



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

COLLEGIUM SCIENCES
ET TECHNOLOGIES



THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE RESSOURCES PROCÉDÉS
PRODUITS ENVIRONNEMENT

PAR FRANÇOIS GAMBIER

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : SCIENCES DU BOIS ET DES FIBRES

**VALORISATION DES MARCS DE RAISINS ÉPUIÉS : VERS UN
PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE TANNINS CONDENSÉS À GRANDE
ÉCHELLE POUR LA PRODUCTION D'ADHÉSIFS POUR PANNEAUX
DE PARTICULES**

Thèse soutenue le vendredi 05 décembre 2014

Composition du jury

Président

BERTRAND CHARRIER

Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Rapporteurs

FARID CHEMAT

Professeur, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

PIERRE-YVES PONTALIER

Maître de conférences HDR, ENSIACET, Toulouse

Examineurs

ANTONIO PIZZI

Professeur, Université de Lorraine

FRANCK JOLIBERT

Ingénieur, UNGDA

NICOLAS BROSSE

Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse

AVANT-PROPOS

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) établie entre l'Union Nationale de Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA) et le Laboratoire d'Études et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB, EA 4370 USC INRA, Université de Lorraine) dans l'équipe de valorisation chimique de la biomasse. Cette thèse CIFRE a été cofinancée par l'UNGDA et l'établissement national des produits de l'agriculture et de la mer (FranceAgriMer).

Une partie de cette étude, présentée dans l'Annexe D, s'est déroulée au sein de l'école de sciences chimiques (Pusat Pengajian Sains Kimia) à l'Universiti Sains Malaysia (USM) de Penang, en Malaisie. Cet attachement de recherche s'est déroulé de juin à septembre 2013 (USM Research University Grant – 1001/PKIMIA/854002).

Le VITITAN, extrait de marcs de raisins obtenu en distillerie et caractérisé au cours de ces travaux de thèse, a obtenu le Grand Prix de l'innovation dans la catégorie « Produit » lors du congrès Sinal Exhibition 2014. Ce produit a également été inclus dans la base de données Agrobiobase du Pôle de Compétitivité Industries & Agro-Ressources (IAR).



PUBLICATIONS EN RELATION AVEC CE TRAVAIL

Ping, L., Gambier, F., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N., 2012. Wood adhesives from agricultural by-products: lignins and tannins for the elaboration of particleboards. *Cellulose Chemistry and Technology* 46, 457–462.

Rondeau, P., Gambier, F., Jolibert, F., Brosse, N., 2013. Compositions and chemical variability of grape pomaces from French vineyard. *Industrial Crops and Products* 43, 251–254.

Brahim, M., Gambier, F., Brosse, N., 2014. Optimization of polyphenols extraction from grape residues in water medium. *Industrial Crops and Products* 52, 18–22.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Nicolas Brosse et Franck Jolibert qui m'ont fait confiance pour ce projet. Leurs orientations et leurs conseils m'ont été d'une grande aide tout au long de la thèse.

Je remercie MM. Farid Chemat et Pierre-Yves Pontalier d'avoir accepté de rapporter cette thèse, ainsi que M. Antonio Pizzi d'avoir examiné ce travail. Je tiens à remercier M. Bertrand Charrier qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse en plus de son rôle de rapporteur.

Je souhaite remercier les distilleries pour leur implication, qui a permis au projet d'évoluer ; merci à Alexandre Patris de la distillerie Jean Goyard, Grégory Crouvizier de la distillerie Vinicole du Blayais et Laurent Bricard de la distillerie du Vivarais sans qui les essais industriels n'auraient pas pu se dérouler.

Merci à tous les membres temporaires ou permanents du LERMAB ; en particulier Lyne Desharnais pour ses formations et ses conseils qui m'ont permis de prendre en main la SEC et la HPAEC-PAD. Merci à Stéphane Dumarçay pour le prêt de matériel ainsi que pour les analyses GCMS et LCMS. Merci aussi à Nicolas Houssement pour tous les dépannages et son engagement dans le laboratoire.

Je voudrais également saluer l'ensemble des personnes qui sont passées par l'équipe de valorisation chimique de la biomasse du LERMAB. Merci à tous les stagiaires et thésards que j'ai pu y croiser plus ou moins longuement ces trois dernières années : Pierangelo, Nhung, Lyana, Idi, Yakindra, Chandana, Guévara, Yann, Imane, Youcef, Hazwan, Marwa, Moussa, Binod, Mirou, Marine, Serge-Stéphane, Issam et Thibaud. J'ai une pensée particulière pour les thésards de Nicolas qui terminent leur doctorat actuellement, et avec qui j'ai énormément échangé au cours de ces années communes de thèse : Yann, Hazwan et Guévara. Merci aussi Isabelle et Laurent pour leurs implications dans tous les projets de l'équipe.

Je remercie vivement l'ensemble des personnes qui ont travaillé à mes côtés sur ce projet : Pierangelo, Youcef, Marwa et Moussa. Il n'aurait pas été possible d'aller aussi loin sans votre implication.

Je souhaite remercier Dr Afidah et Dr Nasir qui m'ont permis de réaliser un attachement de recherche de trois mois à l'Universiti Sains Malaysia (USM). Cette expérience a été aussi enrichissante sur le plan personnel que sur le plan professionnel. Je tiens à remercier l'ensemble des membres de cette université que j'ai pu croisé et qui m'ont accueilli avec une grande sympathie. Merci encore à Hazwan pour son accueil et son amitié.

Merci à Marie-Laure Antoine et Christelle Perrin qui m'ont régulièrement dépanné lors de mes multiples déplacements à Épinal, ainsi qu'à Antonio Pizzi pour ses conseils avisés et pour l'accès aux matériels de son équipe. Je tiens à remercier Emmanuel Fredon qui m'a permis d'aborder l'enseignement à travers l'encadrement de travaux pratiques du cursus ingénieur à l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB).

J'aimerais remercier Mehdi Yemloul et Cheng Deng du laboratoire CRM2 (Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations) qui m'ont permis de réaliser des analyses RMN. Merci à Nabil Grimi et Nadia Boussetta qui m'ont accueilli une semaine dans leur laboratoire de Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR) à l'Université Technologique de Compiègne (UTC). Je voudrais également remercier Apolline Buchard, Ludovic Baron et Richard Lewandowski qui ont participé à ce projet avec les outils de la halle technologique Nicolas Appert du centre AgroParisTech de Massy

Je termine par l'essentiel, en remerciant ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel ainsi que pour leur patience.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Organismes et entreprises

- * **UNGDA** : Union Nationale de Groupements de Distillateurs d'Alcool
- * **FranceAgriMer** : Établissement national des produits de l'agriculture et de la mer
- * **LERMAB** : Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois
- * **USM** : Universiti Sains Malaysia
- * **FAO** : Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture)
- * **Goyard** : Distillerie Jean Goyard, située à Aÿ (51)
- * **DVB** : Distillerie Vinicole du Blayais, située à Marcillac (33)
- * **VPA** : Distillerie du Vivarais, située à Vallon-Pont-d'Arc (07)

Produits chimiques

- * **H₂SO₄** : acide sulfurique
- * **TFA** : acide trifluoroacétique
- * **Na₂CO₃** : carbonate de sodium
- * **Na₂SO₃** : sulfite de sodium
- * **NaOH** : hydroxyde de sodium (soude)
- * **Na₂S₂O₅** : métabisulfite de sodium
- * **pMDI** : diisocyanate diphenylméthane polymérique
- * **PAE** : polyamide amine épichlorhydrine

Sucres simples et acides uroniques

- * **Rha** : rhamnose
- * **Ara** : arabinose
- * **Gal** : galactose
- * **Glc** : glucose
- * **Xyl** : xylose
- * **Man** : mannose
- * **GalUA** : acide galacturonique
- * **GlcUA** : acide glucuronique

Adhésifs

- * **TF** : tannin-formaldéhyde
- * **PF** : phénol-formaldéhyde
- * **UF** : urée-formaldéhyde
- * **MF** : mélamine-formaldéhyde
- * **MUF** : mélamine-urée-formaldéhyde

Méthodes d'analyse

- * **HPAEC-PAD** : chromatographie échangeuse d'anions haute performance avec détection ampérométrique pulsée (High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection)
- * **TMA** : analyse thermomécanique (ThermoMechanical Analysis)

Unités

- * **MPa** : megapascal
- * **M** : mol/l
- * **kDa** : kiloDalton

Panneaux composites à base de bois

- * **MDF** : panneau de fibres de densité moyenne (medium density fiberboard)
- * **OSB** : panneau à copeaux orientés (oriented strandboard)
- * **HDF** : panneau de fibres de haute densité (high density fiberboard)

Normes

- * **TAPPI** : Association technique de l'industrie des pâtes et papiers (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)
- * **AFNOR** : Association Française de Normalisation
- * **NF EN** : normes européennes éditées par l'AFNOR

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes de la thèse et les chapitres de résultats correspondants.	3
Figure 2. Bassins viticoles français en 2013 (FranceAgriMer/DYOPTA).	7
Figure 3. Schéma d'une baie de raisin (adapté de Coombe, 1987).	8
Figure 4. Unité répétitive moyenne de l'hémicellulose B-1 de type xyloglucane isolée dans la peau de raisin (cépage Listan) par Igartuburu et al., 2001.	14
Figure 5. Unité répétitive moyenne de l'hémicellulose A-1 de type xyloglucane isolée dans la peau de raisin (cépage Listan) par Igartuburu et al., 1997.	14
Figure 6. Classement des familles de polyphénols.	16
Figure 7. Structure de base d'un flavonoïde.	17
Figure 8. Acide hydroxybenzoïque (adapté de Manach et al., 2004).	18
Figure 9. Acide hydroxycinnamique (adapté de Manach et al., 2004).	19
Figure 10. Trans-resvératrol.	20
Figure 11. Exemples de procédés de la filière des distilleries vinicoles (IFV, 2013).	22
Figure 12. Schéma de fonctionnement d'une bande de diffusion en distillerie vinicole.	23
Figure 13. Acide ellagique.	32
Figure 14. Acide digallique.	33
Figure 15. Structure modèle d'un tannin condensé, la liaison 4→6 est une liaison interflavane irrégulièrement présente.	34
Figure 16. Monomère de base des tannins condensés.	35
Figure 17. Classement des composites à base de bois en fonction de la forme du bois utilisée (adapté de Irle and Barbu, 2010).	36
Figure 18. Sites de production de panneaux composites à base de bois et importance de leurs productions en France en 2014 (FCBA, 2014).	37
Figure 19. (a) Urée (b) Formaldéhyde.	38
Figure 20. Résine urée-formaldéhyde réticulée en milieu acide.	39
Figure 21. Résine phénol-formaldéhyde réticulée.	40
Figure 22. Représentation schématique du temps de gel des résines PF en fonction du pH pour un ratio P/F de 1/1,8 (adaptation de Pizzi and Mittal, 2003).	40
Figure 23. Mélamine.	41
Figure 24. Résine mélamine réticulée à l'aide de formaldéhyde.	41
Figure 25. Diisocyanate diphenylméthane polymérique (pMDI).	42
Figure 26. Résine tannin-formaldéhyde.	44
Figure 27. Résine tannin-pMDI.	45
Figure 28. Mécanisme de réarrangement en milieu acide d'un dimère de tannin condensé en phlobaphènes (adapté de Sealy-Fisher and Pizzi, 1992).	45
Figure 29. Réaction de dépolymérisation d'un tannin condensé en milieu acide.	52
Figure 30. Cyanidine-3-O-β-D-glucoside.	52
Figure 31. Représentation graphique du gradient de température utilisé pour déterminations de teneurs en inorganiques.	54
Figure 32. Seuils de rétention des différentes plaques filtrantes utilisées (société Pall, Seitz® K-Series Depth Filter Sheets).	58
Figure 33. Photo du montage d'ultrafiltration en laboratoire.	60
Figure 34. Représentation schématique d'une filtration tangentielle.	60
Figure 35. Photo d'un agitateur métallique sorti du tube après formation du gel.	61
Figure 36. Schéma de principe de l'analyse thermomécanique.	62
Figure 37. Photo de panneaux de particules réalisés en laboratoire avant ponçage.	65
Figure 38. Photo du montage permettant la détermination de la cohésion interne d'un échantillon de panneau de particules.	66
Figure 39. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits de marcs de raisins provenant d'Alsace, d'Aquitaine 3 et de Languedoc 2.	73
Figure 40. Surfaces de réponse du total de polyphénols récupérés dans l'extrait (mesuré par la méthode de Folin). (a) Effet de la température et du temps de résidence sur le taux de polyphénols. (b) Effet de la température et de la concentration de carbonate de sodium sur le taux de polyphénols.	76
Figure 41. Taux de tannins condensés dans les marcs des extractions industrielles (en g/100 g de marc sec).	83

Figure 42. Teneur en inorganiques dans les marcs des extractions industrielles (en g/100 g d'extrait sec)...	85
Figure 43. Concentration en polyphénols dans les extraits liquides (en g équivalent catéchine/ l).	86
Figure 44. Équation de calcul de la concentration en polyphénols dans l'extrait sec.	88
Figure 45. Concentrations en polyphénols dans les extraits liquides et secs.....	88
Figure 46. Taux de tannins condensés dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec). ...	89
Figure 47. Taux de polyphénols totaux par la méthode de Folin et par mesure de la densité optique à 280 nm dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).	90
Figure 48. Pourcentages massiques des rétentats et des perméats obtenus après concentration dix fois par ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa pour les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec initial). .	98
Figure 49. Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).	99
Figure 50. Taux de tannins condensés dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).....	101
Figure 51. Fraction insoluble dans l'acide dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).	102
Figure 52. Fraction insoluble dans l'acide pour les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).	104
Figure 53. Teneurs en inorganiques dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).	106
Figure 54. Teneurs en inorganiques dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).....	107
Figure 55. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A à différents pH.	114
Figure 56. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec l'extrait Goyard 2A en comparant plusieurs durcisseurs.	117
Figure 57. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec les extraits des distilleries Goyard et VPA en comparant deux durcisseurs.....	119
Figure 58. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec plusieurs ratios de résine PF/TF. ...	126
Figure 59. Analyses thermomécaniques de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A brut, filtré à 1 µm et hydrolysé par trois acides.....	132
Figure 60. Analyses thermomécaniques de formulations TF réalisées avec les extraits bruts et les rétentats d'ultrafiltrations à 5 kDa et à 1 kDa des distilleries Goyard et VPA.	136
Figure 61. Flavanone (adapté de Manach et al., 2004).	I
Figure 62. Flavones (adapté de Manach et al., 2004).	II
Figure 63. Isoflavone (adapté de Manach et al., 2004).	II
Figure 64. Anthocyanoside (adapté de Manach et al., 2004).	III
Figure 65. Flavanol (adapté de Manach et al., 2004).	IV
Figure 66. Biosynthèse enzymatique des précurseurs de proanthocyanidines (adapté de Xie and Dixon, 2005).	V
Figure 67. Flavandiol.	VI
Figure 68. Flavonol (adapté de Manach et al., 2004).	VI
Figure 69. Dihydroflavonol.....	VII
Figure 70. Chalcone.	VII
Figure 71. (a) Dihydrochalcone (b) Aurone.	VII
Figure 72. Taux de polyphénols déterminés par la méthode de densité optique à 280 nm en fonction des taux de polyphénols obtenus par la méthode de Folin pour 12 extraits différents issus de marcs de raisins.	XX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Productions de raisin de 2009 à 2012, mondiales et des 10 pays les plus producteurs de raisin en 2012 (FAO).	6
Tableau 2. Productions de vin de 2009 à 2012, mondiales et des 10 pays plus gros producteurs de vin en 2012 (FAO).	10
Tableau 3. Compositions globales de marcs de raisins entiers et d'une peau de marc (en g/100 g de matière sèche).	11
Tableau 4. Principaux monosaccharides et acides uroniques du raisin.	12
Tableau 5. Pourcentages molaires théoriques des polysaccharides majeurs dans la paroi cellulaire de peau de raisin de trois cépages après hydrolyse à l'acide trifluoroacétique (Arnous and Meyer, 2009).	13
Tableau 6. Taux de sucres simples pour différents cépages et différentes conditions d'hydrolyses (en g/100 g de matière sèche).	15
Tableau 7. Nomenclature des monomères et oligomères de tannins condensés.	35
Tableau 8. Gradients d'élution utilisés pour la détermination des taux de sucres neutres et d'acides uroniques par chromatographie.	50
Tableau 9. Conditions d'extraction à la distillerie Goyard.	56
Tableau 10. Régions d'origine et types de marcs étudiés.	68
Tableau 11. Taux d'extractibles et taux d'huile dans les marcs frais et épuisés (en g/100 g de marc sec).	69
Tableau 12. Taux de tannins condensés dans les marcs frais et épuisés (en g/100 g de marc sec).	70
Tableau 13. Fraction insoluble dans l'acide et taux de sucres totaux dans les marcs frais et épuisés (g/100 g de marc sec).	71
Tableau 14. Conditions utilisées d'extractions industrielles (matériel, type de marc, sel, quantités de sels et d'eau, durée).	81
Tableau 15. Taux de monosaccharides dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).	91
Tableau 16. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).	92
Tableau 17. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).	103
Tableau 18. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).	105
Tableau 19. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits des trois distilleries dans des conditions de concentration et de pH différentes.	118
Tableau 20. Cohésion internes et humidité de panneaux de particules encollés avec des formulations TF réalisées avec des extraits de la distillerie Goyard, du paraformaldéhyde et éventuellement du pMDI.	122
Tableau 21. Cohésion interne et humidité de panneaux de particules encollés avec des formulations mélangeant des résines PF et TF.	128
Tableau 22. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A brut, filtré à 1 µm et hydrolysé par trois acides ainsi qu'avec les extraits DVB et VPA filtrés à 1 µm ; et rappel des taux de tannins condensés dans les extraits.	131
Tableau 23. Cohésions internes et humidités de panneaux de particules encollés avec des formulations TF réalisées avec les extraits Goyard 2A brut, filtré à 1 µm et hydrolysé par trois acides.	133
Tableau 24. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits bruts et les rétentats d'ultrafiltrations à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries ; et rappel des taux de tannins condensés dans les extraits.	135
Tableau 25. Taux de sucres dans l'hydrolysate d'un extrait hydrolysé à l'aide d'acide sulfurique et d'acide trifluoroacétique (en g/100 g d'extrait sec).	XVII
Tableau 26. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait de palétuvier et avec l'extrait de marcs de raisins ; et taux de tannins condensés dans les extraits.	XXIII
Tableau 27. Modules d'élasticité à 195 °C déterminés par analyses thermomécaniques de formulations TF et cohésions internes de panneaux de particules encollés avec des formulations mélangeant des résines PF et TF réalisées avec des extraits de tannins de palétuviers et de marcs de raisins.	XXIII

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	iii
PUBLICATIONS EN RELATION AVEC CE TRAVAIL.....	iii
REMERCIEMENTS	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
TABLE DES MATIÈRES	xiii
INTRODUCTION GÉNÉRALE ET CONTEXTE.....	1
CHAPITRE 1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	5
I. Les marcs de raisins.....	5
1. Généralités	5
1.1. La vigne et le raisin	5
1.2. Vinification	9
2. Compositions chimiques des marcs de raisins	10
2.1. Composition générale	10
2.2. Les polysaccharides	11
2.3. Les polyphénols	15
3. Valorisations des marcs de raisins	21
3.1. Valorisations industrielles	21
3.2. Valorisations en cours d'étude et en développement	25
II. Les tannins	28
1. Définitions	28
1.1. Bate Smith et Swain (1962)	28
1.2. Griffith (1991).....	28
1.3. Haslam (1989).....	29
1.4. Khanbabaee et van Ree (2001).....	29
2. Utilisation des tannins.....	30
2.1. Tannage des cuirs.....	30
2.2. Usages médicaux	30
2.3. Adhésifs	31
2.4. Mousses de tannins	31
2.5. Autres applications.....	31
3. Localisation des tannins.....	32
4. Les tannins hydrolysables	32
5. Les tannins condensés.....	33
III. Adhésifs et panneaux de particules	36
1. Adhésifs thermodurcissables pour panneaux composites à base de bois	38
1.1. Adhésifs synthétiques	38
1.2. Adhésifs à base de tannins	42
2. Panneaux de particules.....	45

CHAPITRE 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	47
I. Origine de la matière première et préparation des échantillons	47
1. Marcs de raisins	47
2. Extraits de tannins	47
II. Caractérisations des marcs de raisins et des extraits de marcs de raisins	48
1. Humidité	48
2. Extraction au Soxhlet	48
3. Détermination du taux de fraction insoluble dans l'acide et des taux de sucres	49
3.1. Étape d'hydrolyse	49
3.2. Étape de dosage des sucres	50
4. Dosage du taux de tannins condensés	51
5. Dosage du taux de polyphénols totaux par la méthode de Folin	53
6. Mesure du taux de polyphénols par dosage spectrophotométrique à 280 nm	53
7. Teneur en inorganiques	54
III. Procédés d'extraction des tannins condensés	55
1. Extraction de tannins condensés en laboratoire	55
2. Extraction de tannins condensés en distilleries	55
2.1. Extraction de tannins condensés à la distillerie Jean Goyard	56
2.2. Extraction de tannins condensés à la Distillerie Vinicole du Blayais	57
2.3. Extraction de tannins condensés à la Distillerie de Vallon Pont d'Arc	57
IV. Post-traitement des extraits	58
1. Filtration sous pression	58
2. Hydrolyse acide	59
3. Ultrafiltration	59
V. Formulations d'adhésifs et détermination des performances	61
1. Détermination de temps de gel	61
2. Analyses thermomécaniques des adhésifs	62
3. Préparation de résine phénol-formaldéhyde	62
VI. Panneaux de particules	64
1. Fabrication et échantillonnage des panneaux de particules	64
2. Détermination de l'humidité des panneaux de particules	65
3. Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules	65
4. Exigences normatives concernant les panneaux de particules	66
CHAPITRE 3. ÉTAT DES LIEUX DE LA RESSOURCE ET EXTRACTIONS EN LABORATOIRE	67
I. Introduction du chapitre	67
II. Caractérisation des marcs issus de huit bassins de production	68
1. Taux d'extractibles dans les marcs frais et épuisés	68
2. Taux de tannins condensés dans les marcs frais et épuisés	69
3. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les marcs frais et épuisés	71
4. Extraction de tannins condensés de trois marcs épuisés en laboratoire	72
5. Conclusion intermédiaire	73
III. Validation des méthodes d'extraction de tannins condensés en laboratoire avant les extractions en distillerie	75
IV. Extraction de tannins condensés de marcs désalcoolisés stockés et de marcs fraîchement désalcoolisés	78
V. Conclusion du chapitre	79

CHAPITRE 4. EXTRACTIONS EN DISTILLERIES	81
I. Introduction du chapitre	81
II. Caractérisation chimique des marcs	83
1. Taux de tannins condensés dans les marcs avant et après extraction	83
2. Teneurs en inorganiques dans les marcs avant et après extraction	84
III. Suivis cinétiques des extractions industrielles	86
1. Étude concernant la distillerie Goyard	86
2. Étude concernant la distillerie du Blayais	87
IV. Caractérisation des extraits bruts lyophilisés	89
1. Taux de tannins condensés dans les extraits bruts	89
2. Taux de polyphénols totaux dans les extraits bruts	90
3. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les extraits bruts	91
3.1. Analyse directe par chromatographie ionique	91
3.2. Analyse après hydrolyse acide	91
4. Teneurs en inorganiques dans les extraits bruts	93
5. Conclusion intermédiaire concernant les extraits bruts lyophilisés	94
V. Caractérisation des extraits post traités lyophilisés	95
1. Variations de masse lors des post-traitements	96
1.1. Variations de masse lors de la filtration et des hydrolyses	96
1.2. Variations de masse lors des ultrafiltrations	97
2. Caractérisations chimiques des extraits post-traités	99
2.1. Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux dans les extraits post-traités	99
2.2. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les extraits post-traités	101
2.3. Teneurs en inorganiques dans les extraits post-traités	106
3. Conclusion intermédiaire concernant les caractérisations des extraits post traités lyophilisés ..	108
VI. Conclusion du chapitre	109
CHAPITRE 5. APPLICATION DES EXTRAITS OBTENUS EN DISTILLERIE EN TANT QU'ADHÉSIFS	111
I. Introduction du chapitre	111
II. Adhésifs à base d'extraits de tannins bruts obtenus de manière industrielle	114
1. Cinétique de réticulation en fonction du pH	114
2. Comparaison thermomécanique de formulations réticulées à l'aide de différents durcisseurs ..	115
3. Comparaison des performances adhésives des extraits issus des trois distilleries	118
4. Panneaux réalisés à l'aide de formulations tannin-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI	120
5. Conclusion intermédiaire à propos des adhésifs à base d'extraits industriels bruts	123
III. Adhésifs composés de résine phénol-formaldéhyde et de résine tannin-formaldéhyde	125
1. Évaluation de l'intérêt thermomécanique de la substitution d'une fraction variable de tannin-formaldéhyde par du phénol-formaldéhyde	125
2. Panneaux réalisés à l'aide de formulations mélangeant une résine tannin-formaldéhyde avec une résine phénol-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI	127
IV. Adhésifs à base d'extraits post-traités	130
1. Adhésifs à base d'extraits filtrés et hydrolysés	130
1.1. Comparaisons des performances adhésives des formulations réalisées avec des extraits filtrés et hydrolysés	130
1.2. Panneaux de particules encollés avec formulations réalisées avec des extraits filtrés et hydrolysés	133
2. Adhésifs à base d'extraits ultrafiltrés	134
2.1. Cinétique de réticulation des formulations réalisées avec des extraits ultrafiltrés	134
2.2. Comparaison thermomécanique des formulations réalisées avec des extraits ultrafiltrés ..	136
V. Conclusion du chapitre	138
CONCLUSION GÉNÉRALE	141
PERSPECTIVES	143
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145

ANNEXE A. SUPPLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	I
I. À propos des flavonoïdes.....	I
1. Les flavanones.....	I
2. Les flavones	II
3. Les isoflavones.....	II
4. Les anthocyanosides et les anthocyanes.....	III
5. Les flavanols et les flavandiols	IV
6. Les flavonols et les dihydroflavonols.....	VI
7. Les chalcones, les dihydrochalcones et les aures	VII
II. Adhésifs naturels et panneaux composites à base de matières lignocellulosiques	VIII
1. Adhésifs thermosensibles « naturels » pour panneaux en bois	VIII
1.1. Adhésifs à base de lignine	VIII
1.2. Adhésifs à base de protéines	IX
1.3. Adhésifs à base de polysaccharides.....	IX
1.4. Adhésifs à base d'huiles insaturées	IX
2. Pannaux composites à base de matières lignocellulosiques	X
2.1. Étapes de fabrication détaillées des panneaux de particules en industrie	X
2.2. Étapes de fabrication des panneaux de fibres.....	XIII
2.3. Pannaux contreplaqués	XV
ANNEXE B. COMPARAISON PRÉLIMINAIRE DES HYDROLYSES PAR ACIDE SULFURIQUE ET ACIDE TRIFLUOROACÉTIQUE.....	XVII
ANNEXE C. COMPARAISON DE DEUX MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU TAUX DE POLYPHÉNOLS	XIX
ANNEXE D. MÉLANGE ADHÉSIF DE TANNINS DE RAISIN ET DE TANNINS DE PALÉTUVIER.....	XXI
I. Introduction de l'étude.....	XXI
II. Matériels et méthodes de l'étude	XXI
1. Matériels	XXI
2. Méthodes.....	XXII
III. Résultats de l'étude	XXII
IV. Conclusion de l'étude	XXIV

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET CONTEXTE

Avec la prise de conscience relative aux problèmes environnementaux et à la diminution des ressources fossiles telles que le pétrole, les coproduits des industries agroalimentaires et forestières ne sont plus considérés comme des déchets mais comme de potentielles sources de molécules ou d'énergie.

Les pays de l'Union Européenne occupent une place prépondérante dans le marché mondial du vin avec plus du tiers de la production. La production mondiale de vin représentait en 2010 environ 300 millions d'hectolitres et la France, l'Espagne et l'Italie produisent chaque année entre 30 et 50 millions d'hectolitres chacun selon l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). Le monde de la viticulture est en pleine mutation depuis une vingtaine d'années afin de s'adapter aux nouvelles habitudes de consommation.

La production vinicole génère une grande quantité de coproduits. Ainsi, après pressurage, les marcs de raisins représente environ 20 % massiques des grappes (Schieber et al., 2001). Les marcs de raisins récupérés après la vinification sont traditionnellement transférés vers les distilleries. Avant le décret n° 2014-903 du 18 août 2014, les viticulteurs avaient pour obligation de livrer les marcs de raisins et les lies de vin aux distilleries. Depuis cette date, les vignerons ont la possibilité de vendre leurs marcs aux centres de compostage ou aux centres de méthanisation. À ces changements s'ajoutent une réorganisation des aides allouées par les collectivités aux distilleries vinicoles pour le traitement des marcs de raisins. Dans ce contexte, il devient nécessaire de rentabiliser au maximum les coproduits pas ou peu valorisés, tels que les marcs de raisins, riches en polyphénols et en sucres.

En distillerie, les marcs sont triés ; les rafles (partie boisée de la rafle) sont séparées des pépins et de la pulpe. Les pépins sont valorisés en tant que source d'huiles et de polyphénols. Les rafles sont généralement valorisées énergétiquement ; les pulpes quant à elles sont destinées à la production d'éthanol et de tartrate. La quantité de sous-produits générés après les différents traitements en distilleries reste très importante (on parle alors de marcs épuisés) et les valorisations existantes pour ces marcs épuisés, telles que l'amendement organique ou l'alimentation animale, présentent de faibles intérêts économiques et environnementaux.

Les panneaux de particules, ou panneaux dits « agglomérés », sont fréquemment utilisés dans le domaine du bâtiment et de l'ameublement. Ils font partie de la famille des produits à base de bois qui sont composés d'environ 10 % de colle pour lier les particules de bois entre elles (Rowell et al., 1997). Les adhésifs actuellement utilisés sont généralement des polymères d'origine pétrolière comme l'urée-formaldéhyde (UF) ou le phénol-formaldéhyde (PF), et ces adhésifs émettent du formaldéhyde, un composé organique volatil (COV) toxique et allergisant. Il s'exerce donc une pression de plus en plus forte sur les fabricants de panneaux pour utiliser des résines plus respectueuses de l'environnement et de l'air intérieur.

Les tannins condensés représentent un substitut crédible à ces résines synthétiques, notamment les extraits d'écorces d'arbre comme le mimosa, déjà utilisés dans certains pays comme l'Afrique du Sud en tant qu'adhésif (Pizzi, 2000). L'objectif est donc de développer l'utilisation de tannins pour les panneaux de particules en générant des colles « vertes ». Les tannins de marcs de raisins seraient adaptés au marché puisqu'ils représentent une ressource abondante et locale (700 000 tonnes de marcs chaque année en France).

Dans des études antérieures réalisées au laboratoire, des extraits issus de marcs de raisins riches en tannins condensés ont été isolés et caractérisés. Les premiers panneaux de particules dont l'adhésif était principalement constitué de tannins de raisin extraits en laboratoire ont été conçus et testés (Ping et al., 2012, 2011a, 2011c).

Ces résultats particulièrement encourageants ont poussé l'UNGDA et le LERMAB à aller plus loin en proposant un projet de recherche visant d'une part à optimiser le procédé d'extraction, et d'autre part à étudier le transfert du procédé d'extraction, mis au point à l'échelle du laboratoire, au stade industriel. Les extraits obtenus de manière industrielle seront appliqués et testés en tant que composant principal d'adhésifs pour panneaux de particules en bois. Un schéma présentant les différentes étapes de la thèse est représenté dans la Figure 1 ci-dessous.

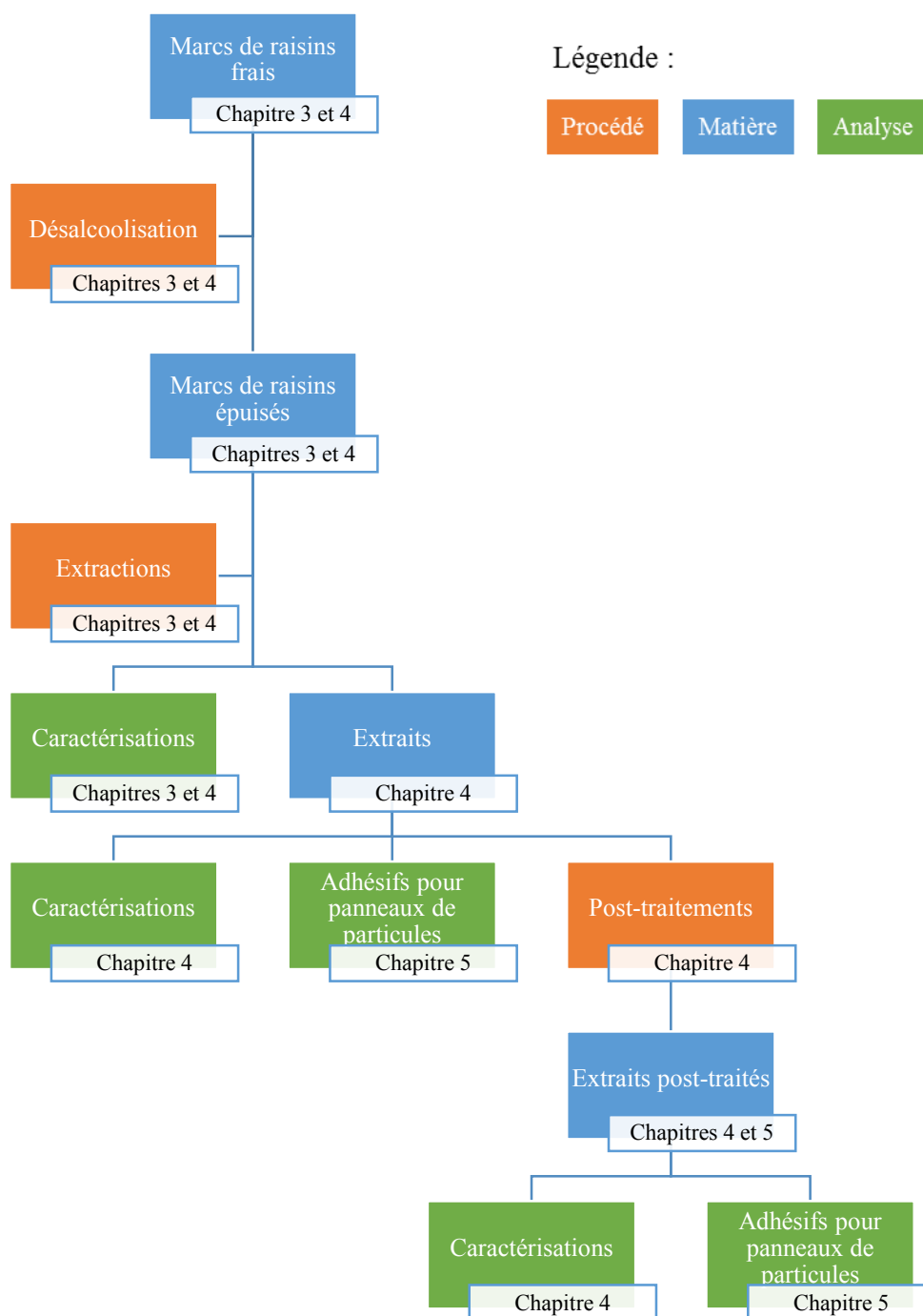


Figure 1. Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes de la thèse et les chapitres de résultats correspondants.

La démarche de ce projet vise à développer un procédé durable d'extraction dont la matière première est un sous-produit disponible de manière annuelle et renouvelable. Le développement de cette étape de valorisation supplémentaire en distillerie conforte davantage leur rôle de bioraffinerie.

Après une description des éléments bibliographiques relatifs à cette étude, à savoir le raisin à travers sa composition et ses utilisations, ainsi que les adhésifs et leurs

applications dans le domaine du bois, les matériels et méthodes utilisés pour ce travail seront décrits. Les ressources disponibles et les conditions d'extractions des tannins condensés seront analysées au laboratoire avant la transposition du procédé d'extraction en industrie. Dans un second temps, les extraits obtenus seront caractérisés chimiquement et post-traités en laboratoire. Finalement, des formulations adhésives seront appliquées en laboratoire afin de déterminer la faisabilité de l'utilisation de ces extraits pour encoller des panneaux de particules.

Chapitre 1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Une analyse bibliographique concernant les compositions et valorisations des marcs de raisins, ainsi que les tannins condensés et les adhésifs pour panneaux de particules est présentée ici.

Des éléments bibliographiques complémentaires peuvent être trouvés dans l'Annexe A («Suppléments bibliographiques », page I) à propos des polyphénols, des adhésifs naturels et de la fabrication de composites à base lignocellulosique.

I. Les marcs de raisins

Les marcs de raisins sont les déchets solides issus de la vinification. Ils se composent des pellicules, des pépins et des rafles du raisin.

1. Généralités

La vigne, le raisin et la vinification seront globalement présentés dans cette partie afin de mieux appréhender les éléments contextuels dans lesquels les marcs de raisins sont générés.

1.1. La vigne et le raisin

Le raisin est l'un des fruits les plus produits au monde, après la tomate, la pastèque, la banane, la pomme et l'orange pour l'année 2012.

Le raisin est le fruit de la vigne, qui fait partie de la famille des Vitacées. Les vignes cultivées se séparent en trois groupes : les vignes euro-asiatiques, les vignes asiatiques et les vignes américaines. La catégorie des vignes euro-asiatiques ne comporte qu'une seule espèce, *Vitis vinifera*, dont l'archétype cultivé, *Vitis vinifera sativa*, comprend des milliers de variétés, ou cépages (Huglin and Schneider, 1998).

Le Tableau 1 montre la production des dix pays les plus producteurs de raisin en 2012, ainsi que la production mondiale. Au cours des années 2009 à 2012, la production

mondiale était relativement stable. La diminution de la production européenne est compensée par la croissance de la production chinoise.

Production (en millions de tonnes de raisin)	2009	2010	2011	2012
Monde	68,39	67,56	70,10	67,17
Chine	8,04	8,65	9,17	9,70
États-Unis d'Amérique	6,63	6,78	6,76	6,66
Italie	8,24	7,79	7,44	5,82
France	6,10	5,79	6,59	5,34
Espagne	5,54	6,11	5,81	5,24
Turquie	4,26	4,26	4,30	4,28
Chili	2,60	2,90	3,15	3,20
Argentine	2,18	2,62	2,89	2,80
Iran (République islamique d')	2,31	2,26	2,11	2,15
Afrique du Sud	1,75	1,74	1,68	1,84

Tableau 1. Productions de raisin de 2009 à 2012, mondiales et des 10 pays les plus producteurs de raisin en 2012 (FAO).

La culture du raisin se pratique sur une grande partie du territoire de la France métropolitaine, en dehors de la partie Nord et Nord-Ouest, dont le climat est peu adapté à la vigne. On dénombre dix grands bassins viticoles, identifiables par les cépages utilisés et les types de vinifications effectués, ces bassins viticoles sont présentés dans la Figure 2.

La consommation de vin en France diminue régulièrement, c'est un des éléments qui pousse à la réduction de la production de vin français. La surface de vignes cultivées a diminué de 11 % entre 2000 et 2010. Environ 99 % des 788 700 ha de vignes en France métropolitaine étaient destinées à la fabrication de vin ou de jus de raisin en 2010 (Cadilhon et al., 2011).

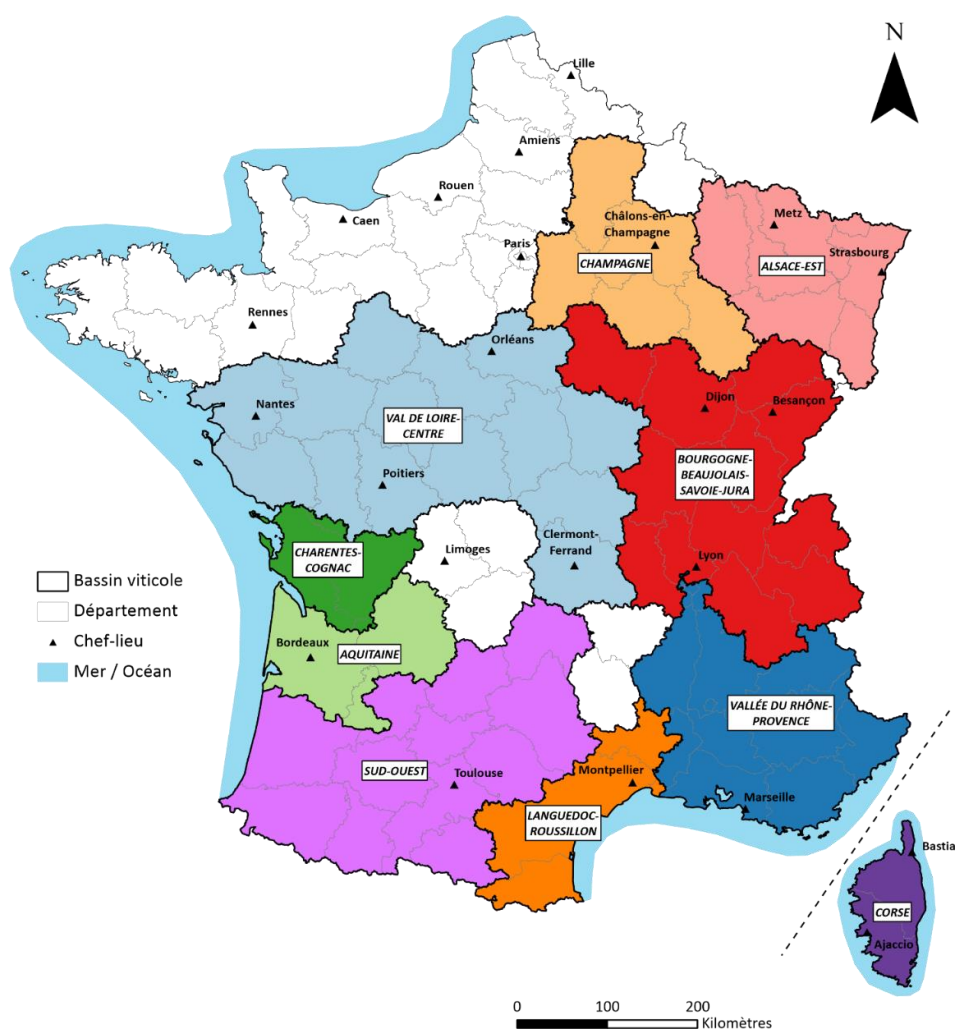


Figure 2. Bassins viticoles français en 2013 (FranceAgriMer/DYOPTA).

Seuls le fruit de la vigne (baie de raisin) et la partie boisée de la grappe de raisin (la rafle), qui sont récoltés en vue d'une consommation directe ou pour la fabrication du vin, seront présentés plus en détails.

a) La baie de raisin

Le schéma d'une baie de raisin est décrit en détail dans la Figure 3

Le péricarpe d'une baie de raisin se compose sur le plan anatomique :

- d'un exocarpe (pellicule) formé de la cuticule (cires lipidiques), des cellules de l'épiderme et de l'hypoderme dont les vacuoles sont riches en polyphénols ;
- d'un mésocarpe (pulpe) qui est une couche de 25 à 30 cellules dont les vacuoles représentent 99 % du volume. Il contient aussi un endocarpe, fine couche de cellules qui délimite l'emplacement du pépin.

