

PROGRAMME INTITUTS ET INITIATIVES 2022

Initiative Maîtrise des Systèmes Technologiques sûrs et Durables - Proposition de thèse

Titre de la thèse : Valorisation de la biomasse : extraction, caractérisation et hydrophobisation des hémicelluloses

Directeur.rice de thèse :

NOM : GRIMI Prénom : Nabil

E-mail : nabil.grimi@utc.fr

Adresse professionnelle : UTC
(site, adresse, bât., bureau)

Unité de Recherche : TIMR

Co-directeur.rice de thèse:

NOM : CASTIGNOLLES Prénom : Patrice

e-mail : patrice.castignolles@sorbonne-universite.fr

Adresse professionnelle : SU
(site, adresse, bât., bureau)

Unité de Recherche : Institut Parisien de Chimie Moléculaire

École Doctorale de rattachement : ED71 - Sciences pour l'ingénieur UTC

Description du sujet de thèse :

L'exploitation des ressources végétales pour la production d'extraits naturels, de produits de substitutions dans le cadre du développement de la chimie verte, est un enjeu majeur de développement économique. L'abondance des sources de la biomasse pourrait offrir d'importants débouchés autres que la valorisation énergétique. En effet, les résidus de bois contiennent un grand nombre important de molécules d'intérêts. Parmi ces molécules, les composés phénoliques (tannins, stilbènes, lignine...) et polysaccharides (glucomannanes, galactoglucomannanes) ont trouvé des applications dans les domaines de la santé humaine et de l'industrie chimique, grâce à leurs propriétés biologiques multifonctionnelles (activités anti-oxydante et anti-radicalaire).

L'extraction, la purification, la caractérisation et la formulation des hémicelluloses sont des tâches particulièrement complexes. Plusieurs opérations sont nécessaires afin de mieux préparer la matière et faciliter ainsi la récupération et la valorisation de ces fibres. Le principal défi des nouvelles voies de valorisation de la biomasse ligno-cellulosique est de développer des procédés de fractionnement, non polluants qui garantissent une pureté élevée, une bonne activité des extraits, sans dégradation des composants bioactifs et à faible coût énergétique. Dans le cadre des applications matériaux, les polymères utilisés dans la fabrication des films et emballages sont, soit d'origine pétro-sourcée, soit à base d'amidon. L'utilisation des matières premières pétrosourcées est limitée à cause de leur effet néfaste sur l'environnement et la santé humaine.

L'utilisation de l'amidon dans la fabrication des emballages entre en concurrence avec son utilisation en alimentation humaine et animale. Dans ce contexte, l'émergence d'une nouvelle voie d'extraction plus pertinente vis-à-vis des points suscités, pourrait être très favorablement accueillie dans ce domaine. **Dans ce cadre, ce projet de recherche se focalise sur l'étude des hémicelluloses de bois et plus particulièrement l'impact des prétraitements innovants (énergies pulsées, énergies acoustiques, extrusion réactive) sur l'extraction des hémicelluloses avec un poids moléculaire élevé, sur l'analyse rapide et efficace des extraits et enfin sur l'hydrophobisation des hémicelluloses.**

Les objectifs scientifiques et technologiques de cette thèse sont :

- La compréhension des mécanismes d'action des prétraitements innovants (énergies pulsés, extrusion réactive) sur les propriétés structurales de la biomasse et des matériaux élaborés.

- La conception d'un schéma de procédé propre, sûr et économe pour la récupération sélective des hémicelluloses.
- La mise au point et la validation d'une méthode de suivi en ligne des hémicelluloses présentes dans le milieu réactionnel.
- L'optimisation du procédé d'hydrophobisation (par oléoylation ou par estérification). Cette étape est essentielle pour améliorer les propriétés des films barrières et des matériaux d'emballage.

Le programme du sujet de thèse est réparti en trois tâches essentielles :

1) Extraction & Isolation des hémicelluloses (partie réalisée à l'UTC et encadrée par N. GRIMI) :

