanique de l'extrudeur implique probablement des chaînes de polymères plus courtes alors que le protocole de casting, du fait du séchage lent des films, assure aux polymères une réorganisation plus ordonnée. Par ailleurs, la part insoluble des poudres d'hémicelluloses étant enlevée avant casting, le réseau de polymères comporte moins d'impuretés, ce qui assure de meilleures interactions entre les chaînes. En outre, lors de la mise en forme de poudres issues d'un procédé où la désamidonnation a été particulièrement efficace, les films formés possèdent de moins bonnes qualités filmogènes. Aussi, il apparaît que la présence de polymères de glucose dans la poudre pourrait être bénéfique à l'obtention de meilleures propriétés filmogènes. Ainsi, les propriétés des films produits par extrusion mono-vis, même si elles sont moins intéressantes que celles des films produits par casting, restent appréciables. La dimension pilote et le caractère continu de ce procédé en font une voie de mise en forme qu'il faudra étudier plus en détail.

Conjointement à l'étude des performances techniques, l'emploi de la méthodologie d'analyse du cycle de vie (ACV) a permis, au **Chapitre IV**, d'apporter des réponses sur les performances environnementales de l'agro-procédé étudié. D'une manière plus large, ceci a permis de dégager des préconisations méthodologiques quant à l'application de l'ACV à un agro-procédé en cours de conception.

- *Quelles sont les performances environnementales de l'agro-procédé étudié ? Quels sont les principaux verrous et les principales préconisations méthodologiques relatifs à l'ACV d'un agro-procédé ?*

L'étude de plusieurs scénarios relatifs au procédé analysé a permis de dégager des priorités d'actions pour l'optimisation de ses impacts environnementaux. La **précipitation éthanolique** apparaît prédominante et l'évaluation des impacts environnementaux d'un éventuel recyclage de l'éthanol s'impose donc. La **lyophilisation** des extraits présente aussi des impacts importants du fait de sa forte dépense énergétique. D'autres procédés de séchage existent et pourraient être étudiés. L'**extrusion bi-vis** apparaît aussi comme une étape relativement contributive aux impacts environnementaux du fait, entre autres, des quantités de raffinat générées qui sont considérées comme des déchets. La comparaison des étapes de **centrifugation** et d'**essorage centrifuge** a montré que bien que la première présente une efficacité énergétique plus grande, les pertes en matière sèche légèrement plus élevées qu'elle occasionne ont un impact sur l'ensemble du procédé qui devient alors moins intéressant d'un point de vue environnemental. L'**ultrafiltration** présente des impacts environnementaux plus grands que l'**évaporation**. Le lavage des membranes apparaît comme le point clef de cette étape unitaire et il n'a pas pu être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé. Aussi, ces résultats restent à pondérer par l'acquisition d'un meilleur protocole de nettoyage des membranes. Par ailleurs, ces deux étapes ont été comparées sur leur fonction de concentration, mais l'ultrafiltration permet également de purifier l'extrait, ce qui amène à nuancer ce résultat. De manière générale, et dans les limites du système défini dans cette étude, la comparaison de divers scénarios a permis de dégager que, à l'inverse de l'étude sur les performances techniques du procédé, c'est le scénario qui remplace la précipitation par l'ultrafiltration et la chromatographie sur résine qui présente les performances environnementales les plus intéressantes.

Outre ces résultats techniques, la réalisation d'une **analyse de sensibilité** a permis de lever certains verrous méthodologiques rencontrés lors de l'ACV d'un agro-procédé.

Dans un premier temps, la sensibilité à la **méthode d'évaluation des impacts** a été évaluée. Il a été montré que, en l'état actuel des modèles disponibles, il convient d'apporter une attention toute particulière aux impacts de toxicité humaine et d'écotoxicité. Pour cela, l'emploi de la méthode USEtoxTM apparaît incontournable, surtout si les impacts de toxicité et d'écotoxicité sont considérés comme des impacts qui influencent les conclusions de l'étude. Par ailleurs, l'utilisation d'au moins deux méthodes de caractérisation différentes est préconisée, afin d'évaluer quels sont les impacts intermédiaires stables d'une méthode à l'autre et de faire apparaître de nouveaux impacts intermédiaires.

La **difficulté de choisir une unité fonctionnelle représentative sur un procédé multifonctionnel** a été mise en évidence dans ces travaux. En effet, différentes configurations du procédé permettent rarement d'obtenir exactement les mêmes produits dans des rendements similaires. La mise en place d'une unité fonctionnelle prenant en compte simultanément les rendements et la qualité des produits n'est pas toujours possible. La sensibilité induite par le choix de l'unité fonctionnelle est donc un point primordial à tester.

Les hypothèses posées dans l'étude initiale sont pour certaines très restrictives et les choix faits ne sont pas nécessairement sans effet sur les résultats de l'étude et il convient donc de revenir

dessus. Lors de l'ACV d'un agro-procédé, **l'évaluation de la sensibilité aux hypothèses relatives à la production de la biomasse utilisée, celles relatives aux transports et à l'utilisation des coproduits générés s'avère être indispensable** afin de pouvoir avancer les premières conclusions de l'étude.

La revue bibliographique menée au **Chapitre I** a montré que l'ACV se présente comme un outil très intéressant pour la conception et l'optimisation des procédés, et a mis en avant l'intérêt de coupler cette méthodologie avec des outils de modélisation afin de permettre d'intégrer des considérations environnementales en plus des considérations technico-économiques lors de leur conception que ce soit pour un procédé global ou une opération unitaire. La question sous-jacente était la suivante :

- *Quelles sont les opportunités de couplage de l'ACV avec des outils de modélisation ?*

En réponse à ceci, le **Chapitre V** s'est attaché à démontrer en pratique **l'intérêt d'un couplage entre la modélisation des procédés unitaires et l'ACV**. Deux études de cas ont été réalisées. Dans une première étude, **l'utilisation du logiciel ProSimPlus a permis de modéliser le recyclage de l'éthanol** mis en jeu lors de la précipitation éthanolique et de construire l'inventaire de production pour des conditions opératoires variables. L'ACV de cette étape a donc pu être réalisée non plus sur un modèle « boîte noire », mais avec une prise en compte des conditions opératoires. Ceci a permis de dégager des conditions optimales d'un point de vue environnemental qui ont été utilisées pour réaliser l'ACV d'un scénario où le recyclage de l'éthanol serait mis en place. Dans une seconde étude, **un modèle expérimental d'ultrafiltration a été intégré dans Simapro** grâce à la fonction de paramétrage. Des réponses environnementales sur l'opération unitaire ont alors pu être obtenues pour différentes conditions opératoires (PTM, u). Par ailleurs, l'influence des paramètres structurels sur les impacts environnementaux générés (durée de vie des infrastructures par exemple) a également pu être testée.

Ces deux études de cas ont, en outre, abouti à la mise en avant de **préconisations de mise en œuvre de la méthode**, généralisable à différents procédés unitaires.

- La première action à mener est ainsi l'analyse qualitative du procédé et l'identification des paramètres qui peuvent avoir un effet significatif sur les résultats de l'ACV.
- La nécessité de situer systématiquement l'opération unitaire dans un système plus large vient en second lieu. Pour cela, il convient de mettre en place une ACV globale pour des conditions fixes afin d'identifier les étapes prédominantes et intervenir dessus en priorité.
- Une fois l'ACV globale réalisée, il convient de mener une étude de sensibilité sur les étapes de l'opération unitaire qui ressortent comme fortement contributives aux impacts environnementaux en faisant varier les paramètres identifiés au préalable qui s'y rattachent. Cela peut passer notamment par l'utilisation de modèles expérimentaux

ou simulés comme cela l'a été démontré avec les deux études menées dans ce chapitre.

- Enfin, une fois l'opération unitaire étudiée pour différentes configurations et paramètres, les résultats obtenus peuvent être réinjectés dans l'étude globale menée au départ enfin d'estimer les changements apportés par les nouveaux résultats sur les conclusions globales.

Le rappel des principaux résultats qui vient d'être fait témoigne des enjeux scientifiques et technologiques de ces travaux de thèse. Par ailleurs, ils sont également le vecteur de nombreuses perspectives qui vont être présentées ici.

Tout d'abord, il convient d'aborder les **perspectives d'amélioration techniques et environnementales** du procédé de production d'hémicelluloses initialement envisagé. Le schéma présenté en figure de conclusion (**Figure conclusion 1**) permet d'illustrer ces perspectives. Il a été identifié que l'étape de centrifugation de l'extrait induit une perte en hémicelluloses conséquente. Aussi, **afin d'améliorer les rendements de production du procédé**, il pourrait être intéressant d'étudier l'opportunité de réinjecter le gâteau de centrifugation en entrée d'extrusion. Une autre option pourrait être de presser ce gâteau, de le laver (par l'utilisation d'un filtre presse par exemple) et de réinjecter les jus de pressage dans l'extrait.

Même si une applicabilité sous forme de matériaux ne nécessite pas forcément une très haute pureté, d'autres applications pourraient être envisagées si les poudres obtenues étaient plus pures (valorisation des C5 pour la production d'agro-carburants par exemple). Plusieurs moyens **d'améliorer la pureté finale des poudres** ont été identifiés. Lors de l'ultrafiltration, les protéines contenues dans l'extrait sont également concentrées, et il conviendrait d'améliorer cette étape, en mettant en place une ultrafiltration séquencée ou en procédant à une coagulation thermique des protéines en amont de l'ultrafiltration. Par ailleurs, le taux de déminéralisation de l'ultrafiltration pourrait être amélioré par la mise en place d'un temps de diafiltration avant la concentration (ajout d'eau déminéralisée et soutirage du perméat). Afin, si la chromatographie sur résine apparaît comme une solution intéressante pour purifier l'extrait des composés colorés, son efficacité doit tout de même être améliorée. Pour cela, la compréhension des phénomènes d'adsorption et/ou d'échange avec la résine doit être poussée plus en avant. Par la suite, la mise en place de colonnes en série pourrait être une solution envisageable pour assurer une purification maximale.