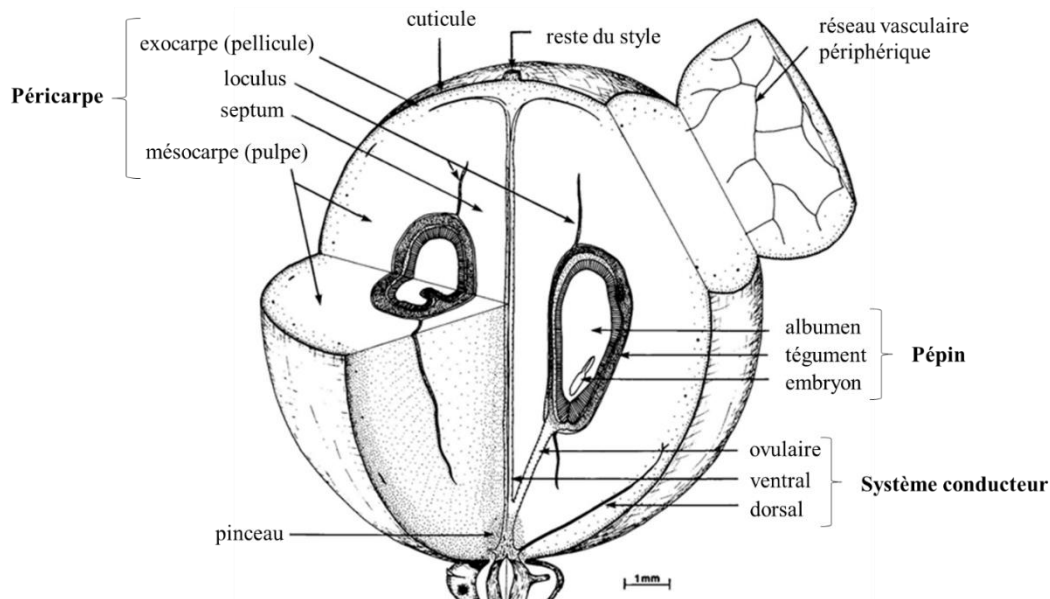


Figure 3. Schéma d'une baie de raisin (adapté de Coombe, 1987).

Chimiquement, les baies de raisin sont constituées (Carbonneau et al., 2007) :

- de sucres solubles, principalement glucose et fructose ;
 - d'acide malique et d'acide tartrique, d'acide citrique de façon minoritaire, responsables de 90 % de l'acidité du raisin ;
 - d'éléments minéraux, principalement azote, potassium, calcium et magnésium.
- Les quantités varient selon le cépage et les conditions environnementales de la vigne ;
- de protéines ;
 - de lipides ;
 - de composés phénoliques.

Les pépins sont les graines des baies de raisin, on en compte au maximum quatre par baie (Carbonneau et al., 2007). Les pépins de raisin contiennent entre 13 et 19 %

d'huile riche en acides gras, environ 11 % de protéines, 60 à 70 % de glucides non digestibles et des antioxydants non phénoliques comme les tocophérols et le bêta-carotène (Yu and Ahmedna, 2013).

b) Les rafles

Les rafles sont les tiges boisées de la grappe de raisin. Les rafles sont très riches en extractibles, qui représentent plus de 50 % de la masse sèche, où l'on retrouve des sucres non-hémicellulosiques. Les rafles extraites sont composées de cellulose (~ 40 %), d'hémicelluloses (~ 15 %, principalement des xylanes et des arabinanes), de lignine (~ 30 %) et de cendres (~ 7 %) (Ping et al., 2011b; Spigno et al., 2008).

1.2. Vinification

Environ 80 % du raisin produit à l'échelle mondiale est utilisé pour la fabrication du vin (Schieber et al., 2001). On parle de vinification (OIV, 2014) :

- « en blanc » lorsque le moût est extrait en vue de la préparation du jus de raisin, ou en vue de la vinification en l'absence des matières solides du raisin ;
- « en rouge » lorsque le vin de presse est séparé des marcs après une vinification en présence des matières solides de la vendange.

La France fait partie des premiers producteurs de vin au monde. Les productions du trio européen France-Italie-Espagne cumulées représentent plus de 40 % de la production mondiale de vin. Les productions de vin des dix plus gros producteurs sont présentées dans le Tableau 2.

Production (en millions de tonnes de vin)	2009	2010	2011	2012
Monde	28,62	29,14	29,88	28,05
France	4,68	4,53	5,11	5,29
Italie	4,62	4,58	4,67	4,09
Espagne	3,25	3,61	3,34	3,15
États-Unis d'Amérique	2,73	2,65	2,78	2,82
Chine	1,55	1,60	1,60	1,65
Argentine	1,21	1,63	1,55	1,18
Australie	1,14	1,13	1,11	1,16
Chili	1,00	1,31	1,52	1,09
Afrique du Sud	1,00	0,92	0,97	1,01
Fédération de Russie	0,50	0,76	0,70	0,70

Tableau 2. Productions de vin de 2009 à 2012, mondiales et des 10 pays plus gros producteurs de vin en 2012 (FAO).

2. Compositions chimiques des marcs de raisins

Les compositions chimiques de plusieurs marcs de raisins ont fait l'objet de publications. La littérature concernant les marcs est cependant moins riche que pour le raisin frais.

2.1. Composition générale

Le marc de raisin représente environ 20 % en masse de la grappe après vinification (Schieber et al., 2001). Un peu plus de 10 millions de tonnes de marc ont été produites dans le monde en 2010 (Van Dyk et al., 2013).

Les compositions chimiques des marcs de raisins sont variables selon les types de marcs (rouges ou blancs) et les parties concernées (marcs entiers, marcs éraflés et/ou épépinés, rafles, pépins).

Le Tableau 3 donne les compositions chimiques de marcs de raisins entiers et de marcs épépinés et éraflés (composés principalement de peaux de raisin) décrites dans la littérature.

	Saura-Calixto et al., 1991		Llobera and Cañellas, 2007	Mendes et al., 2013a
	Marc entier de Garnacha (rouge)	Marc entier d'Airén (blanc)	Marc entier de Manto Negro (rouge)	Marc épépiné et éraflé de Touriga Nacional (rouge)
Fraction insoluble dans l'acide (H ₂ SO ₄ 72 %)	39,7 ± 0,6	41,2 ± 1,2	n.d.	22,4
Tannins condensés	36,4 ± 0,9	14,5 ± 0,5	22,3 ± 1,36	13,8
Cellulose	n.d.	n.d.	n.d.	20,8
Hémicelluloses	n.d.	n.d.	n.d.	12,5
Protéines	n.d.	n.d.	12,20 ± 0,29	18,8
Sucres solubles	n.d.	n.d.	3,27 ± 0,10	n.d.
Huiles	n.d.	n.d.	13,53 ± 0,23	n.d.
Cendres	n.d.	n.d.	5,50 ± 0,14	7,8
Pectines solubles	n.d.	n.d.	6,20 ± 0,30	n.d.

Tableau 3. Compositions globales de marcs de raisins entiers et d'une peau de marc (en g/100 g de matière sèche).

Les marcs entiers se composent des peaux, de la pulpe, des pépins et des rafles ; ces dernières comportent de la lignine se retrouvant dans la fraction insoluble dans l'acide pour ces échantillons. En revanche, les marcs épépinés et éraflés ne contiennent pas de lignine (Bindon et al., 2010; Rebole, 1994).

2.2. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont composés de sucres simples dont les représentations sous forme pyranosiques, en dehors de celles des acides uroniques, sont présentées dans le Tableau 4.

Dénomination	Représentation	Dénomination	Représentation
α -D-fucopyranose		β -D-xylopyranose	
α -L-rhamnopyranose		β -D-mannopyranose	
β -D-arabinofuranose		β -D-fructopyranose	
β -D-galactopyranose		Acide D-galacturonique	
β -D-glucopyranose		Acide D-glucuronique	

Tableau 4. Principaux monosaccharides et acides uroniques du raisin.

Les polysaccharides identifiés dans les peaux de raisin sont de plusieurs types (Arnous and Meyer, 2009). Ils sont composés :

- des pectines :
 - homogalacturonane (HG : chaîne principale d'acides galacturoniques liés en $\alpha 1 \rightarrow 4$ avec quelques xyloses et glucoses latéraux (Pinelo et al., 2006)) ;
 - rhamnogalacturonane I (RG-I : chaîne principale de rhamnoses liés en $\alpha 1 \rightarrow 2$ et d'acides galacturoniques liés en $\alpha 1 \rightarrow 4$ (ratio 1:1)) ;
 - rhamnogalacturonane II (RG-II : chaîne principale d'acides galacturoniques liés en $\alpha 1 \rightarrow 4$ avec des chaînes latérales d'apiose, d'acide acétique, de 2-O-méthylfucose, d'acide 3-déoxy-lyxo-2-heptulosarique et d'acide 3-déoxy-manno-2-octulosonique) ;
- des hémicelluloses :
 - xyloglucane (XG : chaîne constituée principalement de xyloses, de glucoses et de galactoses (Doco et al., 2003)), deux exemples sont représentés dans la Figure 4 et la Figure 5 ;
 - arabinogalactane (AG : chaîne d'arabinoses et de galactoses) ;
 - arabinane (chaîne d'arabinoses) ;
 - mannane (chaîne principale de mannoses et glucoses avec des galactoses latéraux (Pinelo et al., 2006)) ;
- de la cellulose (glucose lié en $\beta 1 \rightarrow 4$), avec un taux de cristallinité de 66,1 %, et majoritairement de la cellulose I (Mendes et al., 2013b).

Les pourcentages molaires en polysaccharides pour trois cépages sont présentés dans le Tableau 5.

Cépage	HG	XG	Cellulose	Arabinane	RG-I	RG-II	Mannane	AG
Cabernet Sauvignon	54,9	18,9	5,3	7,5	5,0	3,8	0,9	0,3
Merlot	60,0	19,7	0,9	7,3	5,4	4,0	1,0	0,2
Syrah	60,8	16,4	10,0	6,7	5,5	3,5	0,5	0,3

HG : homogalacturonane ; XG : xyloglucane ; RG-I : rhamnogalacturonane I ; RG-II : rhamnogalacturonane II ; AG : arabinogalactane

Tableau 5. Pourcentages molaires théoriques des polysaccharides majeurs dans la paroi cellulaire de peau de raisin de trois cépages après hydrolyse à l'acide trifluoroacétique (Arnous and Meyer, 2009).

Les ratios massiques des pectines HG/RG-I/RG-II sont approximativement de 80/15/5. La somme de RG-I et RG-II représente environ 10 % de la paroi cellulaire (Vidal et al., 2001).

Peu d'hémicelluloses ont été isolées et caractérisées dans le raisin, en dehors de deux xyloglucanes décrits dans la Figure 4 et la Figure 5.

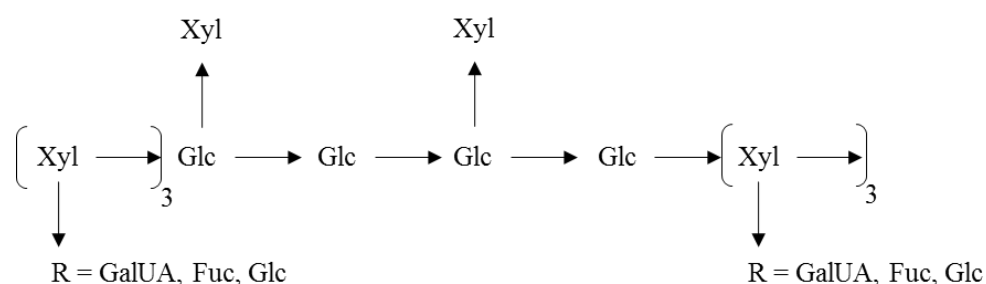


Figure 4. Unité répétitive moyenne de l'hémicellulose B-1 de type xyloglucane isolée dans la peau de raisin (cépage Listan) par Igartuburu et al., 2001.

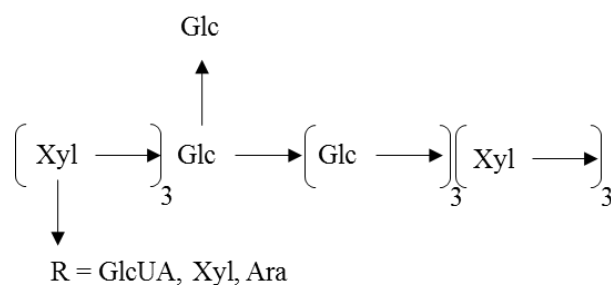


Figure 5. Unité répétitive moyenne de l'hémicellulose A-1 de type xyloglucane isolée dans la peau de raisin (cépage Listan) par Igartuburu et al., 1997.

L'hydrolyse des polysaccharides de biomasse pour quantifier les sucres simples qui les composent peut être réalisée de différentes façons. Les acides les plus couramment utilisés dans la littérature sont l'acide trifluoroacétique et certains acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Plusieurs études (Arnous and Meyer, 2009, 2008) ont démontré que les taux de monosaccharides de peaux de raisin détectés par chromatographie échangeuse d'anions haute performance avec détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD) sont plus importants après une hydrolyse avec l'acide trifluoroacétique (2 M, pendant 2 h à 121 °C) qu'après une hydrolyse par l'acide chlorhydrique. Le fructose ne peut pas être quantifié par cette méthode, les conditions d'hydrolyse sont trop sévères et entraînent sa dégradation.

Les taux de sucres simples déterminés avec ces méthodes sont présentés dans le Tableau 6.

Référence	Arnous and Meyer, 2009						Vidal et al., 2001	
	Peau de raisin			Peau de raisin			Peau de raisin	Pulpe
Hydrolyse	2 h à 121 °C avec TFA 2 M			2 h à 121 °C avec HCl 2 M			75 min à 120 °C avec TFA 2 M	
Cépage	CS	M	S	CS	M	S	GN	
Fucose	0,21	0,25	0,24	0,09	0,16	0,10	0,25	0,23
Rhamnose	1,40	1,40	1,38	0,47	0,66	0,51	0,47	0,60
Arabinose	3,28	4,08	3,56	0,93	1,18	1,13	3,22	3,26
Galactose	1,74	2,20	2,03	0,84	1,22	1,07	1,76	1,66
Glucose	9,49	8,82	6,08	7,36	6,77	4,71	16,80	13,30
Xylose	1,65	2,11	1,99	0,24	0,25	0,29	1,90	2,00
Mannose	0,24	0,47	0,46	1,12	0,99	1,23	1,70	0,80
Acide galacturonique	30,40	34,50	32,88	1,76	2,05	1,64	22,40	16,50

CS : Cabernet Sauvignon ; M : Merlot ; S : Syrah, GN : Grenache Blanc

Tableau 6. Taux de sucres simples pour différents cépages et différentes conditions d'hydrolyses (en g/100 g de matière sèche).

2.3. Les polyphénols

Les polyphénols présents dans le raisin se divisent en plusieurs catégories : les flavonoïdes, qui se divisent eux-mêmes en plusieurs familles selon leur structure, les acides phénoliques (hydroxybenzoïques et hydroxycinnamiques), les lignanes et les stilbènes (Manach et al., 2004). Ce classement est schématisé dans la Figure 6.

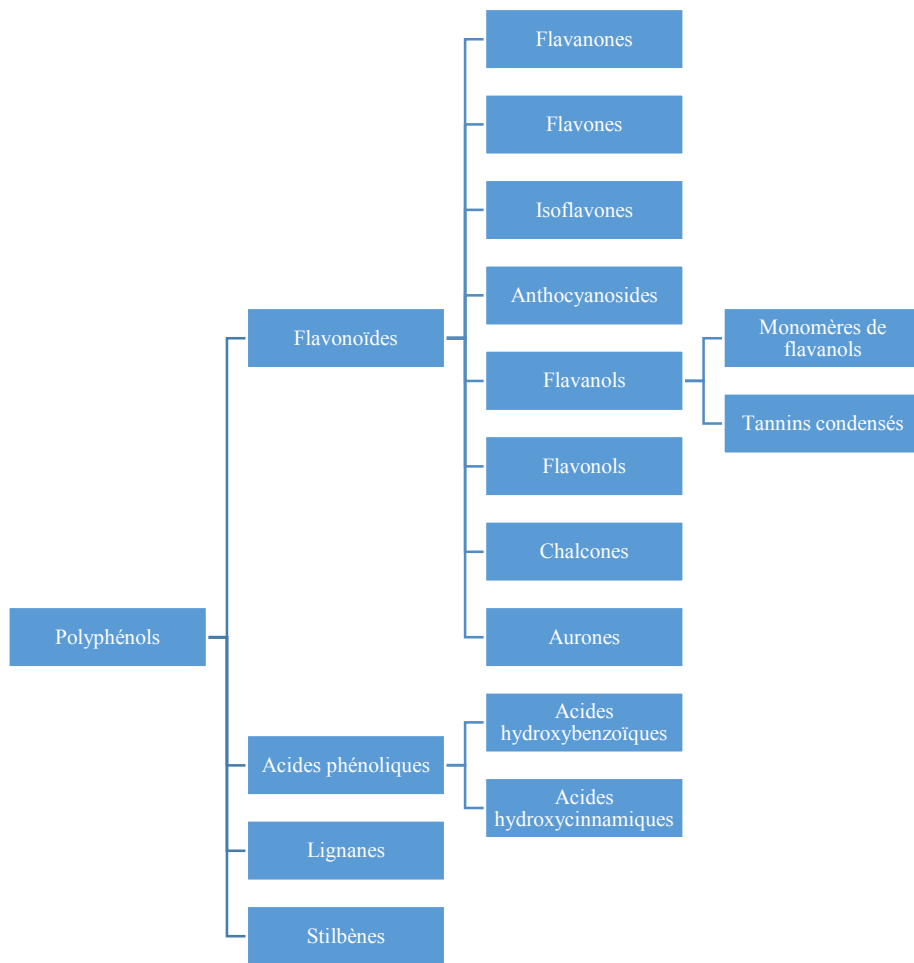


Figure 6. Classement des familles de polyphénols.

Les polyphénols font partie des métabolites secondaires des plantes et ont généralement des rôles de protection contre les UV et contre les différents agents pathogènes (champignons, insectes, bactéries) (Gould and Lister, 2006).

Dans les baies et les marcs de raisins, on retrouve généralement par ordre décroissant d'abondance (Adams, 2006; Kammerer et al., 2004) :

- des tannins condensés ;
- des anthocyanosides ;
- des acides phénoliques (hydroxycinnamiques et hydroxybenzoïques) ;
- des flavanols ;
- des flavonols ;
- des stilbènes.

a) Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés de faible masse moléculaire, composés de quinze atomes de carbone arrangés dans une configuration C6-C3-C6. La structure consiste en deux anneaux aromatiques, A et B, joints par un pont constitué dans la plupart des cas de trois atomes de carbones et un atome d'oxygène constituant un anneau hétérocyclique C (Manach et al., 2004), une représentation de la structure de base d'un flavonoïde est représentée dans la Figure 7.

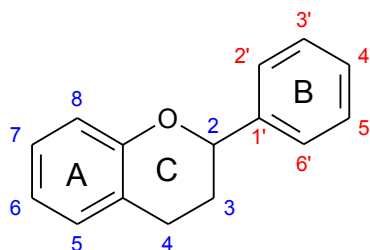


Figure 7. Structure de base d'un flavonoïde.

Les variations dans la substitution du modèle d'anneau C et la saturation ou non de la liaison 2-3 donnent la majorité des classes de flavonoïdes : flavonols, flavones, flavanones, flavanols, isoflavones, et anthocyanosides (Hollman and Katan, 1999).

Les substitutions des anneaux A et B donnent différents composés dans chacune des classes de flavonoïdes. Ces substitutions sont variées et peuvent être des hydroxylations, des alkylations, des glycosylations, des acylations et des sulfonations (Ignat et al., 2011).

Le rôle spécifique de chacun des flavonoïdes dans les plantes est encore assez mal connu. La teneur en flavonoïdes augmente globalement dans les plantes lors de sollicitations (stress), comme les radiations UV et les changements de température ou lors d'agressions par certains parasites (Gould and Lister, 2006).

Les flavonoïdes sont fréquemment présents dans les fruits et les légumes, leur quantité varie selon des facteurs environnementaux de croissance et de stockage (Ignat et al., 2011). Chez le raisin, les flavonoïdes sont presque exclusivement situés dans les parties solides de la grappe (peaux, pépins et rafles) (Cheynier, 2006).

Les structures des différentes classes de flavonoïdes, quelques exemples de molécules ainsi que les plantes dans lesquelles on les retrouve sont présentés dans l'Annexe A (« Suppléments bibliographiques », page I).

Les tannins condensés qui sont des oligomères et des polymères de flavanols sont présentés en détail dans le Chapitre 1.II (« Les tannins », page 28).

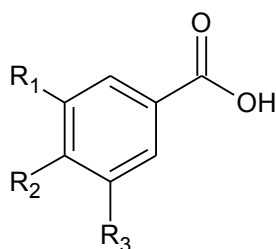
b) Les acides phénoliques

Les acides phénoliques représentent environ un tiers des phénols alimentaires, et peuvent être des extractibles ou liés à la structure des plantes. Les acides phénoliques peuvent se lier à de nombreux composés à travers des liaisons esters, éthers ou acétals. Les acides phénoliques se répartissent en deux groupes : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques.

➤ Les acides hydroxybenzoïques

Les acides hydroxybenzoïques sont des composés basés sur l'acide benzoïque. Les acides gallique, p-hydroxybenzoïque, protocatéchique, vanillique et syringique se retrouvent généralement dans le vin (Vivas et al., 2003). Parmi les acides hydroxybenzoïques précédents, seul l'acide vanillique n'a pas été identifié dans le marc de raisin (Kammerer et al., 2004).

La structure générale d'un acide hydroxybenzoïque est présentée dans la Figure 8.



R1=R2=OH ; R3=H : acide protocatéchique
 R1=R2=R3=OH : acide gallique
 R1=R3=H ; R2=OH : acide p-hydroxybenzoïque
 R1=H ; R2=R3=OH : acide protocatéchique
 R1=H ; R2=OH ; R3=OCH₃ : acide vanillique
 R1=R3= OCH₃ ; R2=OH : acide syringique

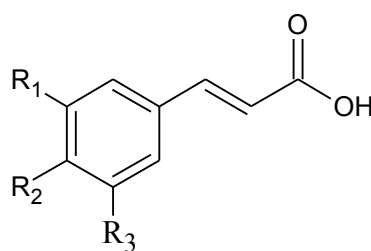
Figure 8. Acide hydroxybenzoïque (adapté de Manach et al., 2004).

Les acides hydroxybenzoïques sont des composants de structures plus complexes comme les tannins hydrolysables (gallotannins et ellagitannins) (Manach et al., 2004), présentés en détail dans le Chapitre 1.II.4 (« Les tannins hydrolysables, page 32).

➤ Les acides hydroxycinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques sont des composés aromatiques avec une chaîne latérale de trois carbones. Les acides caféiques (majoritaires dans les fruits), féruliques (majoritaires dans les grains de céréales), p-coumariques et sinapiques sont les plus courants dans les plantes (Ignat et al., 2011; Manach et al., 2004) et sont ceux que l'on retrouve de manière générale dans le vin (Vivas et al., 2003).

La Figure 9 représente la structure de base d'un acide hydroxycinnamique.



R1=OH ; R2=R3=H : acide m-coumarique
 R1=R2=OH ; R3=H : acide caféique
 R1=OCH₃ ; R2=OH ; R3=H : acide férulique
 R1=R3=OCH₃ ; R2=OH : acide sinapique

Figure 9. Acide hydroxycinnamique (adapté de Manach et al., 2004).

Dans le marc de raisin, l'acide caftarique, l'acide coumarique, l'acide caféique, l'acide fertarique, l'acide p-coumarique, l'acide férulique, l'acide sinapique ont été identifiés (Kammerer et al., 2004). Dans la baie de raisin, les acides hydroxycinnamiques sont localisés dans les couches hypodermiques de la baie de raisin, dans le parenchyme du pépin, dans le mésocarpe et les cellules placentaires de la pulpe (Adams, 2006).

Les acides hydroxycinnamiques sont les polyphénols qui se retrouvent le plus abondamment dans les jus de raisin et les vins blancs (Adams, 2006).

c) *Les stilbènes*

Les stilbènes, dérivés du 1,2-diphényléthylène, possèdent un système de conjugaison par doubles liaisons. On peut par exemple citer la pinosylvine présente dans les pins (Sjöström, 1993). Ils servent généralement à la protection contre les attaques fongiques dans les tissus végétaux (Vivas et al., 2003).

Dans le raisin, l'exemple de stilbène le plus célèbre est le resvératrol (3,5,4'-trihydroxystilbène), présent en isomères cis- et trans-, en forme liée à des glycosides ou non (Flamini, 2003; Kammerer et al., 2004). On le retrouve en faible quantité dans le vin

rouge (0,3 à 7 mg d'aglycone et 15 g de glycosides par litre) (Manach et al., 2004). Un nombre important d'études récentes révèle une multitudes d'effets bénéfiques liés à cette molécule sur la santé humaine : activité anticancéreuse (Aggarwal et al., 2004; Athar et al., 2007; Hsieh and Wu, 1999), protection cardiaque (Hung et al., 2000; Orallo et al., 2002), activité antioxydante (Hung et al., 2000; Stivala et al., 2001) et activité antiinflammatoire (Donnelly et al., 2004).

Une représentation de la molécule de trans-resvératrol est donnée dans la Figure 10.

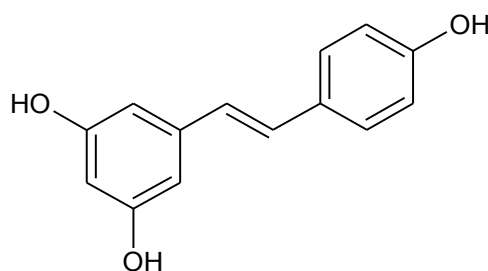


Figure 10. Trans-resvératrol.

d) Les lignanes

Les lignanes sont des dimères d'alcool coniférylique ou d'autres alcools hydroxycinnamiques (monolignol) couplés en 8,8'. Les dimères de ces alcools couplés d'une autre manière sont appelés néolignanes.

On trouve les lignanes dans une grande quantité de plantes, de mousses aux angiospermes, ils apportent une large variété d'activités biologiques (Fuss, 2003). Avec environ mille fois plus que pour les autres sources naturelles, les graines de lin sont la source alimentaire la plus riche en lignanes (Manach et al., 2004).

3. Valorisations des marcs de raisins

3.1. Valorisations industrielles

Les distilleries vinicoles existent en France depuis le début du XX^{ème} siècle, et ont pour objectifs :

- de réguler le marché des vins par le biais des distillations de crise ou des distillations réglementaires, en permettant l'élimination des excédents de production du marché et des volumes de vins produits au-delà des rendements autorisés ;
- de maintenir la qualité des vins en évitant le surpressage des marcs de raisins frais et le pressurage par filtration excessive des lies de vin ;
- de valoriser les sous-produits issus de la vinification (marcs de raisins frais, lies de vin et bourbes) via notamment leur distillation et éviter le rejet incontrôlé de ces sous-produits dans la nature.

En 2014, environ 50 d'entre elles sont toujours en activité (contre 143 en 1986, Antona et al., 1986) pour collecter et valoriser l'ensemble des sous-produits vinicoles en France. Ces sous-produits vinicoles sont principalement :

- les marcs frais : parties solides recueillies après pressage des vendanges (pulpes, pépins et rafles) ;
- les lies de vin : dépôts dans les vins jeunes, constitués essentiellement de levures et de bactéries ;
- les vins : vins excédentaires du marché.

Chaque année, les distilleries vinicoles françaises collectent environ 700 000 tonnes de marcs de raisins frais et 1,4 million d'hectolitres de lies de vin et des bourbes. De plus, 1 million d'hectolitres de vins ont été distillés au titre de la distillation de crise et des rendements excédentaires en 2010.

Des exemples de procédés de valorisation de chacun des sous-produits vinicoles sont présentés dans la Figure 11.

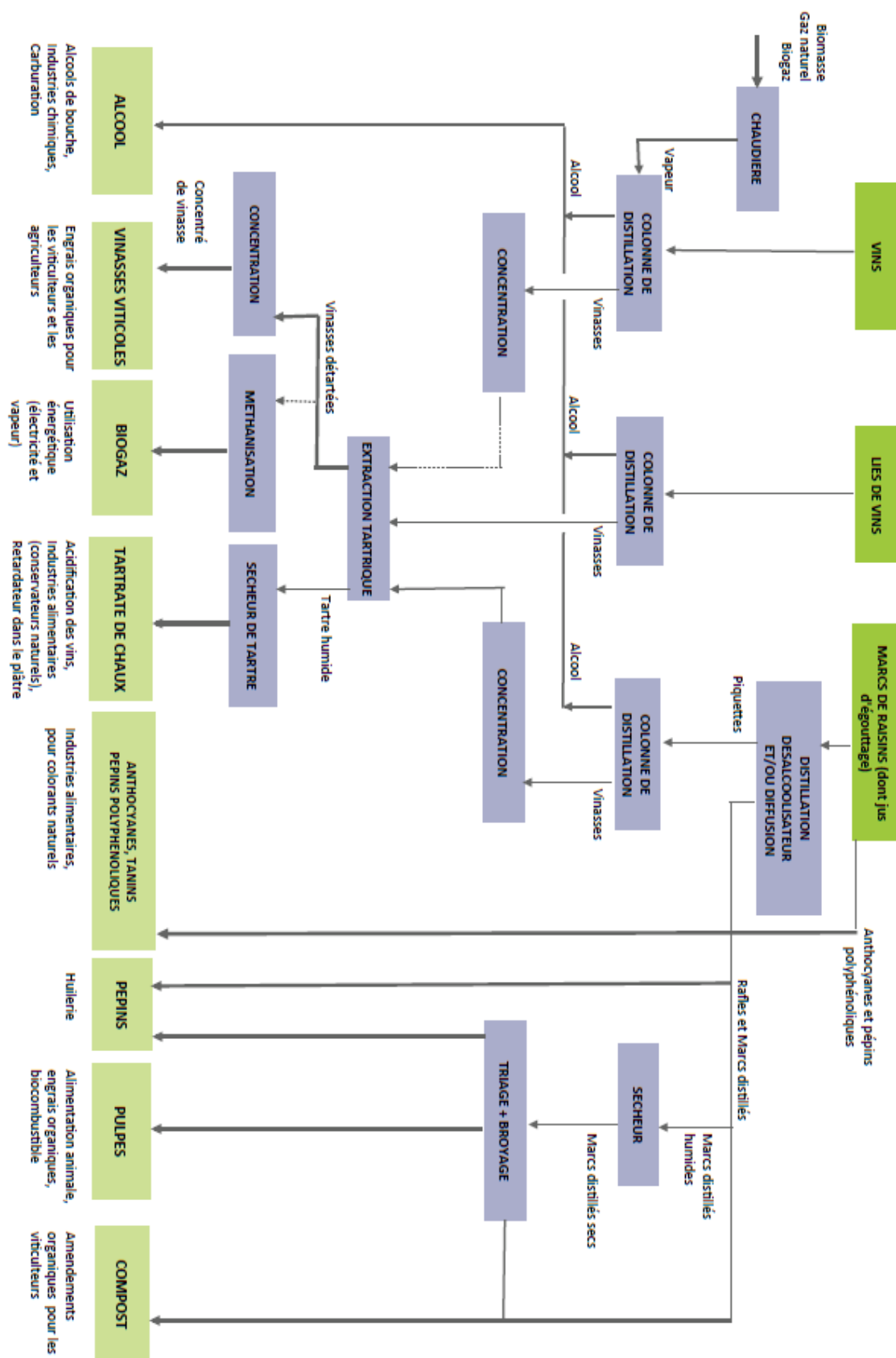


Figure 11. Exemples de procédés de la filière des distilleries vinicoles (IFV, 2013).

a) Extraction par bande de diffusion

Au cours de la vendange, les marcs de raisins frais sont collectés en continu. Ils sont immédiatement ensilés dans les conditions de fermentation anaérobie (stockage en grande hauteur, couverture en continu des silos et fermeture, extraction permanente des vins de marcs ou piquettes).

Le marc fermenté et non égrappé passe dans une bande de diffusion, schématisé dans la Figure 12.

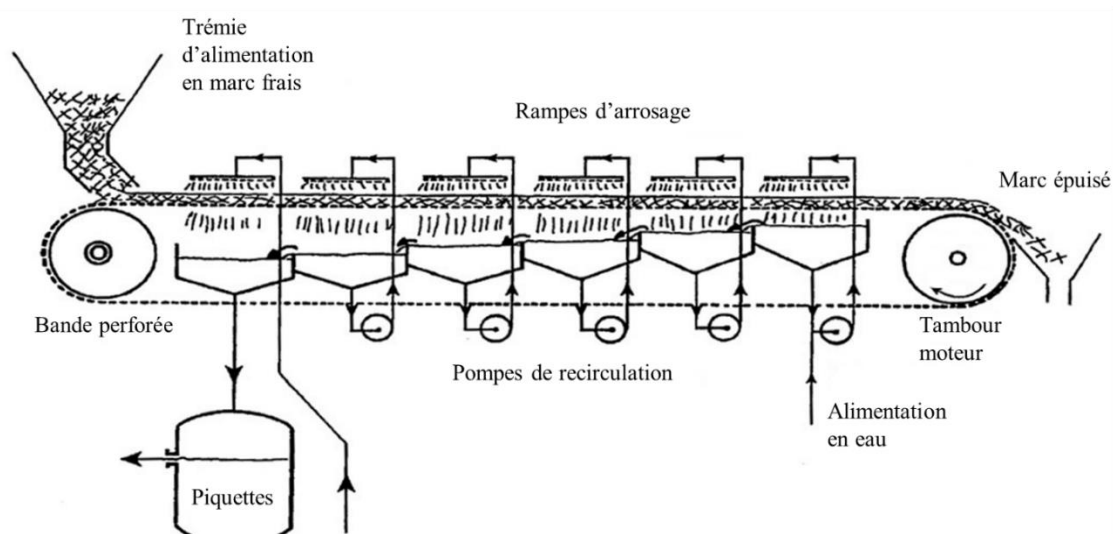


Figure 12. Schéma de fonctionnement d'une bande de diffusion en distillerie vinicole.

L'alcool est extrait des marcs fermentés par lavage en continu sur la bande de diffusion. L'alimentation s'effectue par une trémie, les marcs avancent ensuite sur une bande perforée dont la vitesse est ajustée afin que le passage dure environ 2 heures. Cette installation de diffusion peut être constituée de plusieurs étages. Les piquettes (contenant l'alcool) représentent la fraction liquide récupérée par lavage du marc sur la bande de diffusion, elles sont ensuite distillées afin d'en récupérer l'éthanol.

Le marc, une fois désalcoolisé, peut être vendu en l'état pour l'alimentation animale, l'amendement organique ou en huilerie.

Les vins, les lies de vins et les piquettes sont distillés à l'aide de colonnes de distillation pour obtenir :

- les distillats ou alcools bruts titrant entre 90 et 92 % d'éthanol ;
- l'alcool neutre de vin (ou alcool vinique), à plus de 96 % d'éthanol et contenant très peu de composés typiques de la matière première ;
- les eaux de vie, élaborés à partir de marcs et des vins, doivent répondre à des critères de qualité particuliers : un pourcentage d'éthanol inférieur à 86 %, des caractères organoleptiques propres à la matière première traitée et une composition analytique garantissant la qualité de la matière première mise en œuvre.

Ces produits font l'objet de contrôles et de traitements complémentaires par la suite : rectification des alcools surfin de vin, affinage pour les distillats, assemblage et vieillissement pour les eaux de vie.

Les filières qui se fournissent en coproduits de distilleries sont (Antona et al., 1986) :

- les huileries qui achètent les pépins de raisin ;
- l'alimentation animale, qui élabore des aliments à partir de pulpes sèches de marc épuisé. La substitution d'une partie de la nourriture de vaches à lait par du marc de raisin séché ou ensilé permet de réduire les émissions de méthanes du bétail (Moate et al., 2014) ;
- l'amendement humique qui utilise les marcs épuisés épépinés, directement incorporés au sol ;
- les engrais organiques, qui peuvent être un compost mélangeant plusieurs biomasses ;
- les tartrates extraits du marc, transformés en acide tartrique dans l'industrie chimique ;
- les colorants, en utilisant les anthocyanes extraits de la pulpe et du pépin de raisin.

🌱 Une étape d'extraction préalable des tannins condensés sur du marc épuisé pourrait présenter un intérêt dans la perspective d'une utilisation du résidu solide en amendement des sols. En effet, un contenu élevé en polyphénols dans un fertilisant peut poser des problèmes de germination (Negro et al., 2003).

b) Huile de pépin de raisin

Les pépins de raisin sont séparés du marc en distillerie et vendus aux huileries qui en extraient l'huile de pépin de raisin. Elle est riche en vitamine E, vitamine C, bêta-carotène, tocophérols, stéroïdes et acides gras (Arvanitoyannis et al., 2006).

Les pépins de raisin contiennent en quantité non négligeable des polyphénols tels que les flavanols sous forme de monomères, d'oligomères et de polymères (Arvanitoyannis et al., 2006).

c) Anthocyanes

Dans certaines distilleries, les anthocyanes sont extraits des marcs rouges de certains cépages pour des applications en tant que colorant (E163) dans des boissons, des confitures, des glaces ou des produits pharmaceutiques (Arvanitoyannis et al., 2006).

Les anthocyanes sont extraits de marcs colorés non fermentés par passage sur une bande de diffusion (Figure 12), de la même manière que pour la valorisation de l'éthanol. Les marcs sont alors arrosés par une solution sulfitée afin de préserver les polyphénols de l'oxydation. La piquette obtenue est alors distillée pour récupérer les alcools et les anthocyanes.

3.2. Valorisations en cours d'étude et en développement

a) Méthanisation des marcs de raisins

La digestion anaérobie de marc de raisin, comme pour de nombreux coproduits agricoles, permet de produire du méthane (biogaz) pour des applications énergétiques. Le marc de raisin est moins méthanogène que d'autres sous-produits tels que les peaux de noixettes et nettement moins méthanogène que les lies de vin (Roati et al., 2012).

b) Peaux de marcs de raisins

Des peaux de marcs de raisins blancs ont été utilisées après extraction à l'hexane ou à l'eau pour fabriquer des panneaux composites de faible densité. Ces panneaux composites, encollés à l'aide de résine urée-formaldéhyde à hauteur de 8 % (m/m) et de sulfate d'ammonium (1 %), présentent de bonnes performances pour une application en isolation thermique. Dans le but de maximiser l'utilisation des coproduits, les extraits obtenus ont été analysés. La molécule extractible la plus intéressante obtenue avec l'hexane est l'acide oléanolique, précurseur de plusieurs molécules médicamenteuses. L'extraction à l'eau permet d'obtenir de l'éthanol après fermentation des sucres extraits (Mendes et al., 2013b).

D'autres études ont montré que les extraits aqueux de peaux de marc de raisin peuvent servir de substrat pour la fabrication de pullulane par le champignon *Aureobasidium pullulans*. Le pullulane est un polysaccharide exocellulaire constitué d'unités de maltotriose liées par des liaisons osidiques α 1 $\rightarrow$ 6. Les applications de ce polymère sont nombreuses : films, adhésifs, agent de micro-encapsulation ou additif alimentaire (Arvanitoyannis et al., 2006).

c) Rafles

Les rafles de raisin issues de l'industrie vinicole ont été employées avec succès pour décontaminer des eaux usées. Les propriétés adsorbantes des rafles vis-à-vis des métaux sont attribuables aux protéines, aux polysaccharides et aux polyphénols qui permettent de fixer les ions métalliques grâce aux groupes amines et à leurs liaisons carboxyles, hydroxyles, sulfates et phosphates (Arvanitoyannis et al., 2006; Villaescusa et al., 2004).

Les rafles peuvent être source de polyphénols antioxydants après une extraction avec des solvants appropriés (Spigno and De Faveri, 2007).

Des rafles ont aussi été compostées en association avec des boues d'épuration vinicoles. Ce compost présente un intérêt agronomique important pour les vignes (Bertran et al., 2004).

d) Fabrication de charbons

Plusieurs procédés ont été développés afin de transformer les marcs de raisins en charbons. Deux d'entre eux sont la carbonisation hydrothermale et la torréfaction (Pala et al., 2014).

II. Les tannins

Les tannins sont des substances que l'on peut retrouver en grande quantité dans les plantes ligneuses et donc dans les vignes. Les mécanismes de formation de ces substances ne sont pas encore parfaitement connus ; cependant on sait qu'elles sont présentes dans les vacuoles des cellules et qu'elles sont associées à d'autres molécules telles des oses ou des protéines.

Les composés appelés tannins ont initialement été désignés ainsi par rapport à leur capacité à avoir une action tannante sur les protéines des peaux, et non pas relativement à une composition chimique précise (Fengel and Wegener, 1983).

1. Définitions

Plusieurs auteurs ont donné leur propre définition du mot tannin. La définition de Griffith est utilisée en première approche, seuls les tannins condensés et les tannins hydrolysables sont distingués.

1.1. Bate Smith et Swain (1962)

Selon Bate-Smith et Swain, les tannins sont des composés phénoliques solubles dont la masse molaire est comprise entre 500 et 3 000 Da, vérifiant la réaction usuelle du phénol (couleur bleue avec le chlorure de fer III), et précipitant les alcaloïdes, les gélatines et d'autres protéines (Swain and Bate-Smith, 1962). Cette définition n'inclut pas tous les tannins, puisque récemment, des molécules avec une masse molaire jusqu'à 20 kDa ont été isolées et peuvent être classées en tant que tannins d'après leur structure moléculaire.

1.2. Griffith (1991)

Griffith a défini les tannins comme des substances macromoléculaires phénoliques et les a séparés en deux groupes, les tannins hydrolysables et les tannins condensés. Cette définition ne tient pas compte des faibles masses moléculaires et des tannins monomériques qui ont une masse molaire sous les 1 000 Da (Khanbabaee and Ree, 2001).

1.3. Haslam (1989)

Selon Haslam (Haslam, 1989), un tannin désigne à l'origine toute substance provenant d'une plante servant à produire du cuir à partir de peaux. Il a classé les polyphénols végétaux en deux classes structurales :

- les esters gallyols, esters hexahydroxydiphénoliques et leurs dérivés (tannins hydrolysables) ; eux même divisés en sept catégories :
 - les esters simples ;
 - les métabolites depsides (*syn*-gallotannins) ;
 - les esters hexahydroxyphénoyliques et les esters déhydrohexahydroxydiphénoyliques (*syn*-ellagitannins) basés sur :
 - une conformation $^4C_1$ du D-glucose ;
 - une conformation $^1C_4$ du D-glucose ;
 - des dérivés « chaîne libres » du D-glucose ;
 - des dimères et oligomères supérieurs formés par le couplage oxydatif de monomères, principalement ceux de classe 3 et supérieurs ;
- les proanthocyanidines condensés, qui se décomposent en anthocyanosides sous l'effet d'acides minéraux.

1.4. Khanbabaee et van Ree (2001)

Selon Khanbabaee et van Ree, les tannins sont des métabolites secondaires des plantes supérieures, séparables en quatre groupes majeurs (Khanbabaee and Ree, 2001), selon leurs caractéristiques structurales :

- les gallotannins, qui sont les tannins où les unités galloyls ou dérivées *meta*-depsidiques (cycles aromatiques liés par des esters) sont liées à diverses unités polyols, catéchines ou triterpénoïdes ;
- les ellagitannins qui sont les tannins pour lesquels au moins deux unités galloyles sont liées en C-C l'une à l'autre, et ne sont pas liées à une unité catéchine par une liaison glycosidique ;
- les tannins complexes, qui sont les tannins où l'unité catéchine est liée par une liaison glycosidique à une unité gallotannin ou un ellagitannin ;

- les tannins condensés, qui sont tous les proanthocyanidines oligomériques et polymériques formés par liaison C-4 d'une catéchine en C-8 ou C-6 de la catéchine monomérique suivante.