En raison de la solubilité limitée des hémicelluloses et de leur forte fragilité dans des conditions acides ou basiques extrêmes, un prétraitement de la matière première s'avère nécessaire afin de les isoler en grande quantité et dans des conditions douces. Un prétraitement est dit efficace lorsqu'il permet d'extraire de longues chaînes d'hémicelluloses avec des poids moléculaires élevés et avec une composition chimique intacte et donc proche de celle des hémicelluloses à l'état natif. En effet, les hémicelluloses extraites doivent garder leurs substituants chimiques (groupement acétyle, arabinose ...) pour augmenter leur champ d'application ainsi que leur fonctionnalité. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité des prétraitements et la solubilisation des polymères d'hémicelluloses. En plus des paramètres opératoires des différentes techniques de prétraitement qui influent sur la sévérité du procédé et par conséquent sur la qualité et la structure des hémicelluloses extraites, les caractéristiques de la biomasse jouent aussi un rôle déterminant dans l'efficacité du procédé. Nous nous intéresserons dans cette partie au développement d'un procédé innovant et performant pour l'extraction d'hémicelluloses à partir de particules de bois. Ce procédé couple un prétraitement électrique avec une étape d'hydrolyse réalisée à basse ou à haute température en présence ou non d'un catalyseur. Nous nous baserons sur les travaux antérieurs au sein de l'équipe (thèses Chadni 2019 et de Bouras 2015). L'analyse structurale des tissus traités et non traités sera réalisée. Les paramètres électriques seront alors étudiés afin de mieux contrôler la perméabilisation. La maîtrise des paramètres d'extraction, tels que la température, l'agitation, le ratio liquide/solide sont importants dans l'amélioration des performances de l'extraction. Un prétraitement de la biomasse par extrusion réactive sera également étudié. L'efficacité des procédés (rendement d'extraction, poids moléculaires des hémicelluloses,...) sera ensuite comparée. La purification des hémicelluloses sera réalisée à l'aide de la filtration membranaire. Une optimisation en termes de seuils de coupure, de pression et taux de cisaillement sera effectuée.

2) Caractérisation des hémicelluloses (partie réalisée à SU et encadrée par P. CASTIGNOLLES) :

La caractérisation des fibres et polysaccharides au niveau moléculaire est typiquement faite par les méthodes chromatographiques classiquement appliquées aux polymères et macromolécules assimilées. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) est compliquée dans le cas des fibres et polysaccharides par des solubilités non quantitatives, leurs interactions non souhaitées avec les phases stationnaires et une structure complexe dont la taille (volume hydrodynamique) dépend du poids moléculaire mais aussi de la topologie et de la composition chimique. Des travaux antérieurs des partenaires du projet ont montré que l'électrophorèse capillaire permet une analyse plus spécifique et plus robuste, avec une préparation d'échantillon minimale. La robustesse de l'électrophorèse capillaire en fait une méthode de choix pour le suivi de procédés telles dissolution, fermentation, ou modification chimique.

Dans le cadre de cette tâche, nous nous intéresserons d'abord à la mise au point des méthodes d'électrophorèse capillaire (milieu libre) et assimilées (dispersion de Taylor) pour le suivi en ligne de l'extraction et de l'hydrophobisation de l'hémicellulose : détermination de l'hémicellulose, de sa composition chimique et de sa taille (rayon hydrodynamique) et poids moléculaire moyens. Ces méthodes seront appliquées au suivi en ligne l'extraction et de l'hydrophobisation de l'hémicellulose à partir de différents substrats. La caractérisation fine d'hémicellulose choisies donnera finalement une vision complète de la structure moléculaire des macromolécules d'hémicellulose au niveau des tailles et poids moléculaires, composition et leurs hétérogénéités. Cela permettra de comprendre les procédés d'extraction et hydrophobisation mais aussi les propriétés des matériaux obtenus.

3) Hydrophobisation des hémicelluloses (partie réalisée à l'UTC/ESCOM et encadrée par M. BENALI) :

L'intérêt pour l'hydrophobisation des hémicelluloses ne cesse d'augmenter ces dernières années.

Une partie de cette croissance découle du besoin environnemental de produire des matériaux hydrophobes biocompatibles qui peuvent se dégrader avec le temps dans la nature. Pour se faire, en raison de ses groupes

hydroxyles qui peuvent servir de site de réaction, les propriétés des hémicelluloses peuvent être modifiées par une variété des réactions chimiques (acétylation, oléoylation, lauroylation...) pour améliorer ses propriétés et ses applications. En général, les procédés d'hydrophobisation des hémicelluloses améliorent sa résistance à l'eau ou à l'humidité, sa stabilité thermique, ses propriétés thermoplastiques et sa solubilité dans les solvants organiques.

Dans cette thèse, on se propose d'appliquer le procédé l'hydrophobisation par oléoylation ou estérification en utilisant des acides gras ou de chlorure d'acyle à longue chaîne R, sur les hémicelluloses obtenues par notre procédé d'extraction afin d'élargir les champs de son application et, notamment de sa valorisation dans le développement de films barrières pour la production de matériaux d'emballage pour différents produits alimentaires. Une fois extraites, séparées et enrichies, des tests d'hydrophobisation seront réalisés sur les hémicelluloses obtenues, en étudiant dans un premier temps l'effet des conditions opératoires (température, type d'acide gras ou chlorure d'acyle, quantité de réactifs et de catalyseur...) sur le degré d'hydrophobisation par la caractérisation de la mouillabilité et l'analyse des groupes fonctionnels des hémicelluloses. A l'issue de l'étude d'optimisation des paramètres opératoires, les propriétés du film à base des hémicelluloses seront étudiées et modifiées en faisant varier la teneur en réactif sectionné. Les techniques de caractérisation qualitative et quantitative indispensables, telles que : la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS), l'analyse thermique (DSC, ATG) et l'analyse mécanique dynamique (DMA), seront utilisées pour déterminer la résistance à l'eau, la stabilité thermique et le comportement viscoélastique/viscoplastique des films à base des hémicelluloses hydrophobes.