D'un **point de vue environnemental**, certaines opérations unitaires ne sont pas satisfaisantes. Par exemple la lyophilisation, qui permet de sécher les hémicelluloses est énergétiquement très coûteuse. Un séchage par atomisation devra faire l'objet d'études techniques et d'une ACV comparative avant d'être mis en place mais il semble se présenter comme une solution attirante. L'extrusion pourra quant à elle faire l'objet d'une amélioration de ses performances en menant une étude similaire à celles réalisées au **Chapitre V** pour l'intégration des conditions opératoires dans l'ACV. Par ailleurs, chacune des nouvelles options envisagées devra faire l'objet d'une étude environnementale comparative à l'image de celle réalisée au **Chapitre IV** afin de s'assurer que les nouvelles options proposées ne génèrent pas des impacts environnementaux rédhibitoires. Il faudra garder en mémoire que la purification par précipitation éthanolique, dans un contexte où

un recyclage de l'éthanol est mis en place, semble présenter des impacts environnementaux assez faibles. Ceci devra être vérifié par l'acquisition de données de terrain pour la distillation, mais il pourrait être intéressant de resituer systématiquement chaque nouveau scénario envisagé par rapport à ce scénario de base, tant au niveau de ces performances techniques que de ses performances environnementales.

Une forte amélioration environnementale de ce procédé pourrait être faite en intégrant systématiquement une étude de la valorisation des co-produits générés. Le raffinat cellulosique obtenu est ainsi un bon candidat pour la valorisation de ses C6 sous forme d'agro-carburants. La fraction amyliacée du son pourrait être récupérée et valorisée de même que la régénérat de chromatographie qui présente un contenu riche en polyphénols. Enfin, il a été noté au cours de l'étude environnementale du procédé que certains postes sont fortement consommateurs d'eau. Les potentialités de recyclage de celle-ci doivent absolument être étudiées afin d'assurer la viabilité environnementale de cet agro-procédé.

Ceci nous amène à aborder les **perspectives de la méthodologie d'ACV** en elle-même. A l'heure actuelle **l'impact sur la ressource en eau** par les procédés étudiés est partiellement et indirectement pris en compte par certains impacts intermédiaires (eutrophisation, acidification des eaux, etc.). Un impact « appauvrissement des ressources en eau » apparaît même dans la méthode de caractérisation ReCiPe. Cependant, pour apporter des réponses plus précises lors de l'analyse des procédés, il faudrait pouvoir raisonner sur un indicateur plus direct intégrant une notion de disponibilité de la ressource, mais également de qualité. Un autre levier méthodologique identifié réside dans la **prise en compte de l'incertitude liée aux méthodes de caractérisation**.

En ce qui concerne plus spécifiquement **les perspectives relatives à l'ACV appliquée aux procédés**, l'objectif final serait d'arriver à modéliser l'ensemble des procédés unitaires afin de ne plus baser l'analyse sur une approche « boîte noire », mais de **prendre en compte systématiquement les conditions opératoires et structurelles du procédé dans l'étude des impacts environnementaux**. Pour cela un gros effort de modélisation reste à réaliser sur ces procédés d'une grande complexité, d'autant plus qu'ils traitent une matière végétale elle-même très complexe. A moyens termes, le développement d'outils intégrés ACV/procédé pourrait être fait et les impacts environnementaux pourraient alors systématiquement être pris en compte dans la conception des agro-procédés. Il faudrait ainsi systématiquement adopter une démarche d'optimisation multicritères entre les performances techniques, environnementales et économiques du procédé.

A moyen terme, lorsque ce procédé présentera de meilleurs rendements et que les applications des différents coproduits seront réellement développées à une échelle pilote, la perspective la plus intéressante sera alors d'adopter une démarche d'ACV comparative pour évaluer si l'agro-procédé proposé, dans une démarche de substitution à l'utilisation de ressources pétrochimiques présente réellement des impacts environnementaux moins lourds. De manière plus globale et à plus long termes, **l'évaluation de la viabilité économique** de ce procédé reste à faire. Ceci permettra de valider la viabilité globale de l'agro-procédé (technique, environnementale et économique), mais également d'acquérir des données qui permettront de réaliser une ACV plus fine (allocation économique par exemple), ou encore, à plus long terme, de passer à une analyse conséquentielle.

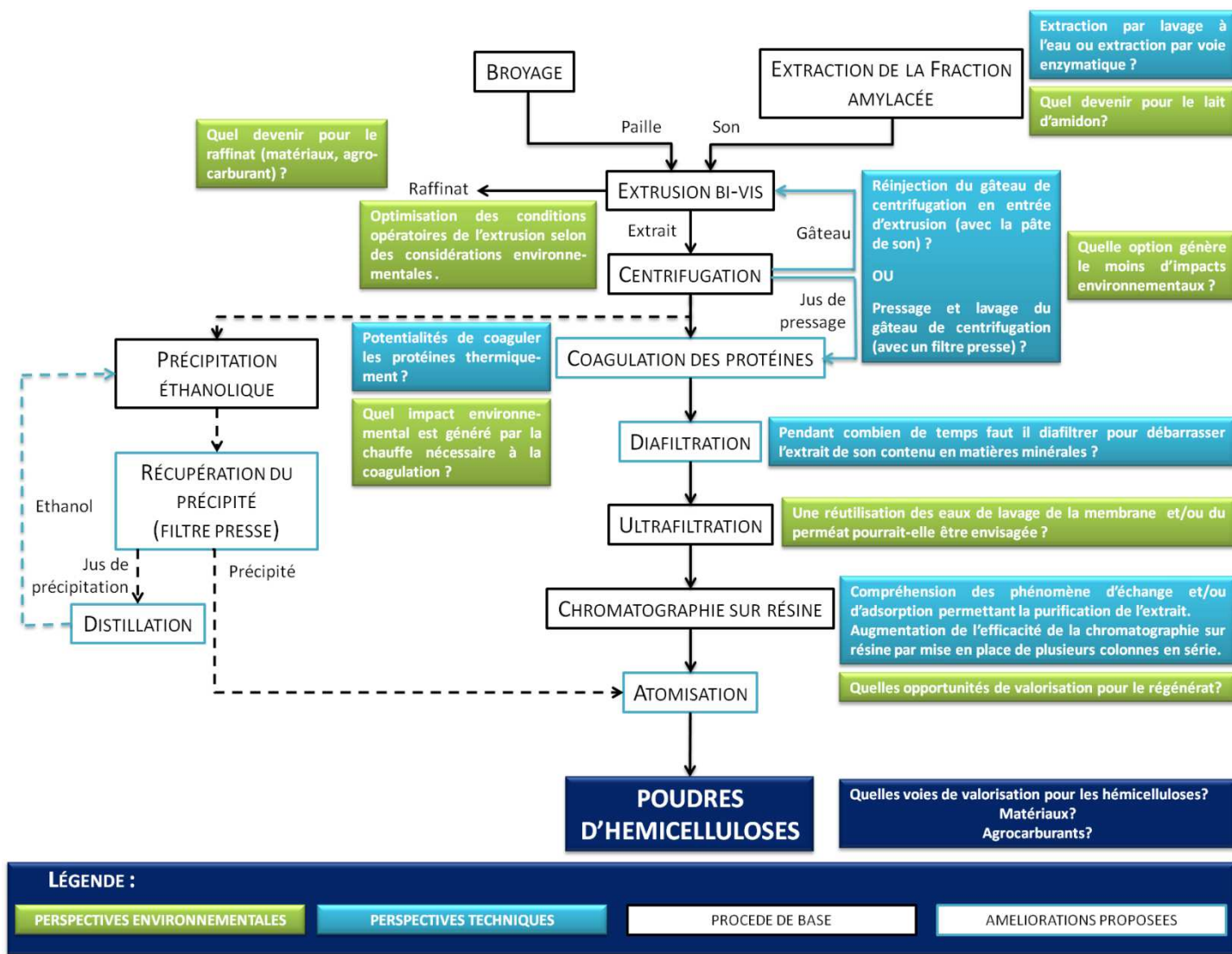


Figure de conclusion 1 Présentation schématique des perspectives techniques et environnementales du procédé de production d'hémicelluloses de pailles et sons de blé

BIBLIOGRAPHIE

- ADEME (1998). Résidus de culture, pailles de céréales.
- Agger, J., A. Viksa-Nielsen and A. S. Meyer (2010). "Enzymatic Xylose Release from Pretreated Corn Bran Arabinoxylan: Differential Effects of Deacetylation and Deferuloylation on Insoluble and Soluble Substrate Fractions." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(10):6141-6148.
- AGPB (2011). Site de l'Association Générale de producteurs de blé et autres céréales. "Chiffres récoltes et débouchés".
Dernier accès: Avril 2012, http://www.agpb.com/fr/chiffre/recolte_france.asp.
- Alemdar, A. and M. Sain (2008). "Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties." *Composites Science and Technology*, 68(2):557-565.
- Alexander, B., G. Barton, J. Petrie and J. Romagnoli (2000). "Process synthesis and optimisation tools for environmental design: methodology and structure." *Computers & Chemical Engineering*, 24(2-7):1195-1200.
- Allen, D. T. and D. R. Shonnard (2001). "Green engineering: Environmentally conscious design of chemical processes and products." *AIChE Journal*, 47(9):1906-1910.
- Amalia Kartika, I., P. Y. Pontalier and L. Rigal (2006). "Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: Screw configuration and operating condition effects." *Bioresource Technology*, 97(18):2302-2310.
- Amalia Kartika, I., P. Y. Pontalier and L. Rigal (2010). "Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step." *Industrial Crops and Products*, 32(3):297-304.
- Aman, P. and E. Westerlund (1996). Cellwall polysaccharides: Structural, chemical, and analytical aspects. In: *Carbohydrates in Food*. Marcel Dekker. A. C. Eliasson. New York. Pp. 191-226.
- American Society for Testing and Materials (1995). Standard test methods for water vapour transmission of materials (E96-95). In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia. Pp. 745-754.
- Anastas, P. T. and R. L. Lankey (2000). "Life cycle assessment and green chemistry: the yin and yang of industrial ecology." *Green Chemistry*, 2(6):289-295.
- Anastas, P. T. and J. C. Warner (2000). *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press.
- Andersson, A., T. Persson, G. Zacchi, H. Stålbrand and A.-S. Jönsson (2007). "Comparison of diafiltration and size-exclusion chromatography to recover hemicelluloses from process water from thermomechanical pulping of spruce." *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137-140(1):971-983.
- Annisson, G., M. Choct and N. W. Cheetham (1992). "Analysis of wheat arabinoxylans from a large-scale isolation." *Carbohydrate Polymers*, 19(3):151-159.
- Arterris (2012). Echange par courriel avec la responsable R&D et Innovation (Anne Paulhe Massol), 04/11/2011.
- Asiedu, Y. and P. Gu (1998). "Product life cycle cost analysis: State of the art review." *International Journal of Production Research*, 36(4):883-908.
- Aspinall, G. O. (1980). Chemistry of cell wall polysaccharides. In: *The Biochemistry of Plants*. Academic Press.
- Awuah-Offei, K. and A. Adekpedjou (2011). "Application of life cycle assessment in the mining industry." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16(1):82-89.