2. Utilisation des tannins

Les tannins sont connus et utilisés depuis quelques millénaires, ils entrent dans le procédé de tannage des peaux leurs conférant la propriété d'imputrescibilité par liaison avec les molécules de collagène. Certains tannins sont aussi utilisés pour leurs effets thérapeutiques car ils présentent un pouvoir antiseptique et bactéricide.

Historiquement, chaque peuple utilisait les ressources végétales locales pour conserver les peaux de bêtes : le chêne en France, l'épicéa en Europe centrale, le saule en Russie. Les ressources locales ont été remplacées dans la plupart des pays dès la fin du XIX^{ème} siècle par des tannins obtenus de manière plus intensive, tout d'abord en Argentine (quebracho), puis en Afrique du Sud (mimosa) (Suchet d'Albuffera, 1950).

En 1949, près de 90 % de la consommation française de tannins était encore dédiée au tannage, dont plus de la moitié provenait de bois de châtaignier et d'écorce de chêne français (Suchet d'Albuffera, 1950).

2.1. Tannage des cuirs

Concernant le tannage, on peut différencier le « vrai » tannage, qui consiste en l'établissement d'une liaison covalente entre les chaînes de collagène et les molécules de tannins, alors qu'un « faux » tannage consiste en l'insertion d'un agent tannant entre les chaînes de collagène sans réelle liaison. Durant les XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, le tannage végétal traditionnel a progressivement été remplacé par un tannage minéral (alun ou chrome) (Khanbabaee and Ree, 2001).

2.2. Usages médicaux

Une augmentation du taux de tannins dans la plante est fréquemment associée à une maladie, ce qui laisse présumer qu'un de leurs rôles biologiques est de protéger la plante contre des infections, insectes ou animaux (Khanbabaee and Ree, 2001).

Les applications médicales d'extraits de plantes sont courantes depuis plusieurs millénaires, notamment en Asie où les extraits de plantes tanniques sont utilisés contre

les diarrhées, en tant que diurétique, contre les tumeurs de l'estomac ou du duodénum, ainsi qu'en tant qu'antiseptique, anti-inflammatoire et médicament homéopathique. Cependant, certains tannins peuvent précipiter les métaux lourds et les alcaloïdes, il est donc possible d'être empoisonné par ces substances (Khanbabaee and Ree, 2001).

2.3. Adhésifs

Depuis les années 1970, les tannins condensés issus d'écorces d'arbres comme le mimosa, le quebracho ou le pin sont extraits industriellement et utilisés en adhésifs pour les matériaux dérivés du bois dans des pays comme l'Afrique du Sud, l'Australie ou le Chili (Hemingway and McGown, 1976; Pizzi and Mittal, 2003; Roux, 1972).

La plupart des applications de tannins en adhésif concernent les colles tannin-formaldéhyde en substitution totale ou partielle de résines phénol-formaldéhyde. Les principales applications de ces colles se font pour les panneaux de particules ou les contreplaqués (Roux, 1972).

L'utilisation de tannins en tant qu'adhésifs est décrite plus en détail dans le Chapitre 1.III.1.2 (« Adhésifs à base de tannins », page 42).

2.4. Mousses de tannins

Un développement récent des tannins condensés est leur utilisation à la place du phénol dans les mousses rigides (Meikleham and Pizzi, 1994). Les avancées sur ce genre de matériau ont été considérables, permettant de se passer d'agent gonflant et de formaldéhyde. Différents types de tannins ont été étudiés comme ceux de pin radiata ou de mimosa (Basso et al., 2013; Lacoste et al., 2013).

2.5. Autres applications

Les tannins sont aussi utilisés dans l'industrie des colorants et dans la production d'encres. Dans l'industrie alimentaire, les tannins sont utilisés pour clarifier les jus de fruits, bières et vins (collage), et en tant que coagulants pour la production de caoutchouc. (Khanbabaee and Ree, 2001)

En Afrique du Sud, les tannins issus d'écorce de mimosa (*Acacia mearnsii*) ont été utilisés à grande échelle pour diverses applications. Les tannins de mimosa ayant réagi avec l'éthanolamine et le formaldéhyde donne un composé amphotère connu sous le nom

de « Floccotan » capable de flocculer immédiatement l'argile présente dans les eaux usées (Roux, 1972).

Ces tannins de mimosa ont aussi été utilisés après complexation avec des sels de chrome pour réduire la viscosité des boues de forages pétroliers (Roux, 1972).

3. Localisation des tannins

Des concentrations non négligeables de tannins ont été trouvées dans la plupart des parties des plantes (écorces, bois, feuilles, fruits, racines et graines) (Khanbabaee and Ree, 2001).

Dans le raisin, on retrouve les tannins condensés dans les vacuoles des cellules de l'hypoderme. Leur quantité est plus importante vers les couches épidermiques que vers celles de la pulpe (Vivas et al., 2003).

4. Les tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables sont des esters de l'acide gallique et de ses dimères (acide ellagique et acide digallique, dont les molécules sont présentés Figure 13 et Figure 14) liés à des monosaccharides (essentiellement de glucose).

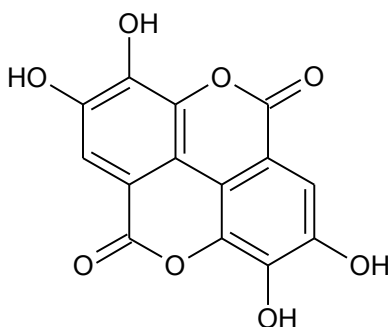


Figure 13. Acide ellagique.

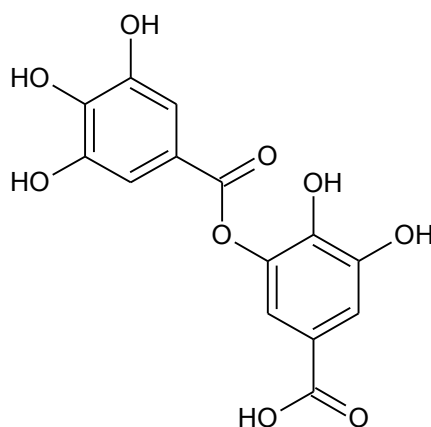


Figure 14. Acide digallique.

L'intérêt pour les tannins hydrolysables en adhésif est limité, du fait de leur réactivité très basse avec le formaldéhyde, ils sont cependant utilisables en substitution du phénol pour certaines applications (Spina et al., 2013). Ces tannins, issus en France d'écorce de châtaigner ou de bois de chêne, possèdent cependant une capacité à tanner les cuirs supérieure à celle des tannins condensés.

5. Les tannins condensés

Les tannins condensés, aussi appelé proanthocyanidines ou proanthocyanidinols, sont des oligomères ou des polymères de flavanols liés par liaisons C-C, généralement 4→8 et 4→6 (Schofield et al., 2001). La présence de nombreux groupes hydroxyphénoliques conduisent à la formation de complexes avec des protéines, des ions métalliques et d'autres macromolécules comme des polysaccharides.

Une structure modèle de tannin condensé est représentée dans la Figure 15.

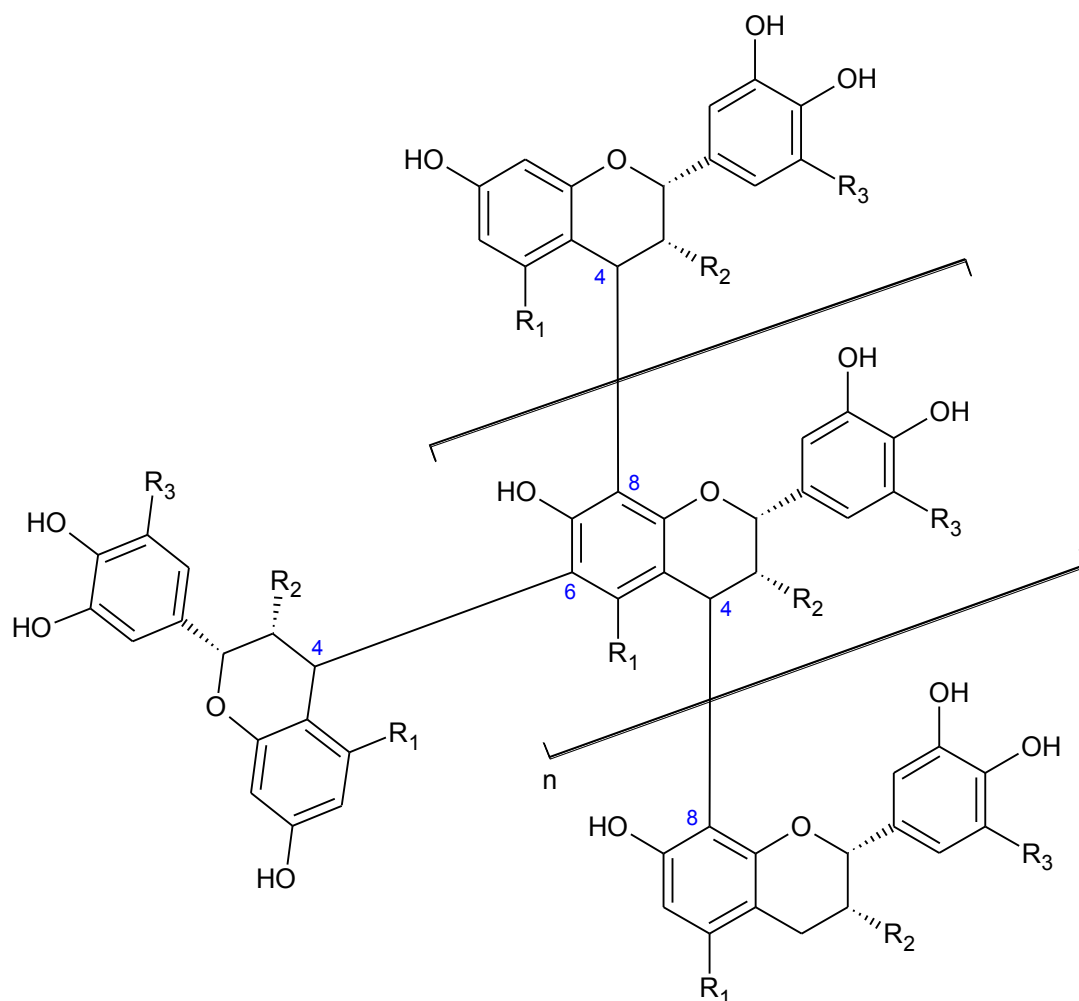


Figure 15. Structure modèle d'un tannin condensé, la liaison 4→6 est une liaison interflavane irrégulièrement présente.

Le monomère de catéchine présente des carbones asymétriques en position 2 et 3 sur l'anneau C. Les groupes substituants R1, R2 et R3 peuvent jouer un rôle important dans la réactivité du tannin. R2 est un groupement –OH, parfois estérifié en acide gallique (par exemple pour l'épicatéchine gallate : R1 = R3 = OH et R2 = O-galloyl).

Les proanthocyanidines ont été détectées dans un grand nombre de tissus végétaux et dans des fruits, feuilles, écorces, xylème et phloème d'un grand nombre de familles de plantes.

On trouve les proanthocyanidines dans les couches hypodermiques de la baie de raisin et dans le parenchyme du pépin. La plupart des proanthocyanidines de raisin sont constituées d'épicatéchines en majorité et en plus faible proportion de catéchines (Adams, 2006).

Les tannins condensés vont de dimères ou trimères jusqu'à plus de 80 unités dans le raisin (Souquet et al., 1996). Les tannins de peaux de raisin ont un degré de polymérisation moyen plus important que ceux de pépin. Leur composition diffère selon l'organe dont ils sont issus, les tannins de peau de raisin sont constitués de sous-unités épigallocatechine mais de très peu d'epicatechine gallate. Les tannins de pépin sont dépourvus d'épigallocatechine mais ont des unités épicatechine gallate (Adams, 2006). On retrouve aussi des proanthocyanidines dans les rafles de raisin, constituées principalement d'epicatechine, avec une faible proportion de catéchine, d'epicatechine gallate et d'épigallocatechine (Souquet et al., 2000).

Le monomère des tannins condensés est présenté dans la Figure 16. Le Tableau 7 regroupe les dénominations des monomères et des oligomères de tannins condensés en fonction des différentes substitutions sur les anneaux A et B du monomère.

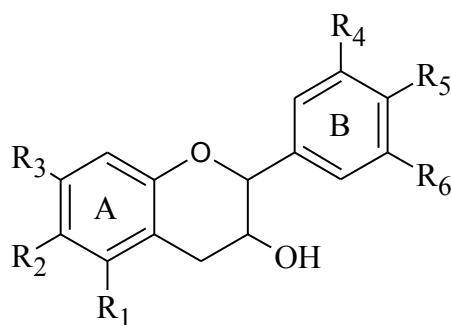


Figure 16. Monomère de base des tannins condensés.

Monomère (+stéréo-isomères)	R1	R2	R3	R4	R5	R6	Oligomères
Catéchine	-OH	-H	-OH	-H	-OH	-OH	Procyanidine
Gallocatechine	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	Prodelphinidine
Fistidinol	-H	-H	-OH	-H	-OH	-OH	Profisetidine
Robinetidinol	-H	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	Prorobinetidine
Afzeléchol	-OH	-H	-OH	-H	-OH	-H	Propélargonidine
Guibourtidinol	-H	-H	-OH	-H	-OH	-H	Proguibourtidine
Mesquitol	-H	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	Protéracacine

Tableau 7. Nomenclature des monomères et oligomères de tannins condensés.

La voie de biosynthèse des oligomères et des polymères de proanthocyanidine n'est pas encore tout à fait établie. Des incertitudes existent à propos de l'endroit où se déroule la polymérisation et de son mécanisme (enzymatique ou non) (Xie and Dixon, 2005).

III. Adhésifs et panneaux de particules

Les composites à base de matière lignocellulosique, plus particulièrement à base de bois, ont été développés depuis le début du XX^{ème} siècle. Ils sont fabriqués à partir des chutes et des copeaux des industries du bois et permettent de réduire les problèmes de variabilité inter et intra-espèces inhérents au matériau bois, comme par exemple la densité, la résistance et la durabilité (Irle and Barbu, 2010). Les différents composites à base de bois sont classés dans la Figure 17.

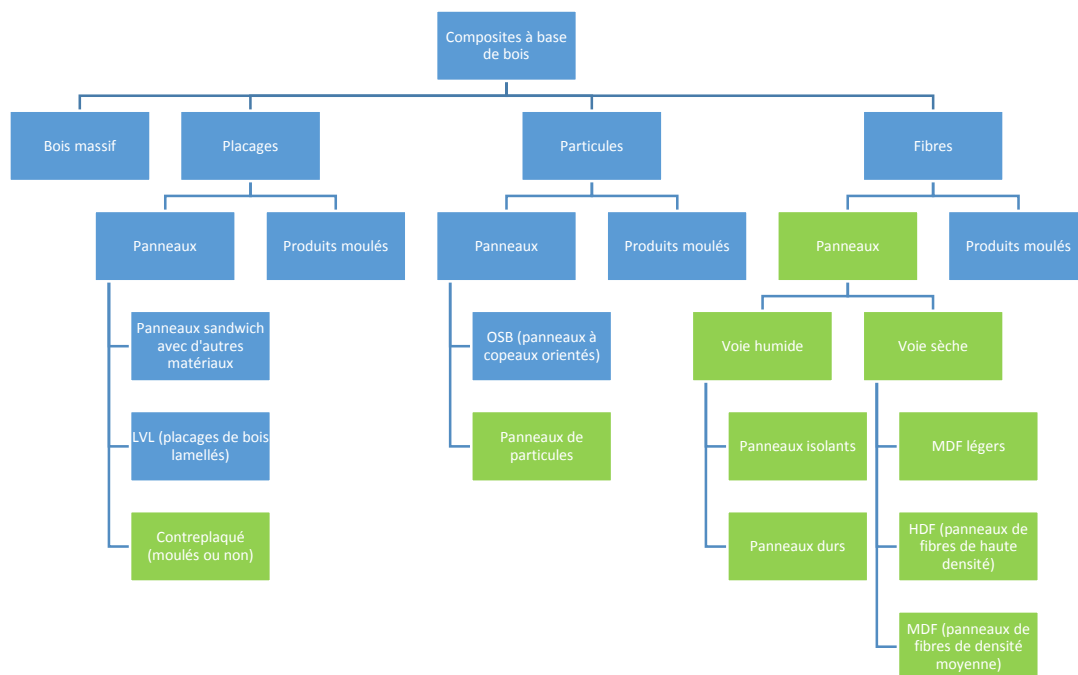


Figure 17. Classement des composites à base de bois en fonction de la forme du bois utilisée (adapté de Irle and Barbu, 2010).

Un peu plus de 300 millions de mètres cubes de panneaux composites à base de bois ont été fabriqués dans le monde en 2012. Les panneaux de particules représentent environ 58 millions de mètres cubes annuels (32,7 % de la production de panneaux à base de bois) et les contreplaqués sont produits à hauteur de 85 millions de mètres cubes par an (28,4 % de la production de panneaux à base de bois). La Chine fabrique un peu plus de la moitié de la production mondiale de contreplaqués.

En France, on produit environ 4 300 000 m³ de panneaux de particules chaque année (5^{ème} producteur mondial en 2012 et 76,2 % de la production française de panneaux à base de bois) et environ 240 000 m³ de contreplaqués (22^{ème} producteur mondial en

2012). La localisation géographique des producteurs français ainsi que l'importance de leur production sont représentées dans la Figure 18.



Figure 18. Sites de production de panneaux composites à base de bois et importance de leurs productions en France en 2014 (FCBA, 2014).

1. Adhésifs thermodurcissables pour panneaux composites à base de bois

Le prix de la colle représente de 15 à 25 % du prix total des panneaux de composites à base de bois, pour une quantité massique allant de 2 à 10 % du bois (Irle and Barbu, 2010).

Les différences entre les mots colle, résine et adhésif sont assez faibles. Un adhésif est une substance capable d'assembler deux surfaces en contact par création de liaisons superficielles durables, alors qu'une colle est un adhésif liquide. Une résine désigne généralement un polymère constitutif d'un adhésif.

Il est difficile de donner une présentation exhaustive des adhésifs utilisés pour la préparation des panneaux, tant la diversité de formulations est grande. Nous présenterons ici les familles de résines les plus couramment utilisées et les développements récents qui nous paraissent les plus prometteurs.

Une présentation des adhésifs naturels non tanniques est donnée dans l'Annexe A (« Suppléments bibliographiques », page I).

1.1. Adhésifs synthétiques

Les adhésifs synthétiques sont actuellement les plus utilisés dans le domaine des panneaux composites à base de bois. La grande majorité de ces résines sont issues de la chimie du pétrole.

a) Urée-formaldéhyde

La résine la plus utilisée à travers le monde pour les composites lignocellulosiques est l'urée-formaldéhyde (UF), représentant environ 90 % des applications (Rowell et al., 1997). La résine UF fait partie de la famille des aminorésines, polymérisée par condensation, réaction de deux monomères d'urée et du formaldéhyde. Environ 4 milliards de tonnes sèches de cette résine sont produites chaque année (Pizzi et al., 2003). Les molécules d'urée et de formaldéhyde sont présentées dans la Figure 19.

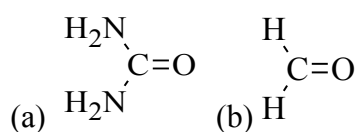


Figure 19. (a) Urée (b) Formaldéhyde.

Elle a l'avantage d'être peu chère, facilement soluble dans l'eau, non-inflammable, incolore une fois réticulée et de réagir rapidement sous pressage à chaud (Pizzi and Mittal, 2003). L'urée-formaldéhyde résiste en partie à l'eau mais n'est pas imperméable à cause de l'hydrolyse de la liaison aminométhylénique, ce qui limite son emploi pour des applications en extérieur sans traitement ou finition spécifique (Pizzi and Mittal, 2003; Rowell et al., 1997). La Figure 20 représente le polymère d'urée-formaldéhyde réticulé en milieu acide.

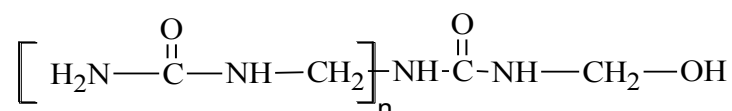


Figure 20. Résine urée-formaldéhyde réticulée en milieu acide.

L'ajout d'un faible pourcentage de charbons actifs (0,2 à 1,0 %) dans une formulation de résine UF permet de réduire l'énergie d'activation de la résine, pour réticulation à une température encore plus basse, et le nombre de liaisons dans la résine est supérieur à celui d'une résine UF classique. Les émissions en formaldéhyde d'un panneau de fibres de densité moyenne (MDF) sont réduites si on utilise une résine UF contenant des charbons actifs, sans effet sur le gonflement ou l'absorption d'eau du panneau. (Kumar et al., 2013)

b) Phénol-formaldéhyde

Les résines phénoliques sont le produit de la polycondensation de phénols avec le formaldéhyde. Elles ont été développées commercialement dès 1908, et sont utilisées dans beaucoup de domaines industriels, même si certains aspects chimiques ne sont encore que partiellement connus (Pizzi and Mittal, 2003).

On distingue les résines phénol-formaldéhyde (PF) résols, qui sont obtenues en milieu basique et dont le formaldéhyde est en excès, et les résines novolaques, obtenues en milieu acide et dont le formaldéhyde est en défaut. Une catalyse acide se distingue par la formation lente des méthylolphénols et la condensation rapide de ces méthylolphénols en polymères. Une catalyse basique permet une formation des méthylphénols plus rapide que la condensation.

Le phénol-formaldéhyde est plus durable que l'urée-formaldéhyde, mais aussi de deux à trois fois plus cher. Il est utilisable pour des applications en extérieur (Rowell et

al., 1997). Les avantages de cet adhésif sont une bonne résistance à l'eau, aux conditions climatiques et aux hautes températures (Pizzi and Mittal, 2003). L'inconvénient majeur des résines phénoliques par rapport aux résines à base d'urée est la nécessité de presser les panneaux plus longtemps et à plus hautes températures. Un polymère de résine PF une fois réticulé est schématisé dans la Figure 21.

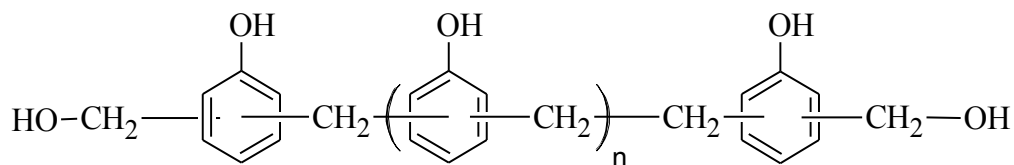


Figure 21. Résine phénol-formaldéhyde réticulée.

Les résines PF de type résol présentent une cinétique de collage particulière : le temps de gel (temps de réticulation de la résine dans des conditions données) diminue avec une augmentation du pH, jusqu'à une valeur de pH comprise entre 9 et 11 avant d'augmenter de nouveau (voir Figure 22). Le temps de gel augmente après cette gamme de pH à cause d'un équilibre réactionnel menant à la formation de méthides quinones (Pizzi and Mittal, 2003; Pizzi and Stephanou, 1993).

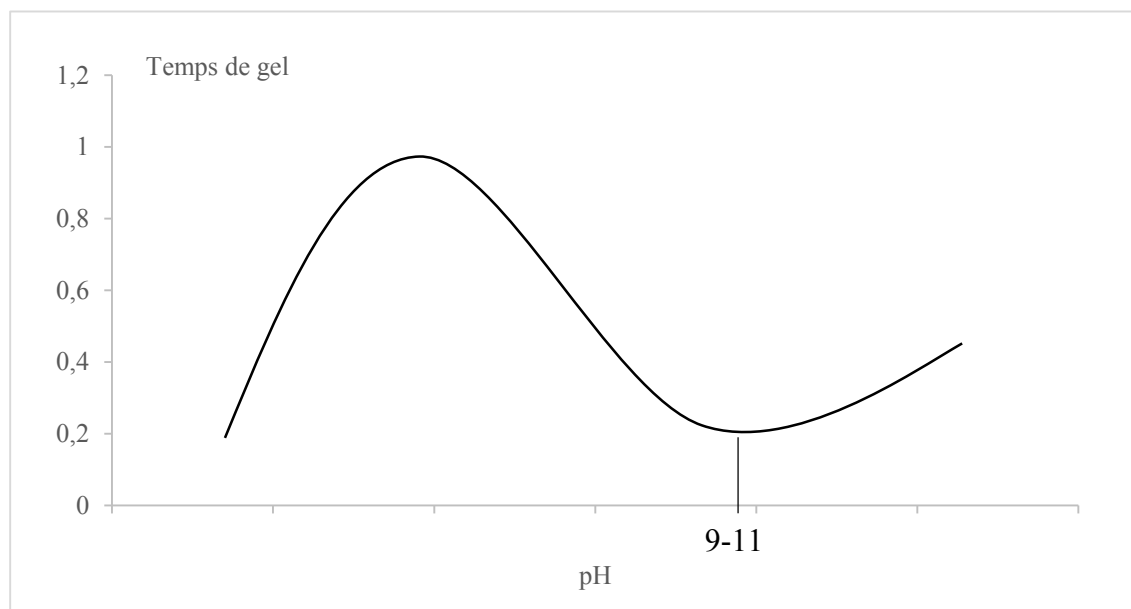


Figure 22. Représentation schématique du temps de gel des résines PF en fonction du pH pour un ratio P/F de 1/1,8 (adaptation de Pizzi and Mittal, 2003).

c) *Mélangine-formaldéhyde et mélangine-urée-formaldéhyde*

La mélangine-formaldéhyde (MF) et la mélangine-urée-formaldéhyde (MUF) comptent parmi les adhésifs les plus couramment utilisés pour les panneaux de bois utilisés en extérieur ou semi-extérieur. La résine MUF est utilisée pour réduire le coût des résines MF, tout en conservant une grande partie des propriétés de résistance à l'eau apportées par la mélangine (Pizzi and Mittal, 2003). Les résines de mélangine-formaldéhyde pures ne sont presque jamais utilisées dans le collage du bois, à cause de leur prix très élevé. La molécule de mélangine est décrite dans la Figure 23 et une résine mélangine-formaldéhyde réticulée est schématisée dans la Figure 24.

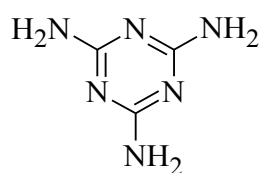


Figure 23. Mélangine.

La résine MUF donne des performances intermédiaires entre le phénol-formaldéhyde et l'urée-formaldéhyde, pour un coût lui aussi intermédiaire (Rowell et al., 1997). Selon les applications, les pourcentages de mélangine vont de quelques pourcents à 25 % ou plus.

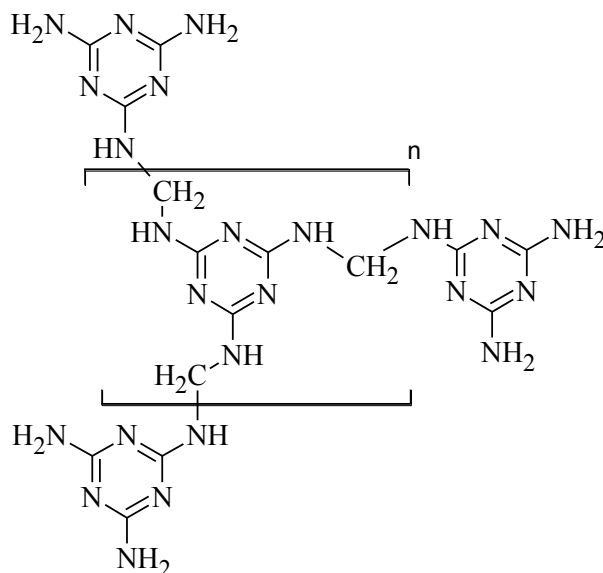


Figure 24. Résine mélangine réticulée à l'aide de formaldéhyde.

d) Isocyanates

Les avantages des résines isocyanates sont un durcissement rapide à température modérée, une bonne durabilité, une bonne résistance à l'humidité et une absence d'émission de formaldéhyde. Ces adhésifs sont encore assez peu utilisés à cause de leur coût assez élevé et pour des raisons de toxicité (Rowell et al., 1997).

Les isocyanates les plus utilisés dans l'industrie du bois sont le monomère aromatique diisocyanate diphenylméthane (MDI) et le MDI polymérique (pMDI). Les isocyanates sont actuellement utilisés principalement pour la production de panneaux OSB (oriented strandboard) et des produits similaires, et sont ponctuellement utilisés pour des panneaux de particules et des panneaux de fibres de densité moyenne (MDF) (Pizzi and Mittal, 2003). Le pMDI, habituellement insoluble dans l'eau, peut être dilué dans l'eau depuis le développement de pMDI émulsifiés (ou eMDI), ce qui permet une distribution homogène du pMDI dans la solution aqueuse utilisée (Pizzi et al., 2003). Une représentation du pMDI est donnée dans la Figure 25.

Le MDI présente l'inconvénient de coller le panneau à la presse, il est donc conseillé d'utiliser un adhésif différent (ou un mélange MDI avec une autre colle) pour les surfaces du panneau. Le MDI est souvent utilisé en copolymérisation de résines, généralement avec les résines PF, UF ou tannin-formaldéhyde (TF).

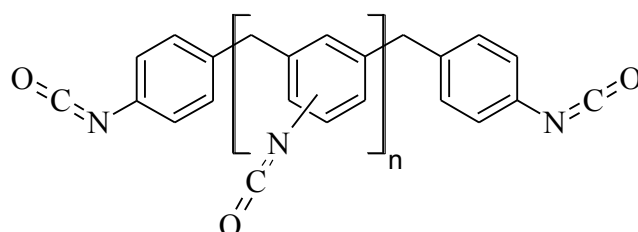


Figure 25. Diisocyanate diphenylméthane polymérique (pMDI).

1.2. Adhésifs à base de tannins

La dénomination « adhésif naturel » ou « colle verte » regroupe tous les monomères ou oligomères polymériques ou prépolymériques provenant de la nature, capables de durcir pour créer des liaisons durables. Les adhésifs provenant d'animaux (principalement sang, collagène ou poissons) sont donc autant pris en compte dans cette définition que les adhésifs provenant de végétaux (Pizzi et al., 2003).

Deux classes d'adhésifs phénoliques naturels existent actuellement : à base de tannins et de lignine. Seuls les adhésifs à base de tannins sont pour le moment commercialisés dans l'hémisphère sud de façon soutenue (Pizzi and Mittal, 2003). Ces deux types d'adhésifs ont pour ambition de substituer les résines phénoliques synthétiques.

Les tannins condensés constituent la source commerciale de tannins la plus importante (90 %). Ils sont plus intéressants chimiquement et économiquement pour la fabrication d'adhésifs et de résines que les tannins hydrolysables (Pizzi, 1982).

Les tannins condensés utilisés pour la fabrication d'adhésifs proviennent du bois ou de l'écorce de nombreux arbres, parmi lesquels le mimosa (*Acacia*), le quebracho (*Schinopsis*, extrait du bois), les pruches (*Tsuga*), les sumacs (*Rhus*) et certains pins (*Pinus*). L'usage traditionnel de ces tannins était le tannage des cuirs, la consommation en tannins condensés a augmenté jusqu'à la seconde guerre mondiale avant de diminuer progressivement. L'augmentation des prix des matières phénoliques synthétiques après la crise énergétique des années 70 a stimulé la recherche concernant les tannins comme source de polyphénols condensés (Pizzi and Mittal, 2003).

Les extraits de tannins condensés issus de bois ou d'écorce sont approximativement composés de 70 % de tannins polyphénoliques, de 20 à 25 % de polyphénols non-tannins, de sucres et de polysaccharides (gommes hydrocolloïdes, 3 à 6 % de l'extrait) (Pizzi, 1982).

La viscosité des solutions de tannins augmente très rapidement après 50 % de concentration en solution aqueuse. Ceci est dû à la présence d'hydrocolloïdes (polysaccharides) de haut degré de polymérisation, et à la masse moléculaire importante de certains polymères de tannins (Pizzi and Stephanou, 1992).

La réaction des tannins condensés avec le formaldéhyde conduit à une polymérisation par la formation de ponts méthylènes entre les positions réactives des flavonoïdes, principalement sur l'anneau A (positions 6 et 8). Tout comme pour les résines PF, la réticulation des résines tannin-formaldéhyde (TF) peut être catalysée par voie acide ou par voie basique (Pizzi, 1982). Une résine TF réticulée est représentée dans la Figure 26.

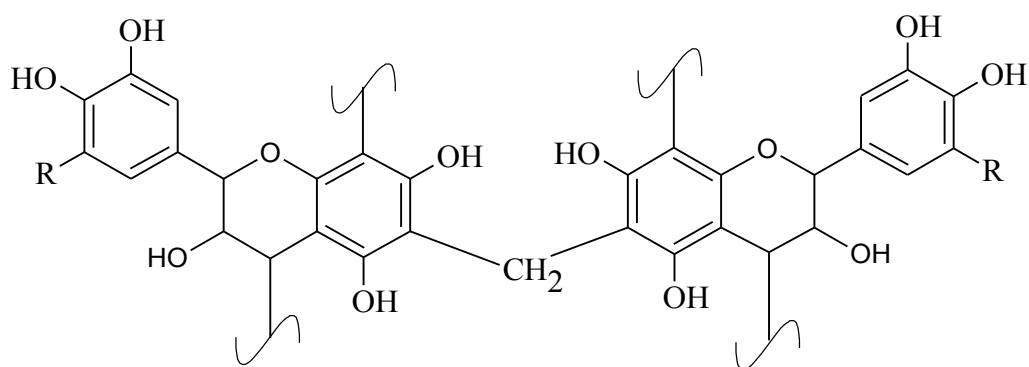


Figure 26. Résine tannin-formaldéhyde.

La sulfitation des tannins condensés à l'aide de sulfite de sodium permet d'augmenter de manière significative leur solubilité dans l'eau, et donc d'obtenir des adhésifs dont la teneur en tannins est plus élevée (Pizzi, 1982). La sulfitation des tannins peut s'effectuer par l'ajout d'un sel de sulfite lors des procédés d'extraction des tannins condensés.

Les tannins résorcinoliques (présence d'un groupement OH en position 7 de l'anneau A), comme ceux de mimosa, peuvent être utilisés comme adhésif pour panneaux de particules utilisés en extérieur après une série de traitements acides et basiques pour hydrolyser les gommages hydrocolloïdes. Il est aussi possible d'utiliser ce type de tannins en les renforçant à l'aide de résines PF ou UF (Pizzi, 1982).

Depuis quelques dizaines d'années, les tannins condensés sont utilisés en substitution totale ou partielle de résines phénol-formaldéhyde ou résorcinol. Ce type de mélange permet de réduire les coûts de la résine PF tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et en accélérant éventuellement la réticulation de l'adhésif (Hoong et al., 2009; Moubarik et al., 2009; Pizzi, 1980, 1979).

Les tannins phloroglucinoliques (présence de groupements OH en positions 5 et 7 de l'anneau A), comme les tannins de pin radiata, donnent de très bons adhésifs en réagissant avec du paraformaldéhyde et du diisocyanate 4,4'-diphénylméthane (MDI). Le MDI se lie avec les groupements alcool et hydroxyles des tannins, des sucres et des hydrocolloïdes de l'extrait en formant des polyuréthanes, en parallèle de la réaction du formaldéhyde avec les anneaux A des tannins (Pizzi, 1982). Une représentation de tannins condensés réticulés avec du pMDI est donnée dans la Figure 27.

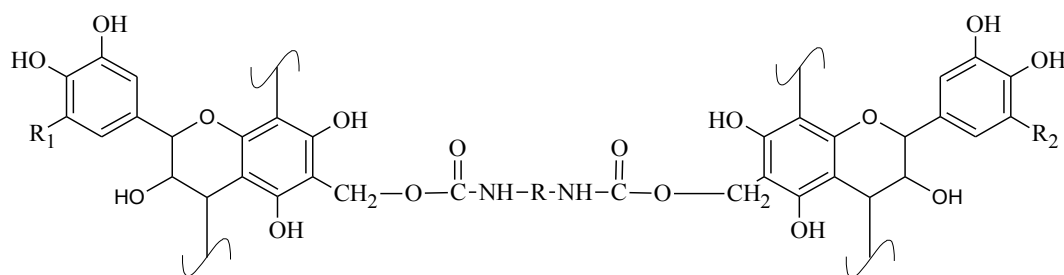


Figure 27. Résine tannin-pMDI.

Des tannins condensés ont récemment été utilisés en complément d'une colle UF pour en améliorer la résistance thermique (Zanetti et al., 2014).

Lors d'extractions ou de réticulations en milieu acide, les tannins condensés peuvent se réarranger en phlobaphènes (ou phlobatannins). Ces molécules insolubles dégradent les performances adhésives des tannins condensés et leur formation peut être évitée par l'ajout d'agents nucléophiles forts lors de l'extraction des tannins (Sealy-Fisher and Pizzi, 1992). Un exemple de mécanisme de formation de phlobaphène est présenté dans la Figure 28.

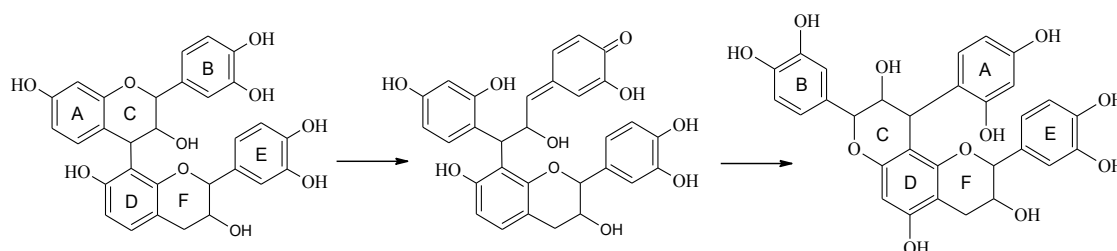


Figure 28. Mécanisme de réarrangement en milieu acide d'un dimère de tannin condensé en phlobaphènes (adapté de Sealy-Fisher and Pizzi, 1992).

Des adhésifs à base de tannins hydrolysables sont actuellement en cours de développement. On peut notamment citer une colle polyuréthane obtenue à l'aide de tannins de châtaignier, de diméthylcarbonate et d'hexamine (Thébault et al., 2014). Une autre étude a permis de remplacer avec succès jusqu'à 60 % d'une colle phénol-formaldéhyde par des tannins de châtaignier pour la fabrication de panneaux de particules en laboratoire (Spina et al., 2013).

2. Panneaux de particules

L'expression « panneau de particules » est utilisée pour définir tous les panneaux fabriqués à partir de particules de bois. Environ 95 % de la biomasse lignocellulosique

utilisée pour la fabrication de panneaux de particules est du bois, les autres biomasses sont principalement des résidus saisonniers comme le lin, la bagasse ou la paille de blé (Irle and Barbu, 2010).

L'industrie du panneau de particules a besoin d'une grande quantité de sciures, copeaux de raboteuse et d'autres sous-produits relativement homogènes générés par les industries du bois. Tous les panneaux de particules sont actuellement fabriqués par voie sèche, de l'air comprimé est utilisé pour mélanger et distribuer les particules avant pressage (Rowell et al., 1997).

Les panneaux de particules sont souvent composés de trois couches. Les couches extérieures sont faites avec les particules fines (appelées fines) et le cœur est composé des matériaux les plus grossiers. Cette répartition permet une meilleure utilisation des matériaux et les faces sont plus homogènes et présentent un meilleur état de surface pour le recouvrement et le placage.

La réduction de biomasse lignocellulosique en particules est moins consommatrice en énergie que la réduction en fibres. Les panneaux de particules épais peuvent être utilisés en tant qu'élément de plancher et comme couche de renforcement. Les panneaux fins peuvent être utilisés en support de lambris. La plupart des panneaux de particules ont des applications en intérieur, principalement en ameublement, et ne nécessite donc pas d'adhésif ayant une grande résistance à l'eau (Rowell et al., 1997).

Une présentation plus complète des procédés de fabrication des panneaux de particules, des panneaux de fibres et des contreplaqués est disponible en Annexe A (« Suppléments bibliographiques », page I).

Chapitre 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

I. Origine de la matière première et préparation des échantillons

1. Marcs de raisins

Les marcs de raisins frais utilisés dans le Chapitre 3 ont été reçus de la part de vignerons, suite à un échantillonnage représentatif organisé par l'Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV). Les marcs de raisins frais et épuisés analysés dans le Chapitre 3 et dans le Chapitre 4 proviennent de distilleries.

Les marcs ont été stockés après réception à -18 °C. Ils ont été séchés à 40 °C et broyés à l'aide d'un broyeur à disques vibrants avant analyse.

2. Extraits de tannins

Les extraits de tannins utilisés dans le Chapitre 4 et dans le Chapitre 5 ont été reçus des distilleries en solutions aqueuses. Les solutions aqueuses dont l'extrait sec était inférieur à 20 % ont été conservées à 4 °C. Les solutions dont l'extrait sec était supérieur à 20 % ont été conservées à température ambiante.

Les solutions d'extraits de tannins ont été lyophilisées ou concentrées avant analyses. La concentration des solutions s'effectue avec un évaporateur rotatif à 60 °C sous une pression inférieure à 110 mbar.

II. Caractérisations des marcs de raisins et des extraits de marcs de raisins

Les méthodes de caractérisation et de dosage appliquées aux marcs de raisins et aux différents extraits dans l'ensemble de ce travail sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

1. Humidité

Environ 1 g d'échantillon est pesé dans une coupelle en aluminium préalablement pesée sèche. Cette coupelle est placée dans une étuve à 103 °C jusqu'à ce que l'échantillon atteigne une masse constante.

Chaque mesure est répétée au moins trois fois. L'humidité représente le pourcentage de masse d'eau évaporée lors du séchage par rapport à la masse anhydre de l'échantillon.

2. Extraction au Soxhlet

Le dosage des extractibles se fait par extraction avec un appareil Soxhlet de 100 ml. Environ 2 g de l'échantillon dont le taux d'extractibles est à déterminer sont placés dans une cartouche en cellulose. Environ 150 mL de solvant sont utilisés pour chaque extraction.

Les solvants utilisés sont le dichlorométhane et le diéthyléther. Le dichlorométhane permet l'extraction de la majorité des extractibles, étant aprotique et de polarité moyenne. Le diéthyléther est quant à lui peu polaire et permet principalement d'extraire les huiles et les acides gras.

Au moins quinze cycles d'extraction sont nécessaires pour chaque échantillon. Quand l'extraction est complète, le solvant est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif ; les extractibles se retrouvent au fond du ballon.

Le taux d'extractible a été calculé pour chaque solvant par rapport à la masse d'échantillon initiale.

3. Détermination du taux de fraction insoluble dans l'acide et des taux de sucres

Cette méthode permet de déterminer le taux de composés insolubles par hydrolyse acide de la biomasse ainsi que de doser les sucres simples qui la composent.

Le dosage de la fraction insoluble dans l'acide et des sucres simples dans les extraits de tannins obtenus à partir de marcs de raisins nécessite une hydrolyse des extraits lyophilisés.

Deux méthodes d'hydrolyses ont été comparées afin de déterminer laquelle est la plus efficace sur nos échantillons. La première méthode se base sur la norme TAPPI 222 (TAPPI, 2006a) et utilise l'acide sulfurique à 72 % massiques. La seconde méthode se base sur des travaux décrits dans la littérature pour la détermination de taux de sucres dans du marc de raisin, utilisant de l'acide trifluoroacétique 2 M (Arnous and Meyer, 2009; Vidal et al., 2001).