La détermination de la solubilité et de la perméabilité à l'oxygène des films, des protocoles opératoires sera aussi mise en oeuvre. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux des produits commerciaux. Cette étude de ce projet de thèse doit permettre de mieux comprendre la relation entre les conditions opératoires du traitement d'hydrophobisation et les propriétés barrières conférées par les hémicelluloses issues de la biomasse.

- Chadni, M., Grimi, N., Bals, O., Ziegler-Devin, I., Desobry, S., Brosse, N. (2020). *Elaboration of hemicellulose-based films: Impact of the extraction process from spruce wood on the film properties.* *Carbohydrate Research*, 497, art. no. 108111, . DOI: 10.1016/j.carres.2020.108111

- Chadni, M., Grimi, N., Ziegler-Devin, I., Brosse, N., Bals, O. (2019). *High voltage electric discharges treatment for high molecular weight hemicelluloses extraction from spruce.* *Carbohydrate Polymers*, 222, art. no. 115019, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115019

- M. Benali, T. Aillet, K. Saleh. *Effect of operating conditions on the hydrophobisation of silica-based porous particles in a fluidised-bed reactor: Temperature effect.* *Advanced Powder Technology*. Vol. 23, 5, 2012, 596-600

- Khoufech, M. Benali, K. Saleh. *Influence of liquid formulation and impact conditions on the wetting of hydrophobic surfaces by aqueous polymeric solutions.* *Chemical Engineering Research and Design*, 110, 2016, 233-244

- L. Leclercq, P. Saetear, A. Rolland-Sabate, J.P. Biron, J. Chamieh, L. Cipelletti, D.J. Bornhop, H. Cottet, *Size-based characterization of polysaccharides by Taylor dispersion analysis with photochemical oxidation or backscattering interferometry detections,* *Macromolecules* 52(12) (2019) 4421-4431.

- J.D. Oliver, A.T. Sutton, N. Karu, M. Phillips, J. Markham, P. Peiris, E.F. Hilder, P. Castignolles, *Simple and robust monitoring of ethanol fermentations by capillary electrophoresis,* *Biotechnology and Applied Biochemistry* 62(3) (2015) 329-342.

Collaboration envisagée dans le cadre de la thèse :

Le projet de recherche réunit des compétences scientifiques de disciplines diverses : génie des procédés, chimie des polymères, chimie analytique, formulation.

Deux établissements de recherche de l'alliance (UTC et SU) sont engagés dans la direction et l'encadrement de cette thèse.

Des partenariats sont envisagés avec le Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB) pour la caractérisation des matériaux par analyse tomographique.

- Université de Technologie de Compiègne, TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable)
L'unité mixte de recherche Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR UTC-ESCOM) a pour objectifs de développer, valider et mettre en oeuvre les connaissances et savoirfaire destinés aux procédés et réactions de transformation de la matière renouvelable. Ses activités de recherche s'insèrent dans les problématiques scientifiques et technologiques, ainsi que dans les enjeux sociétaux actuels liés à l'optimisation de l'usage des ressources et au renouveau des procédés industriels, en lien avec une démarche de développement durable. L'expertise du laboratoire concerne : la mise en place de techniques innovantes de prétraitements de la biomasse, l'étude multi-échelle des procédés d'extraction et de séparation et la fonctionnalisation par greffage moléculaire ainsi que les procédés de traitement et de mise en forme.

- Sorbonne Université, IPCM (Institut parisien de chimie moléculaire)
L'équipe de Chimie des Polymères, de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, regroupe environ 20 chercheurs, enseignants-chercheurs et personnels techniques et 30 doctorants, postdoctorants et stagiaires de Master qui travaillent à la compréhension et à la maîtrise des processus de polymérisation et de modification chimique des polymères afin d'élaborer des matériaux macromoléculaires à structure, architecture, et propriétés contrôlées. Cela inclut des polymérisations à faible impact écologique mais aussi la modification chimique de polymères naturels, tels lignines ou des polysaccharides comme le chitosane, l'amidon ou la cellulose.

Profil du candidat / de la candidate attendu :

Formation ingénieur/master en génie des procédés génie chimique ou en chimie.

Coordonnées de la personne à contacter :

Nabil Grimi (nabil.grimi@utc.fr)

Contactez d'abord le directeur de thèse avant de renseigner
un dossier de candidature en ligne sur <https://webapplis.utc.fr/admissions/doctorants/accueil.jsf>