- Ayhllon-Meixueiro, F., C. Vaca-Garcia and F. Silvestre (2000). "Biodegradable Films from Isolate of Sunflower (*Helianthus annuus*) Proteins." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7):3032-3036.
- Ayres, R. U. (1995). "Life cycle analysis: A critique." *Resources Conservation and Recycling*, 14(3-4):199-223.
- Azapagic, A. (1999). "Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation." *Chemical Engineering Journal*, 73(1):1-21.
- Azapagic, A. and R. Clift (1999). "The application of life cycle assessment to process optimisation." *Computers & Chemical Engineering*, 23(10):1509-1526.
- Baker, R. W. (2000). *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill.
- Bakshi, B. R. and J. Fiksel (2003). "The quest for sustainability: Challenges for process systems engineering." *AIChE Journal*, 49(6):1350-1358.
- Balanec, B., G. v. Gésan-Guiziu, B. Chaufer, M. Rabiller-Baudry and G. Daufin (2002). "Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration." *Desalination*, 147(1-3):89-94.
- Baratto, F. and U. M. Diwekar (2005). "Life cycle assessment of fuel cell-based APUs." *Journal of Power Sources*, 139(1-2):188-196.
- Baratto, F., U. M. Diwekar and D. Manca (2005). "Impacts assessment and tradeoffs of fuel cell based auxiliary power units: Part II. Environmental and health impacts, LCA, and multi-objective optimization." *Journal of Power Sources*, 139(1-2):214-222.
- Bare, J. C. (2002). "Traci, The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts." *Journal of Industrial Ecology*, 6(3-4):49-78.
- Bataillon, M., P. Mathaly, A. P. Nunes Cardinali and F. Duchiron (1998). "Extraction and purification of arabinoxylan from destarched wheat bran in a pilot scale." *Industrial Crops and Products*, 8(1):37-43.
- Beatty, S. T., R. J. Fischer, D. L. Hagers and E. Rosenberg (1999). "A Comparative Study of the Removal of Heavy Metal Ions from Water Using a Silica-Polyamine Composite and a Polystyrene Chelator Resin." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11):4402-4408.
- Beaugrand, J., D. Crônier, P. Debeire and B. Chabbert (2004). "Arabinoxylan and hydroxycinnamate content of wheat bran in relation to endoxylanase susceptibility." *Journal of Cereal Science*, 40(3):223-230.
- Bendahou, A., A. Dufresne, H. Kaddami and Y. Habibi (2007). "Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera* L." *Carbohydrate Polymers*, 68(3):601-608.
- Benko, T. and P. Mizsey (2007). "Comparison of flue gas desulphurization processes based on life cycle assessment." *Chemical Engineering*, 51(2):19-27.
- Bergmans, M. E. F., G. Beldman, H. Gruppen and A. G. J. Voragen (1996). "Optimisation of the Selective Extraction of (Glucurono)arabinoxylans from Wheat Bran: Use of Barium and Calcium Hydroxide Solution at Elevated Temperatures." *Journal of Cereal Science*, 23(3):235-245.
- Berkhout, F. and R. Howes (1997). "The adoption of life-cycle approaches by industry: patterns and impacts." *Resources Conservation and Recycling*, 20(2):71-94.
- BIO Intelligence Service (2009). *Etude d'une méthodologie simplifiée pour la réalisation des ACV des bioproduits - Rapport final*.
- Bochicchio, R. and F. Reicher (2003). "Are hemicelluloses from *Podocarpus lambertii* typical of gymnosperms?" *Carbohydrate Polymers*, 53(2):127-136.
- Bourdeau, A. and G. Ménard (1992). *Le blé, éléments fondamentaux et transformation*. Laval, Les Presses de l'Université de Laval.

- Brentner, L. B., M. J. Eckelman and J. B. Zimmerman (2011). "Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel." *Environmental Science & Technology*, 45(16):7060-7067.
- Brillouet, J. M., J. P. Joseleau, J. P. Uille and D. Lelievre (1982). "Isolation, purification and characterization of a complex heteroxylan from industrial wheat bran." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(3):488-495.
- Brisson, S., Rigal, L., Manolas, C., Gaset, A. (1994). Les hémicelluloses de plantes annuelles, une source d'ingrédients fonctionnels et de matériaux pour de nouvelles valorisations non alimentaires des grandes productions agricoles. Valorisation Non-alimentaire des Grandes Productions Agricoles, Nantes, Les colloques, Paris 1995.
- Bucheli, C. S. and S. P. Robinson (1994). "Contribution of Enzymic Browning to Color in Sugarcane Juice." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(2):257-261.
- Buchgeister, J. (2010). "Exergoenvironmental Analysis – A New Approach to Support the Design for Environment of Chemical Processes?" *Chemical Engineering & Technology*, 33(4):593-602.
- Bureau des grandes cultures de la direction générale des politiques agricole agroalimentaire et des territoires (2010). Site du ministère de l'agriculture et de l'agroalimentaire. "Panorama des industries agroalimentaires, Meunerie CODE NAF 10.61A".
Dernier accès: Juin 2012, <http://panorama-iaa.alimentation.gouv.fr/Meunerie-CODE-NAF-10-61A>.
- Burgess, A. A. and D. J. Brennan (2001). "Application of life cycle assessment to chemical processes." *Chemical Engineering Science*, 56(8):2589-2604.
- Chabrat, E., H. Abdillahi, A. Rouilly and L. Rigal (2012). "Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties." *Industrial Crops and Products*, 37(1):238-246.
- Chanliaud, E., L. Saulnier and J. F. Thibault (1995). "Alkaline extraction and characterisation of heteroxylans from maize bran." *Journal of Cereal Science*, 21(2):195-203.
- Chevalier, J., P. Rousseaux, V. r. Benoit and B. Benadda (2003). "Environmental assessment of flue gas cleaning processes of municipal solid waste incinerators by means of the life cycle assessment approach." *Chemical Engineering Science*, 58(10):2053-2064.
- Christian, D., G. Jolly, G. Grenier de March and V. Steinmetz (2007). La bioraffinerie : un concept qui fait son chemin. *Biofutur*. 282: 20-23.
- Clark, J. H. (2007). "Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(7):603-609.
- Clark, J. H., V. Budarin, F. E. I. Deswarte, J. J. E. Hardy, F. M. Kerton, A. J. Hunt, R. Luque, D. J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S. J. Tavener, R. J. White and A. J. Wilson (2006). "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future." *Green Chemistry*, 8(10):853-860.
- Colas, D. (2012). Etude de la bioraffinerie des plantes vertes : Application au fractionnement des protéines de luzerne par extrusion bi-vis et chromatographie hydrophobe. PhD thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 265.
- Commission Européenne (2010). International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - Analysis of existing methodologies for use in Life Cycle Assessment. European Commission, Joint Research Centre and Institute for Environment and Sustainability
- Commission Européenne (2010). International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment. European Commission, Joint Research Centre and Institute for Environment and Sustainability

- Commission Européenne (2012). Plateforme de la commission européenne sur les ACV. "LCA Tools, Services and Data".
Dernier accès: Août 2012, <http://lca.jrc.ec.europa.eu/lcainfohub/toolList.vm>.
- Communauté des communes du Villefranchois (2012). Site Internet de la communauté des communes du Villefranchois. "Collecte des déchets".
Dernier accès: 27/04/2012, <http://www.cc-villefranchois.fr/1-34822-Collecte-des-dechets.php>.
- Cros, S. (2012). Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage. dossiers techniques de l'ingénieur.
- Curling, S. F., P. A. Fowler and C. A. S. Hill (2007). "Development of a method for the production of hemicellulosic gels from Sitka spruce." *Carbohydrate Polymers*, 69(4):673-677.
- Da Silva, P. R. S. and F. G. Amaral (2009). "An integrated methodology for environmental impacts and costs evaluation in industrial processes." *Journal of Cleaner Production*, 17(15):1339-1350.
- Davis, S. C., K. J. Anderson-Teixeira and E. H. DeLucia (2009). "Life-cycle analysis and the ecology of biofuels." *Trends in Plant Science*, 14(3):140-146.
- Derriche, R. and K. S. Berrahmoune (2007). "Valorisation of olive oil cake by extraction of hemicelluloses." *Journal of Food Engineering*, 78(4):1149-1154.
- Dervilly, G., L. Saulnier, P. Roger and J. F. Thibault (2000). "Isolation of Homogeneous Fractions from Wheat Water-Soluble Arabinoxylans. Influence of the Structure on Their Macromolecular Characteristics." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(2):270-278.
- Deswarte, F. E. I., J. H. Clark, A. J. Wilson, J. J. E. Hardy, R. Marriott, S. P. Chahal, C. Jackson, G. Heslop, M. Birkett, T. J. Bruce and G. Whiteley (2007). "Toward an integrated straw-based biorefinery." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(4):245-254.
- Dietz, A., C. Azzaro-Pantel, L. Pibouleau and S. Domenech (2006). "Multiobjective optimization for multiproduct batch plant design under economic and environmental considerations." *Computers & Chemical Engineering*, 30(4):599-613.
- Doner, L. W. and K. B. Hicks (1997). "Isolation of Hemicellulose from Corn Fiber by Alkaline Hydrogen Peroxide Extraction." *Cereal Chemistry Journal*, 74(2):176-181.
- Douglas, W. J., J. R. J. Preiss and A. D. Elbein (1985). Biosynthesis of Polysaccharides. In: *The Polysaccharides*. Academic Press. Pp. 107-196.
- Dreyer, L., A. Niemann and M. Hauschild (2003). "Comparison of Three Different LCIA Methods: EDIP97, CML2001 and Eco-indicator 99." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(4):191-200.
- Du, C., G. M. Campbell, N. Misailidis, F. Mateos-Salvador, J. Sadhukhan, M. Mustafa and R. M. Weightman (2009). "Evaluating the feasibility of commercial arabinoxylan production in the context of a wheat biorefinery principally producing ethanol. Part 1. Experimental studies of arabinoxylan extraction from wheat bran." *Chemical Engineering Research and Design*, 87(9):1232-1238.
- Dufaure, C., J. Leyris, L. Rigal and Z. Mouloungui (1999). "A twin-screw extruder for oil extraction: I. Direct expression of oleic sunflower seeds." *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(9):1073-1079.
- Dumon, R. (1986). Chapitre IV: L'économie des pailles et des fumiers. In: *Valorisation énergétique du bois et de la biomasse: l'énergie verte*. Masson. Pp. 116-122.
- Earles, J. and A. Halog (2009). "Consequential life cycle assessment: a review." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16(5):445-453.
- Ebringerová, A. and T. Heinze (2000). "Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties." *Macromolecular Rapid Communications*, 21(9):542-556.