Les résultats sont présentés dans l'Annexe B (« Taux de sucres dans l'hydrolysats d'un extrait hydrolysé à l'aide d'acide sulfurique et d'acide trifluoroacétique (en g/100 g d'extrait sec) », page XVII).

 **L'ensemble des hydrolyses, réalisées en vue des analyses de sucres simples, présentées dans le Chapitre 3 et le Chapitre 4 ont été réalisées avec de l'acide sulfurique à 72 %.**

3.1. Étape d'hydrolyse

À 175 mg de biomasse sèche, broyée et tamisée ou d'extrait lyophilisé sont ajoutés 1,5 ml d'acide. Ce mélange est placé dans un bain thermostaté à 30 °C pendant 1 heure et agité régulièrement avec une tige en verre. 42 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés pour atteindre une concentration en acide sulfurique de 4 % massiques ou 0,069 M d'acide trifluoroacétique. Le mélange est ensuite placé dans un autoclave à 121 °C (environ 1,5 bar de pression) pendant 1 heure.

Après refroidissement, le mélange est filtré à travers un filtre en microfibres de verre dont le seuil de filtration est de 1,2 µm. Le précipité est mis à sécher à l'étuve à

103 °C. La totalité de la fraction liquide est diluée à l'eau distillée dans une fiole de 100 ml.

Ces hydrolyses conduisent à une phase liquide riche en sucres simples, analysables par chromatographie ionique, et un résidu solide, insoluble dans l'acide.

La fraction insoluble dans l'acide se calcule comme la masse du résidu insoluble dans l'acide divisée par la masse initiale de biomasse sèche ou d'extrait sec.

3.2. Étape de dosage des sucres

La séparation et la quantification des sucres neutres et des acides uroniques se fait par chromatographie échangeuse d'anions haute performance avec détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD), sur un système Dionex ICS-3000 constitué d'une pompe gradient SP, d'un passeur AS, d'un détecteur électrochimique ED fonctionnant avec une électrode d'or, une électrode de référence Ag/AgCl et Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp, USA).

Une colonne Carbowac PA20 (3 x 150 mm, Dionex) mise à la suite d'une colonne de garde (3 x 30 mm, Dionex) est utilisée en phase stationnaire. La phase mobile est constituée d'eau, d'une solution aqueuse à 250 mM NaOH et d'une solution aqueuse à 1 M NaOAc et 20 mM NaOH. Ces éluants sont préparés par dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium 46-48 % et d'acétate de sodium anhydre dans de l'eau ultrapure. Les monosaccharides et les acides uroniques sont respectivement séparés en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire, décrits dans le Tableau 8 ci-dessous.

Temps (min)	H ₂ O (%)	250 mM NaOH (%)	1M NaOAc + 20 mM NaOH (%)
-24	0	100	0
-14	0	100	0
-10	99,2	0,8	0
0	99,2	0,8	0
18	99,2	0,8	0
20	75	20	5
23	75	20	5
37	40	20	40
37,1	40	20	40
41	0	100	0

Tableau 8. Gradients d'élution utilisés pour la détermination des taux de sucres neutres et d'acides uroniques par chromatographie.

Tous les éluants sont dégazés avant utilisation par injection d'hélium pendant 20 minutes, et sont ensuite gardés sous une pression d'hélium constante. Après chaque analyse, la colonne est lavée pendant 10 minutes avec une solution à 250 mM NaOH et rééquilibrée pendant 10 minutes avec les conditions initiales d'analyse. Les échantillons sont injectés avec une boucle entière de 25 μ l et les séparations sont réalisées à 35 °C à un débit de 0,4 ml/min. La séquence de pulsation pour la détection ampérométrique à pulsations consiste en des potentiels de + 100 mV (0–200 ms), + 100 mV intégration (200–400 ms), + 100 mV (400–410 ms), - 2000 mV (410–420 ms), + 600 mV (430 ms), et - 100 mV (440–500 ms).

Les échantillons liquides issus de l'hydrolyse décrite en 3.1 (page 49) sont dilués cent fois dans une fiole en polypropylène avant d'être injectés dans le système HPAEC-PAD.

L'arabinose (Ara), le rhamnose (Rha), le galactose (Gal), le glucose (Glc), le xylose (Xyl), le mannose (Man), l'acide galacturonique (GalUA) et l'acide glucuronique (GlcUA) sont identifiés et dosés par un étalonnage externe.

4. Dosage du taux de tannins condensés

La méthode de dosage Bate Smith, aussi appelée butanol acide ou butanolyse, est utilisée pour quantifier les proanthocyanidines dans les marcs ainsi que dans les extraits de polyphénols. Les tannins condensés sont dépolymérisés sous forme d'anthocyanes, par la réaction décrite dans la Figure 29, facilement dosables par une méthode spectrophotométrique (Chamorro et al., 2012). Les tannins hydrolysables ne réagissent pas lors de ce dosage (Schofield et al., 2001).

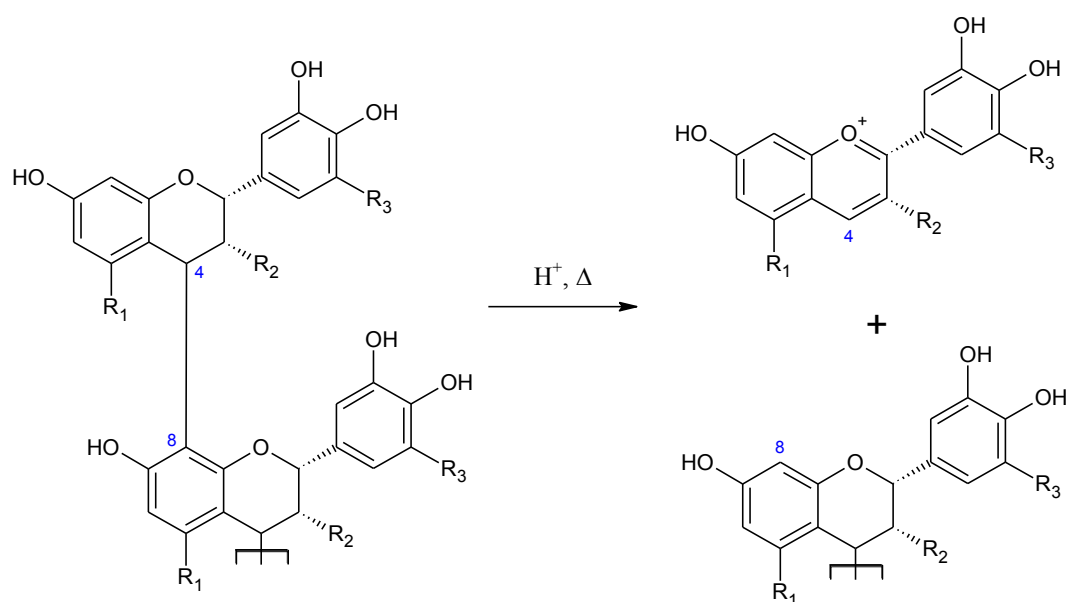


Figure 29. Réaction de dépolymérisation d'un tannin condensé en milieu acide.

Une solution à 0,07 % (m/v) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 95/5 (v/v) de 1-butanol/HCl est préparée. Dans un tube à essai à bouchon vissé, 7 ml de la solution et 50 mg de matière sèche d'échantillon sont mélangés et chauffés sous agitation pendant 50 min à 95 °C. Les mélanges sont refroidis dans un bain de glace, l'absorbance est rapidement mesurée à 550 nm. Le blanc du spectrophotomètre est réalisé avant chaque mesure avec une solution de butanol/HCl/ FeSO_4 qui a été chauffé dans les mêmes conditions que l'échantillon.

Une droite d'étalonnage est réalisée avec des solutions de cyanidine-3-O-glucoside (de 5 à 350 mg/l) dissous dans le mélange butanol/HCl/ FeSO_4 , présenté dans la Figure 30.

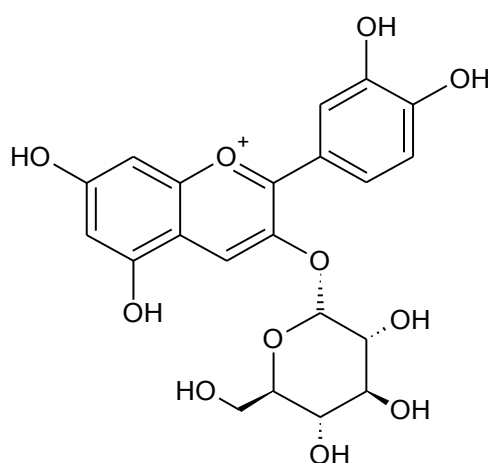


Figure 30. Cyanidine-3-O-β-D-glucoside.

5. Dosage du taux de polyphénols totaux par la méthode de Folin

Les polyphénols totaux ont été mesurés par spectrophotométrie en appliquant la méthode de Folin, basée sur une réaction d'oxydoréduction colorimétrique des phénols. D'après la littérature, cette méthode est très utilisée pour le dosage des polyphénols de différentes provenances végétales et elle a été adaptée pour les marcs de raisins (Vatai et al., 2009).

À 0,5 ml d'extrait sous forme lyophilisé remis en solution (1 mg d'extrait dans 10 ml d'eau distillée), sont ajoutés 2,5 ml de solution commerciale de réactif Folin-Ciocalteu (constituée de tungstate de sodium, de sulfate de lithium, d'acide orthophosphorique et d'acide chlorhydrique) diluée 10 fois à l'eau distillée et 2 ml de carbonate de sodium de concentration 75 g/l. Pour l'échantillon servant de blanc, l'extrait est remplacé par de l'eau distillée.

Le mélange est incubé à l'abri de la lumière à une température de 50 °C pendant 5 min après lesquelles la réaction est arrêtée par refroidissement dans de la glace. L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 760 nm.

L'étalonnage est réalisé en suivant le même protocole avec des solutions aqueuses d'acide gallique pour des concentrations de 5 à 100 mg/l.

6. Mesure du taux de polyphénols par dosage spectrophotométrique à 280 nm

Les taux de polyphénols en solution sont mesurés par densité optique à 280 nm. L'échantillon est dilué jusqu'à atteindre une absorbance inférieure à 1. Cette mesure permet de déterminer rapidement la quantité de polyphénols présents dans la solution considérée (Antoine et al., 2004).

Une courbe d'étalonnage a été réalisée grâce à des solutions aqueuses de catéchines pour des concentrations de 5 mg/l à 100 mg/l. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un modèle UV-1600 de marque UVisco pour l'ensemble des méthodes en nécessitant l'emploi.

Cette méthode a été comparée à celle de Folin pour la détermination des taux de polyphénols dans l'Annexe C (page XIX).

7. Teneur en inorganiques

La méthode utilisée pour déterminer la teneur en inorganiques (taux de cendres) dans les marcs de raisins et les différents extraits est inspirée de la norme TAPPI T413 (TAPPI, 2006b).

1 g de matière sèche d'échantillon est placé dans un creuset en céramique. Le creuset est alors chauffé avec des paliers de 20 min à 105 °C, 12 min à 225 °C, 50 min à 325 °C, 3 h à 525 °C et 3 h à 900 °C avant de redescendre à 105 °C. Les gradients de température sont représentés graphiquement dans la Figure 31.

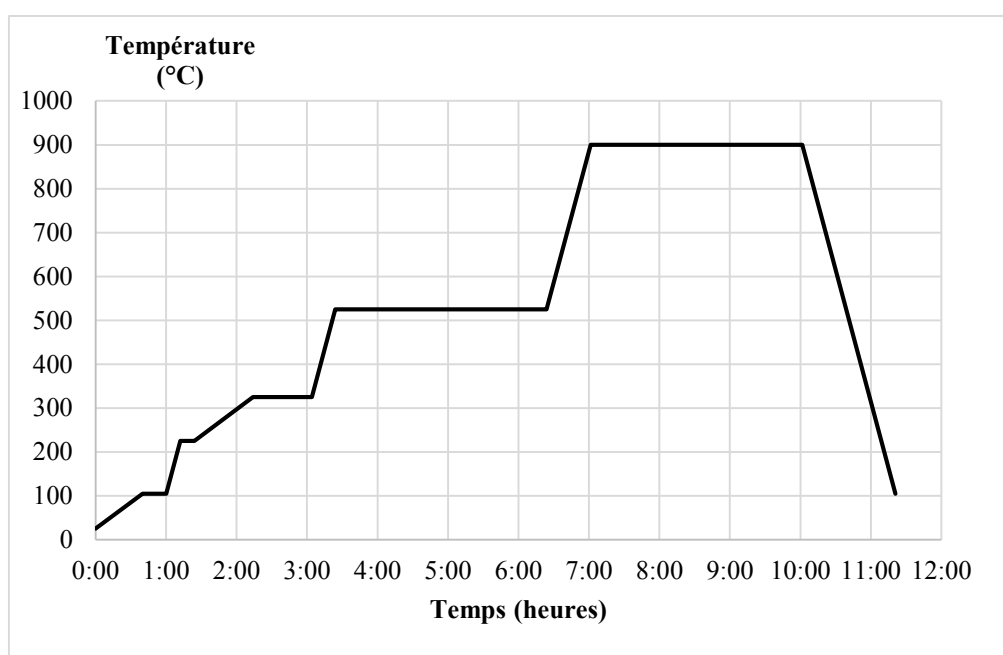


Figure 31. Représentation graphique du gradient de température utilisé pour déterminations de teneurs en inorganiques.

III. Procédés d'extraction des tannins condensés

Le procédé d'extraction des tannins condensés au laboratoire mis au point précédemment (Ping et al., 2011c) a été utilisé comme point de départ pour le développement du procédé d'extraction à grande échelle.

1. Extraction de tannins condensés en laboratoire

Afin de réaliser l'extraction des tannins condensés à partir de marc de raisin en laboratoire, on utilise un ratio marc de raisin/eau de 1/8 (m/m). 2,5 % de carbonate de sodium et 2,5 % de sulfite de sodium, par rapport à la masse sèche de marc, sont ajoutés. L'ensemble est placé dans un ballon chauffé dans un bain d'huile pendant 2 heures à 100 °C et à reflux. L'agitation se fait à l'aide d'un barreau aimanté. À la fin de l'extraction, le mélange est filtré sur Büchner.

La fraction liquide est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 110 mbar à une température de 60 °C, sans aller jusqu'à une évaporation totale de l'eau. Elle est ensuite congelée à l'azote liquide et lyophilisée. Un extrait sous forme de poudre est obtenu et utilisé pour les analyses.

Le rendement de l'extraction correspond au pourcentage d'extrait lyophilisé par rapport à la masse initiale de marc sec.

2. Extraction de tannins condensés en distilleries

Après plusieurs extractions en laboratoire, le procédé d'extraction des tannins condensés issus de marcs de raisins a été transposé à grande échelle, en distillerie vinicole.

Les marcs utilisés sont des marcs épuisés humides (sauf mention contraire). Les extractions ont été réalisées avec les équipements disponibles dans les distilleries, sans aucun investissement matériel à l'exception des réactifs. Les essais ont été réalisés à la distillerie Jean Goyard à Aÿ (Marne), à la distillerie Vinicole du Blayais à Marcillac (Gironde) et à la distillerie du Vivarais à Vallon Pont d'Arc (Ardèche).

2.1. Extraction de tannins condensés à la distillerie Jean Goyard

La distillerie Goyard a réalisé cinq extractions de tannins condensés avec différentes conditions au cours du mois de février 2012 avec des marcs issus de la vendange 2011. Les conditions des cinq extractions exécutées sont résumées dans le Tableau 9.

Pour chacune des extractions, 20 tonnes de marcs de raisins humides à 30 % de matière sèche ont été utilisés. L'extraction est effectuée sur une bande de diffusion pendant 4 h à une température comprise entre 75 °C et 85 °C. Un schéma représentant une extraction sur bande de diffusion est donné dans la Figure 12 (page 23).

Les extractions ont été menées sur 19 caissons de diffusions. Les caissons de diffusion sont les bacs sous la bande perforée sur laquelle le marc circule et à partir desquels le jus d'extraction est renvoyé sur la bande de diffusion à l'aide des pompes de recirculation. Sur la Figure 12, les marcs circulent de gauche à droite alors que le jus d'extraction peut s'enrichir du bac le plus à droite (n'ayant subi qu'un seul passage à travers les marcs et la bande perforée) vers le bac le plus à gauche (ayant subi 19 passages à travers les marcs et la bande perforée).

Le mélange obtenu est filtré après l'extraction. Une concentration du jus d'extraction filtré a été réalisée à la distillerie Goyard pour l'extraction Goyard 2A (voir Tableau 9) et s'est effectuée sur un évaporateur à une température d'environ 60 °C sous un vide relatif.

Dénomination des extractions	Sels (+ quantités)	Ratio eau/matière sèche	Type de marcs
Goyard 1A	Aucun	3,3/1	Blancs frais
Goyard 1B	Na ₂ CO ₃ (pH 7) et Na ₂ SO ₃ (2,5 %)		
Goyard 2A	Na ₂ CO ₃ (pH 7) et Na ₂ SO ₃ (2,5 %)	3,3/1	Blancs épuisés
Goyard 2B		1,7/1	
Goyard 2C	Aucun	3,3/1	

Tableau 9. Conditions d'extraction à la distillerie Goyard.

Les extractions Goyard 1A et Goyard 1B ont été réalisées sur des marcs blancs frais, non désalcoolisés alors que les extractions Goyard 2A, Goyard 2B et Goyard 2C ont été faites avec des marcs blancs épuisés.

Les extractions Goyard 1B, Goyard 2A et Goyard 2B ont été menées avec 2,5 % de sulfite de sodium par rapport à la masse sèche de marcs et le pH a été porté à 7 par ajout

de carbonate de sodium. Un meilleur contrôle du pH a été noté lors de l'extraction Goyard 2B, contenant deux fois moins d'eau que l'extraction Goyard 2A. Les extractions Goyard 1A et Goyard 2C ont été réalisées sans qu'aucun sel ne soit utilisé.

2.2. Extraction de tannins condensés à la Distillerie Vinicole du Blayais

Une extraction a eu lieu à la Distillerie Vinicole du Blayais (DVB) sur bande de diffusion. L'extraction s'est déroulée en février 2014 à partir de 30 tonnes de marcs rouges épuisés à 33 % de matière sèche, provenant de la vendange 2013. Le temps de séjour des marcs était de 10 heures et la température était comprise entre 70 et 80 °C.

Les réactifs utilisés lors de cette extraction sont 2,5 % de carbonate de sodium et 2,5 % de sulfite de sodium, par rapport à la masse sèche de marc. La quantité d'eau utilisée était de 7 pour 1 quantité de marc sec.

Le jus d'extraction a ensuite été laissé à décanter avant l'étape de concentration qui s'est déroulée à une température de 73 °C sous vide. Le jus concentré a été porté à 16 % d'extrait sec en distillerie.

2.3. Extraction de tannins condensés à la Distillerie de Vallon Pont d'Arc

Une extraction s'est déroulée à la distillerie de Vallon Pont d'Arc (VPA) en juin 2013 dans une benne agitée (benne de diffusion utilisée traditionnellement pour l'extraction par lot de l'éthanol des marcs de raisins frais). 9,5 tonnes de marcs rouges issus de la vendange 2012 à 39 % de matière sèche ont été utilisés lors de cette extraction.

Les réactifs ajoutés sont 3 % de métabisulfite de sodium et 2,5 % de NaOH. La température du mélange a été maintenue entre 55 et 70 °C et l'extraction a été réalisée pendant 9h.

Le jus d'extraction a été filtré à 10 µm et concentré jusqu'à 15 % d'extrait sec en distillerie.

IV. Post-traitement des extraits

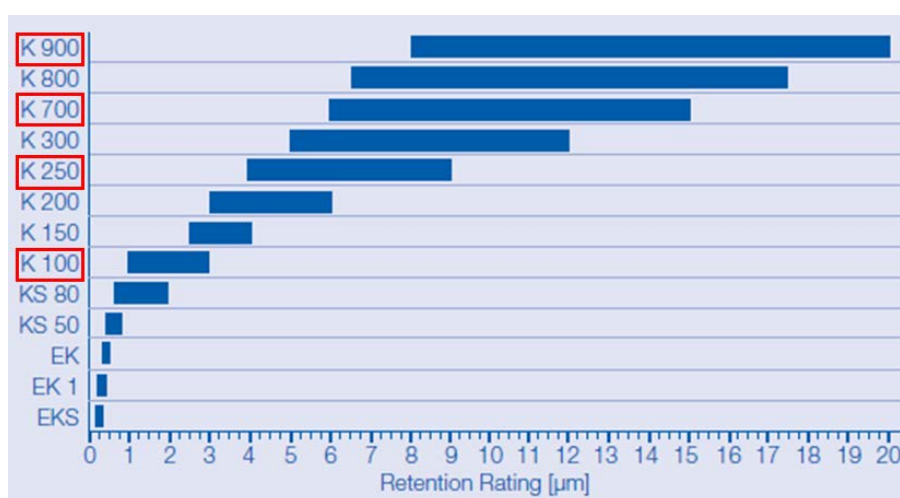
Plusieurs traitements ont été expérimentés sur des extraits de tannins obtenus en distillerie afin d'en améliorer les caractéristiques et les performances.

1. Filtration sous pression

La filtration a été menée sur les solutions d'extraits non concentrées, telles qu'elles se trouvent à la fin de l'extraction, à 2,5 % d'extrait sec environ. Différents seuils de coupure ont été utilisés sur un appareil Velapad de marque Pall, avec des plaques filtrantes de 90 mm de diamètre. Ces filtrations se sont effectuées de manière frontale et sous une pression inférieure à 3 bars. La séquence de filtration réalisée est la suivante :

- un filtre de seuil de coupure de 20-8 μm (référence K 900), le filtre sature rapidement ;
- puis des filtres dont les seuils de coupure sont de 15-6 μm (référence K 700) et de 9-4 μm (référence K 250) qui ne saturent pas ;
- et enfin un filtre 3-1 μm (référence K 100) qui permet filtration rapide, sans saturation immédiate.

Les seuils de rétention des différentes plaques filtrantes utilisés sont représentés dans la Figure 32.



Les plaques filtrantes utilisées dans cette étude sont encadrées.

Figure 32. Seuils de rétention des différentes plaques filtrantes utilisées (société Pall, Seitz® K-Series Depth Filter Sheets).

2. Hydrolyse acide

Les différentes hydrolyses réalisées sont basées sur des résultats de recherches effectuées sur des tannins d'arbres afin d'hydrolyser les matières hydrocolloïdales et d'améliorer les performances adhésives de ces extraits (Pizzi and Stephanou, 1992). L'hydrolyse acide décrite dans la littérature et prise pour modèle avait été réalisée sur une solution d'extrait de tannins à 55 % d'extrait sec, avec 3 % d'anhydride acétique (par rapport à l'extrait sec) à 80 °C pendant 45 min.

Dans notre cas, la solution initiale d'extrait contient 25,5 % d'extrait sec et son pH initial est de 5,63. Plusieurs conditions d'hydrolyse acide ont été expérimentées :

- de l'anhydride acétique (99%) à 3 % (par rapport à l'extrait sec en solution), un pH de 5,27 a été mesuré après ajout de l'anhydride ;
- de l'acide sulfurique (95-97 %) ajouté jusqu'à atteindre un pH identique à celui obtenu avec les 3 % d'anhydride acétique ;
- de l'acide acétique (99 %) ajouté jusqu'à atteindre un pH identique à celui obtenu avec les 3 % d'anhydride acétique.

600 g de solution d'extrait à 25 % ont été placés dans un ballon, le pH a été ajusté avec l'acide jusqu'à atteindre la valeur de 5,27. Le ballon a ensuite été mis dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80 °C et agité magnétiquement. Après les 45 min de réaction à chaud, le ballon est retiré du bain d'huile et refroidi dans un bain de glace. Une partie de la solution est lyophilisée pour les analyses chimiques des extraits, une autre partie est concentrée à 30 % d'extrait sec pour la détermination des temps de gel, les analyses thermomécaniques et la fabrication de panneaux de particules.

3. Ultrafiltration

Les solutions filtrées à 1 μm (voir Chapitre 2.IV.1, « Filtration sous pression », page 58) ont été ultrafiltrées tangentiellement avec des membranes en polyéthersulfone de surface de 0,02 m². Le montage expérimental comprenant le réservoir d'alimentation, la pompe et le porte-cassette Centramate LV de marque Pall est présenté Figure 33. La membrane d'ultrafiltration est mise en place dans le porte-cassette avant ultrafiltration.

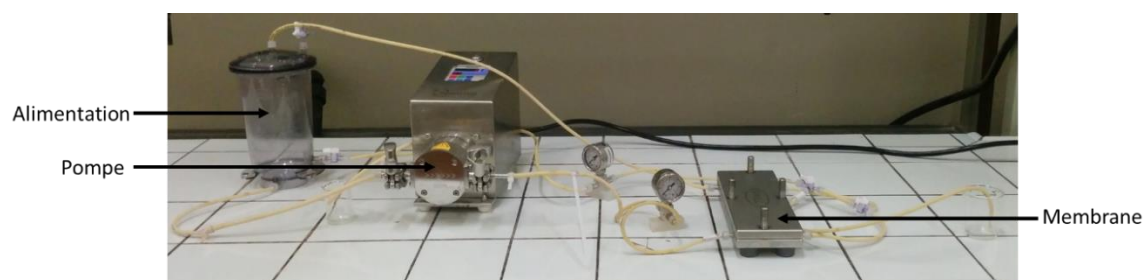


Figure 33. Photo du montage d'ultrafiltration en laboratoire.

Deux membranes d'ultrafiltration ont été utilisées : une dont le poids moléculaire de coupure nominal est de 5 kilo Daltons (kDa) et une dont il est de 1 kDa. L'ultrafiltration a été réalisée à température ambiante. La pression transmembranaire a été fixée à 2 bars et la pression de perméat est maintenue à la pression atmosphérique. Le rétentat a été concentré en alimentation jusqu'à obtenir un volume dix fois inférieur au volume initial.

Un schéma présentant le principe d'une filtration tangentielle est présenté dans la Figure 34.

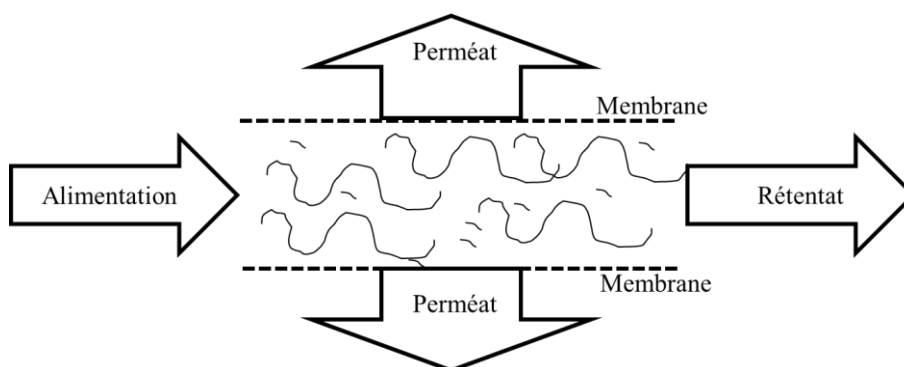


Figure 34. Représentation schématique d'une filtration tangentielle.

Le but de cette étape est de concentrer les tannins condensés (molécules de haut poids moléculaire) dans le rétentat (également appelé concentrat). Le perméat, évacué à travers la membrane d'ultrafiltration et contenant les molécules de bas poids moléculaire, est lui aussi conservé pour analyses. La couche de polarisation représente les molécules jouant le rôle de tampon à l'intérieur de la membrane, elle est récupérée lors du nettoyage du système avec le volume mort.

V. Formulations d'adhésifs et détermination des performances

Les extraits de tannins obtenus en laboratoire et en distillerie ont été utilisés afin de formuler des adhésifs. Les performances ont été mesurées par le temps de gel et l'analyse thermomécanique.

1. Détermination de temps de gel

La détermination du temps de gel se fait à pH donné, classiquement entre 8 et 12 pour les adhésifs à base de tannins (Pizzi, 1994).

L'extrait est utilisé en solution aqueuse de 30 ou 40 % (m/m).

Le pH des solutions de tannins est ajusté jusqu'à la valeur voulue à l'aide de soude à 33 % ou d'acide chlorhydrique 1 N. 10 g de solution de tannins sont placés dans un tube à essai. On ajoute 5 % massiques de paraformaldéhyde, par rapport à la masse de matière sèche d'extrait.

Simultanément, le tube à essai est placé dans un bain-marie à 100 °C et un chronomètre est lancé. La formulation est agitée de manière soutenue et continue à l'aide d'une tige métallique torsadée, dont une photo après réticulation d'une formulation adhésive est présentée dans la Figure 35. Le temps de gel est le temps nécessaire pour que le mélange prenne la consistance d'un gel cohérent.



Figure 35. Photo d'un agitateur métallique sorti du tube après formation du gel.

2. Analyses thermomécaniques des adhésifs

La résistance d'un composite bois/adhésif/bois en flexion 3 points est mesurée en augmentant graduellement la température. Les lamelles de bois sont de 18,0 x 5,0 x 0,1 mm. 30 mg de résine adhésive sont placés entre deux nouvelles lamelles de bois à chaque essai. L'appareil utilisé est un système TMA/SDTA840 de Mettler Toledo. Le montage expérimental est schématisé dans la Figure 36.

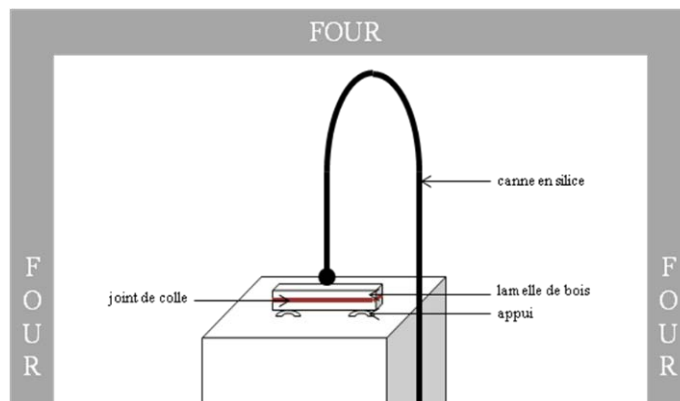


Figure 36. Schéma de principe de l'analyse thermomécanique.

Le gradient de température utilisé est de 25 à 250 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La canne en silice contenue dans le four mesure le déplacement en fonction de la force appliquée lors de la montée en température, ce qui permet de calculer avec le logiciel STARe le module d'élasticité du système bois/adhésif/bois en fonction de la température.

3. Préparation de résine phénol-formaldéhyde

Une résine phénol-formaldéhyde a été préparée afin de réaliser des mélanges de résine phénol-formaldéhyde et de résine tannin-formaldéhyde. Dans un ballon de 1 litre équipé d'un reflux, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, 188 g de phénol, 80 g d'un mélange méthanol:eau 20:80 (m:m) et 110 g de paraformaldéhyde sont mélangés. L'ensemble est agité à 40 °C pendant 30 min puis la température est graduellement augmentée jusqu'au reflux (94 °C) sur une durée de 30 min. Le mélange est ensuite agité à la température de reflux pendant 1h. Quatre ajouts de 20 g d'hydroxyde de sodium 33 % (m/v) sont effectués au total, espacés d'une durée de 15 min, le premier ajout a lieu à la fin de l'agitation à 40 °C (Lei et al., 2008).

Il est important de surveiller la température du mélange, une exothermie importante survient lors de la montée jusqu'à température de reflux. Il convient d'être vigilant et de refroidir le ballon dans un bain de glace jusqu'à la fin de cette exothermie.

La résine PF ainsi formulée est refroidie après la réaction et conservée au congélateur jusqu'à utilisation.

VI. Panneaux de particules

Les formulations adhésives ont permis de fabriquer des panneaux de particules en bois. Ces panneaux ont été analysés par leur humidité ainsi que par leur cohésion interne.

1. Fabrication et échantillonnage des panneaux de particules

Des panneaux de particules, d'une dimension de 350 x 350 x 14 mm, sont réalisés avec une presse à panneaux mono-étage. Un mélange de particules d'épicéa et de sapin est utilisé, leur humidité est mesurée avant chaque expérience (comprise entre 2 et 5 %).

Le taux d'encollage pour tous les panneaux, représentant la masse de résine sèche par rapport à la masse sèche de particules de bois, est de 10 % et la masse volumique recherchée est de 700 kg/m³.

La formulation adhésive testée est ajoutée aux particules de bois et l'ensemble est mélangé dans une encolleuse pendant 2 minutes. Les particules de bois imbibées de colle sont alors réparties manuellement et de manière homogène dans un moule aux dimensions du panneau puis pré-pressées à la main. Le panneau grossièrement obtenu est placé entre deux plaques métalliques, séparées par des réglettes de 14 mm.

La presse est alors actionnée avec une pression maximale de 35 kg/cm², à 190 °C pendant 7,5 minutes. Cette méthode de pressage sans cycles de pression diffère des procédés de pressage utilisés en industrie pour les panneaux de particules ; la montée en pression y est graduelle, et relâchée petit à petit avant la fin du pressage des panneaux. Une photo représentant des panneaux de particules après pressage est donnée dans la Figure 37.



Figure 37. Photo de panneaux de particules réalisés en laboratoire avant ponçage.

Une fois refroidis, les panneaux de particules sont poncés et découpés en échantillons de 50 x 50 mm afin de déterminer leur humidité et leur cohésion interne.

2. Détermination de l'humidité des panneaux de particules

Au moins quatre échantillons de panneaux de 50 x 50 mm sont nécessaires pour cette analyse. La norme NF EN 322 (AFNOR, 1993a, p. 322) décrit la méthodologie à employer. La masse de chaque échantillon doit être d'au moins 20 g pour que l'essai soit considéré comme valide.

La masse de chaque échantillon humide est mesurée au centième de gramme. Les échantillons sont placés à l'étuve à 103 °C (± 2 °C), jusqu'à masse constante (différence de masse inférieure à 0,1 % par rapport à la masse de l'éprouvette à 6 h d'intervalle).

L'humidité représente la masse d'eau évaporée par rapport à la masse sèche de l'échantillon.

3. Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules

Au moins huit échantillons par panneaux sont nécessaires pour cette analyse. Des semelles métalliques ont été collées aux faces de chaque échantillon de panneau mesurant environ 50 x 50 mm selon la norme NF EN 319 (AFNOR, 1993b, p. 319). Un

déplacement constant est ensuite appliqué de manière perpendiculaire aux faces de l'échantillon (2 mm/min) à l'aide des semelles métalliques. La force ainsi appliquée à l'échantillon est mesurée et la contrainte de rupture (force maximale relevée) permet de déduire la résistance à la traction perpendiculaire aux faces de l'éprouvette (cohésion interne).

Le montage de détermination de la cohésion interne est présenté dans la Figure 38.

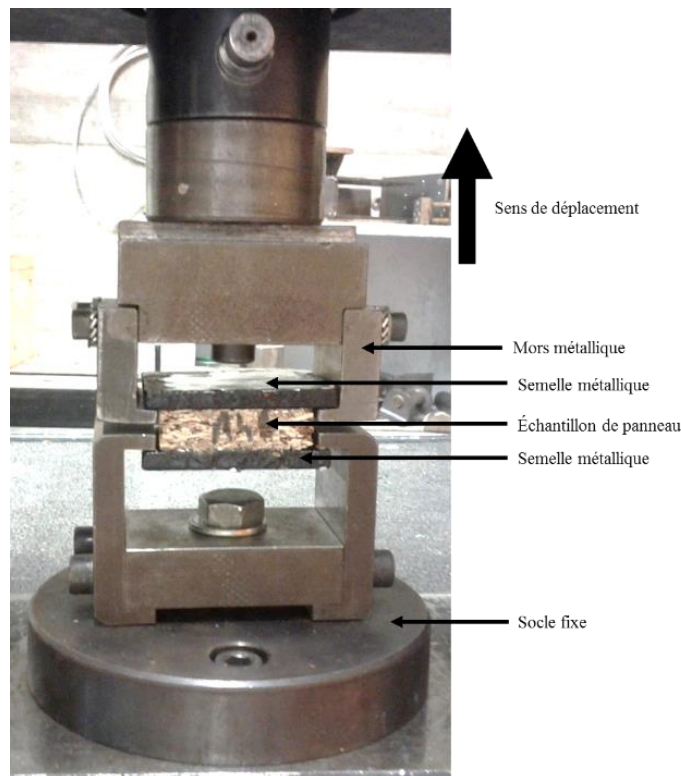


Figure 38. Photo du montage permettant la détermination de la cohésion interne d'un échantillon de panneau de particules.

4. Exigences normatives concernant les panneaux de particules

Les exigences en termes d'humidité et de cohésion interne pour les panneaux de particules sont données dans la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010, p. 312). Dans cette étude, l'ensemble des panneaux ont été réalisés avec une épaisseur de 14 mm et on se place dans le cas d'un panneau pour usage de type P2 (panneaux pour agencements intérieurs utilisés en milieu sec).

Dans ce cas, l'humidité doit être comprise entre 5 et 13 %. La cohésion interne doit quant à elle avoir une valeur minimale de 0,35 MPa.

Chapitre 3. ÉTAT DES LIEUX DE LA RESSOURCE ET EXTRACTIONS EN LABORATOIRE

I. Introduction du chapitre

Un état des lieux des ressources en marcs disponibles ainsi qu'une meilleure compréhension de leur composition avant (marcs frais) et après (marcs épuisés) leur traitement en distillerie est nécessaire afin de cibler la matière la plus adéquate pour un procédé d'extraction des tannins.

Une fois cette matière première choisie, la méthode d'extraction nécessite une validation au laboratoire avant sa mise en œuvre à grande échelle. Les paramètres de température, de temps d'extraction et de concentration de réactifs sont à déterminer.

Les distilleries exerçant des activités relativement saisonnières, il serait intéressant de pouvoir réaliser l'extraction des tannins condensés lors des périodes les moins actives. Du marc conservé en distillerie pendant une longue durée a subi une extraction de tannins condensés. Les extraits ainsi obtenus ont pu être comparés à des extraits obtenus avec du marc fraîchement désalcoolisé afin de déterminer l'impact d'un tel stockage sur la qualité des extraits.

II. Caractérisation des marcs issus de huit bassins de production

Les compositions chimiques de marcs épuisés provenant de plusieurs distilleries françaises ont été analysées (Rondeau et al., 2013). Une partie des données de cette publication est reprise ici, des résultats complémentaires concernant des marcs frais ont été ajoutés.

Les marcs frais sont les résidus de raisin générés après vinification et ont été obtenus durant la vendange 2010 dans diverses exploitations viticoles (échantillonnage réalisé par l'Institut Français de la Vigne et du Vin, IFV). Les marcs épuisés, dont l'éthanol et les tartrates ont été extraits, proviennent de distilleries vinicoles. Des échantillons issus de huit bassins de production ont été étudiés. Pour les régions Aquitaine et Languedoc, des marcs épuisés issus de respectivement trois et deux distilleries ont été analysés.

Les marcs des régions présentées dans le Tableau 10 ont été analysés.

Région	Type de marc
Alsace	Blanc
Aquitaine	Rouge
Beaujolais	Rouge
Bourgogne	Rouge
Champagne	Blanc
Languedoc	Rouge
Val de Loire	Blanc
Provence	Rosé

Tableau 10. Régions d'origine et types de marcs étudiés.

1. Taux d'extractibles dans les marcs frais et épuisés

Les taux d'extractibles ont été déterminés à l'aide d'une extraction au Soxhlet avec deux solvants de polarités différentes : le dichlorométhane et le diéthyléther. Le dichlorométhane est un solvant aprotique moyennement polaire et peu sélectif : il est utilisé pour l'extraction d'une large gamme de molécules (dont les terpènes et les lipides). Le diéthyléther est peu polaire, relativement sélectif vis-à-vis des huiles et acides gras.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

	Extraction au dichlorométhane		Extraction au diéthyldéther	
	Marc frais	Marc épuisé	Marc frais	Marc épuisé
Alsace	1,13	9,72	2,89	6,72
Aquitaine 1	6,24	9,36	6,95	5,49
Aquitaine 2		4,63		6,93
Aquitaine 3		8,89		6,85
Beaujolais	4,45	5,10	6,64	4,26
Bourgogne	8,70	3,68	10,44	3,00
Champagne	3,72	12,19	4,44	4,94
Languedoc 1	6,06	14,00	5,35	6,97
Languedoc 2		7,45		8,00
Val de Loire	9,73	7,32	4,02	3,79
Provence	5,13	13,79	9,19	4,78

Tableau 11. Taux d'extractibles et taux d'huile dans les marcs frais et épuisés (en g/100 g de marc sec).

L'ensemble des marcs étudiés présentent des taux d'extractibles extrêmement variables. On remarque cependant que :

- pour les marcs épuisés, le taux d'extractibles au dichlorométhane est supérieur à celui de l'extraction au diéthyldéther (en dehors du marc Languedoc 2). Ceci s'explique par une plus grande sélectivité du diéthyldéther, due à sa polarité plus faible
- les marcs frais ont des taux d'extractibles globalement plus faibles que les marcs épuisés : les extractibles isolés avec le dichlorométhane et le diéthyldéther ne sont que peu extraits des marcs lors des différents traitements effectués en distillerie et s'y retrouvent de manière plus concentrée.

2. Taux de tannins condensés dans les marcs frais et épuisés

Les taux de tannins ont été déterminés dans les marcs frais et les marcs épuisés par la méthode de Bate Smith. Le Tableau 12 ci-dessous présente le taux de tannins condensés dans les marcs frais et épuisés.

	Marc frais	Marc épuisé
Alsace	8,80	43,45
Aquitaine 1	30,10	30,47
Aquitaine 2		23,39
Aquitaine 3		51,64
Beaujolais	46,65	36,56
Bourgogne	38,10	31,94
Champagne	2,83	21,56
Languedoc 1	36,31	34,77
Languedoc 2		26,53
Val de Loire	14,77	33,91
Provence	37,11	29,85

Tableau 12. Taux de tannins condensés dans les marcs frais et épuisés (en g/100 g de marc sec).

Il est difficile de tirer des tendances nettes à partir d'un faible nombre d'échantillons. Cependant, plusieurs tendances concernant les teneurs en tannins condensés dans les marcs de raisins peuvent être observées :

- concernant les marcs de type rouge (Aquitaine, Beaujolais, Bourgogne, Languedoc) les taux de tannins des marcs frais sont globalement plus importants que ceux des marcs épuisés. Seul le marc Aquitaine 3 augmente d'environ 30 % à 52 % de tannins condensés lors des traitements en distillerie. Les marcs frais de Beaujolais et de Bourgogne comportent respectivement environ 47 % et 38 % de tannins condensés, et leurs marcs épuisés comptent 37 % et 32 % de tannins condensés.
- les marcs issus d'une vinification de type blanc (Alsace, Champagne et Val de Loire) semblent être plus riches en tannins condensés et se concentrer lors du traitement en distillerie. Par exemple, les marcs épuisés des régions Alsace et Champagne contiennent respectivement plus de 43 % et 22 % de tannins condensés alors que le marc frais en contient moins de 9 % et 3 %.