- Ebringerová, A. and Z. Hromádková (2002). "Effect of ultrasound on the extractibility of corn bran hemicelluloses." *Ultrasonics Sonochemistry*, 9(4):225-229.
- Ebringerová, A., Z. Hromádková and T. Heinze (2005). Hemicelluloses. In: *Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use*. Springer Berlin / Heidelberg. Pp. 1-67.
- Edlund, U., Y. Z. Ryberg and A.-C. Albertsson (2010). "Barrier Films from Renewable Forestry Waste." *Biomacromolecules*, 11(9):2532-2538.
- Egüès, I., C. Sanchez, I. Mondragon and J. Labidi (2011). "Separation and Purification of Hemicellulose by Ultrafiltration." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(1):523-530.
- Eide, M. H. (2002). "Life Cycle Assessment (LCA) of industrial milk production." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 7(2):115-126.
- Eliceche, A. M., S. M. Corvalán and P. Martínez (2007). "Environmental life cycle impact as a tool for process optimisation of a utility plant." *Computers & Chemical Engineering*, 31(5-6):648-656.
- Emmerson, R. H. C., G. K. Morse, J. N. Lester and D. R. Edge (1995). "The Life-Cycle Analysis of Small-Scale Sewage-Treatment Processes." *Water and Environment Journal*, 9(3):317-325.
- Englyst H.N. and Cummings J.H. (1988). "Improved method for measurement of dietary fiber as non-starch polysaccharides in plant foods." *Journal of the association of official analytical chemists*, 71(4):808-814.
- Ernzer, M., M. Lindahl, K. Masui and T. Sakao (2003). An international study on utilization of design for environment methods (DfE) - a pre-study. 3rd International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing.
- Evon, P., V. Vandenbossche, P. Y. Pontalier and L. Rigal (2007). "Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions." *Industrial Crops and Products*, 26(3):351-359.
- Evon, P., V. Vandenbossche, P. Y. Pontalier and L. Rigal (2009). "Aqueous extraction of residual oil from sunflower press cake using a twin-screw extruder: Feasibility study." *Industrial Crops and Products*, 29(2-3):455-465.
- Fang, J. M., R. C. Sun, D. Salisbury, P. Fowler and J. Tomkinson (1999). "Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions." *Polymer Degradation and Stability*, 66(3):423-432.
- FAOSTAT (2011). Site fournissant les statistiques coisées de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture. "Statistiques de la FAO".
Dernier accès: Avril 2011, <http://faostat.fao.org/>.
- Finnveden, G., M. Z. Hauschild, T. Ekvall, J. Guinée, R. Heijungs, S. Hellweg, A. Koehler, D. Pennington and S. Suh (2009). "Recent developments in Life Cycle Assessment." *Journal of Environmental Management*, 91(1):1-21.
- Finnveden, G., J. Johansson, P. Lind and Å. Moberg (2005). "Life cycle assessment of energy from solid waste--part 1: general methodology and results." *Journal of Cleaner Production*, 13(3):213-229.
- Fishman, M. L., D. R. Coffin, R. P. Konstance and C. I. Onwulata (2000). "Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol." *Carbohydrate Polymers*, 41(4):317-325.
- Fishman, M. L., D. R. Coffin, C. I. Onwulata and R. P. Konstance (2004). "Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch." *Carbohydrate Polymers*, 57(4):401-413.
- Fitchett, C. S. (1998). Production of vegetable gels WO9822513.
- Frischknecht, R., N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hirschler, T. Nemecek, G. Rebitzer and M. Spielmann (2005). "The ecoinvent Database:

- Overview and Methodological Framework." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(1):3-9.
- Frischknecht R., Jungbluth N., Althaus H.-J., Doka G., Dones R., Hirschier R., Hellweg S., Nemecek T., R. G. and S. M., Eds. (2007). Overview and Methodology. Final reportecoinvent data v2.0. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH.
- Fu, G., A. Chan and D. Minns (2003). "Life Cycle assessment of bio-ethanol derived from cellulose." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(3):137-141.
- Fuchs, V. J., J. R. Mihelcic and J. S. Gierke (2011). "Life cycle assessment of vertical and horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment considering nitrogen and carbon greenhouse gas emissions." *Water Research*, 45:2073-2081.
- Furuholt, E. (1995). "Life cycle assessment of gasoline and diesel." *Resources, Conservation and Recycling*, 14(3-4):251-263.
- Gabrieli, I. and P. Gatenholm (1998). "Preparation and properties of hydrogels based on hemicellulose." *Journal of Applied Polymer Science*, 69(8):1661-1667.
- Gabrieli, I., P. Gatenholm, W. G. Glasser, R. K. Jain and L. Kenne (2000). "Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood." *Carbohydrate Polymers*, 43(4):367-374.
- Gaches Chimie (2012). Echange par courriel avec un commercial (Nicolas Comte), 15/05/2012.
- García, M. A., M. N. Martino and N. E. Zaritzky (2000). "Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films." *Starch - Stärke*, 52(4):118-124.
- Gasafi, E., L. Meyer and L. Schebek (2003). "Using Life-Cycle Assessment in Process Design." *Journal of Industrial Ecology*, 7(3-4):75-91.
- Gaset, A. and R. Ioualalen (1997). Procédé pour obtenir un extrait de son désamylacé, un raffinat et un matériau obtenu à partir de ce procédé. WO 9831713.
- Gatenholm, P. and M. Tenkanen (2004). *Hemicelluloses: Science and Technology*, ACS Symposium Series 864.
- Gerber, L., M. Gassner and F. Maréchal (2011). "Systematic integration of LCA in process systems design: Application to combined fuel and electricity production from lignocellulosic biomass." *Computers & Chemical Engineering*, 35(7):1265-1280.
- Gésan-Guiziu, G. (2010). Removal of bacteria, spores and somatic cells from milk by centrifugation and microfiltration techniques. In: *Improving the safety and quality of milk. Volume 1: Milk production and processing*. M. W. Griffiths. Pp. 349-372
- Gilarranz, M. A., F. Rodriguez, M. Oliet and J. A. Revenga (1998). "Acid Precipitation and Purification of Wheat Straw Lignin." *Separation Science and Technology*, 33(9):1359-1377.
- Gillani, S. T., J.-P. Belaud, C. Sablayrolles, M. Vignoles and J.-M. Le Lann (2010). "Review of Life Cycle Assessment in Agro-Chemical Processes." *Chemical Product and Process Modeling*, 5(1).
- Glasser, W. G., W. E. Kaar, R. K. Jain and J. E. Sealey (2000). "Isolation options for non-cellulosic heteropolysaccharides (HetPS)." *Cellulose*, 7(3):299-317.
- Glasser, W. G. and R. S. Wright (1998). "Steam-assisted biomass fractionation. II. fractionation behavior of various biomass resources." *Biomass and Bioenergy*, 14(3):219-235.
- Goedkoop, M., R. Heijungs, M. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs and R. Van Zelm (2008). *ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level*.
- Goedkoop, M. and R. Spriensma (2000). *Eco-indicator 99, A damage oriented method for lifecycle Impact assessment, methodology report*.
- Goksu, E. I., M. Karamanlioglu, U. Bakir, L. Yilmaz and U. Yilmazer (2007). "Production and Characterization of Films from Cotton Stalk Xylan." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(26):10685-10691.
- GoogleMaps (2012).

- Gröndahl, M., L. Eriksson and P. Gatenholm (2004). "Material Properties of Plasticized Hardwood Xylans for Potential Application as Oxygen Barrier Films." *Biomacromolecules*, 5(4):1528-1535.
- Gröndahl, M. and P. Gatenholm (2004). Oxygen barrier films based on xylans isolated from biomass. In: *Hemicelluloses: science and technology*. American Chemical Society. Paul Gatenholm and Maya Tenkanen. Pp. 387.
- Grossmann, I. E. and W. W. Bingzhen Chen and Arthur (2004). Challenges in the new millennium: Product discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment. In: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier. Pp. 28-47.
- Grossmann, I. E. and A. W. Westerberg (2000). "Research challenges in process systems engineering." *AIChE Journal*, 46(9):1700-1703.
- Gruppen, H., R. J. Hamer and A. G. J. Voragen (1992). "Water-unextractable cell wall material from wheat flour. 1. Extraction of polymers with alkali." *Journal of Cereal Science*, 16(1):41-51.
- Guignard, J.-L. (2000). *Biochimie végétale*. Paris, DUNOD.
- Guilbot, A. and C. Mercier (1985). Starch. In: *The Polysaccharides*. Academic Press. Pp. 209-282.
- Guinée, J. B., M. Gorée, R. Heijungs, G. R. Huppes, R. Kleijn, A. De Koning, L. Van Oers, A. Sleeswijk, S. Suh, H. A. Udo de Haes, H. De Bruijn, R. Van Duin and M. A. J. Huijbregts (2002). *Handbook on life cycle assessment - operational guide to the ISO standards*. Leiden, Kluwer Academic.
- Guinée, J. B. and R. Heijungs (2000). *Life Cycle Assessment*, John Wiley & Sons, Inc.
- Guinée, J. B., R. Heijungs, G. Huppes, A. Zamagni, P. Masoni, R. Buonamici, T. Ekvall and T. Rydberg (2011). "Life Cycle Assessment: Past, Present, and Future." *Environmental Science & Technology*, 45(1):90-96.
- Hansen, N. M. L. and D. Plackett (2008). "Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review." *Biomacromolecules*, 9(6):1493-1505.
- Harold, M. P. and B. A. Ogunnaike (2000). "Process engineering in the evolving chemical industry." *AIChE Journal*, 46(11):2123-2127.
- Hartman, J., A.-C. Albertsson, M. S. Lindblad and J. Sjöberg (2006). "Oxygen barrier materials from renewable sources: Material properties of softwood hemicellulose-based films." *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4):2985-2991.
- Hauschild, M. Z., J. Jeswiet and L. Alting (2004). "Design for Environment -- Do We Get the Focus Right?" *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 53(1):1-4.
- Hauschild, M. Z. and H. Wenzel (1998). *Environmental assessment of products*. Hingham, MA, USA, Kluwer Academic Publishers.
- Hermann, B. G., C. Kroeze and W. Jawjit (2007). "Assessing environmental performance by combining life cycle assessment, multi-criteria analysis and environmental performance indicators." *Journal of Cleaner Production*, 15(18):1787-1796.
- Hoebler, C., J. L. Barry, A. David and J. Delort-Laval (1989). "Rapid acid hydrolysis of plant cell wall polysaccharides and simplified quantitative determination of their neutral monosaccharides by gas-liquid chromatography." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(2):360-367.
- Höije, A., M. Gröndahl, K. Tømmeraaas and P. Gatenholm (2005). "Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks." *Carbohydrate Polymers*, 61(3):266-275.
- Hongzhang, C. and L. Liying (2007). "Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction." *Bioresource Technology*, 98(3):666-676.
- Hromádková, Z. and A. Ebringerová (2003). "Ultrasonic extraction of plant materials - investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls." *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(3):127-133.

- Hromádková, Z., J. Kováčiková and A. Ebringerová (1999). "Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan." *Industrial Crops and Products*, 9(2):101-109.
- Hromádková, Z., Z. Kováčiková and A. Ebringerová (2008). "Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran." *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(6):1062-1068.
- Idris, W. H., E. E. Babiker and A. H. El Tinay (2003). "Fractionation, solubility and functional properties of wheat bran proteins as influenced by pH and/or salt concentration." *Food / Nahrung*, 47(6):425-429.
- ISO (1997). NF EN ISO 14040:1997 - Environmental management - Life cycle assessment - Principles and Framework, AFNOR.
- ISO (1998). NF EN ISO 10520:1998 - Amidons et féculés natifs - Dosage de l'amidon - Méthode polarimétrique de Ewers., AFNOR.
- ISO (2002). NF EN ISO 3167:2002 - Plastiques - Éprouvettes à usages multiples, AFNOR.
- ISO (2003). XP ISO/TR 14062:2002 - Environmental management - Integrating environmental aspects into product design and development, AFNOR.
- ISO (2006). NF EN ISO 14040:2006 - Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre, AFNOR.
- ISO (2006). NF EN ISO 14044:2006 - Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Exigences et lignes directrices, AFNOR.
- Itsubo, N., M. Sakagami, T. Washida, K. Kokubu and A. Inaba (2004). "Weighting across safeguard subjects for LCIA through the application of conjoint analysis." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9(3):196-205.
- Izydorczyk, M. S. and C. G. Biliaderis (1995). "Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties." *Carbohydrate Polymers*, 28(1):33-48.
- Izydorczyk, M. S. and A. W. MacGregor (2000). "Evidence of intermolecular interactions of beta-glucans and arabinoxylans." *Carbohydrate polymers.*, 41(4):417-420.
- Jacquemin, L., P.-Y. Pontalier and C. Sablayrolles (2012). "Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review." *The International Journal of Life Cycle Assessment*:1-14.
- Jacquemin, L., R. Zeitoun, C. Sablayrolles, P.-Y. Pontalier and L. Rigal (2012). "Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran." *Process Biochemistry*, 47(3):373-380.
- Jain, R. K., M. Sjöstedt and W. G. Glasser (2000). "Thermoplastic Xylan Derivatives with Propylene Oxide." *Cellulose*, 7(4):319-336.
- Jiménez-Gonzalez, C., S. Kim and M. Overcash (2000). "Methodology for developing gate-to-gate Life cycle inventory information." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 5(3):153-159.
- Jolliet, O., M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer and R. Rosenbaum (2003). "IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology." *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(6):324-330.
- Jolliet, O., M. Saadé and P. Crettaz (2010). *Analyse du cycle de vie, comprendre et réaliser un écobilan*. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Jorda, J., P. Marechal, L. Rigal and P. Y. Pontalier (2002). "Biopolymer purification by ultrafiltration." *Desalination*, 148(1-3):187-191.
- Jung, H. J. G. and D. S. Himmelsbach (1989). "Isolation and characterization of wheat straw lignin." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(1):81-87.
- Kaparaju, P., M. Serrano, A. B. Thomsen, P. Kongjan and I. Angelidaki (2009). "Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept." *Bioresource Technology*, 100(9):2562-2568.

- Kayserilioglu, B. S., U. Bakir, L. Yilmaz and N. Akkas (2003). "Use of xylan, an agricultural by-product, in wheat gluten based biodegradable films: mechanical, solubility and water vapor transfer rate properties." *Bioresource Technology*, 87(3):239-246.
- Kenthorai Raman, J., V. Foo Wang Ting and R. Pogaku (2011). "Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes." *Biomass and Bioenergy*, 35(10):4221-4229.
- Keoleian, G. A. (1993). "The application of life cycle assessment to design." *Journal of Cleaner Production*, 1(3-4):143-149.
- Kham, L., Y. Le Bigot, M. Delmas and G. r. Avignon (2005). "Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids." *Industrial Crops and Products*, 21(1):9-15.
- Kikuchi, Y., K. Mayumi, M. Hirao and S. P. a. G. B. Ferraris (2010). Integration of CAPE and LCA Tools in Environmentally-Conscious Process Design: A Case Study on Biomass-Derived Resin. In: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier. Pp. 1051-1056.
- Klemm, D., B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht (2004). General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose: Section 2.1–2.1.4. In: *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Pp. 9-29.
- Kniel, G. E., K. Delmarco and J. G. Petrie (1996). "Life cycle assessment applied to process design: Environmental and economic analysis and optimization of a nitric acid plant." *Environmental Progress*, 15(4):221-228.
- Koroneos, C., A. Dompros, G. Roumbas and N. Moussiopoulos (2004). "Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes." *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14):1443-1450.
- Koschuh, W., G. n. Povoden, V. H. Thang, S. Kromus, K. D. Kulbe, S. Novalin and C. Krotscheck (2004). "Production of leaf protein concentrate from ryegrass (*Lolium perenne* x *multiflorum*) and alfalfa (*Medicago sativa* subsp. *sativa*). Comparison between heat coagulation/centrifugation and ultrafiltration." *Desalination*, 163(1-3):253-259.
- Krawczyk, H., T. Persson, A. Andersson and A. S. Jönsson (2007). "Isolation of hemicelluloses from barley husks." *Chemical Engineering Research and Design*, Article in press.
- Kristensen, J. B., J. Börjesson, M. H. Bruun, F. Tjerneld and H. Jørgensen (2007). "Use of surface active additives in enzymatic hydrolysis of wheat straw lignocellulose." *Enzyme and Microbial Technology*, 40(4):888-895.
- La France Agricole (05 Juin 2012). Site d'information et d'actualité sur l'agriculture. "Paille : Des recommandations pour la récolte de 2012".
Dernier accès: Août 2012, <http://www.lafranceagricole.fr/actualite-agricole/paille-des-recommandations-pour-la-recolte-de-2012-bcpf-58214.html>.
- La France Agricole (13 Mai 2011). Site d'information et d'actualité sur l'agriculture. "Paille : La filière appelée à se mobiliser face aux conséquences de la sécheresse".
Dernier accès: Août 2012, <http://www.lafranceagricole.fr/actualite-agricole/paille-la-filiere-appelee-a-se-mobiliser-face-aux-consequences-de-la-secheresse-42932.html>.
- La France Agricole (25 Juin 2012). Site d'information et d'actualité sur l'agriculture. "Biomasse : L'utilisation de paille pour la production de biocarburant n'est pas sans conséquences environnementale".
Dernier accès: Août 2012, <http://www.lafranceagricole.fr/actualite-agricole/biomasse-l-utilisation-de-paille-pour-la-production-de-biocarburant-n-est-pas-sans-consequences-environnementale-rapport-ieep-59057.html>.
- Lawther, J. M. and R. Sun (1996). "The fractional characterisation of polysaccharides and lignin components in alkaline treated and atmospheric refined wheat straw." *Industrial Crops and Products*, 5(2):87-95.

- Lawther, J. M., R. Sun and W. B. Banks (1995). "Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(3):667-675.
- Lenzen, M. and J. Munksgaard (2002). "Energy and CO₂ life-cycle analyses of wind turbines" review and applications." *Renewable Energy*, 26(3):339-362.
- Lewandowska, A. (2011). "Environmental life cycle assessment as a tool for identification and assessment of environmental aspects in environmental management systems (EMS) part 1: methodology." *International Journal of Life Cycle Assessment*(16):1-9.
- Li, Y., A. Makio and M. Michio (2003). Development of an Imaging Colorimeter for skin Color Measurement and its clinical application. *Color communication and management*, Bangkok.
- Lim, S. and K. T. Lee (2011). "Parallel production of biodiesel and bioethanol in palm-oil-based biorefineries: life cycle assessment on the energy and greenhouse gases emissions." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(2):132-150.
- Lin, J. S., M.-Y. Tang and F. Fellers John (1987). Fractal Analysis of Cotton Cellulose as Characterized by Small-Angle X-ray Scattering. In: *The Structures of Cellulose*. American Chemical Society. Pp. 233-254.
- Liu, R., H. Yu and Y. Huang (2005). "Structure and morphology of cellulose in wheat straw." *Cellulose*, 12(1):25-34.
- Madruga, M. S. and F. S. Camara (2000). "The chemical composition of "Multimistura" as a food supplement." *Food Chemistry*, 68(1):41-44.
- Maes, C. and J. A. Delcour (2001). "Alkaline Hydrogen Peroxide Extraction of Wheat Bran Non-starch Polysaccharides." *Journal of Cereal Science*, 34(1):29-35.
- Magasin ENSIACET (2012). Entretien téléphonique avec le magasinier (Dominique Amaro), 27/05/2012.
- Magro, C. (1995). Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis. Ph.D thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 247.
- Mann, M. K., P. L. Spath and K. R. Craig (1996). Economic and life-cycle assessment of an integrated biomass gasification combined cycle system. 31st intersociety energy conversion engineering conference.
- Maréchal, P. (2001). Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bivis: obtention d'agromatériaux. PhD thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 350.
- Maréchal, P., J. Jorda, P. Y. Pontalier and L. Rigal (2004). Twin Screw Extrusion and Ultrafiltration for Xylan Production from Wheat Straw and Bran. In: *Hemicelluloses: Science and Technology*. American Chemical Society. P. Gatenholm and M. Tenkanen. Pp. 38-51.
- Markessini, E., E. Roffael and L. Rigal (1997). Panels from annual fibers bonded with Urea-Formaldehyde Resins. 31st International Particleboard Composite material Symposium.
- Masclef, A. (1987). Atlas des plantes de France : Textes, Belin.
- Masclef, A. (1987). Atlas des plantes de France: Planches, Belin.
- Mazza, M. (2009). Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO₂ supercritique. PhD thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 171.
- McHugh, T. H. and J. M. Krochta (1994). "Sorbitol- vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(4):841-845.
- Megazyme (2012). Site de l'entreprise Megazyme. "Protocole du kit de dosage de l'amidon (AA/AMG)".