 **Dans l'optique d'une valorisation des marcs par l'extraction de tannins, les marcs blancs semblent présenter un plus fort potentiel une fois épuisés.**

3. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les marcs frais et épuisés

Les teneurs globales en sucres simples (dosées par HPAEC-PAD) ainsi que la fraction insoluble dans l'acide des marcs frais et épuisés ont été déterminées après hydrolyse à l'acide sulfurique à 72 %. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

	Fraction insoluble dans l'acide ^a		Sucres totaux ^b	
	Marc frais	Marc épuisé	Marc frais	Marc épuisé
Alsace	21,39	53,55	54,78	37,12
Aquitaine 1	27,88	47,65	52,18	46,21
Aquitaine 2		46,31		38,27
Aquitaine 3		57,41		30,00
Beaujolais	36,89	54,10	56,06	21,35
Bourgogne	45,78	47,21	50,73	31,56
Champagne	48,31	58,08	35,67	29,57
Languedoc 1	34,34	56,01	35,67	36,33
Languedoc 2		57,59		25,27
Val de Loire	56,50	55,37	39,78	19,40
Provence	45,61	53,52	44,36	31,73

^a après hydrolyse à l'acide sulfurique à 72 %

^b après hydrolyse à l'acide sulfurique à 72 %, dosés par HPAEC-PAD

Tableau 13. Fraction insoluble dans l'acide et taux de sucres totaux dans les marcs frais et épuisés (g/100 g de marc sec).

Il apparait clairement que la teneur en composés insolubles dans l'acide des marcs épuisés est plus importante que celle des marcs frais, en dehors du marc de Val de Loire où la diminution est inférieure à 2 points. Les marcs frais contiennent entre 21 % (Alsace) et 57 % (Val de Loire), alors que les quantités de fraction insoluble dans l'acide des marcs épuisés sont moins dispersées, de 46 % (Aquitaine 2) à 58 % (Champagne).

L'ensemble des marcs épuisés présentent des taux de sucres totaux plus faibles que les marcs frais issus de la même région. Les taux de sucres sont d'environ 36 % (Champagne et Languedoc 1) pour les marcs frais les moins riches et d'environ 56 % pour le marc frais le plus riche en sucres (Beaujolais). Les marcs épuisés ont des taux de sucres compris entre 19 % (Val de Loire) et 46 % (Aquitaine 1).

 **Les teneurs en sucres relativement faibles observées pour les marcs épuisés s'expliquent par une extraction importante des sucres lors de la diffusion en distillerie entraînant ainsi une augmentation de la teneur en composés non saccharidiques (polyphénols, protéines, inorganiques) dans les marcs épuisés, ces composés étant isolés principalement dans la fraction insoluble dans l'acide.**

4. Extraction de tannins condensés de trois marcs épuisés en laboratoire

Des marcs épuisés issus de trois régions ont été choisis pour l'extraction et l'étude de la réactivité des tannins par la détermination des temps de gel. La méthode d'extraction utilisée est celle précédemment mise au point dans notre laboratoire (Ping et al., 2011c) et décrite dans le Chapitre 2.III.1 (« Extraction de tannins condensés en laboratoire », page 55).

Trois marcs présentant des caractéristiques différentes ont été utilisés :

- Alsace : marc blanc épuisé ;
- Aquitaine 3 : marc rouge épuisé présentant le taux de tannins le plus élevé ;
- Languedoc 2 : marc rouge épuisé présentant le plus faible taux de tannins.

Les solutions de tannins ont été concentrées sous pression réduite (évaporateur rotatif) à moins de 60 °C afin d'atteindre une concentration de 30 % en masse. À cette solution est ajouté directement l'agent réticulant (le paraformaldéhyde) pour réaliser les tests de réticulation (temps de gel). Les temps de gel donnent une indication quant à la réactivité des tannins vis-à-vis d'un agent réticulant pour une application adhésive.

La Figure 39 ci-dessous rassemble les résultats de temps de gel des trois extraits étudiés et déterminés à différents pH.

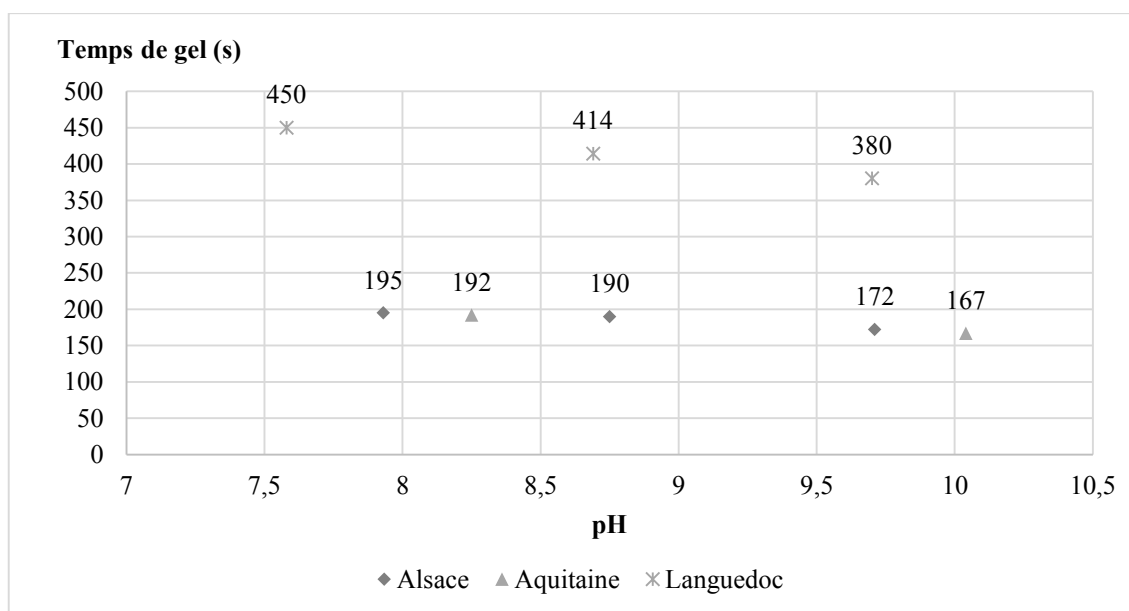


Figure 39. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits de marcs de raisins provenant d’Alsace, d’Aquitaine 3 et de Languedoc 2.

On constate que les trois extraits obtenus à partir des marcs épuisés conduisent à une réticulation en présence de formaldéhyde. Cependant des différences au niveau des valeurs de temps de gel ont été observées : l’extrait «Languedoc2» présente des temps de gel relativement élevés entre 450 secondes et 380 secondes en fonction du pH. Par contre, les valeurs de temps de gel mesurées pour les extraits d’Aquitaine et d’Alsace sont nettement plus faibles et inférieurs 200 secondes suggérant une réactivité chimique relativement importante de ces extraits isolés vis à vis d’un agent réticulant.

🔗 Une corrélation entre les taux de tannins condensés mesurés dans les marcs avec la méthode de Bate Smith (Tableau 12) et les temps de gel des extraits donnés dans la Figure 39 peut être établie : les extraits des marcs plus riches en tannins condensés (Aquitaine et Alsace, respectivement 52 et 43 % environ) présentant une plus grande réactivité vis-à-vis du formaldéhyde par rapport à l’extrait le plus pauvre en tannins condensés (Languedoc 2 à environ 26 %).

5. Conclusion intermédiaire

Il apparaît donc que le traitement en distillerie permet de réduire la part de polysaccharides dans les marcs de raisins. L’extraction de ces composés entraîne une augmentation de la part des composés non-polysaccharidiques tels que les polyphénols,

les protéines, les inorganiques et les extractibles. Les marcs de raisins blancs épuisés ont donné les résultats en termes de taux de tannins condensés les plus prometteurs.

Trois extraits de tannins condensés ont été obtenus en laboratoire à partir de marcs de raisins épuisés, chacun d'entre eux a permis d'obtenir une formulation adhésive réactive. Les marcs de raisins possédant les taux de tannins les plus importants permettent d'obtenir les extraits les plus réactifs.

III. Validation des méthodes d'extraction de tannins condensés en laboratoire avant les extractions en distillerie

Les conditions d'extraction à utiliser pour maximiser la quantité de tannins extraits ont été optimisées en laboratoire. Cette étude a été menée par activation aux microondes qui permet une chauffe rapide des réacteurs et un grand nombre d'extractions en parallèle (Brahim et al., 2014).

Le marc de raisin épuisé utilisé provient de la distillerie Douence, située dans la région Aquitaine. Ce marc, issu de la vendange 2012, est globalement composé de deux tiers de marc rouge et un tiers de marc blanc.

Un plan composite centré comportant 20 points expérimentaux (dont 6 répétitions du point central) a été utilisé. Les trois variables indépendantes sont :

- la durée d'extraction, de 5 et 20 minutes ;
- la température d'extraction, de 60 à 120 °C ;
- la quantité de carbonate de sodium, de 0 à 2,5 %.

Des surfaces de réponses dont le taux de réponse est le taux de polyphénols ont été déterminées à partir des données expérimentales. Les taux de polyphénols dans les extraits ont été dosés par la méthode de Folin décrite dans la partie « Dosage du taux de polyphénols totaux » (page 53) et sont présentés en milligrammes de polyphénols extraits par gramme de marc sec.

La surface de réponses des facteurs temps (en minutes) et température (en °C) est présentée dans la Figure 40 (a) et la surface de réponses des facteurs concentration en Na_2CO_3 (en % par rapport à la masse sèche de marc) et température (en °C) est présentée dans la Figure 40 (b) ci-dessous.

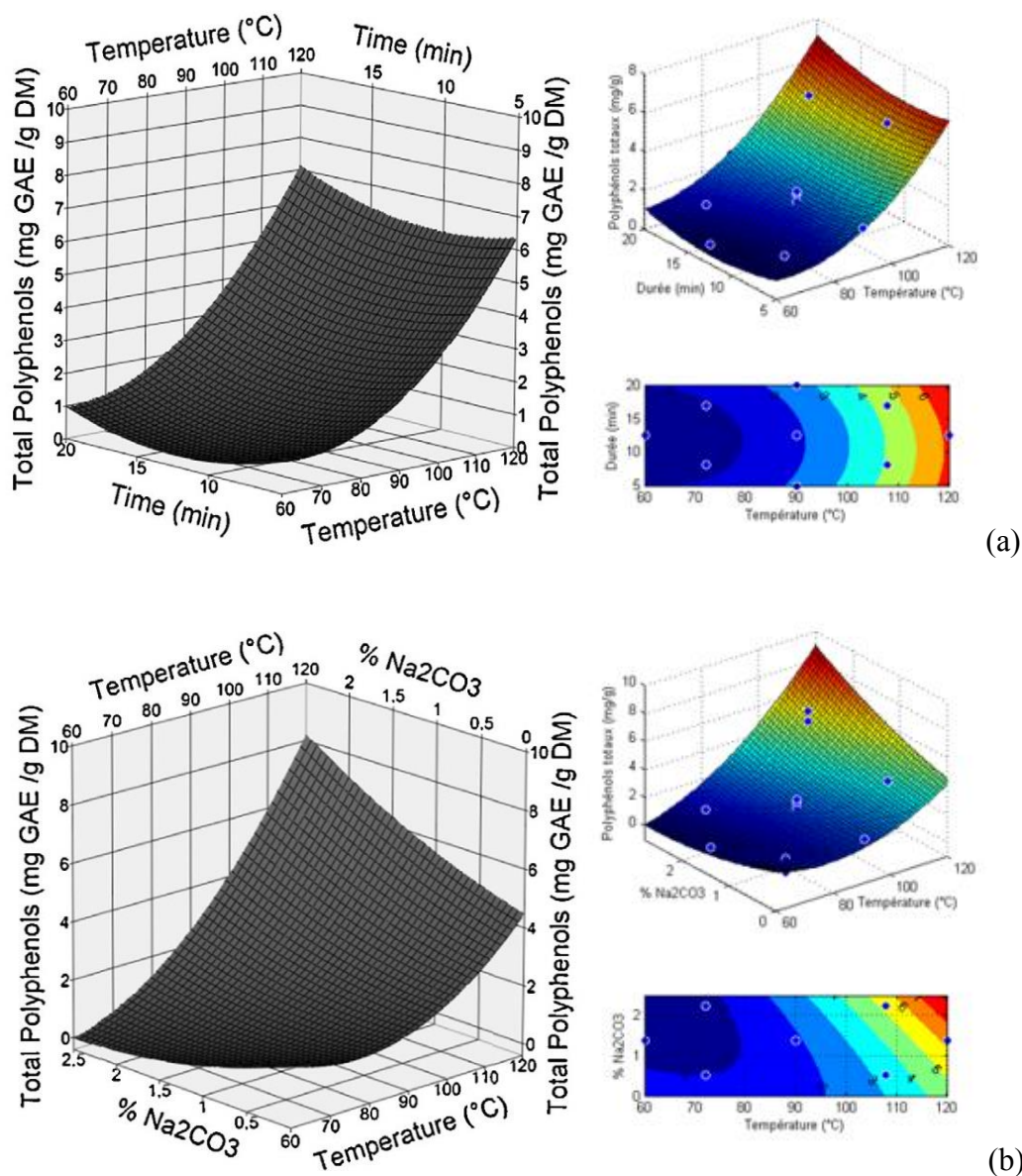


Figure 40. Surfaces de réponse du total de polyphénols récupérés dans l'extrait (mesuré par la méthode de Folin). (a) Effet de la température et du temps de résidence sur le taux de polyphénols. (b) Effet de la température et de la concentration de carbonate de sodium sur le taux de polyphénols.

D'après cette étude, il ressort que :

- les taux de polyphénols les plus importants sont toujours obtenus pour les températures les plus élevées ;
- la durée de l'extraction ne semble pas être un paramètre déterminant, entre les extremums testés (5 et 20 min d'extraction) ;
- les taux de polyphénols totaux mesurés sont relativement faibles par rapport aux études antérieures (Ping et al., 2011a), cette observation étant certainement liée à l'origine du marc étudié ;
- la présence de carbonate de sodium permet une meilleure extraction des polyphénols pour des températures d'extraction supérieures à 80 °C.

Les taux d'extraction maximum de polyphénols ont pu être obtenus avec une température de 120 °C et 2,5 % de carbonate de sodium, ce qui concorde avec les résultats antérieurs du laboratoire (Ping et al., 2011b, 2011c). Cependant il a également été montré précédemment (Ping et al., 2011c) que des températures supérieures à 100 °C pour l'extraction des tannins à partir de marcs entraînent la formation d'acides catéchiques non réactifs vis-à-vis de la réticulation. L'apparition de ces acides catéchiques ne peut être montrée par la méthode de dosage retenue (Folin) mais minimise l'intérêt de l'extrait pour une application dans le domaine des adhésifs.

 **Dans la perspective d'un développement industriel en distilleries vinicoles, des températures d'extraction voisines de 80 °C sont préconisées en présence de 2,5 % de carbonate de sodium.**

IV. Extraction de tannins condensés de marcs désalcoolisés stockés et de marcs fraîchement désalcoolisés

Dans le cadre de cette étude qui vise à une exploitation industrielle d'un coproduit, l'influence de la durée du stockage des marcs avant extraction des tannins constitue un paramètre essentiel à étudier. En effet, l'intérêt d'utiliser du marc conservé sous bâche est important pour les distillateurs, il permettrait de répartir les différentes productions issues de la valorisation des marcs au cours de l'année. L'éthanol et les tartrates étant extraits à partir de marcs fraîchement recueillis après vinification, il serait alors envisagé de réaliser les étapes d'extraction de tannins condensés pendant les périodes creuses sur des marcs épuisés conservés ainsi pendant plusieurs mois à température ambiante.

Du marc désalcoolisé a été ensilé pendant six mois (du mois de mars au mois d'août 2011) sous une bâche en extérieur, au sein de la distillerie Goyard. Ce marc ensilé a ensuite subi une extraction des tannins condensés en laboratoire. Une autre extraction a été réalisée en laboratoire sur le même marc conservé à -18 °C pendant ces six mois.

Les deux extractions ont été réalisées dans les conditions décrites dans le Chapitre 2.III.1 (« Extraction de tannins condensés en laboratoire », page 55) : avec du marc séché et broyé, un ratio matière sèche:eau de 1:8 et des concentrations en carbonate de sodium et en sulfite de sodium de 2,5 % par rapport à la masse sèche de marc.

Les performances adhésives des deux extraits ainsi obtenus ont été comparées au travers de leurs temps de gel avec une formulation comprenant 5 % de paraformaldéhyde en portant les solutions à 30 % d'extrait sec et à pH 9.

On obtient dans le cas de l'extrait issu du marc ensilé six mois un temps de gel de 490 secondes, contre 60 secondes pour celui du marc conservé au congélateur. On constate donc une dégradation importante des performances adhésives lorsque l'extraction des tannins condensés est effectuée sur du marc conservé à température ambiante.

 **Il est préférable d'éviter les longues périodes de stockage à température ambiante des marcs après leur désalcoolisation afin de préserver les performances adhésives des extraits.**

V. Conclusion du chapitre

Les analyses effectuées en laboratoire concernant les marcs et les extractions de tannins condensés ont permis de valider plusieurs points concernant les matières à utiliser et certains paramètres d'extraction :

- la qualité d'un extrait de tannins condensés est liée au taux de tannins condensés contenu dans le marc ;
- l'étape de désalcoolisation en distillerie réduit la part de polysaccharides dans les marcs de raisins ;
- la qualité d'un extrait de tannins condensés obtenu à partir de marc épuisé conservé pendant 6 mois à température ambiante est nettement moins bonne que celle d'un marc dont l'extrait est obtenu peu de temps après l'étape de désalcoolisation ;
- les conditions d'extraction retenues sont des températures aux environs de 80 °C pour éviter la formation de phlobaphènes et l'utilisation de 2,5 % de carbonate de sodium. La durée d'extraction ne semble pas avoir d'effet déterminant sur les rendements d'extraction.

Chapitre 4. EXTRACTIONS EN DISTILLERIES

I. Introduction du chapitre

Trois distilleries partenaires de ce projet ont effectué des extractions à partir de marcs de raisins transformés sur site industriel. Ces distilleries partenaires sont la distillerie Jean Goyard (abrégée Goyard), la distillerie Vinicole du Blayais (abrégée DVB) et la distillerie de Vallon Pont d'Arc (abrégée VPA).

Les extractions ont été réalisées sur une bande de diffusion (voir Figure 12, page 23), en continu, ou dans une benne de diffusion (voir Chapitre 2.III.2.3, page 57), par lot, à partir de marcs de raisins blancs ou rouges, épuisés ou frais en utilisant les conditions d'extraction définies à l'échelle laboratoire dans le Chapitre 3. Les extractions ont été réalisées avec de l'eau chaude (entre 70 et 80 °C). Certains essais d'extractions ont été effectués en l'absence de réactifs afin de vérifier leur utilité dans un contexte industriel. L'essai de VPA a été réalisé avec du métabisulfite de sodium et de la soude, l'accès à ces deux réactifs étant plus facile pour cette distillerie. Le Tableau 14 rassemble les conditions utilisées pour l'extraction des marcs (type de marcs, réactifs utilisés, matériel d'extraction, temps de séjour et quantité de marc par essai).

Distillerie - date	Dénomination	Sels (+ quantités)	Ratio eau / matière sèche	Quantité de marcs secs	Temps de séjour	Type de marcs	Matériel
Goyard - février 2012	Goyard 1A	Aucun	3,3/1	6 tonnes	4h	Blancs frais	Bande de diffusion
	Goyard 1B	Na ₂ CO ₃ (pH 7) et Na ₂ SO ₃ (2,5 %)					
	Goyard 2A	Na ₂ CO ₃ (pH 7) et Na ₂ SO ₃ (2,5 %)	3,3/1			Blancs épuisés	
	Goyard 2B	Na ₂ SO ₃ (2,5 %)	1,7/1				
	Goyard 2C	Aucun	3,3/1				
DVB - février 2014	DVB	Na ₂ CO ₃ (2,5 %) et Na ₂ SO ₃ (2,5 %)	7/1	10 tonnes	10h	Rouges épuisés	Bande de diffusion
VPA - juin 2013	VPA	NaOH (2,5 %) et Na ₂ S ₂ O ₅ (3 %)	4,5/1	3,7 tonnes	9h	Rouges épuisés	Benne de diffusion

Tableau 14. Conditions utilisées d'extractions industrielles (matériel, type de marc, sel, quantités de sels et d'eau, durée).

La distillerie Jean Goyard a réalisé cinq extractions sur des marcs de raisins frais (Goyard 1A et 1B) et épuisés (2A, 2B et 2C). Les extractions 2A et 2B diffèrent par

la quantité d'eau utilisée lors de l'extraction. Les marcs utilisés par cette distillerie étaient majoritairement blancs. Les distilleries Vinicole du Blayais et de Vallon Pont d'Arc ont réalisé chacune une extraction sur du marc épuisé majoritairement rouge.

II. Caractérisation chimique des marcs

Les marcs de chacune des extractions industrielles ont été caractérisés par diverses techniques de dosage, avant et après extraction.

Les résultats portant sur taux de tannins condensés seront présentés pour l'ensemble des extractions réalisées à la distillerie Goyard. Les résultats des autres analyses sont présentés pour une extraction modèle uniquement (Goyard 2A).

1. Taux de tannins condensés dans les marcs avant et après extraction

Les taux de tannins condensés présents dans les marcs de raisins ont été déterminés avant et après les extractions, afin de juger de l'efficacité de ces extractions. La méthode d'hydrolyse acide de Bate Smith a été utilisée pour doser les tannins condensés.

La Figure 41 présente les taux de tannins condensés contenus dans les marcs avant et après extraction pour les sept essais industriels.

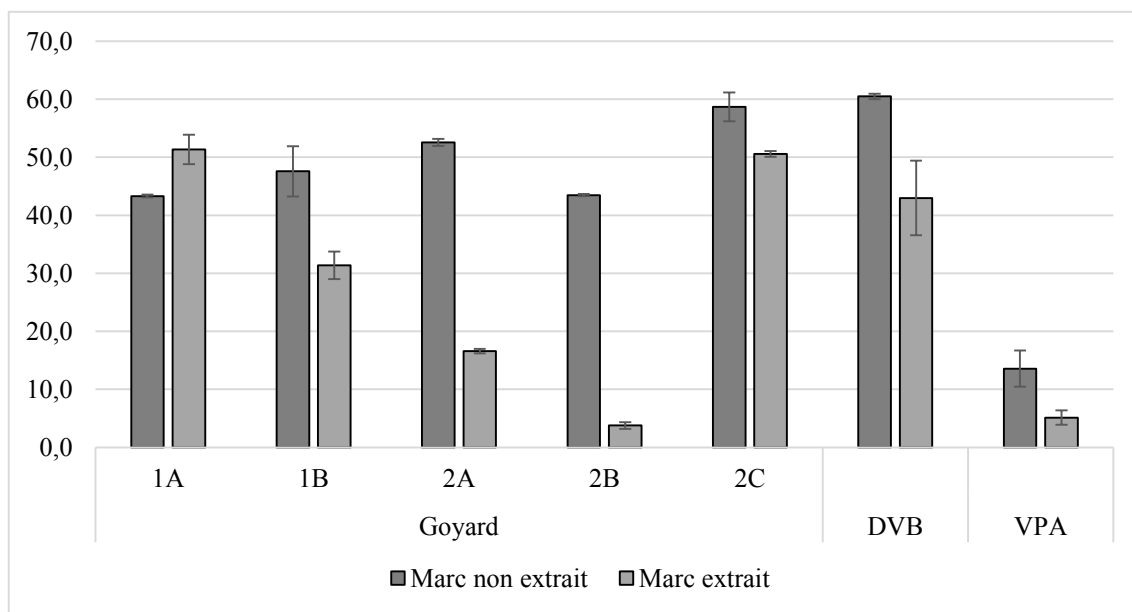


Figure 41. Taux de tannins condensés dans les marcs des extractions industrielles (en g/100 g de marc sec).

Concernant les marcs utilisés pour les extractions (marcs non extraits), il existe une faible disparité entre les taux de tannins des marcs frais (Goyard 1A et 1B) et des marcs épuisés (Goyard 2A, 2B et 2C). Cette observation semble montrer que le traitement subi

par les marcs en amont en distillerie (extraction de l'alcool et des sucres) n'affecte pas leur teneur en tannins condensés. Par contre, on observe une grande disparité quant aux contenus en tannins des matières premières des trois distilleries : les marcs de la distillerie de Vallon Pont d'Arc (VPA) présentent le plus faible potentiel tannique, avec environ 14 % de tannins, contre environ 60 % pour la Distillerie Vinicole du Blayais (DVB) et 50 % pour la distillerie Goyard.

L'analyse des résidus solides après extraction à la bande de diffusion montre que :

- en l'absence de réactif, les rendements d'extraction des tannins semblent très faibles voire inexistants (essais 1A et 2C). Dans le cas de l'essai 1A, une augmentation du taux de tannins semble indiquer une extraction préférentielle de substances non tanniques (polysaccharides) ;
- à partir de marcs frais (essai 1B) et en présence de réactifs d'extraction, l'efficacité de l'extraction est relativement faible, le marc après extraction contenant encore environ 30 % de tannins condensés ;
- à partir de marcs épuisés et en présence de réactifs (essais 2A et 2B), on constate une diminution significative de la teneur en tannins condensés avec des diminutions d'environ 53 % à 17 % et 43 % à 4 % respectivement. L'essai 2B a été réalisé avec une quantité d'eau moins importante, ce qui a permis une plus grande homogénéisation et un meilleur contrôle du pH que pour l'essai 2A.

 **Il apparaît que les conditions optimales d'extraction sont obtenues avec des marcs épuisés et en présence de sels pour assurer une bonne extraction des tannins condensés. Dans ces conditions, 70 % à 90 % des tannins dosés dans les marcs selon la méthode de Bate Smith sont extraits et solubilisés en phase aqueuse.**

2. Teneurs en inorganiques dans les marcs avant et après extraction

Les teneurs en composés inorganiques (taux de cendres) dans les marcs ont été réalisés dans un four à moufle à 900 °C avant et après extraction et sont présentées dans la Figure 42.

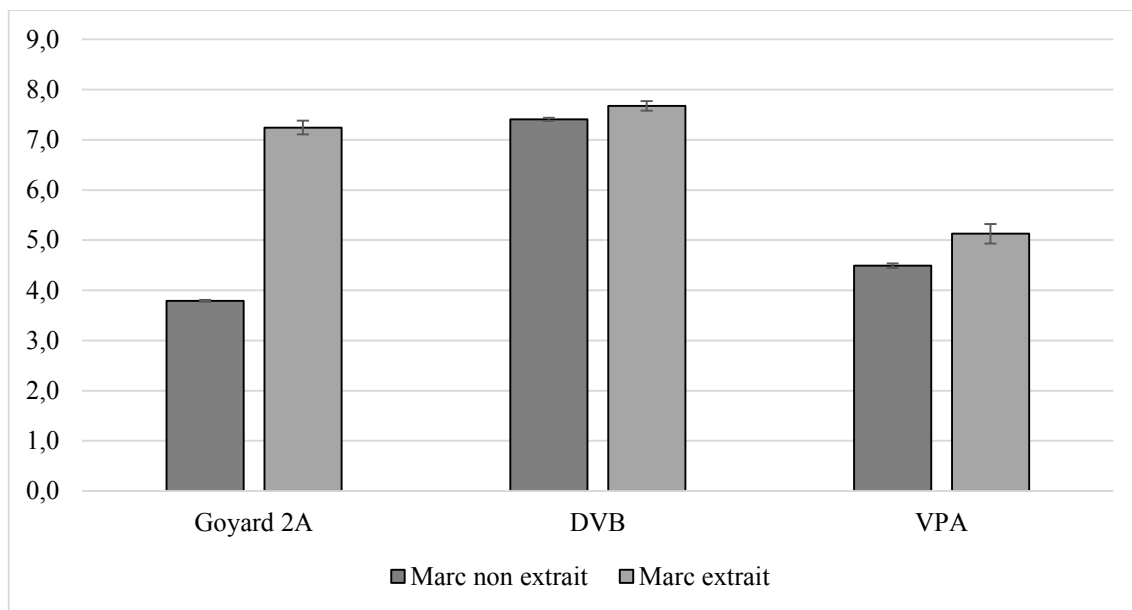


Figure 42. Teneur en inorganiques dans les marcs des extractions industrielles (en g/100 g d'extrait sec).

Les teneurs en inorganiques dans les marcs épuisés sont relativement différentes sur les trois matières :

- le taux de cendres est le plus faible pour le marc épuisé Goyard 2A avec environ 4 %, et le plus important pour les marcs de la Distillerie Vinicole du Blayais avec plus de 7 %. La distillerie de Vallon Pont d'Arc a utilisé des marcs dont le taux de cendres était de 4,5 %. Ces résultats sont conformes avec les données de la littérature, avec des taux variant de 5,5 % (Llobera and Cañellas, 2007) à 7,8 % (Mendes et al., 2013a) ;
- l'analyse des marcs après extraction montre une augmentation générale du taux de cendres (augmentation de l'ordre de 3,5 points pour Goyard 2A, 0,3 points pour DVB et 0,6 points pour VPA), ce qui peut être expliqué par la rétention en phase solide d'une partie des sels utilisés lors de l'extraction (Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_3 ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

III. Suivis cinétiques des extractions industrielles

Afin d'établir un suivi cinétique de l'extraction de tannins à l'échelle industrielle, la concentration en polyphénols dans les extraits liquides prélevés au cours d'extractions Goyard et DVB a été établie par dosage spectrophotométrique (mesure de la densité optique à 280 nm et étalonnée à l'aide de catéchine en solution aqueuse ; voir Chapitre 2.II.6, « Mesure du taux de polyphénols par dosage spectrophotométrique à 280 nm », page 53).

1. Étude concernant la distillerie Goyard

Le suivi cinétique de l'extraction des tannins a été réalisé à la distillerie Goyard sur les essais 2A, 2B et 2C. La Figure 43 donne les concentrations en polyphénols des bacs de recirculation 21 à 35 de la bande de diffusion (voir Chapitre 2.III.2.1, « Extraction de tannins condensés à la distillerie Jean Goyard » page 56 et la Figure 12, page 23). Les sens d'alimentation en marcs et en jus d'extraction y sont également représentés (introduction à contre-courant).

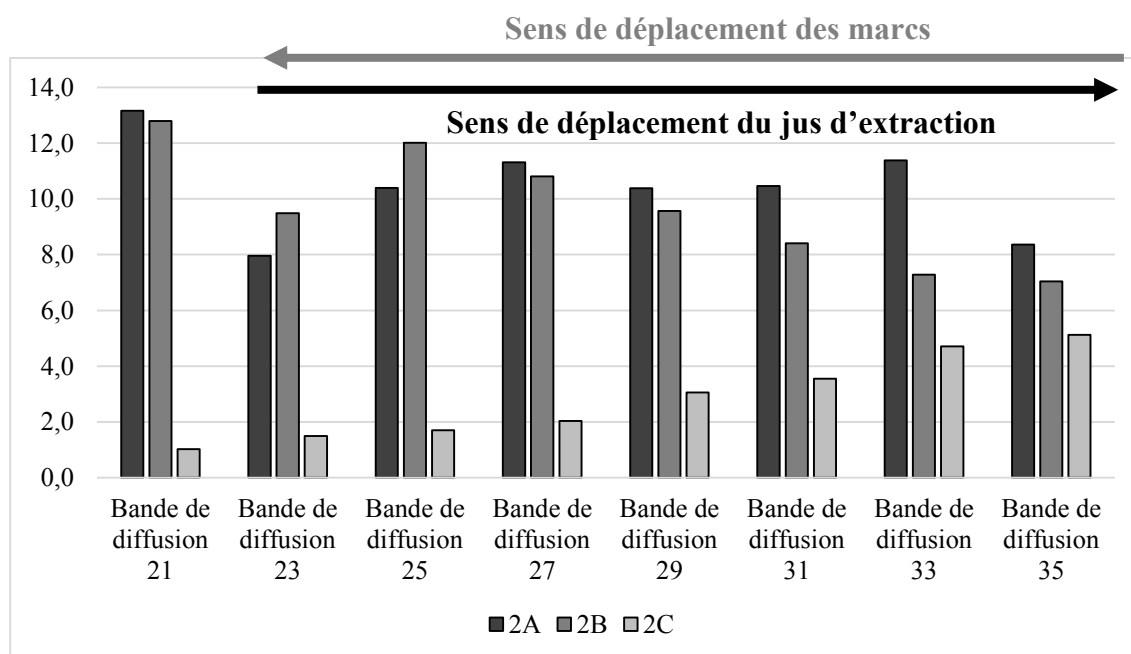


Figure 43. Concentration en polyphénols dans les extraits liquides (en g équivalent catéchine/ l).

Concernant l'extraction 2C, réalisée sur des marcs épuisés et sans aucun réactif, on constate une augmentation progressive du taux de polyphénols dans le sens de déplacement de l'eau.

Par contre, pour les extractions 2A et 2B, réalisées également sur des marcs épuisés mais avec du carbonate de sodium et du sulfite de sodium, on observe :

- des teneurs en polyphénols des extraits aqueux bien supérieures ;
- une cinétique d'extraction très rapide, avec des teneurs en polyphénols maximales dès le premier bac la bande de diffusion (bac 21), soit moins de 30 minutes.

 Ceci confirme les résultats antérieurs (voir Chapitre 3.III, « Validation des méthodes d'extraction de tannins condensés en laboratoire avant les extractions en distillerie » page 75), relatifs à l'importance des réactifs pour assurer une extraction efficace et à la rapidité de la cinétique d'extraction.

2. Étude concernant la distillerie du Blayais

Dans le cas de la distillerie du Blayais, l'analyse des taux de polyphénols totaux contenus dans les effluents liquides a été réalisée sur deux bacs de la bande de diffusion et également sur l'extrait final avant et après pressage puis après concentration par évaporation partielle sous pression réduite.

Le prélèvement au cours de l'extraction s'est fait dans le cas de cette distillerie sur deux bacs de la bande de diffusion.

La détermination de la concentration en polyphénols dans les liquides d'extraction prélevés s'est effectuée par mesure de la densité optique à 280 nm.

La concentration en polyphénols dans les extraits secs des prélèvements a été déterminée en multipliant la concentration dans les liquides par le taux de matière sèche en solution (Figure 44). Cette opération a permis de comparer efficacement les prélèvements dont les taux de matière sèche sont relativement différents (extraits en sortie de presse et en sortie de concentrat).

$$\begin{aligned} \text{Concentration en polyphénols dans l'extrait sec } \left(\frac{g}{100g} \right) \\ = \text{Concentration en solution } \left(\frac{g}{l} \right) \times \text{Taux de matière sèche} \end{aligned}$$

Figure 44. Équation de calcul de la concentration en polyphénols dans l'extrait sec.

Les concentrations de polyphénols en solution et dans les extraits secs sont présentées dans la Figure 45 pour deux échantillons prélevés au fil de la bande de diffusion, en sortie de bande de diffusion, en sortie de presse et après concentration de l'extrait.

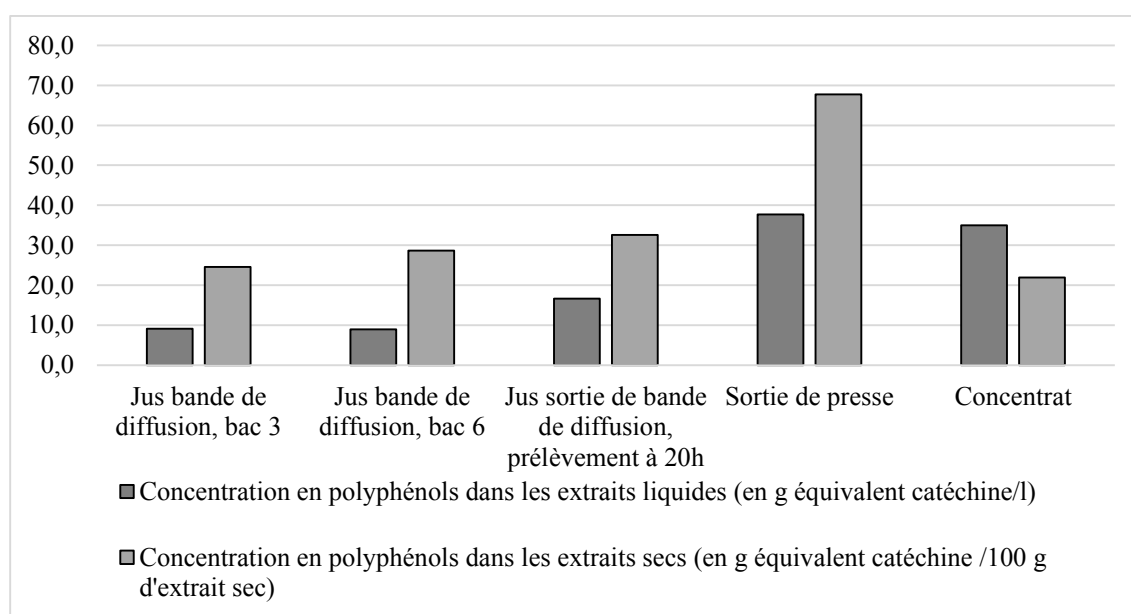


Figure 45. Concentrations en polyphénols dans les extraits liquides et secs.

Le taux de polyphénols augmente légèrement entre les deux bacs de la bande de diffusion, ce qui semble montrer une extraction progressive des polyphénols.

On remarque une baisse importante du taux de polyphénols dans l'extrait sec entre la sortie de presse et le concentrat qui peut s'expliquer par une dégradation partielle des tannins condensés lors du procédé de concentration. Cette dégradation résulterait de la température d'évaporation relativement élevée (73 °C) et de la durée de concentration (plus de 6 heures).

L'extraction est très prometteuse puisque les taux de polyphénols dans l'extrait sec sont très importants en sortie de presse, de l'ordre de 68 %. Cependant, une perte de polyphénols conséquente a lieu lors de la concentration.

IV. Caractérisation des extraits bruts lyophilisés

Les résultats concernant la caractérisation chimique des extraits sans post traitement des extractions Goyard 2A, DVB et VPA sont présentés ici. Les extraits liquides (jus d'extraction) ont été lyophilisés afin de quantifier les éléments constituant les différents extraits.

1. Taux de tannins condensés dans les extraits bruts

Les taux des tannins condensés ont été déterminés pour les extraits des trois distilleries à l'aide de la méthode d'hydrolyse acide Bate Smith, les résultats sont présentés dans la Figure 46 ci-dessous.

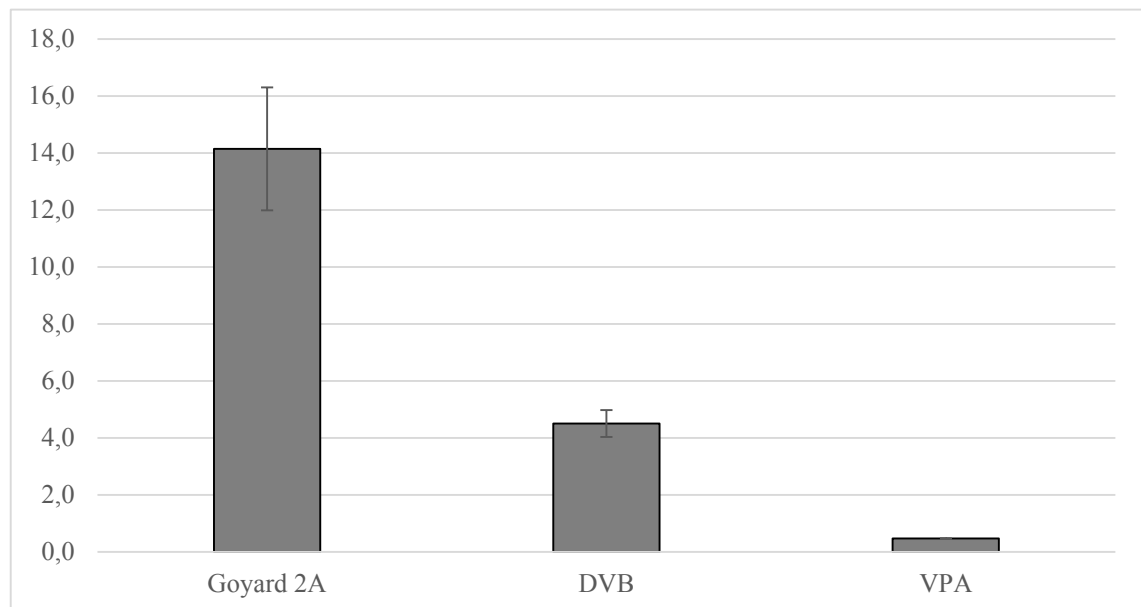


Figure 46. Taux de tannins condensés dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Concernant les taux de tannins condensés dans les extraits, on constate :

- une teneur d'environ 14 % pour Goyard 2A, 5 % pour DVB et 1 % pour VPA ;
- qu'ils sont cohérents avec les résultats présentés dans le Chapitre 4.II.1 (« Taux de tannins condensés dans les marcs avant et après extraction », page 83) et complémentaires des pertes de tannins dans les marcs observées après extractions, le taux de tannins contenu dans les marcs résiduels ayant baissé de 36 % dans le marc Goyard 2A, d'environ 17 % dans le marc DVB et d'environ 8,4 % dans le marc VPA.

2. Taux de polyphénols totaux dans les extraits bruts

Les extraits obtenus pour les essais Goyard 2A, DVB et VPA ont été analysés par la méthode de Folin et également par mesure directe de la densité optique. Les résultats sont donnés dans la Figure 47 suivante :

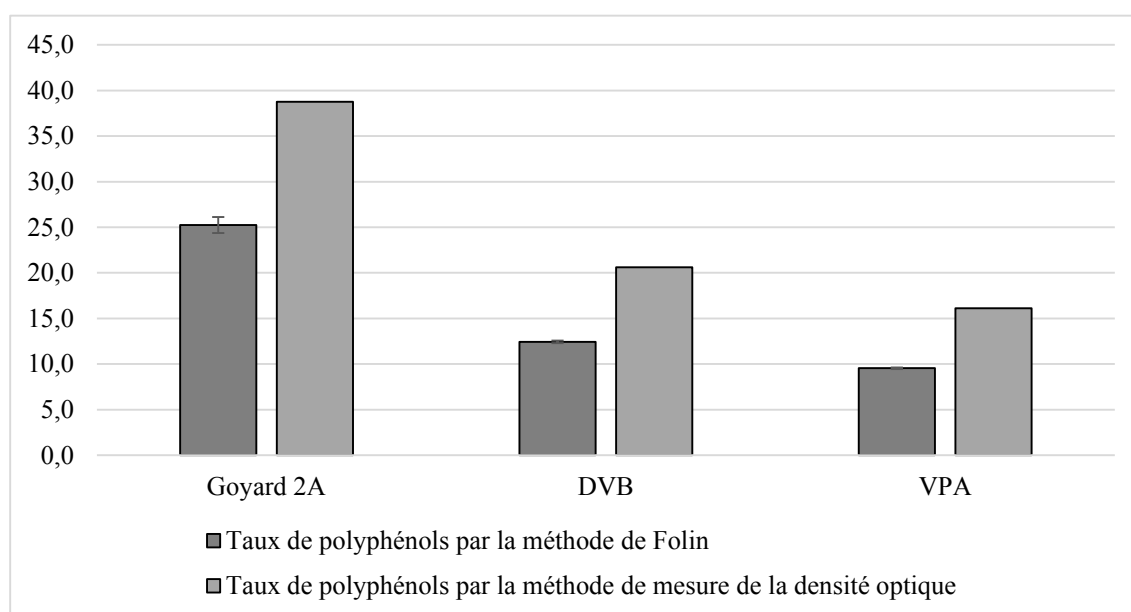


Figure 47. Taux de polyphénols totaux par la méthode de Folin et par mesure de la densité optique à 280 nm dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Les taux de polyphénols sont conformes aux résultats précédents concernant les taux de tannins condensés : l'extrait Goyard 2A est le plus riche, suivi par l'extrait DVB et enfin par l'extrait VPA, le moins concentré.