- Dernier accès: Septembre 2012,
<http://secure.megazyme.com/Dynamic.aspx?control=CSVViewProduct&categoryName=AssayKits&productId=K-TSTA>.
- Mikkonen, K. S., S. Heikkinen, A. Soovre, M. Peura, R. Serimaa, R. A. Talja, H. Helén, L. Hyvönen and M. Tenkanen (2009). "Films from oat spelt arabinoxylan plasticized with glycerol and sorbitol." *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1):457-466.
- Mikkonen, K. S., H. Rita, H. Helén, R. A. Talja, L. Hyvönen and M. Tenkanen (2007). "Effect of Polysaccharide Structure on Mechanical and Thermal Properties of Galactomannan-Based Films." *Biomacromolecules*, 8(10):3198-3205.
- Mitsuiki, M., A. Mizuno and M. Motoki (1999). "Determination of Molecular Weight of Agars and Effect of the Molecular Weight on the Glass Transition." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2):473-478.
- Montané, D., X. Farriol, J. Salvado, P. Jollez and E. Chornet (1998). "Fractionation of Wheat Straw by Steam-Explosion Pretreatment and Alkali Delignification. Cellulose Pulp and Byproducts from Hemicellulose and Lignin." *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18(2):171-191.
- Montané, D., X. Farriol, J. Salvadó, P. Jollez and E. Chornet (1998). "Application of steam explosion to the fractionation and rapid vapor-phase alkaline pulping of wheat straw." *Biomass and Bioenergy*, 14(3):261-276.
- Monties, B. (1991). "Plant cell walls as fibrous lignocellulosic composites: relations with lignin structure and function." *Animal Feed Science and Technology*, 32(1-3):159-175.
- Moore, J., Z. Hao, K. Zhou, M. Luther, J. Costa and L. Yu (2005). "Carotenoid, Tocopherol, Phenolic Acid, and Antioxidant Properties of Maryland-Grown Soft Wheat." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(17):6649-6657.
- Morgan, R. K. (1998). *Environmental impact assessment: a methodological perspective*. Norwell, Kluwer Academic.
- Morris, V. J. (1990). "Starch gelation and retrogradation." *Trends in Food Science & Technology*, 1(0):2-6.
- N'Diaye, S. and L. Rigal (2000). "Factors influencing the alkaline extraction of poplar hemicelluloses in a twin-screw reactor: correlation with specific mechanical energy and residence time distribution of the liquid phase." *Bioresource Technology*, 75(1):13-18.
- N'Diaye, S., L. Rigal, P. Larocque and P. F. Vidal (1996). "Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study." *Bioresource Technology*, 57(1):61-67.
- Nabarlatz, D., C. Torras, R. Garcia-Valls and D. Montané (2007). "Purification of xylo-oligosaccharides from almond shells by ultrafiltration." *Separation and Purification Technology*, 53(3):235-243.
- Ndong, R., M. Montrejaud-Vignoles, O. Saint Girons, B. Gabrielle, R. Pirot, M. Domergue and C. Sablayrolles (2009). "Life cycle assessment of biofuels from *Jatropha curcas* in West Africa: a field study." *GCB Bioenergy*, 1(3):197-210.
- Neupane, B., A. Halog and S. Dhungel (2010). "Attributional life cycle assessment of woodchips for bioethanol production." *Journal of Cleaner Production*, 5(2):132-150.
- Nevell, T. P. and S. H. Zeronian (1985). *Cellulose chemistry and its applications*, E. Horwood.
- Norgate, T. E., S. Jahanshahi and W. J. Rankin (2007). "Assessing the environmental impact of metal production processes." *Journal of Cleaner Production*, 15(8-9):838-848.
- Olsen, S. I., F. M. Christensen, M. Hauschild, F. Pedersen, H. F. Larsen and J. Tørsløv (2001). "Life cycle impact assessment and risk assessment of chemicals - a methodological comparison." *Environmental Impact Assessment Review*, 21(4):385-404.
- Ortiz-Monasterio, J. I., N. Palacios-Rojas, E. Meng, K. Pixley, R. Trethowan and R. J. Peña (2007). "Enhancing the mineral and vitamin content of wheat and maize through plant breeding." *Journal of Cereal Science*, 46(3):293-307.

- Ortiz, O., F. Castells and G. Sonnemann (2009). "Sustainability in the construction industry: A review of recent developments based on LCA." *Construction and Building Materials*, 23(1):28-39.
- Owens, J. W. (1997). "Life-Cycle Assessment: Constraints on Moving from Inventory to Impact Assessment." *Journal of Industrial Ecology*, 1(1):37-49.
- Pan, X. and Y. Sano (2005). "Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process." *Bioresource Technology*, 96(11):1256-1263.
- Panthapulakkal, S., A. Zereshkian and M. Sain (2006). "Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites." *Bioresource Technology*, 97(2):265-272.
- Pearce, D., G. Atkinson and S. Mourato (2006). *Cost-Benefit Analysis and the Environment: Recent Developments*. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Pehnt, M. (2006). "Dynamic life cycle assessment (LCA) of renewable energy technologies." *Renewable Energy*, 31(1):55-71.
- Pehnt, M. and J. Henkel (2009). "Life cycle assessment of carbon dioxide capture and storage from lignite power plants." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(1):49-66.
- Peng, X. W., J. L. Ren, L. X. Zhong and R. C. Sun (2011). "Nanocomposite Films Based on Xylan-Rich Hemicelluloses and Cellulose Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties." *Biomacromolecules*, 12(9):3321-3329.
- Pennington, D. W., J. Potting, G. Finnveden, E. Lindeijer, O. Jolliet, T. Rydberg and G. Rebitzer (2004). "Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice." *Environment International*, 30(5):721-739.
- Persson, T. and A. S. Jönsson (2010). "Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water--Influence of operating conditions." *Chemical Engineering Research and Design*, 88(12):1548-1554.
- Pomeranz, Y. (1988). *Wheat: Chemistry and Technology*, American Association of Cereal Chemists.
- Portha, J. F., J. N. Jaubert, S. Louret and M. N. Pons (2010). "Life Cycle Assessment Applied to Naphtha Catalytic Reforming." *Oil & Gas Science and Technology*, 65(5):793-805.
- Producteurs européens de matières plastiques et leurs partenaires (2011). *Plastiques 2011, faits et chiffres - Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques en Europe en 2010*.
- Programme de recherche écotechnologies et développement durable (2012). *Rapport CleanWast, évaluation des technologies propres et durables de gestion des déchets*. <http://ebookbrowse.com/gdoc.php?id=358769856&url=f8a965d85a441c0bc9cd950212b0c748>.
- Programme des Nations Unies pour l'Environnement (2012). *Site des nations unies pour le développement durable. "Life Cycle Initiative"*.
Dernier accès: Août 2012, <http://www.unep.fr/scp/lcinitiative/>.
- Puls, J. and B. Saake (2004). *Industrially isolated Hemicelluloses*. In: *Hemicelluloses: Science and technology*. American Chemical Society. Paul Gatenholm and Maya Tenkanen. Pp. 387.
- Quoc Lam, H., Y. Le Bigot, M. Delmas and G. r. Avignon (2001). "A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw." *Industrial Crops and Products*, 14(2):139-144.
- Qureshi, N., B. Saha and M. Cotta (2007). "Butanol production from wheat straw hydrolysate using <i>Clostridium beijerinckii</i>." *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30(6):419-427.

- Rao, R. S. P. and G. Muralikrishna (2007). "Structural characteristics of water-soluble feruloyl arabinoxylans from rice (*Oryza sativa*) and ragi (finger millet, *Eleusine coracana*): Variations upon malting." *Food Chemistry*, 104(3):1160-1170.
- Rasmussen, L. E. and A. S. Meyer (2010). "Size Exclusion Chromatography for the Quantitative Profiling of the Enzyme-Catalyzed Hydrolysis of Xylo-oligosaccharides." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(2):762-769.
- Raynal-Ioualalen, R. (1996). Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylanes. PhD thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 324.
- Reap, J., F. Roman, S. Duncan and B. Bras (2008). "A survey of unresolved problems in life cycle assessment." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(5):374-388.
- Rebitzer, G., T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W. P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema and D. W. Pennington (2004). "Life cycle assessment: Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications." *Environment International*, 30(5):701-720.
- Rebitzer, G. and D. Hunkeler (2003). "Life cycle costing in LCM: ambitions, opportunities, and limitations." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(5):253-256.
- Renó, Lora, Palacio, Venturini, Buchgeister and Almazan (2011). "A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse." *Energy*, 36(6):3716-3726.
- Réussir Bovins Viande (21 Juin 2012). Magazine d'actualité pour les éleveurs de bovins allaitants. "Litière : Un essai d'Arvalis sur les alternatives à la paille de céréales".
Dernier accès: Août 2012, <http://www.reussir-bovins.com/actualites/litiere-un-essai-arvalis-sur-les-alternatives-a-la-paille-de-cereales&fldSearch=:OZDT2D5P.html>.
- Rigal, L., R. Ioualalen and A. Gaset (1998). Method for obtaining a starch-free bran extract, a refined product and material resulting from this method. . PCT/FR1998/000083.
- Rindlav-Westling, A., M. Stading, A.-M. Hermansson and P. Gatenholm (1998). "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers*, 36(2-3):217-224.
- Ring, S. G. (1985). "Some Studies on Starch Gelation." *Starch - Stärke*, 37(3):80-83.
- Rosenbaum, R., T. Bachmann, L. Gold, M. Huijbregts, O. Jolliet, R. Juraske, A. Koehler, H. Larsen, M. MacLeod, M. Margni, T. McKone, J. Payet, M. Schuhmacher, D. van de Meent and M. Hauschild (2008). "USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment." *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7):532-546.
- Rouilly, A., C. Geneau-Sbarta and L. Rigal (2009). "Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers." *Bioresource Technology*, 100(12):3076-3081.
- Rouilly, A., J. Jorda and L. Rigal (2006). "Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process." *Carbohydrate Polymers*, 66(1):81-87.
- Rouilly, A., A. Mériaux, C. Geneau, F. Silvestre and L. Rigal (2006). "Film extrusion of sunflower protein isolate." *Polymer Engineering & Science*, 46(11):1635-1640.
- Roy, P., D. Nei, T. Orikasa, Q. Xu, H. Okadome, N. Nakamura and T. Shiina (2009). "A review of life cycle assessment (LCA) on some food products." *Journal of Food Engineering*, 90(1):1-10.
- Sablayrolles, C., B. Gabrielle and M. Montrejaud-Vignoles (2010). "Life Cycle Assessment of Biosolids Land Application and Evaluation of the Factors Impacting Human Toxicity through Plant Uptake." *Journal of Industrial Ecology*, 14(2):231-241.
- Salmen, L. and A. M. Olsson (1998). "Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure - property relationships." *Journal of pulp and paper science*, 24(3):99-102.

- Sárosy, Z., T. O. J. Blomfeldt, M. S. Hedenqvist, C. B. Koch, S. S. Ray and D. Plackett (2012). "Composite Films of Arabinoxylan and Fibrous Sepiolite: Morphological, Mechanical, and Barrier Properties." *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(7):3378-3386.
- Sawardeker, J. S., J. H. Sloneker and A. Jeanes (1965). "Quantitative Determination of Monosaccharides as Their Alditol Acetates by Gas Liquid Chromatography." *Analytical Chemistry*, 37(12):1602-1604.
- Scheller, H. V. and P. Ulvskov (2010). "Hemicelluloses." *Annual Review of Plant Biology*, 61(1):263-289.
- Schlesinger, R., G. Götzinger, H. Sixta, A. Friedl and M. Harasek (2006). "Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors." *Desalination*, 192(1-3):303-314.
- Schooneveld-Bergmans, M., A. Hopman, G. Beldman and A. Voragen (1998). "Extraction and partial characterization of feruloylated glucuronarabinoxylans from wheat bran." *Carbohydrate Polymers*, 35(1-2):39-47.
- Scipioni, A., A. Mazzi, M. Niero and T. Boatto (2009). "LCA to choose among alternative design solutions: The case study of a new Italian incineration line." *Waste Management*, 29(9):2462-2474.
- Seager, T. P. and T. L. Theis (2002). "A uniform definition and quantitative basis for industrial ecology." *Journal of Cleaner Production*, 10(3):225-235.
- Senturk-Ozer, S., H. Gevgilili and D. M. Kalyon (2011). "Biomass pretreatment strategies via control of rheological behavior of biomass suspensions and reactive twin screw extrusion processing." *Bioresource Technology*, 102(19):9068-9075.
- Serres, N., D. Tidu, S. Sankare and F. o. Hlawka (2011). "Environmental comparison of MESO-CLAD® process and conventional machining implementing life cycle assessment." *Journal of Cleaner Production*, 19(9-10):1117-1124.
- SETAC (1993). *Guidelines for Life Cycle Assessment: A 'Code of Practice'*. SETAC Work-shop, Sesimbra, Portugal.
- Sherwani, A. F., J. A. Usmani and Varun (2010). "Life cycle assessment of solar PV based electricity generation systems: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1):540-544.
- Shiiba, K., H. Yamada, H. Hara, K. Okada and S. Nagao (1993). "Purification and Characterization of Two Arabinoxylans from Wheat Bran." *Cereal Chemistry*, 70(2):209-214.
- Shimizu, K., K. Sudo, H. Ono, M. Ishihara, T. Fujii and S. Hishiyama (1998). "Integrated process for total utilization of wood components by steam-explosion pretreatment." *Biomass and Bioenergy*, 14(3):195-203.
- Singh, A. and S. I. Olsen (2011). "A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels." *Applied Energy*, 88(10):3548-3555.
- Sosulski, F. W. and G. I. Imafidon (1990). "Amino acid composition and nitrogen-to-protein conversion factors for animal and plant foods." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(6):1351-1356.
- Spiridon, L. and V. I. Popa (2008). *Hemicelluloses: Major sources, properties and applications*. In: *Monomers, polymers and composites from renewables resources*. Mohamed Naceur Belgacem, Alessandro Gandini. Elsevier. Pp. 289-304.
- Sriti, J., K. Msaada, T. Talou, M. Faye, I. A. Kartika and B. Marzouk (2012). "Extraction of coriander oil by twin-screw extruder: Screw configuration and operating conditions effect." *Industrial Crops and Products*, 40(0):355-360.
- Sroufe, R., S. Curkovic, F. Montabon and S. Melnyk (2001). "The new product design process and design for environment - "Crossing the chasm"." *International Journal of Operation & Production Management*, 20(2):267-291.
- Staff, A. (2007). *Reverse Osmosis and Nanofiltration, 2e*, American Water Works Association.

- Stefanis, S. K., A. G. Livingston and E. N. Pistikopoulos (1995). "Minimizing the environmental impact of process Plants: A process systems methodology." *Computers & Chemical Engineering*, 19(Supplement 1):39-44.
- Stephen, H. T. H. and M. L. James (1981). "The chemical components and decomposition of wheat straw leaves, internodes and nodes." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32(11):1057-1062.
- Suh, S. and G. Huppes (2005). "Methods for Life Cycle Inventory of a product." *Journal of Cleaner Production*, 13(7):687-697.
- Sun, J. M. Fang and J. Tomkinson (2000). "Characterization and Esterification of Hemicelluloses from Rye Straw." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(4):1247-1252.
- Sun, R., J. Fang and P. Rowlands (1998). "Physico-chemical and thermal characterization of alkali-soluble lignins from wheat straw." *Polymer journal*, 30(4):289-294.
- Sun, R., J. M. Lawther and W. B. Banks (1995). "Influence of alkaline pre-treatments on the cell wall components of wheat straw." *Industrial Crops and Products*, 4(2):127-145.
- Sun, R., J. M. Lawther and W. B. Banks (1996). "Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses." *Carbohydrate Polymers*, 29(4):325-331.
- Sun, R., J. M. Lawther and W. B. Banks (1997). "A tentative chemical structure of wheat straw lignin." *Industrial Crops and Products*, 6(1):1-8.
- Sun, R., J. Mark Lawther and W. B. Banks (1998). "Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw." *Industrial Crops and Products*, 7(2-3):121-128.
- Sun, R., X. F. Sun and J. Tomkinson (2004). Hemicelluloses and their derivatives. In: *Hemicelluloses: science and technology*. American Chemical Society. P. G. a. M. Tenkanen. Pp. 387.
- Sun, R., B. Xiao and J. M. Lawther (1998). "Fractional and structural characterization of ball-milled and enzyme lignins from wheat straw." *Journal of Applied Polymer Science*, 68(10):1633-1641.
- Sun, R. C., J. Tomkinson, P. L. Ma and S. F. Liang (2000). "Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments." *Carbohydrate Polymers*, 42(2):111-122.
- Sun, R. C., J. Tomkinson, Y. X. Wang and B. Xiao (2000). "Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction." *Polymer*, 41(7):2647-2656.
- Sun, X.-F., Sun, P. Fowler and M. S. Baird (2005). "Extraction and Characterization of Original Lignin and Hemicelluloses from Wheat Straw." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4):860-870.
- Sun, X.-F., R.-C. Sun, Y. Su and J.-X. Sun (2004). "Comparative Study of Crude and Purified Cellulose from Wheat Straw." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(4):839-847.
- Sun, X. F., F. Xu, R. C. Sun, Z. C. Geng, P. Fowler and M. S. Baird (2005). "Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw." *Carbohydrate Polymers*, 60(1):15-26.
- Swennen, K., C. M. Courtin, G. C. J. E. Lindemans and J. A. Delcour (2006). "Large-scale production and characterisation of wheat bran arabinoxylooligosaccharides." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(11):1722-1731.
- Swennen, K., C. M. Courtin, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele and J. A. Delcour (2005). "Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxylooligosaccharides with different structures." *Carbohydrate Polymers*, 62(3):283-292.
- Tangsubkul, N., K. Parameshwaran, S. Lundie, A. G. Fane and T. D. Waite (2006). "Environmental life cycle assessment of the microfiltration process." *Journal of Membrane Science*, 284(1-2):214-226.

- Telenko, C., C. C. Seepersad and M. E. Webber (2008). A compilation of design for environment principles and guidelines. IDETC/CIE International Design Engineering Technical Conferences & Computers and Information in Engineering Conference, New York.
- Theander, O. and P. Aman (1993). Anatomical and chemical characteristics. In: Straw and other fibrous by-products as feed. Elsevier. Amsterdam. Pp. 45-78.
- Thomsen, M. and H. Haugaard-Nielsen (2008). "Sustainable bioethanol production combining biorefinery principles using combined raw materials from wheat undersown with clovergrass." *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35(5):303-311.
- Thomsen, M. H., A. Thygesen and A. B. Thomsen (2008). "Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis." *Bioresource Technology*, 99(10):4221-4228.
- Thorn, M. J., J. L. Kraus and D. R. Parker (2011). "Life-cycle assessment as a sustainability management tool: Strengths, weaknesses, and other considerations." *Environmental Quality Management*, 20(3):1-10.
- UNEP and SETAC (2011). *Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases - A Basis for Greener Processes and Products*.
- Van Soest, P. J. and R. H. Wine (1967). "Use of detergents in the analysis of fibrous feeds." *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 50:50-56.
- Van Soest, P. J. and R. H. Wine (1968). "The determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate." *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 51:780-787.
- von Blottnitz, H. and M. A. Curran (2007). "A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective." *Journal of Cleaner Production*, 15(7):607-619.
- Weidema, B. P. and M. S. Wesnaes (1996). "Data quality management for life cycle inventories - an example of using data quality indicators." *Journal of Cleaner Production*, 4(3-4):167-174.
- Young, P., Byrne, G., Cotterell, M. (1997). "Manufacturing and the environment." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 13(7):488-493.
- Zeitoun, R. (2011). *Procédés de fractionnement de la matière végétale - Application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé*. PhD. thesis, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - UMR 1010 INRA / INP ENSIACET, Université de Toulouse. Pp. 281.
- Zeitoun, R., P. Y. Pontalier, P. Marechal and L. Rigal (2010). "Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance." *Bioresource Technology*, 101(23):9348-9354.
- Zhang, J., P. Mungara and J. Jane (2001). "Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets." *Polymer*, 42(6):2569-2578.
- Zhang, Y. (2012). *Etude des relations entre structure et propriétés de films d'arabinoxylanes isolés de co-produits agricoles*. PhD. thesis, UMR 614 INRA-URCA Fractionnement des Agro-ressources et Environnement, Université de Reims Champagne-Ardenne. Pp. 201.
- Zhou, K., L. Su and L. Yu (2004). "Phytochemicals and Antioxidant Properties in Wheat Bran." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(20):6108-6114.