Les deux méthodes de dosages des polyphénols semblent corrélées entre elles, mêmes si elles n'utilisent pas le même standard (l'acide gallique dans le cas de la méthode

de Folin et la catéchine dans le cas de la mesure de la densité optique à 280 nm). La corrélation entre les résultats de ces deux méthodes est présentée dans l'Annexe C (« Comparaison de deux méthodes de détermination du taux de polyphénols », page XIX), reprenant l'ensemble des extraits dosés par ces méthodes. Une simple mesure de densité optique pourrait donc être suffisante en milieu industriel afin de suivre l'évolution du taux de polyphénols de manière quantitative lors du procédé d'extraction.

3. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les extraits bruts

3.1. Analyse directe par chromatographie ionique

Les extraits ont tout d'abord été analysés sans hydrolyse par la méthode chromatographique HPAEC-PAD décrite dans le Chapitre 2.II.3.2 (« Étape de dosage des sucres », page 50), afin de déterminer leurs taux de monosaccharides.

Les extraits bruts ont été injectés sans aucun traitement afin de déterminer les taux de monosaccharides. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 15.

	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	GalUA	GlcUA	Total
Goyard 2A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
DVB	0,01	0,02	0,01	0,13	0,00	0,00	0,33	0,00	0,51
VPA	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,21	0,00	0,27

Rha : rhamnose, Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose ; Xyl : xylose, Man : Mannose ; GalUA : acide galacturonique, GlcUA : acide glucuronique

Tableau 15. Taux de monosaccharides dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Les extraits des trois distilleries contiennent des taux de monosaccharides extrêmement faibles et à la limite du seuil de détection de l'appareil (moins de 1 % de l'extrait). Les acides galacturoniques dans l'extrait DVB et dans l'extrait VPA (0,33 % et 0,21 % respectivement) pourraient provenir de fragments de pectines dégradées lors de l'extraction des tannins. Ces résultats démontrent l'efficacité des procédés en amont réalisés en distillerie visant à valoriser les sucres simples contenus dans les marcs.

3.2. Analyse après hydrolyse acide

L'hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique 72 % a été réalisée selon le protocole décrit dans le Chapitre 2.II.3.1 (« Étape d'hydrolyse », page 49) sur les extraits des trois

distilleries lyophilisés afin d'en déterminer la composition en polysaccharides. Cette technique d'analyse permet également de déterminer la part insoluble dans l'acide principalement constituée de composés non saccharidiques.

L'extrait Goyard 2A a une fraction insoluble dans l'acide de 13 % massiques, l'extrait DVB d'environ 7 % et l'extrait VPA d'environ 0,1 %. Ces résultats sont en accord avec les taux de tannins condensés et les taux de polyphénols déterminés précédemment, puisque les tannins condensés, les constituants de la cutine et les protéines se retrouvent en partie dans la fraction insoluble dans l'acide (Bindon et al., 2010; Rebole, 1994). Ils confirment les teneurs très faibles en polyphénols des extraits VPA.

Les filtrats obtenus après hydrolyse ont permis la détermination des taux de sucres dans les extraits, présentés dans le Tableau 16.

	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	GalUA	GlcUA	Total
Goyard 2A	0,80	2,36	1,65	0,88	0,28	1,57	2,70	0,26	10,56
DVB	0,41	0,74	0,82	1,26	0,11	1,14	1,41	0,09	6,03
VPA	0,26	0,09	0,56	0,62	0,17	0,68	0,76	0,01	3,14

Rha : rhamnose, Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose ; Xyl : xylose, Man : Mannose ; GalUA : acide galacturonique, GlcUA : acide glucuronique

Tableau 16. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Les taux de sucres des trois extraits présentent quelques différences :

- les taux d'acide galacturonique est majoritaire dans tous les cas ; ces sucres correspondraient à des pectines de type homogalacturonanes. Le faible taux de rhamnose proviendrait de pectines de type rhamnogalacturonanes ;
- le taux relativement important d'arabinose (plus de 22 % des sucres de l'extrait Goyard 2A et plus de 12 % pour DVB) proviendrait des arabinogalactanes (arabinose et galactose, qui est lui aussi présent en quantité non négligeable) ainsi que des arabinanes (majoritairement composés d'arabinose). Le taux d'arabinose est très faible dans l'extrait VPA, ce qui suggère un taux d'arabinanes plus faible que dans les autres extraits ;
- la très faible quantité de xylose dans les trois extraits impliquerait une assez faible proportion d'hémicelluloses de type xyloglucane. Les xyloglucanes sont généralement les polysaccharides les plus représentés dans la peau de raisin frais (Arnous and Meyer, 2009), ce qui laisse supposer une extraction importante de ces polysaccharides lors des procédés de vinification ;
- les mannanes (mannose, glucose et galactose) pourraient représenter une part importante des hémicelluloses, le taux de mannose représentant une fraction importante des sucres des extraits ;
- l'extrait Goyard 2A présente le taux de sucres total le plus important, avec un peu plus de 10 %, alors que DVB et VPA ne sont qu'à environ 6 % et 3 % respectivement.

4. Teneurs en inorganiques dans les extraits bruts

Les taux de cendres dans les extraits lyophilisés ont été réalisés dans un four à moufle après calcination totale à 900 °C, suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2.II.7 (« Teneur en inorganiques », page 54).

Les taux de cendres sont relativement importants dans tous les extraits : pour Goyard 2A et DVB, il est d'environ 25 % et pour VPA d'environ 45 %. Les marcs utilisés pour les extractions ont un taux de cendre compris entre 3,79 % et 7,41 %.

La présence d'un taux de cendre aussi élevé dans les extraits s'explique principalement par la présence de sels (carbonate de sodium, soude, sulfite de sodium ou

métabisulfite de sodium) dans la solution aqueuse d'extraction, qui se retrouve dans l'extrait lyophilisé.

5. Conclusion intermédiaire concernant les extraits bruts lyophilisés

Les extraits bruts lyophilisés des trois distilleries ont été caractérisés, il en est ressorti que :

- le taux de polyphénols obtenu par mesure spectrophotométrique à 280 nm permet une quantification rapide des extraits ;
- les taux de monosaccharides libres dans les extraits sont quasiment nuls ;
- les extraits contiennent une part non négligeable d'homogalacturonanes, d'arabinogalactanes, de mannanes et d'arabinanes ;
- les matières inorganiques représentent entre le quart et la moitié des extraits, les sels utilisés lors des extractions se retrouvent en grande partie dans les extraits.

V. Caractérisation des extraits post traités lyophilisés

Les solutions aqueuses des extraits présentent plusieurs caractéristiques non désirées pour l'application en tant qu'adhésif visée :

- une turbidité assez importante, révélant la présence de matières hydrocolloïdes en suspensions. Ces hydrocolloïdes entraînent une augmentation très importante de la viscosité lorsqu'on augmente l'extrait sec des solutions adhésives (Pizzi and Stephanou, 1992) ;
- des taux en polysaccharides importants et du même ordre de grandeur que ceux des tannins condensés ;
- une teneur en matières inorganiques très importante (de 25 à 45 %).

La présence de polysaccharides et de matières inorganiques dans l'extrait réduisent le potentiel adhésif de l'extrait, il est donc préconisé d'enrichir l'extrait en tannins en éliminant ces composants non désirables.

Dans le but d'améliorer la qualité des extraits, trois voies de post-traitement ont été étudiées :

- la filtration frontale sur plaques, avec des seuils de coupures successifs de 8 μm , 6 μm , 4 μm et 1 μm (voir Chapitre 2.IV.1, « Filtration sous pression », page 58). Les plaques de filtrations sont principalement constituées de cellulose, de diatomite et de perlite. Les résultats concernant l'extrait Goyard 2A filtré à 1 μm seront présentés ici ;
- l'hydrolyse acide des extraits. Dans la littérature, des hydrolyses acides et basiques ont été utilisées avec succès pour dégrader les matières colloïdales d'extraits de tannins de bois (Pizzi and Stephanou, 1992). Seules les voies d'hydrolyses acides seront explorées dans ce travail, les essais d'hydrolyse basique préliminaires n'ayant pas donné de résultats satisfaisants. Les hydrolyses acides ont été effectuées sur l'extrait Goyard 2A, à un pH donné. Trois acides différents ont été comparés : l'anhydride acétique, l'acide acétique et l'acide sulfurique (voir Chapitre 2.IV.2, « Hydrolyse acide », page 59) ;
- l'ultrafiltration tangentielle (Díaz-Reinoso et al., 2009; Galanakis et al., 2013) des extraits préalablement filtrés à un seuil de coupure de 1 μm . Les membranes sont constituées de polyéthersulfone et les seuils des poids moléculaires des membranes utilisés sont de 5 kDa et 1 kDa. Les ultrafiltrations ont été réalisées avec les deux membranes sur les extraits de chacune des distilleries (voir Chapitre 2.IV.3, « Ultrafiltration », page 59). Chacune des ultrafiltrations a été réalisée jusqu'à concentrer dix fois le rétentat (réduction par dix du volume initial).

1. Variations de masse lors des post-traitements

1.1. Variations de masse lors de la filtration et des hydrolyses

Les pertes de masses pour un seuil de coupure de 1 μm ont été calculées par rapport à la solution initiale d'extrait.

Les pertes de masses sont relativement limitées lors de la filtration. La filtration de l'extrait a entraîné une perte de masse d'environ 2 % à 1 μm . Cette faible perte de masse implique que peu de matière a été retenu lors des étapes de filtrations successives.

Les hydrolyses de l'extrait Goyard 2A ont été réalisées à un pH de 5,27 (le pH de l'extrait brut en solution aqueuse est de 5,64), ajusté à l'aide d'anhydride acétique, d'acide sulfurique et d'acide acétique. La perte de masse après hydrolyse des extraits bruts en solution a été déterminée.

Dans le cas d'une hydrolyse avec l'anhydride acétique, la perte de masse est de 0,3 % (par rapport à la masse d'extrait sec initial). On a en revanche un léger gain de masse en ce qui concerne l'hydrolyse à l'acide acétique (gain de 1 %) et l'acide sulfurique (gain de 0,03 %). Ces variations de masse sont négligeables et peuvent s'expliquer par la légère variation du volume d'eau lors de l'hydrolyse, qui s'effectue à 80 °C sous reflux.

1.2. Variations de masse lors des ultrafiltrations

L'ultrafiltration a été réalisée à partir de 500 ml de solution, préalablement filtrés à un seuil de coupure de 1 μ m. Le taux d'extrait sec des solutions utilisées pour l'ultrafiltration est de 2,5 % massiques.

Les ultrafiltrations ont permis de récupérer trois fractions :

- le **perméat** qui représente la majeure partie du volume de solution (il représente les neuf dixièmes du volume initial de solution) contient les molécules de plus bas poids moléculaires ;
- le **rétenant** qui représente le dixième du volume initial de solution, qui concentre les molécules et polymères de plus haut poids moléculaire ;
- la **couche de polarisation** qui est contenue dans le volume mort de la membrane d'ultrafiltration et récupérée lors de la phase de nettoyage. Elle est minoritaire, les résultats concernant cette fraction ne seront pas présentés ici.

Les pourcentages massiques des perméats et des rétentats ont été déterminés après ultrafiltration. Les résultats obtenus avec la membrane 5 kDa et 1 kDa sont présentés dans la Figure 48.

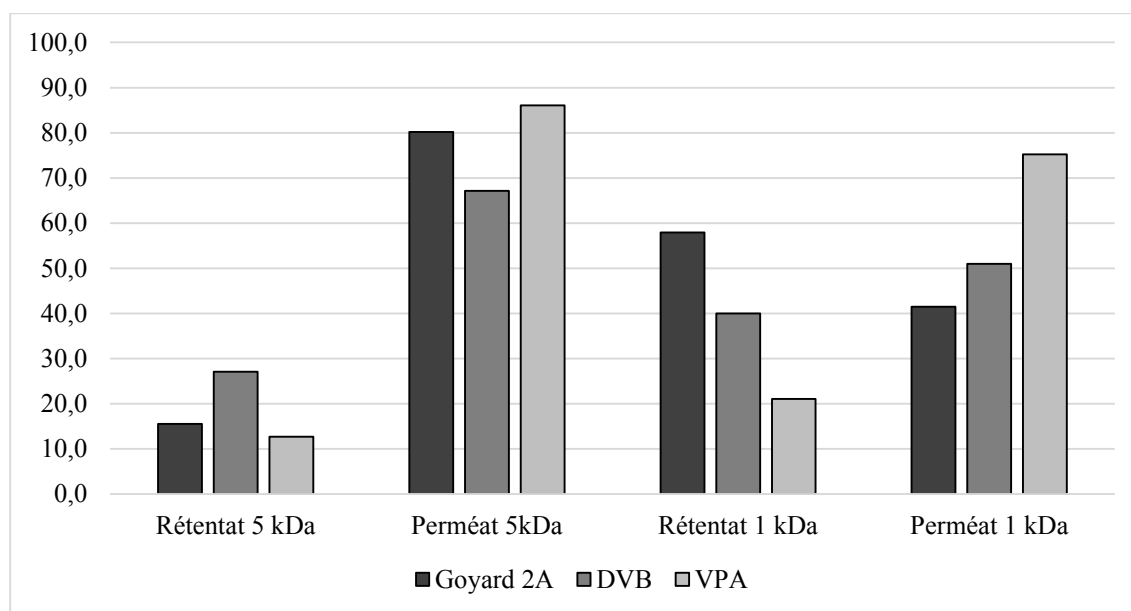


Figure 48. Pourcentages massiques des rétentats et des perméats obtenus après concentration dix fois par ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa pour les extraits des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec initial).

La filtration tangentielle à 5 kDa de DVB a permis de récupérer un ratio de d'environ 27 % de la matière sèche dans le rétentat contre environ 16 % chez Goyard 2A et 13 % pour VPA. Les pourcentages de rétentat moins importants impliquent la migration d'une plus grande fraction de particules dans les perméats.

Les profils d'ultrafiltrations sont relativement différents dans le cas d'une membrane à 1 kDa :

- pour les trois échantillons, le passage d'une membrane de 5 kDa à 1 kDa a augmenté le pourcentage de matière conservé dans le rétentat, le seuil de rétention étant moins élevé ;
- le rétentat de l'extrait Goyard 2A représente environ 58 % après l'ultrafiltration, contre 40 % pour la DVB et 21 % pour VPA ;
- les perméats représentent pour Goyard 2A approximativement 42 % de la masse totale, 51 % pour la DVB et 75 % pour VPA.

Préalablement à une industrialisation future du procédé, il serait nécessaire d'évaluer le niveau de concentration nécessaire (volume de perméat à évacuer) pour obtenir le taux de tannins voulu dans le rétentat tout en maximisant sa masse.

2. Caractérisations chimiques des extraits post-traités

Les taux de tannins condensés, de polyphénols, de fraction insoluble dans l'acide, de sucres et d'inorganiques ont été déterminés dans les extraits après chacun des post-traitements, afin d'être comparés avec les extraits bruts.

Pour les filtrations et les hydrolyses, l'extrait Goyard 2A a été analysé. Les dosages ont été réalisés sur les extraits des trois distilleries pour les rétentats et les perméats d'ultrafiltration.

2.1. Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux dans les extraits post-traités

a) *Cas de la filtration et des hydrolyses*

Les tannins condensés des extraits filtrés et hydrolysés ont été dosés par la méthode Bate Smith, les taux de polyphénols totaux ont été obtenus par la méthode de Folin. Les résultats sont présentés dans la Figure 49 ci-dessous.

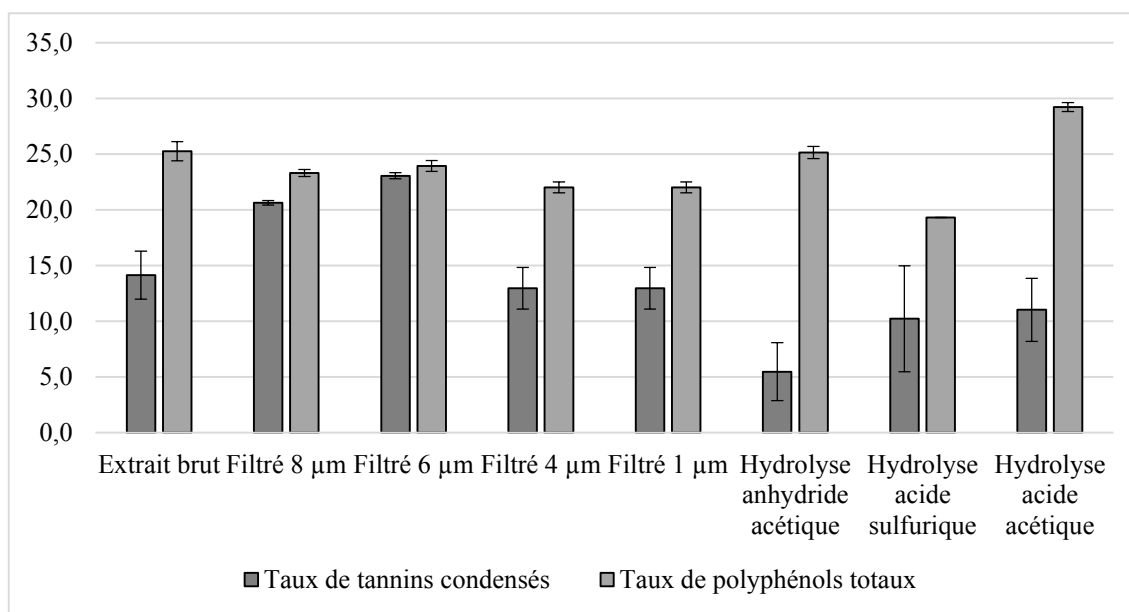


Figure 49. Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).

On remarque que les taux de tannins diminuent pour l'ensemble des traitements envisagés :

- l'échantillon initial contient environ 14 % de tannins condensés alors que ce taux diminue à environ 13 % après filtration à 1 μm ;
- une diminution plus importante de la teneur en tannins est observée après hydrolyse à l'anhydride acétique, elle est comprise entre 5 et 11 %.

Concernant les taux de polyphénols totaux, on constate :

- une légère diminution du taux de polyphénols dans le cas d'une filtration à 1 μm , passant de d'environ 25 % à 22 %, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en termes de tannins condensés ;
- dans le cas des hydrolyses, l'impact sur le taux de polyphénols totaux n'est pas aussi prononcé que dans le cas des tannins : pour l'hydrolyse à l'anhydride acétique, la diminution est négligeable, le taux de polyphénols reste à environ 25 % alors qu'il diminue à 19 % pour l'acide sulfurique, et augmente à 29 % avec l'acide acétique.

Cette baisse du taux de tannins condensés lors des hydrolyses acides, sans entrainer de diminution notoire du contenu en polyphénols, pourrait s'expliquer par un réarrangement des tannins condensés sous forme de phlobaphènes sous l'effet de l'acide (Sealy-Fisher and Pizzi, 1992), dont un exemple de mécanisme de formation est donné dans la Figure 28 (page 45). Les phlobaphènes sont des composés phénoliques mais ne réagissent pas lors du dosage des tannins condensés par la méthode de Bate Smith. Il est aussi à noter qu'ils ne sont pas capables de réticuler et réduisent donc les performances des extraits en vue d'une application adhésive.

b) Cas des ultrafiltrations

Les taux de tannins condensés ainsi que les taux de polyphénols totaux mesurés dans les rétentats et les perméats obtenus après les ultrafiltrations des extraits des trois distilleries sont présentés dans la Figure 50.

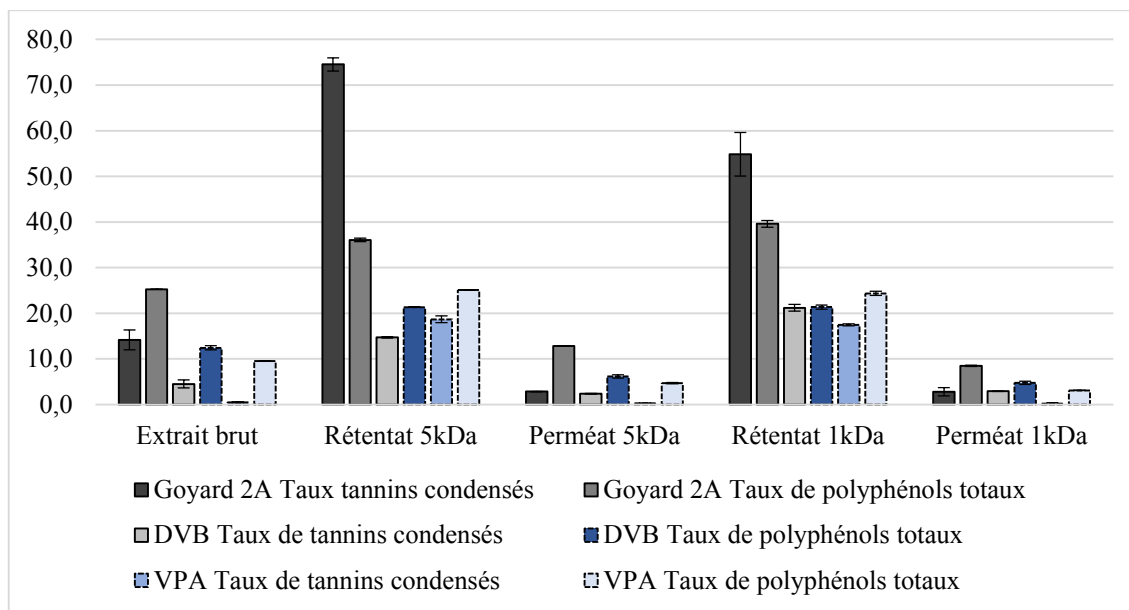


Figure 50. Taux de tannins condensés dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Concernant le fractionnement par ultrafiltrations, on constate :

- une augmentation significative du taux de polyphénols totaux dans tous les rétentats par rapport à l'extrait initial, ainsi qu'une diminution de ce taux de polyphénols dans les perméats ;
- une nette augmentation du taux de tannins condensés dans les rétentats par rapport à celui des extraits bruts. Pour la distillerie Goyard, on passe d'un extrait 2A brut contenant environ 14 % de tannins condensés à un rétentat à plus de 74 % pour une ultrafiltration à 5 kDa et d'environ 55 % pour une ultrafiltration à 1 kDa.

🔴 Le procédé d'ultrafiltration des extraits de marcs semble très efficace pour une concentration des polyphénols en général, et des tannins condensés en particulier.

2.2. Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les extraits post-traités

a) *Cas de la filtration et des hydrolyses*

L'hydrolyse nécessaire pour la détermination de la fraction insoluble dans l'acide et des taux de sucres dans les extraits a été réalisée à l'aide d'acide sulfurique 72 %.

Les taux de fractions insolubles dans l'acide de l'extrait filtré à 1 μm ainsi que ceux des extraits hydrolysés avec les trois acides sont présentés dans la Figure 51 ci-dessous.

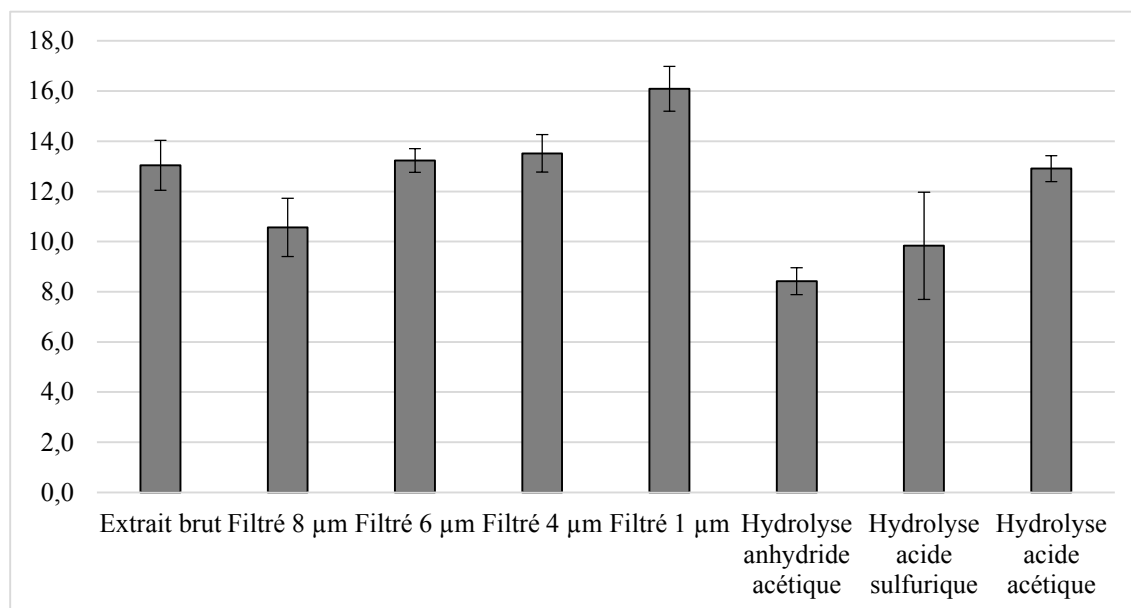


Figure 51. Fraction insoluble dans l'acide dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 μm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).

On note une légère augmentation de la fraction insoluble dans l'acide après filtration à 1 μm , où elle passe d'environ 13 % à 16 %.

Les fractions insolubles dans l'acide diminuent après chacun des post-traitements d'hydrolyse acide. Cette baisse peut s'expliquer par une hydrolyse plus importante des échantillons post-traités comparé à l'échantillon non post-traité. Cette hydrolyse poussée pourrait provoquer une réaction de dépolymérisation d'une partie des tannins condensés à chaud, en milieu acide en compétition avec la création des phlobaphènes insolubles. Une partie des tannins condensés dépolymérisés pourraient ainsi avoir été récupérés en phase aqueuse.

Le Tableau 17 présente les taux de sucres après hydrolyse avec l'acide sulfurique à 72 % de l'extrait Goyard 2A brut, de l'extrait filtré à 1 μm et des extraits dont l'hydrolyse constitue le post-traitement.

Post-traitement	Échantillon	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	Gal UA	Glc UA	Total
-	Extrait brut	0,80	2,36	1,65	0,88	0,28	1,57	2,70	0,26	10,56
Filtration	Filtré 1 µm	0,65	1,91	1,96	0,96	0,18	1,31	1,44	0,26	8,67
Hydrolyse acide	Anhydride acétique	0,38	0,12	0,91	0,53	0,12	0,79	1,05	0,01	3,90
	Acide sulfurique	0,45	0,14	1,08	0,63	0,13	0,94	1,24	0,01	4,62
	Acide acétique	0,51	0,12	1,06	0,62	0,11	0,98	1,79	0,02	5,21

Rha : rhamnose, Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose ; Xyl : xylose, Man : Mannose ; GalUA : acide galacturonique, GlcUA : acide glucuronique

Tableau 17. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).

Les taux de sucres après hydrolyse avec l'acide sulfurique à 72 % montrent que :

- la teneur totale en sucres diminue pour l'extrait filtré, ce qui montre une diminution des taux de matières colloïdales ;
- les taux relatifs en sucres (taux d'un sucre donné par rapport à la somme des sucres) sont identiques entre l'extrait brut et l'extrait filtré, en dehors de l'acide galacturonique qui diminue légèrement et du glucose et galactose qui augmentent légèrement. Ces modifications pourraient être dues à la rétention dans le filtre 1 µm d'une petite partie des pectines de type homogalacturonane qui seraient les composants majoritaires des hydrocolloïdes ;
- les taux de sucres après l'hydrolyse acide de post-traitement diminuent considérablement. On note une disparition presque totale de l'arabinose. Les autres sucres conservent une fraction relative stable, en dehors des taux du galactose et du glucose ;
- les taux d'arabinose et de xylose dans les extraits post-traités par hydrolyse sont bien moindres que ceux de l'extrait brut. Il est probable que les conditions d'hydrolyse conduisent à une déshydratation d'une partie des pentoses (arabinose et xylose) en furfural (Mamman et al., 2008) ;
- certains polymères comme les homogalacturonanes et les xyloglucanes sont plus résistants à l'hydrolyse que les arabinanes (Desharnais et al., 2011), ce qui pourrait expliquer le très faible taux d'arabinose détecté.

b) Cas des ultrafiltrations

Les fractions insolubles dans l'acide des rétentats et perméats issus des ultrafiltrations des extraits des trois distilleries ont également été déterminées, les résultats sont présentés dans la Figure 52 ci-dessous :

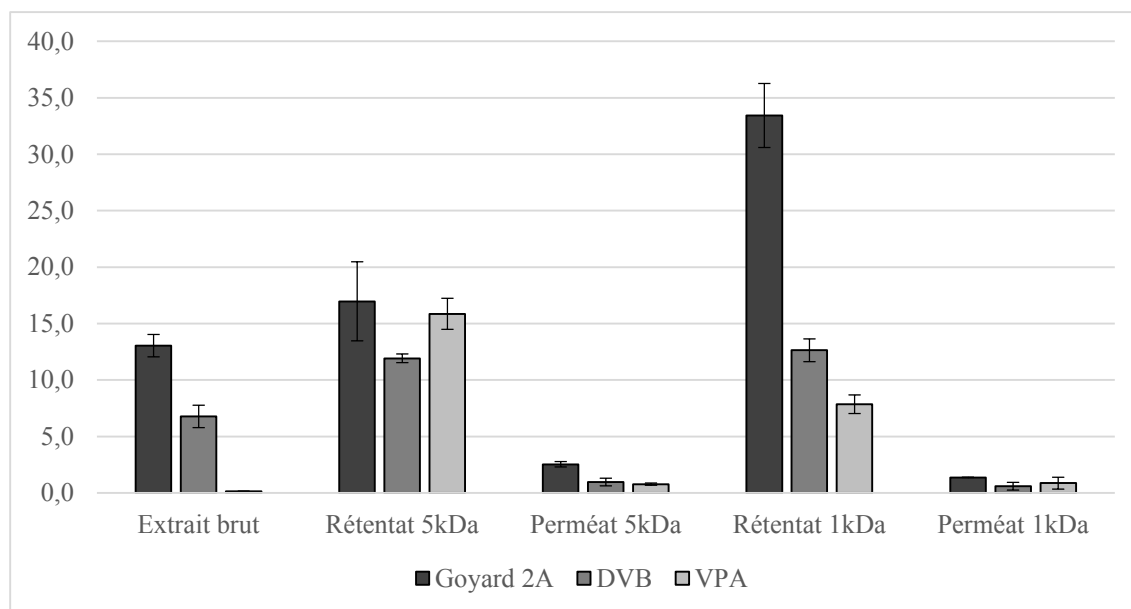


Figure 52. Fraction insoluble dans l'acide pour les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

La fraction insoluble dans l'acide est plus importante dans les rétentats que dans les extraits bruts confirmant les observations précédentes quant à la concentration des composés phénoliques dans les rétentats. Concernant les perméats, les fractions insolubles dans l'acide sont nettement moins importantes que dans l'extrait brut dans le cas des extraits Goyard 2A et DVB.

La concentration de la fraction insoluble dans l'acide dans les rétentats s'explique en partie par la présence importante de tannins condensés et de composés phénoliques dans cette fraction (décrite dans le Chapitre 4.V.2.1, « Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux dans les extraits post-traités », page 99).

Les contenus en composés sacchariques des rétentats et des perméats ont été analysés après hydrolyse par HPAEC-PAD. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 18.

	Échantillon	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	Gal UA	Glc UA	Total
Goyard 2A	Extrait brut	0,80	2,36	1,65	0,88	0,28	1,57	2,70	0,26	10,56
	Rétentat 5 kDa	0,76	0,27	1,98	0,99	0,19	1,76	2,60	0,03	8,56
	Perméat 5 kDa	0,09	0,02	0,12	0,26	0,06	0,13	0,15	0,00	0,83
	Rétentat 1 kDa	0,86	0,28	2,18	1,18	0,20	1,94	2,97	0,03	9,64
	Perméat 1 kDa	0,09	0,01	0,10	0,21	0,07	0,10	0,10	0,00	0,68
DVB	Extrait brut	0,42	0,76	0,84	1,30	0,11	1,17	1,45	0,09	6,19
	Rétentat 5 kDa	1,17	2,69	3,01	2,64	0,28	4,12	3,66	0,28	17,96
	Perméat 5 kDa	0,15	0,16	0,06	0,19	0,05	0,05	0,26	0,02	0,98
	Rétentat 1 kDa	0,93	2,00	2,36	2,15	0,22	3,27	2,74	0,21	13,94
	Perméat 1 kDa	0,13	0,12	0,04	0,13	0,05	0,03	0,26	0,02	0,79
VPA	Extrait brut	0,26	0,09	0,56	0,62	0,17	0,68	0,76	0,01	3,14
	Rétentat 5 kDa	1,02	0,32	2,87	2,21	0,41	4,09	2,20	0,05	13,15
	Perméat 5 kDa	0,18	0,06	0,23	0,43	0,19	0,13	0,48	0,00	1,70
	Rétentat 1 kDa	0,80	0,24	1,91	1,79	0,33	2,82	1,95	0,03	9,88
	Perméat 1 kDa	0,14	0,04	0,18	0,53	0,18	0,25	0,25	0,00	1,58

Rha : rhamnose, Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose ; Xyl : xylose, Man : Mannose ; GalUA : acide galacturonique, GlcUA : acide glucuronique

Tableau 18. Taux de sucres après dépolymérisation des polysaccharides dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Le taux de sucres total augmente significativement dans le rétentat après ultrafiltration des extraits DVB et VPA, quelle que soit la membrane utilisée, et diminue fortement dans les perméats. Cet élément confirme la présence de polysaccharides de masses molaires importantes (supérieures à 5 kDa) dans les extraits bruts.

Dans l'extrait Goyard 2A, le taux de sucres total est lui aussi très inférieur dans les perméats par rapport à l'extrait brut, mais on note une légère diminution du taux de sucres dans les rétentats. Cette diminution s'explique principalement par le faible taux d'arabinose. On peut supposer que les arabinanes ont été dépolymérisés au cours du procédé et dégradés lors de l'hydrolyse acide nécessaire au dosage des sucres. Comme il a été rappelé plus haut, les arabinanes sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse.

On constate dans tous les extraits une diminution des taux d'acide glucuronique, de galactose, de glucose et de mannose dans les perméats, compensée par leur augmentation dans les rétentats, ce qui suggère une concentration des pectines et des hémicelluloses de hautes masses moléculaires (mannanes ou xyloglucanes) dans les rétentats.

Les sucres dans les perméats proviendraient de résidus fragmentaires de ces hémicelluloses et pectines.

2.3. Teneurs en inorganiques dans les extraits post-traités

Les taux de cendres dans les marcs ont été réalisés dans un four à moufle à 900 °C.

a) Cas de la filtration et des hydrolyses

Les taux de matières inorganiques de l'extrait Goyard 2A brut, de l'extrait filtré à 1 µm et des extraits post-traités par hydrolyse sont présentés dans la Figure 53.

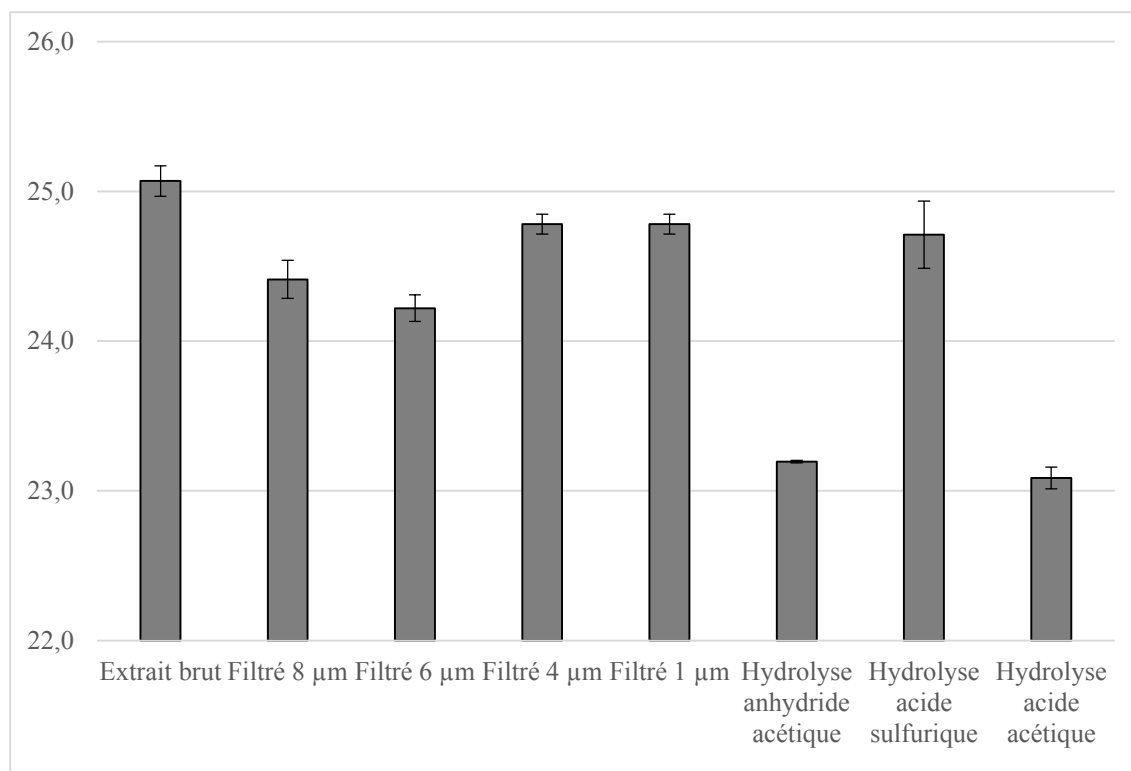


Figure 53. Teneurs en inorganiques dans les extraits Goyard 2A bruts, après filtration à 1 µm et après les hydrolyses acides (en g/100 g d'extrait sec).

Le taux de cendres est d'environ 25 % pour l'extrait brut et d'un peu plus de 24 % après filtration à 1 µm. Les variations de taux de cendres entre l'extrait brut et les extraits hydrolysés sont elles aussi très faibles. Ces résultats ne sont pas surprenants du fait d'une modification chimique extrêmement limitée lors de ces opérations de post-traitement, et un très faible ajout de substances minérales dans le cas de l'hydrolyse à l'acide sulfurique, par la formation de sulfate de sodium en présence de carbonate de sodium.

b) Cas des ultrafiltrations

Les taux de cendres ont également été déterminés pour les rétentats et les perméats d'ultrafiltration des trois distilleries, les résultats sont donnés dans la Figure 54.

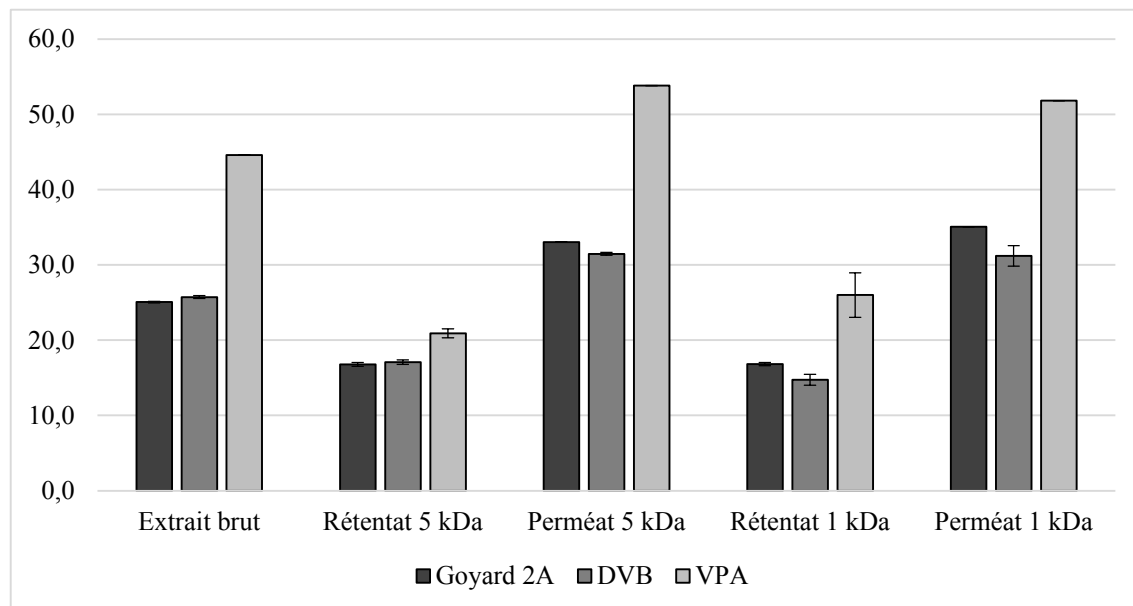


Figure 54. Teneurs en inorganiques dans les extraits bruts, les rétentats et les perméats d'ultrafiltration à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries (en g/100 g d'extrait sec).

Pour chacune des distilleries, une tendance comparable a été observée : la matière inorganique se retrouve concentrée dans le perméat après ultrafiltration avec des taux de cendres environ deux fois plus importants que dans le rétentat.

Le taux de cendres de l'extrait VPA brut est relativement important (environ 45 % de la masse de l'extrait sec) ; l'ultrafiltration à 5 kDa permet alors de diminuer ce taux à 20 % dans le rétentat, ce qui est relativement proche des valeurs d'inorganiques dans les rétentats Goyard et DVB (environ 17 % chacun).

Comme précisé dans le Chapitre 4.IV.4 (« Teneurs en inorganiques dans les extraits bruts », page 93), les teneurs importantes en composés inorganiques présentes dans les extraits s'expliquent en partie par l'utilisation de sels (carbonate et sulfite de sodium) utilisés lors des extractions.

3. Conclusion intermédiaire concernant les caractérisations des extraits post traités lyophilisés

Dans le cas de la filtration à 1 μm , la perte de masse est relativement limitée. Cependant, on note une légère diminution du taux de tannins condensés et une diminution plus importante du taux de polysaccharides, provenant de matières colloïdales retenues dans le filtre (principalement des pectines).

Les tendances dans la composition chimique des extraits après chacune des trois hydrolyses semblent relativement proches. La perte de masse lors de ce traitement est globalement nulle. Les taux de tannins condensés diminuent pour l'ensemble de ces traitements, du fait de la formation de phlobaphènes non réactifs à partir des tannins condensés sous l'effet des acides. Les taux de sucres constituant les polysaccharides diminuent de manière importante du fait de la déshydratation des pentoses en furfural sous l'effet des acides.

Globalement, du côté des ultrafiltrations, on note que :

- les tannins condensés se retrouvent de manière majoritaire dans les rétentats ;
- les polysaccharides (pectines et hémicelluloses) sont concentrés majoritairement dans les rétentats, ces polymères sont globalement de taille trop importante pour traverser les membranes ;
- les matières inorganiques se concentrent principalement dans les perméats.

VI. Conclusion du chapitre

Les différentes extractions réalisées sur site industriel ainsi que les post-traitements explorés en laboratoire montrent que :

- les meilleurs rendements d'extraction de tannins condensés ont été obtenus avec des marcs épuisés et en présence de sels (Na_2CO_3 et Na_2SO_3) ;
- les sels utilisés ne se retrouvent pas de manière importante dans les marcs après extraction. On les retrouve en grande partie dans les extraits (entre 25 et 45 % des extraits) ;
- les cinétiques d'extraction sont rapides, inférieures à 30 minutes ;
- une chauffe trop importante du jus d'extraction lors de la concentration entraîne une perte du taux de polyphénols très importante dans l'extrait ;
- les extraits bruts présentent de faibles taux de tannins (entre 1 et 14 %), une part importante d'inorganiques (entre 25 et 45 %) et une quantité non négligeable d'hémicelluloses et de pectines (entre 3 et 10 %) ;
- la filtration à 1 μm est une voie intéressante pour éliminer de l'extrait une partie des matières colloïdales (pectines), sans réduire significativement le taux de tannins ;
- les hydrolyses acides, réalisées dans le but d'une dépolymérisation des polysaccharides, a entraîné une dégradation des tannins condensés dans les extraits, et n'ont donc pas présenté l'effet positif escompté ;
- les ultrafiltrations ont permis de concentrer efficacement les tannins condensés (entre 14 et 75 % des rétentats) ainsi que les polysaccharides de haute masse molaire dans les rétentats (entre 8 et 18 % des rétentats) et d'évacuer une grande part des matières inorganiques dans les perméats (entre 31 et 54 % des perméats) ;

À titre de comparaison, un extrait commercial de pin maritime analysé avec les mêmes méthodes contient environ 96 % de tannins condensés, 4 % d'inorganiques et 5 % de polysaccharides. Le rétentat Goyard 2A obtenu à 5 kDa est composé de 75 % de tannins condensés, 17 % d'inorganiques et 7 % de polysaccharides.