LISTE DES ABRÉVIATIONS FRANÇAISES ET ANGLAISES

| | |
|----------------------------|--|
| A | Arabinose |
| ACV ou LCA | Analyse du Cycle de Vie ou <i>Life Cycle Assessment</i> |
| Acid-Ter | Acidification Terrestre |
| Acid-Aqua | Acidification Aquatique |
| ADEME | Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| ADF/NDF | <i>Acid Detergent Fiber/Neutral Detergent Fiber</i> |
| AFNOR | Agence Française de Normalisation |
| AGPB | Association Générale des Producteurs de Blé |
| Am-CO | Amincissement de la Couche d'Ozone |
| App-Eau | Appauvrissement des ressources en Eaux |
| App-Met | Appauvrissement des ressources en Métaux |
| App-Min | Appauvrissement en Minerais |
| App-ResFos | Appauvrissement des Ressources Fossiles |
| BCPF | Bureau Commun des Pailles et des Fourrages |
| BV | Bed Volume |
| C | Centrifugation |
| Canc | Effets Cancérogènes |
| CC | Changement Climatique |
| CH | Données suisses (Ecoinvent v2.2) |
| CHR | Chromatographie sur résine |
| CTU | <i>Comparative Toxic Unit</i> |
| DALY | <i>Disability Adjusted Life Years</i> |
| DfE | <i>Design for Environment</i> |
| DMA | <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| E | Essorage |
| Ecotox-Aqua | Ecotoxicité Aquatique |
| Ecotox-ED | Ecotoxicité Eaux Douces |
| Ecotox-EM | Ecotoxicité Eaux Marines |
| Ecotox-Ter | Ecotoxicité Terrestre |
| E_T ou E | Module de Young ou <i>Young Modulus</i> |
| EDTA | Ethylène Diamine Tétracétique |
| EIA | <i>Environmental Impact Assessment</i> |
| ε_R ou EL | Elongation à la rupture ou <i>ELongation</i> |
| ELCD | <i>European Life Cycle Database</i> |
| EMS | <i>Environmental Management System</i> |
| ENR | Appauvrissement en Energies Non-Renouvelables |
| ERA | <i>Environmental Risk Assessment</i> |
| Eutroph | Eutrophisation |
| Eutroph-ED | Eutrophisation des Eaux Douces |
| Eutroph-EM | Eutrophisation des Eaux Marines |

| | |
|---------------------|---|
| EV | Evaporation |
| EVOH | Ethylène-alcool vinylique |
| F | Facteur d'incertitude sur la qualité de la donnée |
| FCM | Facteur de Concentration Massique |
| FCV | Facteur de Concentration Volumique |
| For-OP | Formation d'Oxydants Photochimiques |
| For-Part | Formation de Particules |
| FR | Données Françaises (Ecoinvent v2.2) |
| G | Glucose |
| Gal | Galactose |
| Glu | Glucose |
| GLC | <i>Gas Liquid Chromatography</i> |
| GLO | Données mondiales (Ecoinvent v2.2) |
| H | <i>Hierarchist</i> |
| HR ou RH | Humidité Relative ou <i>Relative Humidity</i> |
| IE | <i>Industrial Ecology</i> |
| ISO | <i>International Standard Organisation</i> |
| J | Flux de perméation |
| L ou FD | Lyophilisation ou <i>Freeze Drying</i> |
| LDPE | Polyéthylène basse densité (<i>Low Density Polyéthylène</i>) |
| M | Mannose |
| MS ou %DM | Matière Sèche ou <i>% of Dry Matter</i> |
| MM | Matière minérale |
| MO | Matière organique |
| MWCO | <i>Molecular Weight Cut-Off</i> |
| n.d. | Non déterminé / Non défini |
| NF | Norme Française |
| Non-Canc | Effets non-Cancérigènes |
| Occ-Sol | Occupation des Sols |
| Occ-TA | Occupation des Terres Agricoles |
| Occ-TU | Occupation des Terres Urbaines |
| P | Précipitation éthanolique |
| PE | PolyEthylène |
| PET | PolyEthylène Téréphtalate |
| Pd | Poudre |
| PDF | <i>Potentially Disappeared Fraction</i> |
| PNUE ou UNEP | Programme des Nations Unies pour l'Environnement ou <i>United Nations Environmental Program</i> |
| PP | PolyPropylène |
| PS | PolyStyrène |
| PSE | <i>Process System Engineering</i> |
| PTM ou TMP | Pression TransMembranaire ou <i>Transmembrane Pressure</i> |
| PUR ou PU | PolyUréthane |
| PVC | PolyVinylChlorure |

| | |
|-------------------------------------|---|
| PVDC | PolyChlorure de VinyliDène |
| Rad-Ion | Radiations Ionisantes |
| RER | Données européennes (Ecoinvent v2.2) |
| Resp-Org | Effets respiratoires Organiques |
| Resp-Inorg | Effets respiratoires Inorganiques |
| S | Surface membranaire |
| SD | Score de Dommage |
| SETAC | <i>Society of Environmental Toxicology And Chemistry</i> |
| SI | Score d'Impact |
| SPEC | SPECification |
| σ_R ou UTS | Contrainte à la rupture ou <i>Ultimate Tensile Strength</i> |
| T | Transports |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| T°C | Température |
| TMC | Thermo-Mécano-Chimique |
| Tox-H | Toxicité Humaine |
| T_R | Taux de rejet |
| Tran-TN | Transformation des Terres Naturelles |
| u | Vitesse tangentielle |
| UF | Ultrafiltration |
| uf | unité fonctionnelle |
| VV ou N | Vitesse de rotation des Vis ou <i>Screw rotation speed</i> |
| W | <i>Weight</i> |
| WVP | <i>Water Vapor Permeability</i> |
| WVTR | <i>Water Vapor Transfer Rate</i> |
| X | Xylose |

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES AU COURS DE LA THÈSE

1 PUBLICATIONS

JACQUEMIN Leslie, ZEITOUN Rawan, SABLAYROLLES Caroline, PONTALIER Pierre-Yves, RIGAL Luc. (2011). “Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran”. *Process Biochemistry*, 47(3):373-380.

JACQUEMIN Leslie, PONTALIER Pierre-Yves, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Life Cycle Assessment (LCA) applied to the process industry: A review”. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(8):1028-1041.

2 PARTIE D’OUVRAGE PÉDAGOGIQUE

JACQUEMIN Leslie. (2013). Chimie et environnement, Chapitre 10 : “ACV et procédés”. Editions DUNOD, coordonné par P. Behra, en cours d’édition.

3 COMMUNICATIONS ORALES ET PROCEEDINGS

JACQUEMIN Leslie, SABLAYROLLES Caroline, PONTALIER Pierre-Yves. (2010). “Eco-conception of a production and purification process of Arabinoxylans from wheat straw and bran”. *Biomass derived pentoses: from biotechnology to fine chemistry*. Reims, 14-16 novembre 2010.

JACQUEMIN Leslie, PONTALIER Pierre-Yves, ROUILLY Antoine. (2011). “Mise en place et optimisation environnementale d’un procédé d’extraction et de purification d’arabinoxylanes de pailles et de sons de blé pour une valorisation en films plastiques”. *Glucidoc, Glucides, Biotechnologies et Développement Durable*. Sète, 03-06 mai 2011.

JACQUEMIN Leslie, SABLAYROLLES Caroline, PONTALIER Pierre-Yves, VACA GARCIA Carlos. (2011). “Analyse de Cycle de Vie pour l’Eco-conception d’un procédé de production d’un polymère végétal”. *Colloque de la Fédération Gay Lussac, Chimie pour un Développement Durable: Procédés, Energie et Environnement*. Strasbourg, 22-24 novembre 2011.

JACQUEMIN Leslie, SABLAYROLLES Caroline, PONTALIER Pierre-Yves. (2011). “Eco-conception d’un procédé de production d’un polymère végétal par utilisation de la méthodologie Analyse de Cycle de Vie”. *Congrès SFGP, des procédés au service du produit au coeur de l’Europe*. Lille, 29 novembre au 1er décembre 2011.

- **JACQUEMIN Leslie**, SABLAYROLLES Caroline, PONTALIER Pierre-Yves. (2011). “Life Cycle Assessment for the eco-design of a biopolymer production process”. Proceedings, *Récents progrès en Génie des Procédés*.

JACQUEMIN Leslie, PONTALIER Pierre-Yves, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Life Cycle Assessment for a biosourced polymer production process”. *WasteEng 2012, 4th International conference on Engineering for waste and biomass valorisation*. Porto, 10-13 septembre 2012.

- **JACQUEMIN Leslie**, PONTALIER Pierre-Yves, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Life Cycle Assessment for a biosourced polymer production process”. Proceedings, *WasteEng conference*.

JACQUEMIN Leslie, PONTALIER Pierre-Yves, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Analyse du cycle de vie pour l'éco-conception d'un procédé de fractionnement et purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé – Etude de sensibilité à l'unité fonctionnelle choisie”. *Ecotechs 2012, Evaluation environnemental et ACV : quels usages par les acteurs publics et privés?* Montoldre, 25-26 octobre 2012.

4 POSTERS

JACQUEMIN Leslie, SABLAYROLLES Caroline, ROUILLY Antoine. (2011). “Optimisation environnementale d'un procédé d'extraction et de purification d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé par Analyse de Cycle de Vie”. *Glucidoc, Glucides, Biotechnologies et Développement Durable*. Sète, 03-06 mai 2011.

JACQUEMIN Leslie, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Life Cycle Analysis (LCA) applied to process, integration of process modelling in the building of Life Cycle Inventory - Example of a bio-polymer production process”. *6th SETAC world congress 2012*. Berlin, 20-24 mai 2012.

JACQUEMIN Leslie, PONTALIER Pierre-Yves, SABLAYROLLES Caroline. (2012). “Life Cycle Assessment (LCA) for a sustainable conception of a biopolymer production process”. *8th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries*. Toulouse, 04-06 juin 2012.

Lire
la seconde partie
de la thèse