L'ultrafiltration apparaît donc comme une technologie prometteuse pour la production d'extraits présentant des taux de tannins satisfaisants pour une application en adhésifs.

Chapitre 5. APPLICATION DES EXTRAITS OBTENUS EN DISTILLERIE EN TANT QU'ADHÉSIFS

I. Introduction du chapitre

L'objectif de ce travail est de formuler des adhésifs réalisés à partir des extraits de tannins (seuls ou copolymérisés) issus de marcs de raisins, obtenus à l'échelle industrielle en distillerie vinicole.

Actuellement, la plupart des panneaux de particules sont encollés avec des résines urée-formaldéhyde ou phénol-formaldéhyde issues de la pétrochimie. Les caractéristiques requises par les fabricants de panneaux pour les adhésifs sont multiples :

- une abondance et une régularité dans l'approvisionnement ;
- un coût d'achat relativement faible, une température de réticulation assez faible et une cinétique de collage permettant une cadence de production rapide ;
- une qualité collage capable de répondre aux normes en vigueur concernant les panneaux de particules (résistances mécaniques, humidité, résistance à l'humidité, émissions de formaldéhyde) selon les applications visées (AFNOR, 2012).

Les émissions de composés volatils, dont le formaldéhyde est le représentant le plus étudié, dans l'air intérieur sont devenues un enjeu de santé publique depuis une dizaine d'années en France (création de l'observatoire de la qualité de l'air intérieur en 2001). Les panneaux de particules sont connus pour être des sources de rejets importants de formaldéhyde, principalement à cause des adhésifs utilisés pour leur fabrication.

Les exigences des consommateurs quant aux émissions de formaldéhyde dans l'air des bâtiments sont prises en compte par les fabricants de panneaux. Le maximum d'émission pour la plupart des certifications de panneaux de particules utilisés en intérieur (NF Ameublement par exemple) est actuellement celui de la classe E1 (formaldéhyde libre dans le panneau inférieur à 8 mg/100 g de panneau).

Les ressources pétrolières étant limitées et concurrencées par les applications énergétiques, il se posera dans les prochaines années des problèmes d'approvisionnement ou de coûts. Des recherches assez anciennes, amorcées lors des premiers chocs pétroliers, et déjà bien avancées ont permis la substitution partielle ou totale des résines d'origine

pétrolière (mélamine, urée-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde) par des polymères d'origine végétale comme les tannins extraits d'écorces d'arbres (Pizzi, 2000). Cependant le développement à grande échelle de ces adhésifs verts à base de tannins nécessite une ressource abondante et peu onéreuse.

L'utilisation de résines mélangeant des résines pétrosourcées et des résines d'origine naturelle, telles que le tannin-formaldéhyde, permet de tirer parti des caractéristiques des deux types de résines et de commencer l'adaptation des procédés de pressages pour des colles naturelles (Moubarik et al., 2013; Vázquez et al., 2003; Von Leyser and Pizzi, 1990). Une résine tannin-formaldéhyde peut par exemple être utilisée afin d'augmenter la vitesse de réticulation d'une résine phénol-formaldéhyde (Vázquez et al., 2002).

De plus, les tannins condensés étant très réactif vis-à-vis du formaldéhyde, il est possible de n'utiliser qu'une faible quantité de formaldéhyde afin de le faire réagir en intégralité. Plusieurs solutions ont été mises au point afin de réaliser des panneaux de particules avec des résines tanniques émettant encore moins de formaldéhyde ou pas du tout. Parmi ces solutions, on trouve l'utilisation de durcisseurs qui n'émettent pas de formaldéhyde, tels que le glyoxal ou l'hexamine (Ballerini et al., 2005; Deng et al., 2014; Navarrete et al., 2012; Pichelin et al., 1999) ou l'autocondensation (Merlin and Pizzi, 1996; Pizzi et al., 1995). Il est aussi possible de faire jouer aux tannins le rôle de capteurs de formaldéhyde libre dans des formulations classiques l'utilisant en excès (Kim et al., 2006).

Il a été montré au cours de l'étude préliminaire à ce travail que les panneaux de particules réalisés en laboratoire à l'aide d'une résine composée d'extraits de tannins issus de marc de raisin affichaient des taux de formaldéhyde libre de 1 à 2 mg/100 g, ce qui correspond à la classe d'émission E0,5 (moins de 4 mg/100 g) (Ping et al., 2012).

Les extraits industriels présentés dans le Chapitre 4 ont été utilisés afin de produire en laboratoire des adhésifs composés majoritairement de matière renouvelable.

Deux méthodes ont été utilisées afin de juger des performances d'une formulation adhésive : le temps de gel (voir Chapitre 2.V.1, « Détermination de temps de gel », page

61) et l'analyse thermomécanique (TMA, voir Chapitre 2.V.2, « Analyses thermomécaniques des adhésifs », page 62).

Les extraits issus de l'extraction réalisée à l'échelle industrielle à la distillerie Goyard ont été utilisés afin de réaliser des panneaux de particules au laboratoire.

Les échantillons de panneaux ont été testés selon les normes européennes afin de déterminer la résistance à la traction perpendiculaire aux faces, ou cohésion interne, et l'humidité.

II. Adhésifs à base d'extraits de tannins bruts obtenus de manière industrielle

1. Cinétique de réticulation en fonction du pH

La mesure du temps de gel d'une formulation adhésive constitue une méthode rapide et performante pour évaluer la réactivité d'un extrait vis-à-vis d'un agent réticulant (le paraformaldéhyde dans notre cas). Il correspond à la durée nécessaire à la formulation pour réticuler. Plus le temps de gel est court, plus le mélange est réactif. Dans l'étude qui suit, les temps de gel supérieurs à 20 minutes (1 200 secondes) n'ont pas été déterminés, ne présentant aucun intérêt économique pour l'application en colle à panneaux de particules.

Les analyses suivantes ont été réalisées avec des solutions aqueuses à 30 % d'extrait sec massique. À ces solutions sont ajoutés juste avant analyse 5 % de paraformaldéhyde, par rapport à la masse d'extrait sec. L'extrait utilisé provient de l'extraction Goyard 2A.

Le temps de gel de ces solutions portées à différents pH est présenté dans la Figure 55.

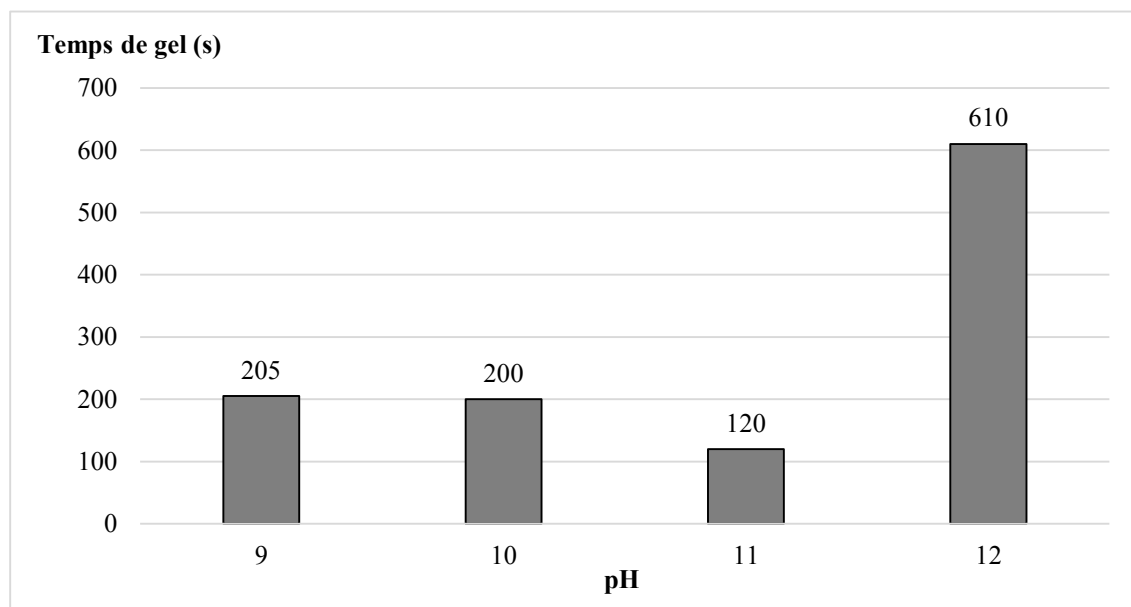


Figure 55. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A à différents pH.

On constate que les valeurs des temps de gel varient très fortement en fonction du pH de la formulation adhésive : on observe une diminution du temps de gel avec une augmentation du pH pour des valeurs de pH comprise entre 9 et 11 puis une augmentation très importante du temps de gel à pH 12. Ces résultats sont en accord avec les résultats décrits dans la littérature pour les résines phénoliques de type résol (voir le Chapitre 1.III.1.1.b), « Phénol-formaldéhyde », page 39). Pour les résines PF, le temps de gel diminue jusqu'à un pH compris entre 9 et 11 et augmente ensuite de manière importante. Dans le cas de notre étude, le seuil d'augmentation du temps de gel se trouve entre un pH 11 et 12.

La valeur minimale de temps de gel obtenue avec cet extrait de raisin est de 120 secondes à pH 11. Cette valeur est nettement supérieure à celle des formulations réalisées avec des extraits de tannins issus d'arbres suggérant une réactivité de l'extrait plus faible. À titre de comparaison, un extrait brut de quebracho durcit en environ 60 s à pH 9 et 40 s à pH 10. Le temps de gel d'un extrait de mimosa est de 40 s à pH 9 (Pizzi, 1994).

2. Comparaison thermomécanique de formulations réticulées à l'aide de différents durcisseurs

L'analyse thermomécanique des formulations permet de déterminer le module d'élasticité d'un adhésif en fonction de la température (entre 25 °C et 250 °C). Le module d'élasticité présenté dans les résultats tient compte de la résistance des lamelles de bois servant de supports pour les formulations : le module d'élasticité à 25 °C a été soustrait de chacune des valeurs absolues fournies par l'appareil d'analyse. Cette technique procure des informations pertinentes quant à la réactivité des formulations adhésives dans les conditions de pressage des panneaux.

La conception d'une formulation adhésive à base de tannins nécessite généralement la présence d'un durcisseur afin de provoquer la réticulation des tannins condensés. Plusieurs durcisseurs ont été choisis et comparés dans notre cas :

- le paraformaldéhyde, utilisé classiquement dans la plupart des cas. Le formaldéhyde qui est toxique par inhalation, contact cutané ou ingestion. Les panneaux de particules dont l'adhésif contient du formaldéhyde en émettent tout au long de leur durée de vie ;
- le diphenylméthane diisocyanate polymérique (pMDI) est un diisocyanate, nocif par inhalation et présumé cancérigène. Le manipulateur de la résine est exposé à sa nocivité mais elle ne présente pas de risque particulier une fois réticulée ;
- l'hexaméthylènetétramine (hexamine) permet une réticulation des tannins condensés sans aucune émission de formaldéhyde, grâce à des espèces intermédiaires de décomposition et de recombinaison de l'hexamine formées en solution (Pichelin et al., 1999; Pizzi et al., 1994). Les dangers connus pour ce produit sont l'inflammabilité du produit sous forme solide et une possible allergie cutanée en cas de contact ;
- le polyamide amine épichlorhydrine (PAE), sous forme de résine Hercules™ CA1920 fournie par la société Ashland, est utilisé pour conférer à du papier une résistance à l'eau ou réticuler des adhésifs à base de protéines. À notre connaissance, aucun polyamide-amine n'a encore été utilisé en tant que durcisseur pour adhésifs à base de tannins. Ce produit n'est pas classé toxique, il est nocif pour les environnements aquatiques. C'est une solution aqueuse dont l'extrait sec est de 19,8 %.

Le paraformaldéhyde et le pMDI sont déjà utilisés dans l'industrie du bois comme durcisseur (et également en tant que résine dans le cas du pMDI). L'hexamine est un durcisseur de substitution au formaldéhyde prometteur et le PAE a été testé afin de valider sa compatibilité avec les adhésifs à base de tannin.

L'extrait Goyard 2A, en solution aqueuse portée à 30 % d'extrait sec, a été testé thermomécaniquement avec plusieurs formulations inspirées de conditions opératoires déjà employées. Du paraformaldéhyde et un mélange paraformaldéhyde et pMDI ont déjà été utilisés comme durcisseurs pour des tannins de marc de raisin (Ping et al., 2012).

L'hexamine a été utilisée à de nombreuses reprises dans la littérature pour la réticulation de résines à base de tannins afin d'obtenir des panneaux faiblement émetteurs de formaldéhyde (Navarrete et al., 2012; Pichelin et al., 1999).

Les quantités de durcisseurs par rapport à la masse d'extrait sec sont :

- 5 % de paraformaldéhyde ;
- 6 % d'hexamine ;
- 20 % de pMDI ;
- 20 % de PAE, testé en substitut éventuel de pMDI ;
- un mélange paraformaldéhyde (5 %) et pMDI (20 %).

Les résistances thermomécaniques de ces différentes formulations sont données dans la Figure 56 ci-dessous, ainsi qu'un témoin présentant la résistance mécanique des lamelles de bois sans aucun adhésif.

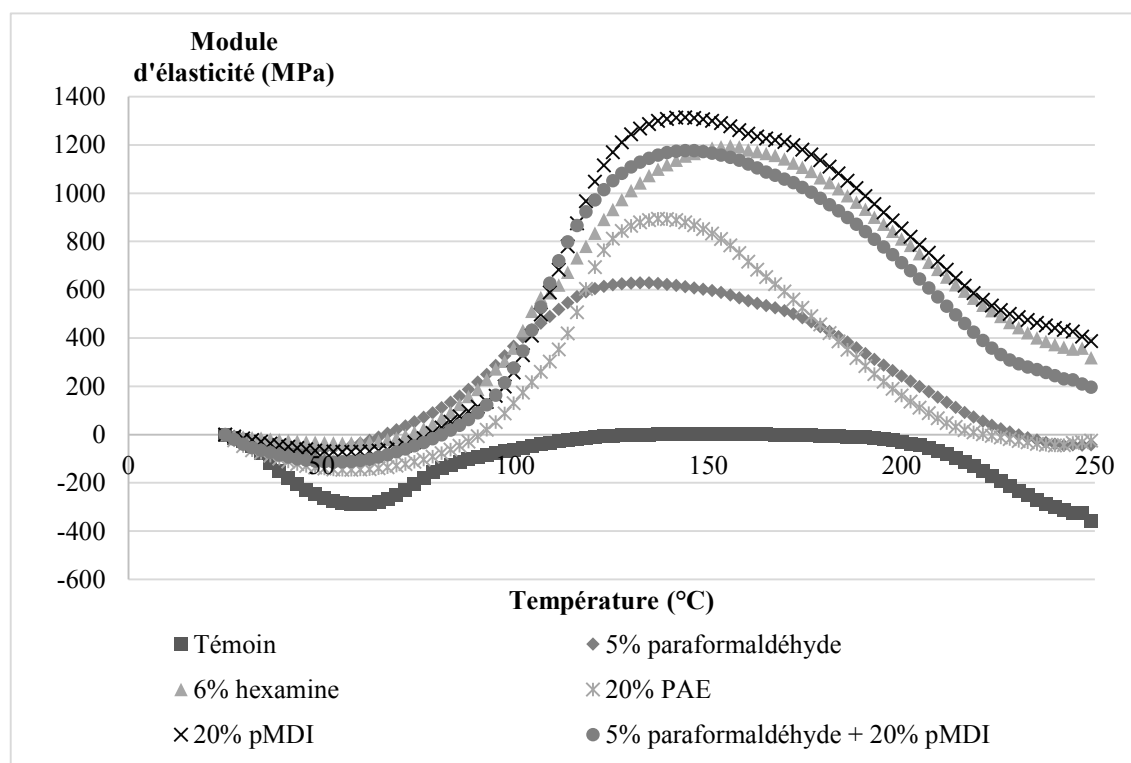


Figure 56. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec l'extrait Goyard 2A en comparant plusieurs durcisseurs.

Les allures de courbes TMA sont conformes à celles décrites dans la littérature avec une résistance maximale à des températures voisines de 130-160 °C (Navarrete et al.,

2012). On constate des différences de performance (module d'élasticité) en fonction de l'agent réticulant employé :

- les températures pour lesquelles les résistances sont maximales sont relativement proches, de 132 °C pour la formulation durcie au formaldéhyde, jusqu'à 156 °C pour la formulation durcie à l'hexamine. Les formulations durcies avec du pMDI ont toutes les deux leur résistance maximale à 144 °C ;
- la résine durcie au PAE permet d'obtenir une résistance comparable au pMDI ; une substitution du pMDI par du PAE pourrait donc être envisageable sans perte de propriété pour la résine ;
- la formulation à base d'hexamine permet d'atteindre une résistance maximale supérieure à celle utilisant le paraformaldéhyde. Ce résultat suggère que l'hexamine pourrait remplacer le paraformaldéhyde de manière avantageuse du point de vue thermomécanique ;
- le pMDI d'une part et le mélange de paraformaldéhyde / pMDI d'autre part donnent les résistances les plus importantes et sont similaires, tant au niveau de la valeur de résistance maximale que du profil de la courbe de résistance en fonction de la température.

3. Comparaison des performances adhésives des extraits issus des trois distilleries

Les extraits industriels bruts analysés dans le Chapitre 4 ont aussi été évalués pour une utilisation en formulation adhésive contenant 5 % de paraformaldéhyde par rapport à l'extrait sec. Deux types de formulations ont été comparés pour chacun des extraits : une solution aqueuse à 30 % d'extrait sec ajustée à pH 9 ainsi qu'une solution aqueuse à 40 % d'extrait sec portée à pH 10. Les temps de gel ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau 19 ci-dessous.

Extrait	Taux de tannins condensés (g/100 g d'extrait sec)	Temps de gel à pH 9 30 % (s)	Temps de gel à pH 10 40 % (s)
Goyard 2A	14,1	230	67,5
DVB	4,5	> 1200	> 1200
VPA	0,5	> 1200	> 1200

Tableau 19. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits des trois distilleries dans des conditions de concentration et de pH différentes.

On constate que :

- les extraits DVB et VPA ne gélifient pas en présence de paraformaldéhyde, autant à pH 9 qu'à pH 10, suggérant une réactivité faible pour l'application colle pour le bois. Ce résultat est en accord avec les teneurs en tannins condensés faibles pour ces deux extraits ;
- la formulation à 40 % d'extrait sec et à pH 10 de l'extrait Goyard 2A conduit à un temps de gel nettement amélioré par rapport à la formulation à 30 % d'extrait sec et pH 9.

Les extraits Goyard 2A et VPA ont ensuite été comparés du point de vue thermomécanique. Les durcisseurs testés pour chacun des extraits sont 5 % de paraformaldéhyde ou 20 % de méthylène diphényldiisocyanate polymérique (pMDI). Dans chaque cas, les extraits ont été mis en solution à 30 % d'extrait sec et portés à un pH égal à 9. Les résultats thermomécaniques sont présentés dans la Figure 57.

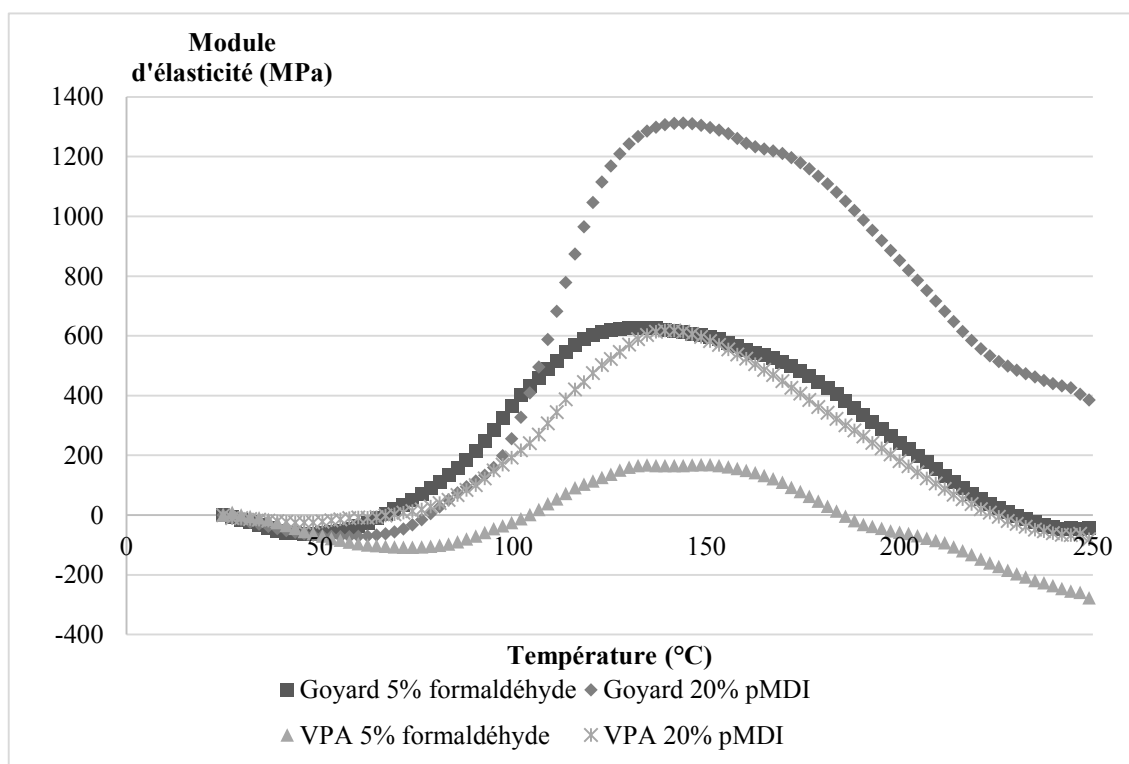


Figure 57. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec les extraits des distilleries Goyard et VPA en comparant deux durcisseurs.

Les courbes d'analyses thermomécaniques nous montrent que :

- pour chacun des extraits, les formulations à base de pMDI conduisent à un module d'élasticité plus important que la formulation à base de paraformaldéhyde. Ceci est en accord avec les résultats du Chapitre 5.II.2 (« Comparaison thermomécanique de formulations réticulées à l'aide de différents durcisseurs », page 115) ;
- on constate que la résistance mécanique obtenue avec les formulations des extraits Goyard 2A est supérieure à celle des extraits des deux autres distilleries ; ce résultat est en accord avec les taux de tannins condensés décrits dans le Chapitre 4.IV.1 (« Taux de tannins condensés », page 89) : un taux de tannins plus important (14 % de l'extrait dans le cas de Goyard 2A) conduit à une résistance maximale plus élevée que dans le cas de VPA (1 % de tannins dans l'extrait) ;
- il est à souligner que l'extrait VPA réticulé avec 20 % de pMDI donne une résistance similaire à celle de l'extrait Goyard 2A durci avec 5 % de paraformaldéhyde.

 **L'extrait Goyard 2A est plus réactif que les extraits DVB et VPA et qu'il existe une corrélation entre le taux de tannins déterminé par la méthode de Bate Smith et la résistance thermomécanique en présence d'un durcisseur.**

4. Panneaux réalisés à l'aide de formulations tannin-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI

Des panneaux de particules ont été produits à l'échelle laboratoire. Deux extraits différents ont été utilisés pour encoller les panneaux : l'extrait Goyard 2A, provenant de marcs épuisés et l'extrait Goyard 1B issu de marcs non désalcoolisés (les conditions d'extraction sont décrites dans le Chapitre 2.III.2 (« Extraction de tannins condensés en distilleries », page 55) et dans le Chapitre 4.I (« Introduction », page 81).

Un produit antimousse siliconé a été ajouté à l'extrait Goyard 2A afin d'en faciliter la concentration par évaporation de la solution. Ce type de produit permettrait un meilleur contrôle du moussage des jus d'extraction lors de leur concentration en distillerie. L'impact de cet additif sur la qualité des panneaux a donc été évalué.

Les extraits ont été concentrés sous vide en laboratoire à une température maximale de 60 °C jusqu'à des concentrations massiques de 30 et 40 % afin de réaliser les formulations suivantes, avec :

- 5 % de paraformaldéhyde, par rapport à la masse sèche d'extrait
 - et l'extrait Goyard 2A concentré à 30 % d'extrait sec ;
 - et l'extrait Goyard 2A concentré à 30 % d'extrait sec à l'aide de 5 grammes d'antimousse siliconé par litre de jus d'extraction ;
 - et l'extrait Goyard 2A concentré à 40 % de d'extrait sec ;
- 5 % de paraformaldéhyde et 20 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait)
 - et l'extrait Goyard 1B obtenu à partir de marc frais non désalcoolisé, concentré à 30 % d'extrait sec ;
 - et l'extrait Goyard 2A concentré à 30 % d'extrait sec ;
 - et l'extrait Goyard 2A concentré à 40 % d'extrait sec.

Le pH de toutes les formulations a été porté à un pH égal à 9 à l'aide de soude à 33 % avant encollage des particules de bois.

Les panneaux ont été pressés entre des plaques portées à 190 °C et avec une pression maximale de 35 kg/cm² pendant 7,5 min. Le taux d'encollage utilisé (masse de résine sèche sur masse de bois sec) est de 10 %.

La résistance à la traction perpendiculaire aux faces (cohésion interne) des panneaux de particules est déterminée selon la norme NF EN 319 (AFNOR, 1993b). Elle est comparée à la valeur minimale demandée par la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010) pour des panneaux de particules utilisés en intérieur en milieu sec (type P2), qui est de 0,35 MPa pour des panneaux de 14 mm d'épaisseur. Cette norme exige en sortie d'usine des panneaux dont l'humidité, définie selon la norme NF EN 322 (AFNOR, 1993a), est comprise entre 5 % et 13 %.

Les résultats de cohésion interne, de densité et d'humidité pour ces panneaux sont présentés dans le Tableau 20 ci-dessous.

Panneau	Cohésion interne (MPa)	Humidité (%)
Extraction Goyard 2A 30 %	0,09	16,76
Extraction Goyard 2A 30 % avec antimousse	0,00	14,09
Extraction Goyard 2A 40 %	0,14	6,77
Extraction Goyard 1B 30 % avec pMDI	0,07	7,21
Extraction Goyard 2A 30 % avec pMDI	0,22	8,64
Extraction Goyard 2A 40 % avec pMDI	0,39	10,04

Tableau 20. Cohésion internes et humidité de panneaux de particules encollés avec des formulations TF réalisées avec des extraits de la distillerie Goyard, du paraformaldéhyde et éventuellement du pMDI.

Plusieurs observations peuvent être faites quant aux résultats des panneaux obtenus :

- les humidités des panneaux réalisés avec des solutions à 30 % d'extrait sec et réticulés uniquement avec du paraformaldéhyde sont trop importantes pour respecter la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010), qui doivent être comprises entre 5 % et 13 %. L'ajout de pMDI, pris en compte dans le calcul de matière sèche de résine, réduit la quantité d'eau introduite dans le panneau ;
- le panneau réalisé avec l'extrait Goyard 2A en solution concentrée à 40 % et réticulé à l'aide de paraformaldéhyde et de pMDI présente une résistance à la traction perpendiculaire aux faces suffisante pour répondre à la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010) ;
- l'anti-mousse siliconé utilisé lors de la concentration a un effet très négatif sur l'adhésion avec le bois et devra donc être proscrit pour l'application visée ;
- l'utilisation de marc non désalcoolisé pour l'extraction conduit à un panneau qui ne résiste que très peu à la traction, même avec utilisation de pMDI. Cette faible résistance peut s'expliquer par la présence de sucres, extractibles des marcs frais par diffusion et dont les taux sont importants (voir Chapitre 3.II.3 « Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres dans les marcs frais et épuisés », page 71) ;
- une concentration de l'extrait à 40 % conduit à une amélioration importante des résultats par rapport aux formulations obtenues avec un extrait à 30 % d'extrait sec.

5. Conclusion intermédiaire à propos des adhésifs à base d'extraits industriels bruts

L'analyse des propriétés adhésives de l'extrait de tannins condensés Goyard 2A brut a montré que pour cet extrait :

- la réactivité est très faible par rapport à celle des extraits de tannins provenant d'arbres et utilisés en tant qu'adhésif ;
- l'hexamine semble pouvoir remplacer de manière avantageuse le paraformaldéhyde en tant que durcisseur au niveau de la résistance thermomécanique ;
- une substitution de la résine pMDI par de la résine PAE permet d'obtenir des résultats thermomécaniques comparables ;
- l'usage de pMDI ou de paraformaldéhyde avec du pMDI permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec uniquement du paraformaldéhyde.

La fabrication de panneaux de particules a permis d'obtenir d'autres éléments concernant les formulations créées à partir des extraits Goyard brut :

- l'extrait 1B à partir de marcs de raisins non désalcoolisés donne des panneaux de qualité très médiocre, même avec l'ajout d'un renfort synthétique ;
- l'utilisation d'un antimousse siliconé pour l'étape de concentration entraîne une chute très importante de la valeur de cohésion interne du panneau et est à proscrire pour cet usage de l'extrait ;
- un panneau créé en laboratoire avec d'une colle majoritairement biosourcée (80 % massiques d'extrait, 16 % de pMDI et 4 % de paraformaldéhyde) satisfait à la norme européenne relative à la cohésion interne et à l'humidité du panneau.

Les extraits bruts DVB et VPA ne gélifient pas s'ils ne sont mis qu'en présence de paraformaldéhyde, à cause de leur faible taux de tannins condensés.

Ces résultats sont néanmoins encourageants et montrent qu'il est possible de formuler des adhésifs avec les extraits dont le taux de tannins est suffisamment important (l'extrait Goyard 2A).

Pour atteindre la valeur normative relative à la cohésion interne, il est cependant nécessaire de concentrer la solution d'extrait à 40 % et d'ajouter 20 % de pMDI (16 % de la masse sèche de résine totale), qui est un produit relativement onéreux.

Plusieurs solutions ont été expérimentées dans le but d'obtenir d'autres formulations permettant de fabriquer des panneaux de particules répondant aux normes européennes :

- une piste permettant l'utilisation de l'extrait obtenu de manière industrielle pourrait être le mélange de cet extrait brut avec une résine synthétique classique, afin d'obtenir des formulations partiellement biosourcées ;
- compte tenu des résultats précédemment décrits, la filtration ou des hydrolyses de l'extrait brut pourraient avoir des effets positifs sur les valeurs de cohésion interne des panneaux.

III. Adhésifs composés de résine phénol-formaldéhyde et de résine tannin-formaldéhyde

Les formulations à base d'extrait Goyard 2A brut en solution à 30 % n'étant pas assez performantes pour atteindre les valeurs minimales exigées par la norme sans l'ajout d'une quantité non négligeable de renforts synthétiques de type isocyanates, il a été envisagé de créer une formulation mélangeant cette formulation tannin-formaldéhyde (TF) avec une résine adhésive phénol-formaldéhyde (PF). L'intérêt de ce genre de formulation est de substituer une part de résine PF synthétisée à partir de pétrole par une résine tannique naturelle. La synthèse de la résine PF utilisée est décrite dans le Chapitre 2.V.3 (« Préparation de résine phénol-formaldéhyde », page 62).

Le même type de formulation a été utilisé pour comparer des adhésifs à base de tannin de palétuvier et de tannin de marcs de raisins dans l'Annexe D (« Mélange adhésif de tannins de raisin et de tannins de palétuvier », page XXI).

1. Évaluation de l'intérêt thermomécanique de la substitution d'une fraction variable de tannin-formaldéhyde par du phénol-formaldéhyde

La formulation TF utilisée consiste en une solution aqueuse d'extrait Goyard 2A non post-traité, concentrée à 30 % d'extrait sec, ajustée à pH 9 et contenant 5 % de paraformaldéhyde, par rapport à la masse d'extrait sec. La formulation PF utilisée a un extrait sec de 60 %, son pH est ajusté à 10 avant analyses à l'aide de NaOH à 33 %.

Plusieurs mélanges des résines TF et PF ont été testés, avec des ratios allant de 0 % à 100 % de PF (ratios calculé en pourcentage d'extrait sec total de l'adhésif). Les analyses thermomécaniques des différents mélanges sont présentées dans la Figure 58.

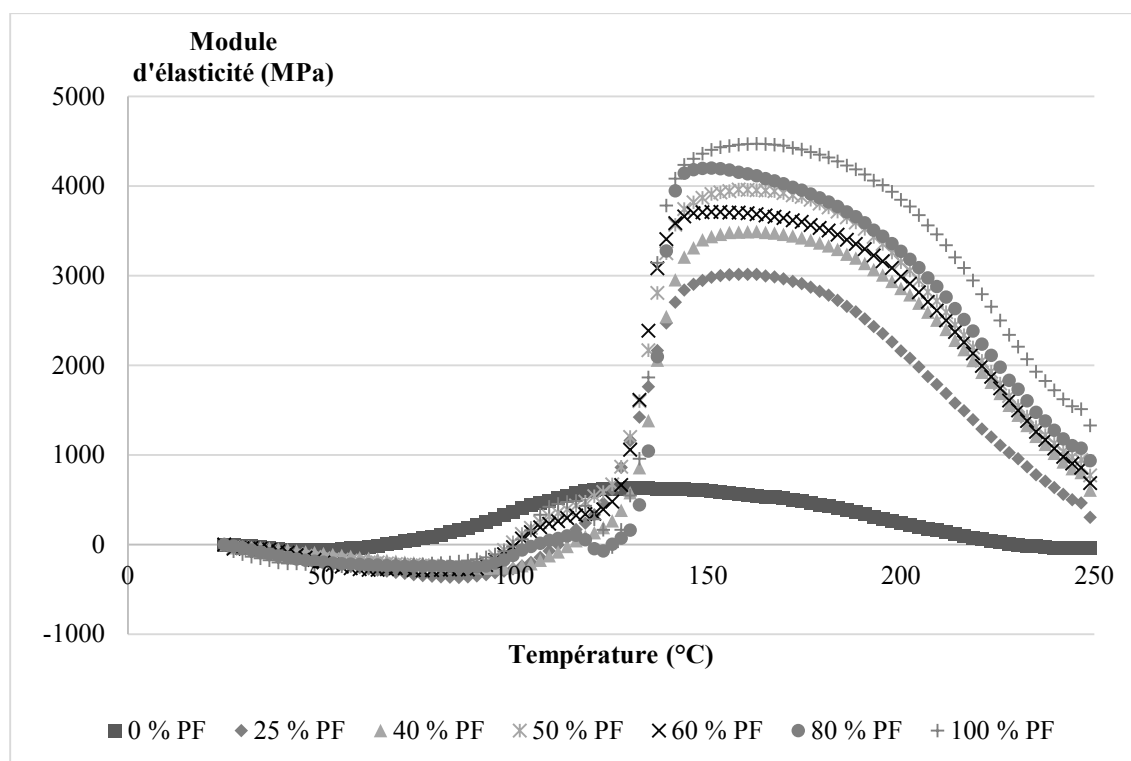


Figure 58. Analyses thermomécaniques de formulations réalisées avec plusieurs ratios de résine PF/TF.

Les analyses thermomécaniques des formulations contenant des taux de résine PF différents nous montrent que :

- la résistance maximale de la résine PF (100 % PF) utilisée seule est de 4 500 MPa, alors que celle de la résine TF (0 % PF) utilisée seule est d'environ 600 MPa ;
- le module d'élasticité maximal augmente avec l'accroissement de la quantité de PF ;
- les formulations comportant de la résine PF ont leur résistance maximale à une température supérieure à la formulation réalisée uniquement avec la résine TF (environ 160 °C contre 130 °C pour la résine 100 % TF) ;
- l'ajout de 25 % de résine PF permet d'accroître de manière significative la résistance maximale de la formulation adhésive : la résine 100 % TF permet d'obtenir une résistance maximale d'un peu plus de 600 MPa contre un module d'élasticité maximal de 3 000 MPa avec 25 % de PF.

La substitution d'une partie de la formulation tannin-formaldéhyde par de la résine phénol formaldéhyde permet d'augmenter significativement sa résistance ainsi que la température à laquelle la réticulation de l'adhésif est à son maximum.

2. Panneaux réalisés à l'aide de formulations mélangeant une résine tannin-formaldéhyde avec une résine phénol-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI

Les formulations conjuguant un extrait de tannins mélangé avec du paraformaldéhyde et une résine PF ont ensuite été mises au point et testées par la production de panneaux de particules. Des formulations comportant 40 %, 50 %, 60 %, 80 % et 100 % de résine PF (par rapport à l'extrait sec total) ont été réalisées avec pour complément une solution d'extrait Goyard 2A à 30 % d'extrait sec contenant 5 % de paraformaldéhyde.

D'autres formulations ont été étudiées par la suite, réalisées avec 50 % d'extrait sec de PF, 50 % d'extrait sec de TF contenant 5 % de paraformaldéhyde (par rapport à la masse sèche d'extrait de tannins) et en présence éventuelle de pMDI. Cet additif étant assez onéreux, le but de cette étude est de minimiser la proportion de pMDI nécessaire dans la formulation tout en obtenant des panneaux de particules passant la norme européenne de cohésion interne. Ces formulations sont composées de :

- 50 % de PF sur l'extrait sec et de 50 % d'extrait Goyard 2A en solution à :
 - 40 %, avec 5 % de paraformaldéhyde (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
 - 30 %, avec 5 % de paraformaldéhyde et 5 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
 - 30 %, avec 5 % de paraformaldéhyde et 10 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
 - 30 %, avec 5 % de paraformaldéhyde et 15 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
 - 40 %, avec 5 % de paraformaldéhyde et 5 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
 - 40 %, avec 5 % de paraformaldéhyde et 10 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait) ;
- 100 % de PF servant de témoin.

L'ensemble des résines ont été ajustées à un pH de 10 avant encollage et les conditions de pressage sont de 7,5 min entre des plaques à 190 °C avec une pression maximale de 35 kg/cm².

Les cohésions internes moyennes ainsi que les humidités des panneaux de particules réalisés avec ces formulations sont présentées dans le Tableau 21.

Formulation				Panneau de particules	
Fraction de PF ^a	Extrait sec de la solution TF	Paraformaldéhyde ^b	pMDI ^c	Cohésion interne (MPa)	Humidité (%)
40 %	30 %	5 %	-	0,09	7,17
50 %	30 %	5 %	-	0,15	5,75
60 %	30 %	5 %	-	0,15	4,51
80 %	30 %	5 %	-	0,24	4,33
100 %	-	-	-	0,40	3,69
50 %	40 %	5 %	-	0,20	4,08
50 %	30 %	5 %	5 %	0,26	5,29
50 %	30 %	5 %	10 %	0,26	4,77
50 %	30 %	5 %	15 %	0,46	4,36
50 %	40 %	5 %	5 %	0,45	3,81
50 %	40 %	5 %	10 %	0,46	3,40

^a fraction d'extrait sec de résine PF par rapport à la masse d'extrait sec de l'ensemble de la formulation

^{b, c} par rapport à l'extrait sec de résine TF

Tableau 21. Cohésion interne et humidité de panneaux de particules encollés avec des formulations mélangeant des résines PF et TF.

Les résultats obtenus pour les panneaux réalisés sans pMDI et avec la solution de tannins à 30% d'extrait sec nous montrent que :

- la cohésion interne augmente avec le pourcentage de résine PF utilisée, elle est de 0,09 MPa dans le cas de 40% de résine PF et de 0,24 MPa pour 80 % de PF ;
- l'humidité suit la tendance inverse, elle croît de 4,33 % pour la résine comportant 80 % de PF à 7,17% pour la résine à 40 % de PF.

Les résultats concernant les panneaux de particules réalisés avec des mélanges PF et TF à 50 % indiquent que :

- un mélange de PF avec une solution d'extrait de tannins à 40 % d'extrait sec donne une valeur de cohésion interne de 0,20 MPa, inférieure à la valeur minimale de 0,35 MPa requise ;
- les valeurs d'humidité sont trop faibles pour répondre aux exigences de 5 % minimum de la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010) pour la plupart des panneaux. Ceci est dû au taux d'extrait sec relativement élevé de la résine PF ;
- pour atteindre les exigences normatives concernant la cohésion interne, l'addition de 15 % de pMDI (par rapport à la masse sèche d'extrait de tannins) est nécessaire dans le cas d'une solution d'extrait de tannins concentrée à 30 %. Pour une solution d'extrait de tannins à 40 % d'extrait sec, l'ajout de 5 % de pMDI suffit pour atteindre la norme concernant la cohésion interne.

 **La norme NF EN 319 (AFNOR, 1993) exigeant une valeur de cohésion interne supérieure à 0,35 MPa pour les panneaux de 14 mm d'épaisseur n'est pas validée avec les mélanges de résines TF et PF sans pMDI testés ici. L'ajout d'une fraction de pMDI permet cependant de dépasser cette norme, que ce soit pour la solution de tannins à 30 % d'extrait sec (15 % de pMDI) ou à 40 % d'extrait sec (5 % de pMDI).**

 **L'humidité pour la plupart des panneaux comportant plus de 50 % de résine PF est trop faible pour répondre aux exigences de la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010), il serait nécessaire d'ajouter de l'eau lors de l'encollage pour augmenter l'humidité d'équilibre. L'ajustement de la quantité d'eau dans les panneaux n'a pas été réalisé afin de conserver un taux d'extrait sec constant dans les formulations de résine PF.**

IV. Adhésifs à base d'extraits post-traités

Plusieurs renforts synthétiques tels que le pMDI et la résine phénol-formaldéhyde ont permis d'obtenir des formulations utilisant un extrait brut issu de distillerie en tant qu'adhésif pour panneaux de particules. Plusieurs de ces panneaux répondent avec succès aux exigences normatives concernant la cohésion interne et l'humidité. D'autres voies de valorisations des extraits ne nécessitant pas l'ajout de résines synthétiques ont été explorées.

Pour ce faire, les trois types de post-traitements (filtrations, hydrolyses acides et ultrafiltrations) précédemment étudiés ont été réalisés afin d'améliorer les performances adhésives des extraits de marcs obtenus en distillerie.

1. Adhésifs à base d'extraits filtrés et hydrolysés

Les propriétés de gélification des extraits isolés après les post traitements décrits dans le chapitre précédent (voir Chapitre 4.V, page 95) ont été caractérisées par leur temps de gel et l'analyse thermomécanique.

1.1. Comparaisons des performances adhésives des formulations réalisées avec des extraits filtrés et hydrolysés

Les temps de gel décrits dans cette étude ont été réalisés à partir de l'extrait Goyard 2A à pH 10 et en solution à 40 % d'extrait sec. Les résultats des temps de gel et des taux de tannins condensés déterminés par la méthode de Bate Smith présentés dans le Chapitre 4 sont rassemblés dans le Tableau 22 ci-dessous.

		Taux de tannins condensés (g/100 g d'extrait sec)	Temps de gel à pH 10 40 % (s)
Goyard 2A	Extrait brut	14,1	67
	Filtré 1 µm	13,0	48
	Hydrolyse anhydride acétique	5,5	85
	Hydrolyse acide sulfurique	10,2	210
	Hydrolyse acide acétique	11,0	90
DVB	Extrait brut	4,5	> 1200
	Filtré 1 µm	n.d.	> 1200
VPA	Extrait brut	0,5	> 1200
	Filtré 1 µm	1,2	> 1200

Tableau 22. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A brut, filtré à 1 µm et hydrolysé par trois acides ainsi qu'avec les extraits DVB et VPA filtrés à 1 µm ; et rappel des taux de tannins condensés dans les extraits.

Il apparait d'après ces résultats qu'une simple filtration permet de diminuer de façon notable le temps de gel de 67 à 48 secondes pour l'extrait Goyard 2A malgré une légère diminution du taux de tannins condensés après filtration. Cette diminution du temps de gel peut s'expliquer par diminution de la quantité des matières hydrocolloïdales en suspension et riches en pectines de type homogalacturonanes, décrites dans le Chapitre 4.V.2.2 (« Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres », page 101).

Cependant, concernant les extraits DVB et VPA filtrés à 1 µm, aucun effet sur le temps de gel n'a été observé.

On constate également que les temps de gel donnés par les extraits hydrolysés sont plus importants que pour l'extrait qui n'a pas été post-traité. La cinétique de réticulation plus lente après hydrolyse acide peut s'expliquer par un taux de tannins condensés moins important dans les extraits hydrolysés que dans l'extrait brut mesuré précédemment (voir Chapitre 4.V.2.1, « Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux », page 99).

La résistance thermomécanique des extraits Goyard 2A, filtré à 1 µm et hydrolysés avec l'anhydride acétique, l'acide sulfurique et l'acide acétique a été déterminée et comparée avec celle de l'extrait brut. Les formulations sont composées de ces extraits en solutions à 40 %, pH 10 avec 5 % de paraformaldéhyde, les résultats sont présentés dans la Figure 59.

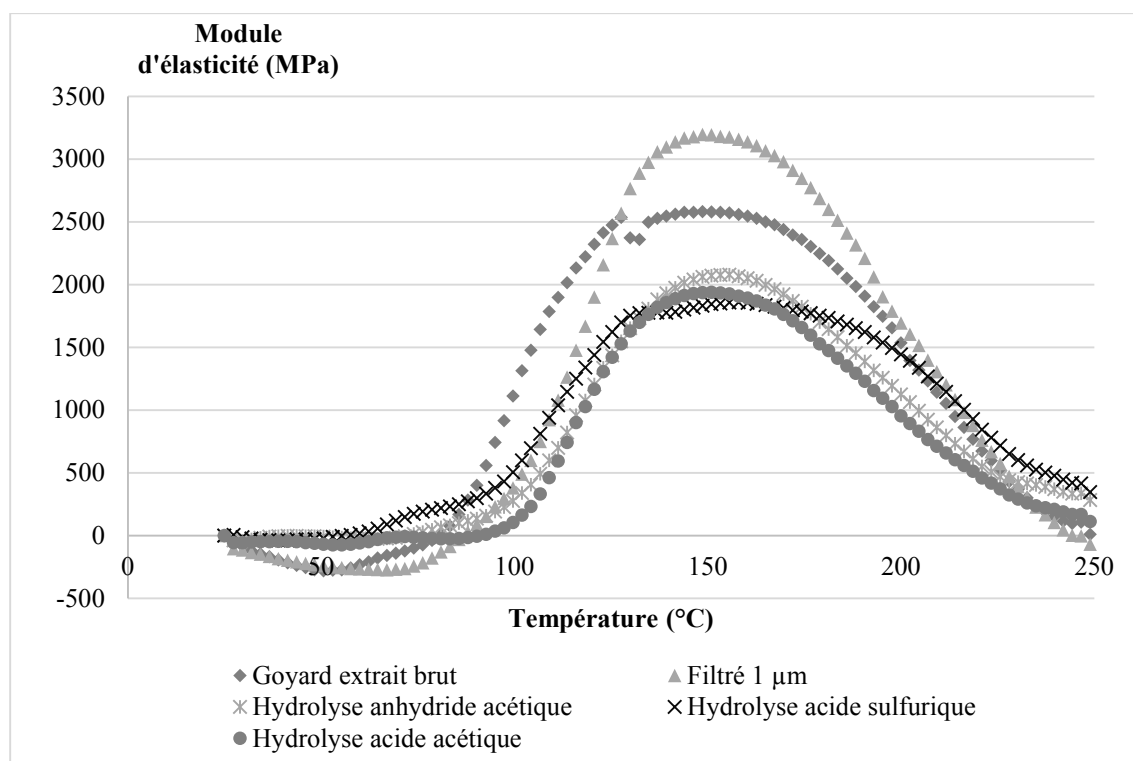


Figure 59. Analyses thermomécaniques de formulations TF réalisées avec l'extrait Goyard 2A brut, filtré à 1 µm et hydrolysé par trois acides.

On constate un effet positif de la filtration entraînant une augmentation du module d'élasticité d'environ 2 600 MPa à environ 3 200 MPa. Par contre, les hydrolyses conduisent à une chute du module d'élasticité de 2 600 MPa à environ 2 000 MPa.

🔴 On constate une amélioration des performances adhésives par la filtration (liée à la diminution du taux de polysaccharides dans l'extrait filtré décrite dans le Chapitre 4.V.2.2, « Fractions insolubles dans l'acide et taux de sucres », page 101), mis en évidence par une diminution du temps de gel et une augmentation de la résistance thermomécanique.

🔴 Cependant, les propriétés adhésives sont dégradées après chacune des hydrolyses, ce qui peut s'expliquer par le réarrangement d'une partie des tannins condensés en phlobaphènes non réactifs (voir Chapitre 4.V.2.1, « Taux de tannins condensés et taux de polyphénols totaux », page 99).

1.2. Panneaux de particules encollés avec formulations réalisées avec des extraits filtrés et hydrolysés

Les extraits filtrés à 1 μm et hydrolysés décrits dans le Chapitre 4.V (« Caractérisation des extraits post traités lyophilisés », page 95) et le Chapitre 5.IV.1.1 (« Comparaisons des performances adhésives des formulations réalisées avec des extraits filtrés et hydrolysés », page 130) ont été utilisés comme composants principaux de formulations adhésives pour panneaux de particules. Ces formulations sont composées des extraits mis en solution à 40 % d'extrait sec et portés à pH 10, auxquelles sont additionnées 5 % de paraformaldéhyde par rapport à la masse d'extrait sec. La masse sèche d'adhésif utilisée est de 10 % par rapport à la masse de bois sec. Les conditions de pressage sont identiques à celles utilisées dans le Chapitre 5.II.4 (« Panneaux réalisés à l'aide de formulations tannin-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI », page 120) et le Chapitre 5.III.2 (« Panneaux réalisés à l'aide de formulations mélangeant une résine tannin-formaldéhyde avec une résine phénol-formaldéhyde, en présence éventuelle de pMDI », page 127).

Les résultats des cohésions internes pour des panneaux pressés avec des formulations constituées de paraformaldéhyde et de l'extrait Goyard 2A brut, l'extrait filtré, des extraits hydrolysés à l'aide d'anhydride acétique, d'acide sulfurique et d'acide acétique sont présentés dans le Tableau 23 ci-dessous.

	Cohésion interne (MPa)	Humidité (%)
Extrait brut	0,16	6,22
Filtré 1 μm	0,21	6,73
Hydrolyse anhydride acétique	0,06	6,54
Hydrolyse acide sulfurique	0,09	6,54
Hydrolyse acide acétique	0,13	7,61

Tableau 23. Cohésions internes et humidités de panneaux de particules encollés avec des formulations TF réalisées avec les extraits Goyard 2A brut, filtré à 1 μm et hydrolysé par trois acides.

On constate concernant les panneaux réalisés avec ces extraits post-traités que :

- les humidités des panneaux pressés avec les formulations post-traitées répondent toutes aux exigences de la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010) ;
- pour l'adhésif formulé à l'aide de l'extrait filtré à 1 μm , la valeur de cohésion interne du panneau de particules est supérieure à celle du panneau réalisé avec l'extrait brut, sans pour autant atteindre les 0,35 MPa nécessaires pour atteindre la norme européenne ;
- pour les résines réticulées à l'aide des extraits hydrolysés, les valeurs de cohésion interne des panneaux de particules sont inférieures à celles du panneau réalisé avec l'extrait brut.

Les résultats de cohésions internes des panneaux sont en accord d'une part avec les valeurs de temps de gel et de résistance thermomécanique présentées plus haut et d'autre part avec les analyses chimiques (taux de tannins et de polysaccharides) données dans le Chapitre 4.V (« Caractérisation des extraits post traités lyophilisés », page 95).

 **La filtration est une voie de post-traitement qui permet de rendre plus efficace la réticulation de l'extrait. Cependant, dans le cadre de notre étude, ce traitement n'a pas permis de concevoir de panneaux de particules répondant à la norme européenne.**

 **Les hydrolyses acides n'ont pas donné de résultats convaincants pour l'application en tant qu'adhésif. Ce résultat est attribué à une dégradation des tannins condensés pendant l'hydrolyse.**

2. Adhésifs à base d'extraits ultrafiltrés

2.1. Cinétique de réticulation des formulations réalisées avec des extraits ultrafiltrés

De la même manière que précédemment, les cinétiques de réticulation des extraits ultrafiltrés ont été déterminées par mesure du temps de gel. La formulation utilisée comprend l'extrait en solution aqueuse à 40 % d'extrait sec à pH 10 avec 5 % de paraformaldéhyde.

Les résultats des taux de tannins condensés présentés dans le Chapitre 4.V.2.1.b) (page 100) et des temps de gel pour les rétentats d'ultrafiltration et les extraits bruts des trois distilleries sont donnés dans le Tableau 24.

		Taux de tannins condensés (g/100 g d'extrait sec)	Temps de gel à pH 10 40 % (s)
Goyard 2A	Extrait brut	14,1	67
	Rétentat 5 kDa	74,5	33
	Rétentat 1 kDa	54,9	24
DVB	Extrait brut	4,5	> 1200
	Rétentat 5 kDa	14,7	210
	Rétentat 1 kDa	21,2	70
VPA	Extrait brut	0,5	> 1200
	Rétentat 5 kDa	18,7	235
	Rétentat 1 kDa	17,5	220

Tableau 24. Temps de gel de formulations TF réalisées avec les extraits bruts et les rétentats d'ultrafiltrations à 5 kDa et à 1 kDa des trois distilleries ; et rappel des taux de tannins condensés dans les extraits.

Il apparaît d'après ces résultats que les procédés d'ultrafiltration à 1 et 5 kDa ont un effet positif sur la réactivité des extraits de marcs. On constate en effet une chute de la valeur de temps de gel après ultrafiltration. Pour les trois extraits étudiés, les temps de gel obtenus avec les rétentats 1 kDa sont inférieurs à ceux des rétentats 5 kDa, qui sont eux-mêmes inférieurs aux temps de gel des extraits bruts.

L'amélioration des temps de gel, qui se traduit par une diminution du temps nécessaire à la réticulation, est liée à l'augmentation des taux de tannins et des fractions insolubles dans l'acide observée précédemment (voir Chapitre 4.V.2.1.b), page 100 et Chapitre 4.V.2.2.b), page 104) ainsi qu'à la diminution des taux d'inorganiques (voir Chapitre 4.V.2.3.b), page 107).

Dans le cas de l'extrait Goyard 2A ultrafiltré, les temps de gel sont particulièrement faibles avec 33 secondes (5 kDa) et 24 secondes (1 kDa) à pH 10. Ces faibles temps de gel placent ces extraits de tannins au même niveau que les extraits commerciaux de tannins de mimosa qui réticulent en environ 40 secondes à pH 9 (Pizzi, 1994).

2.2. Comparaison thermomécanique des formulations réalisées avec des extraits ultrafiltrés

L'analyse thermomécanique des extraits Goyard 2A et VPA bruts, celle des rétentats ainsi que celle des perméats d'ultrafiltration à 5 kDa sont présentés dans la Figure 60. La formulation est identique à celle utilisée précédemment pour les temps de gel, constituée des extraits mis en solution à 40 % d'extrait sec, portés à pH 10 auxquels sont ajoutés 5 % de paraformaldéhyde.

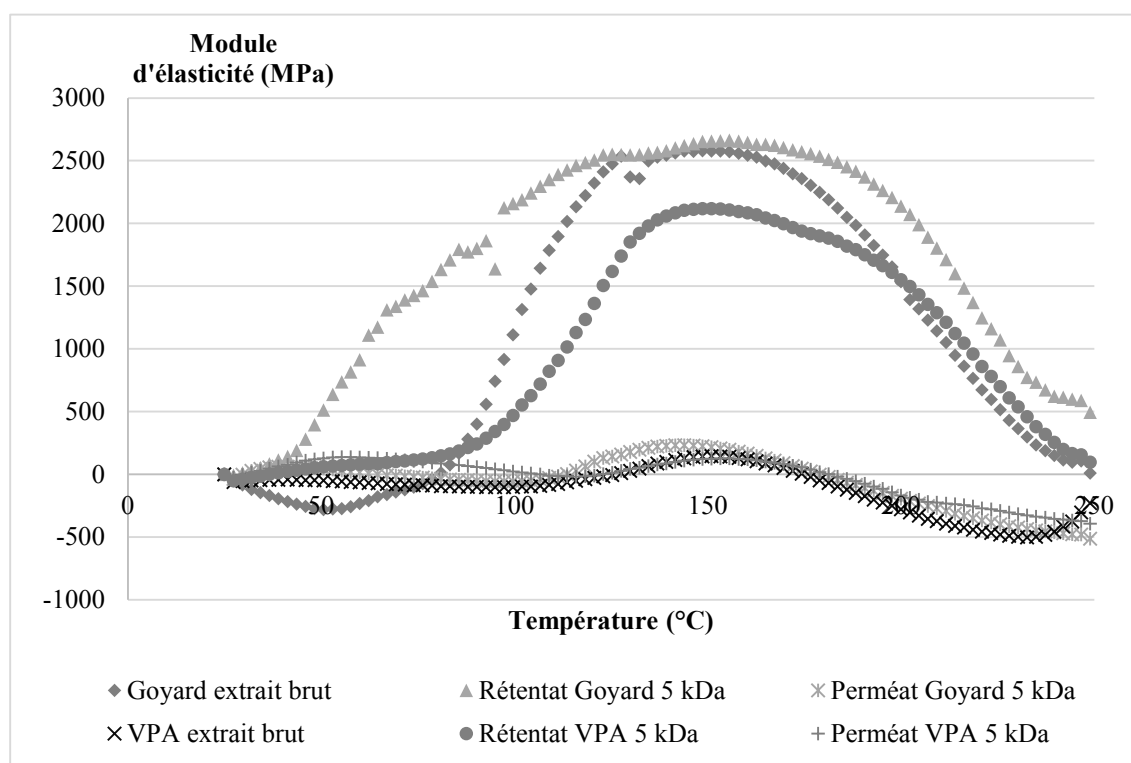


Figure 60. Analyses thermomécaniques de formulations TF réalisées avec les extraits bruts et les rétentats d'ultrafiltrations à 5 kDa et à 1 kDa des distilleries Goyard et VPA.

Les résultats fournis par cette analyse sont :

- les perméats issus des ultrafiltrations d'extraits Goyard 2A et VPA ainsi que l'extrait VPA brut donnent des résistances maximales extrêmement faibles ;
- le rétentat obtenu avec l'extrait Goyard 2A présente une résistance maximale légèrement supérieure à celle de l'extrait brut, avec 2 660 MPa contre 2 580 MPa ;
- le rétentat de l'extrait VPA présente une résistance maximale très supérieure (plus de 2 100 MPa) à celle de l'extrait VPA brut (moins de 150 MPa), tout en s'approchant des performances atteintes par l'extrait Goyard 2A brut ;
- une bonne corrélation entre la résistance maximale mesurée en TMA et les taux de tannins dans les extraits déterminés précédemment peut être établie (voir Chapitre 4.V.2.1.b), page 100).

Les rétentats d'ultrafiltrations présentent de meilleures performances adhésives que les extraits bruts, que ce soit au niveau des temps de gel ou de la résistance thermomécanique.

 **Les résultats obtenus confirment que le procédé de post-traitement par ultrafiltration des extraits de marcs de raisins apparaît comme un procédé prometteur avec pour objectif d'améliorer leur réactivité chimique pour une application en tant qu'adhésif.**

Cependant, le dispositif expérimental disponible au laboratoire pour réaliser les ultrafiltrations ne nous a pas permis de produire des quantités suffisantes d'extrait pour la production de panneaux de particules. Néanmoins, les dispositifs d'ultrafiltrations ayant une capacité de production plus importante existent et la méthode est facilement transposable une fois les paramètres définis en laboratoire.

V. Conclusion du chapitre

Plusieurs alternatives de durcisseur ont été étudiées en laboratoire du point de vue thermomécanique :

- l'hexamine semble pouvoir remplacer le paraformaldéhyde ;
- la résine PAE qui a été utilisée pour la première fois en tant que durcisseur pour un adhésif à base de tannins condensés donne des performances comparables à la résine pMDI.

Un panneau de particules réalisé à partir d'un extrait brut issu de distillerie dont l'adhésif est d'origine naturelle à 80 % a été fabriqué en laboratoire et répond aux exigences normatives européennes sur paramètres testés.

Plusieurs éléments concernant les étapes préalables à l'application en tant qu'adhésifs ont pu être démontrés :

- un extrait de tannins condensés obtenu à partir de marc frais donne des panneaux de particules beaucoup moins performants mécaniquement qu'un extrait obtenu à partir de marc épuisé ;
- l'utilisation d'un antimousse siliconé afin de faciliter les étapes de concentration n'est pas compatible avec l'application en adhésif pour le bois.

La substitution d'une partie de la formulation tannin-formaldéhyde par de la résine phénol-formaldéhyde permet d'augmenter de manière significative sa résistance. Cependant, il est nécessaire d'ajouter à ces formulations un renfort synthétique, le pMDI dans notre cas, pour dépasser la valeur normative de cohésion interne.

Des panneaux réalisés avec 50 % de résine phénol-formaldéhyde et 50 % de résine tannin-formaldéhyde satisfaisant à la norme relative à la cohésion interne ont pu être fabriqués en laboratoire. Ces formulations sont composées de 41 % et 45 % massiques d'extrait Goyard 2A brut. Il serait cependant nécessaire d'ajuster la quantité d'eau ajoutée lors de la formulation de ces adhésifs afin de répondre à la norme concernant l'humidité des panneaux.

La filtration des extraits à 1 μm a permis d'améliorer les performances adhésives de l'extrait, sans pour autant atteindre la valeur normative de cohésion interne. Les

hydrolyses acides des extraits ont engendré une dégradation des performances adhésives dans les panneaux de particules. Les rétentats d'ultrafiltration donnent quant à eux des résultats très prometteurs pour l'application collage, permettant de faire réticuler des extraits qui ne réagissent pas à l'état brut.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ces travaux était de mettre au point un procédé d'extraction à grande échelle de tannins condensés de marcs de raisins, utilisables en tant qu'adhésif pour panneaux de particules en bois.

Dans un premier temps, la ressource disponible en France en marcs de raisins a été caractérisée chimiquement et le procédé d'extraction des tannins a été optimisé en laboratoire. Ces analyses ont permis de dégager plusieurs résultats majeurs pour la suite de l'étude. En effet, il a été démontré que le taux de tannins condensés des marcs de raisins ainsi que la durée de leur stockage avant extraction conditionnent les performances adhésives de l'extrait obtenu. L'étape de désalcoolisation réalisée en distillerie permet de réduire le contenu en polysaccharides des marcs de raisins et conduit à une augmentation considérable de la teneur en tannins des extraits. Les conditions d'extraction qui ont été retenues sont une température de 80 °C et l'utilisation de sels de carbonate de sodium et de sulfite de sodium.

Dans un second temps, des extraits de marcs de raisins obtenus dans trois distilleries ont été caractérisés en laboratoire. La pertinence des paramètres retenus à l'échelle laboratoire a été confirmée (cinétiques d'extraction, concentration en sels, température). Il a été montré que 70 % à 90 % des tannins (dosés selon la méthode de Bate Smith) contenus dans les marcs sont extraits et solubilisés en phase aqueuse. Cependant, les teneurs en matières inorganiques et en polysaccharides restent relativement importantes dans les extraits, représentant respectivement entre 25 et 45 % et entre 3 et 10 % de la masse sèche des extraits, alors que les taux de tannins condensés sont compris entre 1 et 14 %.

Afin d'améliorer les contenus en tannins des extraits, trois techniques de post-traitement des extraits ont été utilisées : la filtration à un seuil de coupure de 1 µm, des hydrolyses acides et des ultrafiltrations.

La filtration à 1 µm s'est révélée être une voie intéressante pour éliminer de l'extrait une partie des matières colloïdales, principalement des pectines, sans réduire significativement le taux de tannins. Les hydrolyses acides réalisées avec l'anhydride acétique, l'acide sulfurique et l'acide acétique avaient pour but de dépolymériser les polysaccharides. Cet objectif a été atteint mais une diminution de la réactivité chimique des tannins condensés a été observée, justifiée par une dégradation en phlobaphènes. Par

contre, le procédé d'ultrafiltration (1 et 5 kDa) a permis d'éliminer une grande part des matières inorganiques tout en concentrant efficacement les tannins condensés dans les rétentats et en préservant leur réactivité chimique.

Enfin, des formulations adhésives ont été produites avec les extraits de marcs de raisins obtenus en distilleries. Il a été démontré que les extraits obtenus avec des marcs frais (non désalcoolisés) donnent des adhésifs moins performants que les extraits des marcs de raisins épuisés, tant au niveau de leur réactivité chimique qu'au niveau des propriétés des panneaux de particules produits. Du côté des durcisseurs, il a été montré que l'hexamine pouvait substituer avantageusement le paraformaldéhyde ; la résine PAE, expérimentée pour la première fois en durcisseur pour résine à base de tannins, donne des performances thermomécaniques comparables à celles du pMDI.

Des panneaux de particules ont été fabriqués en laboratoire avec les extraits obtenus en distillerie. Un premier panneau de particules dont l'adhésif est composé à 80 % d'extrait industriel, à 16 % de pMDI et à 4 % de paraformaldéhyde a été fabriqué en laboratoire et répond aux exigences normatives européennes sur les paramètres testés.

Une solution alternative pour l'utilisation des extraits de marcs dans l'industrie du bois a été développée. Celle-ci consiste à mélanger la résine naturelle développée dans ce travail avec une résine synthétique classique. Des panneaux ont été réalisés en laboratoire avec 50 % de résine phénol-formaldéhyde, et 50 % de résine tannin-formaldéhyde-pMDI. Certains des panneaux réalisés à l'aide de ces formulations composées de résine naturelle et de résine synthétique satisfont à la norme relative à la cohésion interne.

Les trois techniques de post-traitement des extraits ont été testées pour la production d'adhésifs. La filtration à 1 μm améliore de façon limitée les performances adhésives, sans pour autant permettre la fabrication d'un panneau de particules répondant aux normes sans l'ajout de renforts synthétiques. Les hydrolyses acides ont entraîné une dégradation des performances adhésives liées à la dégradation des tannins condensés ; les panneaux de particules encollés avec ces extraits donnent une valeur de cohésion interne inférieure à celle obtenue avec l'extrait non traité. Par contre, certains rétentats d'ultrafiltration permettent d'obtenir des performances adhésives comparables avec celles des tannins condensés commerciaux issus d'écorce. Cette technique de post-traitement apparaît ainsi comme une voie prometteuse pour la production de panneaux de particules à base de marcs de raisins sans renfort synthétique.

PERSPECTIVES

Afin d'aller plus loin dans le développement d'adhésifs de tannins condensés issus de marcs de raisins, plusieurs voies sont possibles. Les polysaccharides restent une part conséquente des extraits, une dépolymérisation enzymatique des hémicelluloses et des pectines, tout en limitant la dénaturation des tannins condensés, pourrait être envisagée. Insérer une étape d'ultrafiltration après la dépolymérisation enzymatique ou l'hydrolyse permettrait d'éliminer les monosaccharides formés et les sels utilisés lors de l'extraction tout en concentrant efficacement les tannins condensés dans le rétentat.

Des formulations mélangeant des résines urée-formaldéhyde et un extrait de tannins condensés issu de raisin pourraient être envisagées afin d'intégrer une composante biosourcée dans les procédés des fabricants des panneaux de particules sans pour autant modifier en profondeur leurs conditions de pressage des panneaux.

Le post-traitement d'ultrafiltration n'a pour le moment été réalisé qu'à une échelle laboratoire, il sera intéressant de valider le procédé à échelle pilote et à échelle industrielle après une optimisation des conditions d'ultrafiltration (taux de concentration, membrane optimale, pH et pressions).

Les différentes formulations adhésives ont été testées en laboratoires mais devront être validées aux échelles pilotes avant une industrialisation potentielle.

Enfin, nous espérons que ce travail permettra de développer de nouvelles voies de valorisation d'un coproduit abondant et relativement peu valorisé actuellement : le marc de raisin. Les tannins condensés extractibles de ces marcs de raisins représentent une famille de molécules très intéressante pour de nombreuses applications matériau, dont les adhésifs pour les panneaux composites bois font partie. Nous espérons que ce travail contribuera à renforcer le rôle de bioraffinerie des distilleries vinicoles au service de l'industrie de demain, respectueuse de l'environnement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdul Rahim, A., 2005. Physico-Chemical Characterisation Of Mangrove Tannins As Corrosion Inhibitors. Universiti Sains Malaysia.
- Adams, D.O., 2006. Phenolics and ripening in grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture* 57, 249–256.
- AFNOR (Ed.), 1993a. NF EN 322 Panneaux à base de bois - Détermination de l'humidité.
- AFNOR (Ed.), 1993b. NF EN 319 Panneaux de particules et panneaux de fibres - Détermination de la résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau.
- AFNOR (Ed.), 2010. NF EN 312 Panneaux de particules - Exigences.
- Aggarwal, B.B., Bhardwaj, A., Aggarwal, R.S., Seeram, N.P., Shishodia, S., Takada, Y., 2004. Role of Resveratrol in Prevention and Therapy of Cancer: Preclinical and Clinical Studies. *Anticancer Research* 24, 2783–2840.
- Andersen, Ø.M., Jordheim, M., 2006. The Anthocyanidins, in: *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry, and Applications*. CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, pp. 471–552.
- Antoine, M.-L., Simon, C., Pizzi, A., 2004. UV spectrophotometric method for polyphenolic tannin analysis, UV spectrophotometric method for polyphenolic tannin analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 2729–2732.
- Antona, M., Montaigne, É., Quinton, V., 1986. Les filières des sous-produits des distilleries coopératives vinicoles du Midi. *Économie rurale* 176, 29–36.
- Arnous, A., Meyer, A.S., 2008. Comparison of methods for compositional characterization of grape (*Vitis vinifera* L.) and apple (*Malus domestica*) skins. *Food and Bioproducts Processing* 86, 79–86.
- Arnous, A., Meyer, A.S., 2009. Quantitative prediction of cell wall polysaccharide composition in grape (*Vitis vinifera* L.) and apple (*Malus domestica*) skins from acid hydrolysis monosaccharide profiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 3611–3619.
- Arvanitoyannis, I.S., Ladas, D., Mavromatis, A., 2006. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science & Technology* 41, 475–487.
- Athar, M., Back, J.H., Tang, X., Kim, K.H., Kopelovich, L., Bickers, D.R., Kim, A.L., 2007. Resveratrol: A review of preclinical studies for human cancer prevention. *Toxicology and Applied Pharmacology* 224, 274–283.
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A., 2005. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz als Roh- und Werkstoff* 63, 477–478.
- Basso, M.C., Giovando, S., Pizzi, A., Celzard, A., Fierro, V., 2013. Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. *Industrial Crops and Products* 49, 17–22.
- Bertran, E., Sort, X., Soliva, M., Trillas, I., 2004. Composting winery waste: sludges and grape stalks. *Bioresource Technology* 95, 203–208.
- Bhunja, H.P., Nando, G.B., Chaki, T.K., Basak, A., Lenka, S., Nayak, P.L., 1999. Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource II. Synthesis of polyurethanes. *European polymer journal* 35, 1381–1391.
- Bindon, K.A., Smith, P.A., Holt, H., Kennedy, J.A., 2010. Interaction between grape-derived proanthocyanidins and cell wall material. 2. Implications for vinification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 10736–10746.

- Brahim, M., Gambier, F., Brosse, N., 2014. Optimization of polyphenols extraction from grape residues in water medium. *Industrial Crops and Products* 52, 18–22.
- Cadilhon, J., Catrou, O., Renaud, A., Lefèvre, C., 2011. Recensement Agricole 2010 - Viticulture. Agreste Primeur.
- Carbonneau, A., Deloire, A., Jaillard, B., 2007. *La vigne: physiologie, terroir, culture*. Dunod, Paris.
- Chamorro, S., Goñi, I., Viveros, A., Hervet-Hernández, D., Brenes, A., 2012. Changes in polyphenolic content and antioxidant activity after thermal treatments of grape seed extract and grape pomace. *European Food Research and Technology* 234, 147–155.
- Cheynier, V., 2006. Flavonoids in Wine, in: *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry, and Applications*. CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, pp. 263–318.
- Coombe, B.G., 1987. Distribution of solutes within the developing grape berry in relation to its morphology. *American Journal of Enology and Viticulture* 38, 120–127.
- Deng, S., Pizzi, A., Du, G., Zhang, J., Zhang, J., 2014. Synthesis, structure, and characterization of glyoxal-urea-formaldehyde cocondensed resins. *Journal of Applied Polymer Science* 131.
- Desharnais, L., Du, F., Brosse, N., 2011. Optimization of galactoglucomannans and acidic arabinans recovery in softwood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 14217–14220.
- Díaz-Reinoso, B., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2009. Ultra- and nanofiltration of aqueous extracts from distilled fermented grape pomace. *Journal of Food Engineering* 91, 587–593.
- Doco, T., Williams, P., Pauly, M., O'Neill, M.A., Pellerin, P., 2003. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part II. Structural characterization of the xyloglucan polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* 53, 253–261.
- Donnelly, L.E., Newton, R., Kennedy, G.E., Fenwick, P.S., Leung, R.H.F., Ito, K., Russell, R.E.K., Barnes, P.J., 2004. Anti-inflammatory effects of resveratrol in lung epithelial cells: molecular mechanisms. *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology* 287, L774–L783.
- FCBA, 2014. Memento 2014 (Supplément spécial 5th Forest Engineering Conference).
- Fengel, D., Wegener, G., 1983. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.
- Fernandes, I., Faria, A., Calhau, C., de Freitas, V., Mateus, N., 2013. Bioavailability of anthocyanins and derivatives. *Journal of Functional Foods*.
- Flamini, R., 2003. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: Polyphenols. *Mass spectrometry reviews* 22, 218–250.
- Fuss, E., 2003. Lignans in plant cell and organ cultures: An overview. *Phytochemistry Reviews* 2, 307–320.
- Galanakis, C.M., Markouli, E., Gekas, V., 2013. Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 107, 245–251.
- Gould, K.S., Lister, C., 2006. Flavonoid Functions in Plants, in: *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry, and Applications*. CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, pp. 397–442.
- Haslam, E., 1989. *Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited*. CUP Archive.
- Hemingway, R.W., McGown, G.W., 1976. Progress in the chemistry of shortleaf and loblolly pine bark flavonoids. *Applied Polymer Symposium* 28, 1349–1364.

- Hmamouchi, M., Es-Safi, N., Lahrichi, M., Fruchier, A., Essassi, E.M., 1996. Flavones and Flavonols in Leaves of Some Moroccan *Vitis vinifera* Cultivars. *American Journal of Enology and Viticulture* 47, 186–192.
- Hollman, P.C., Katan, M., 1999. Dietary Flavonoids: Intake, Health Effects and Bioavailability. *Food and Chemical Toxicology* 37, 937–942.
- Hoong, Y.B., Paridah, M.T., Luqman, C.A., Koh, M.P., Loh, Y.F., 2009. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. *Industrial Crops and Products* 30, 416–421.
- Hsieh, T., Wu, J.M., 1999. Differential Effects on Growth, Cell Cycle Arrest, and Induction of Apoptosis by Resveratrol in Human Prostate Cancer Cell Lines. *Experimental Cell Research* 249, 109–115.
- Huglin, P., Schneider, C., 1998. *Biologie et écologie de la vigne*, 2nde édition. ed. Tec & doc-Lavoisier, Paris.
- Hung, L.-M., Chen, J.-K., Huang, S.-S., Lee, R.-S., Su, M.-J., 2000. Cardioprotective effect of resveratrol, a natural antioxidant derived from grapes. *Cardiovascular Research* 47, 549–555.
- IFV, 2013. *Marc de raisins, lies de vin et bourbes : Quelle gestion des sous-produits vinicoles*.
- Igartuburu, J.M., Pando, E., Rodríguez Luis, F., Gil-Serrano, A., 1997. An acidic xyloglucan from grape skins. *Phytochemistry* 46, 1307–1312.
- Igartuburu, J.M., Pando, E., Rodríguez Luis, F., Gil-Serrano, A., 2001. A Hemicellulose B Fraction from Grape Skin (*Vitis vinifera*, Palomino Variety). *Journal of Natural Products* 64, 1174–1178.
- Ignat, I., Volf, I., Popa, V.I., 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry* 126, 1821–1835.
- Irle, M., Barbu, M.C., 2010. Wood-Based Panel Technology, in: *Wood-Based Panels : An Introduction for Specialists*. Brunel University Press, London, pp. 1–94.
- Kammerer, D., Claus, A., Carle, R., Schieber, A., 2004. Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 4360–4367.
- Khanbabaee, K., Ree, T. van, 2001. Tannins: Classification and Definition. *Natural Product Reports* 18, 641–649.
- Kim, S., Kim, H.-J., Kim, H.-S., Lee, H.H., 2006. Effect of Bio-Scavengers on the Curing Behavior and Bonding Properties of Melamine-Formaldehyde Resins. *Macromolecular Materials and Engineering* 291, 1027–1034.
- Kumar, A., Gupta, A., Sharma, K.V., Nasir, M., Khan, T.A., 2013. Influence of activated charcoal as filler on the properties of wood composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 46, 34–39.
- Lacoste, C., Basso, M.C., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Garcia, D., Celzard, A., 2013. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. *Industrial Crops and Products* 45, 401–405.
- Lei, H., Pizzi, A., Du, G., 2008. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *Journal of Applied Polymer Science* 107, 203–209.
- Llobera, A., Cañellas, J., 2007. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. *Food Chemistry* 101, 659–666.
- Mamman, A.S., Lee, J.-M., Kim, Y.-C., Hwang, I.T., Park, N.-J., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Hwang, J.-S., 2008. Furfural: Hemicellulose/xylo-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2, 438–454.

- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79, 727.
- Manach, C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A., Rémésy, C., 2005. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *The American journal of clinical nutrition* 81, 230S–242S.
- Mansouri, H.R., Navarrete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rigolet, S., 2010. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *European Journal of Wood and Wood Products* 69, 221–229.
- Meikleham, N.E., Pizzi, A., 1994. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science* 53, 1547–1556.
- Mendes, J.A.S., Prozil, S.O., Evtuguin, D.V., Lopes, L.P.C., 2013a. Towards comprehensive utilization of winemaking residues: Characterization of grape skins from red grape pomaces of variety Touriga Nacional. *Industrial Crops and Products* 43, 25–32.
- Mendes, J.A.S., Xavier, A.M.R.B., Evtuguin, D.V., Lopes, L.P.C., 2013b. Integrated utilization of grape skins from white grape pomaces. *Industrial Crops and Products* 49, 286–291.
- Merlin, A., Pizzi, A., 1996. An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins. *Journal of Applied Polymer Science* 59, 945–952.
- Moate, P.J., Williams, S.R.O., Torok, V.A., Hannah, M.C., Ribaux, B.E., Tavendale, M.H., Eckard, R.J., Jacobs, J.L., Auld, M.J., Wales, W.J., 2014. Grape marc reduces methane emissions when fed to dairy cows. *Journal of Dairy Science* 97, 5073–5087.
- Moubarik, A., Mansouri, H.R., Pizzi, A., Charrier, F., Allal, A., Charrier, B., 2013. Corn flour-mimosa tannin-based adhesives without formaldehyde for interior particleboard production. *Wood Science and Technology* 47, 675–683.
- Moubarik, A., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, F., Charrier, B., 2009. Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production. *Industrial Crops and Products* 30, 188–193.
- Navarrete, P., 2011. Adhésifs naturels à base de tannin, tannin/lignine et lignine/gluten pour la fabrication de panneaux de bois. Nancy 1.
- Navarrete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., Rigolet, S., 2012. Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxylated lignin. *Journal of Adhesion Science and Technology* 26, 1667–1684.
- OIV, 2014. Code International des Pratiques Œnologiques.
- Orallo, F., Álvarez, E., Camiña, M., Leiro, J.M., Gómez, E., Fernández, P., 2002. The Possible Implication of trans-Resveratrol in the Cardioprotective Effects of Long-Term Moderate Wine Consumption. *Molecular Pharmacology* 61, 294–302.
- Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J., 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161, 255–262.
- Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A., 1999. Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 305–317.
- Pinelo, M., Arnous, A., Meyer, A.S., 2006. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. *Trends in Food Science & Technology* 17, 579–590.

- Ping, L., Brosse, N., Chrusciel, L., Navarrete, P., Pizzi, A., 2011a. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. *Industrial Crops and Products* 33, 253–257.
- Ping, L., Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A., 2011b. Evaluation of grape stalks as a bioresource. *Industrial Crops and Products* 33, 200–204.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z., Brosse, N., 2012. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products* 40, 13–20.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N., 2011c. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products* 34, 907–914.
- Pizzi, A., 1979. Sulphited tannins for exterior wood adhesives. *Colloid and Polymer Science* 257, 37–40.
- Pizzi, A., 1980. Tannin-based adhesives: new theoretical aspects. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1, 13–16.
- Pizzi, A., 1982. Condensed tannins for adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21, 359–369.
- Pizzi, A., 1983. *Wood adhesives: chemistry and technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced wood adhesives technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., 2000. Tannery row - The story of some natural and synthetic wood adhesives. *Wood Science and Technology* 34, 277–316.
- Pizzi, A., 2006. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20, 829–846.
- Pizzi, A., Leemput, M.V., Dunky, M., Johansson, C.-J., 2003. Cost Action E13: Wood adhesion and glued products: State-of-the-art report 2002. Working Group 1: Wood Adhesives. EUR-OP, Luxembourg.
- Pizzi, A., Meikleham, N., Dombo, B., Roll, W., 1995. Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *European Journal of Wood and Wood Products* 53, 201–204.
- Pizzi, A., Mittal, K.L., 2003. *Handbook of adhesive technology*. Marcel Dekker, New York.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1992. Theory and Practice of Non-Fortified Tannin Adhesives. *Holzforschung und Holzverwertung* 44, 62–68.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1993. On the chemistry, behavior, and cure acceleration of phenol–formaldehyde resins under very alkaline conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 49, 2157–2170.
- Pizzi, A., Valenezuela, J., Westermeyer, C., 1994. Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard. *European Journal of Wood and Wood Products* 52, 311–315.
- Rebole, A., 1994. Fiber and Tannins of Some Agricultural and Forest Byproducts. Inclusion of These Parameters in the Prediction of in vitro Digestibility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 739–743.
- Roati, C., Fiore, S., Ruffino, B., Marchese, F., Novarino, D., Zanetti, M.C., 2012. Preliminary Evaluation of the Potential Biogas Production of Food-Processing Industrial Wastes. *American Journal of Environmental Sciences* 8, 291–296.
- Rondeau, P., Gambier, F., Jolibert, F., Brosse, N., 2013. Compositions and chemical variability of grape pomaces from French vineyard. *Industrial Crops and Products* 43, 251–254.

- Roux, D.G., 1972. Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins. *Phytochemistry* 11, 1219–1230.
- Rowell, R.M., 2012. Handbook of wood chemistry and wood composites, 2nd edition. ed. CRC ; Taylor & Francis [distributeur], Boca Raton, Fla.; London.
- Rowell, R.M., Young, R.A., Rowell, J.K., 1997. Paper and composites from agro-based resources. CRC/Lewis Publishers, Boca Raton.
- Saura-Calixto, F., Goñi, I., Mañas, E., Abia, R., 1991. Klason lignin, condensed tannins and resistant protein as dietary fibre constituents: determination in grape pomaces. *Food chemistry* 39, 299–309.
- Schieber, A., Stintzing, F.C., Carle, R., 2001. By-products of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. *Trends in Food Science & Technology* 12, 401–413.
- Schofield, P., Mbugua, D.M., Pell, A., 2001. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology* 91, 21–40.
- Sealy-Fisher, V.J., Pizzi, A., 1992. Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. *European Journal of Wood and Wood Products* 50, 212–220.
- Sjöström, E., 1993. Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press, San Diego.
- Souquet, J.-M., Cheynier, V., Brossaud, F., Moutounet, M., 1996. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry* 43, 509–512.
- Souquet, J.-M., Labarbe, B., Le Guernevé, C., Cheynier, V., Moutounet, M., 2000. Phenolic Composition of Grape Stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1076–1080.
- Spigno, G., Pizzorno, T., De Faveri, D.M., 2008. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource Technology* 99, 4329–4337.
- Spina, S., Zhou, X., Segovia, C., Pizzi, A., Romagnoli, M., Giovando, S., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L., 2013. Phenolic resin adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins. *Journal of Adhesion Science and Technology* 27, 2103–2111.
- Stivala, L.A., Savio, M., Carafoli, F., Perucca, P., Bianchi, L., Maga, G., Forti, L., Pagnoni, U.M., Albini, A., Prosperi, E., Vannini, V., 2001. Specific Structural Determinants Are Responsible for the Antioxidant Activity and the Cell Cycle Effects of Resveratrol. *Journal of Biological Chemistry* 276, 22586–22594.
- Suchet d'Albiffera, L., 1950. Les matières tannantes végétales. *Bois et Forêts des Tropiques* 15, 235–246.
- Swain, T., Bate-Smith, E.C., 1962. CHAPTER 14 - Flavonoid Compounds, in: Marcel Florkin (Ed.), *Comparative Biochemistry: A Comprehensive Treatise*. Academic Press, pp. 755–809.
- TAPPI (Ed.), 2006a. T 222 om-02 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- TAPPI (Ed.), 2006b. T 413 om-06 - Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C.
- Thébault, M., Pizzi, A., Dumarçay, S., Gerardin, P., Fredon, E., Delmotte, L., 2014. Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates. *Industrial Crops and Products* 59, 329–336.
- Van Dyk, J.S., Gama, R., Morrison, D., Swart, S., Pletschke, B.I., 2013. Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilisation of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26, 521–531.

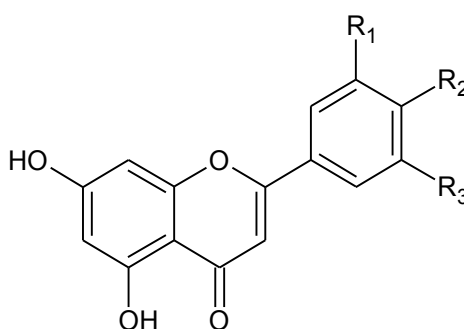
- Vatai, T., Škerget, M., Knez, Ž., 2009. Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering* 90, 246–254.
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., López-Suevos, F., Antorrena, G., 2003. Effect of veneer side wettability on bonding quality of *Eucalyptus globulus* plywoods prepared using a tannin–phenol–formaldehyde adhesive. *Bioresource Technology* 87, 349–353.
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., López-Suevos, F., Freire, S., Antorrena, G., 2002. Curing Kinetics Of Tannin-Phenol-Formaldehyde Adhesives As Determined By DSC. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 70, 19–28.
- Vidal, S., Williams, P., O'Neill, M.A., Pellerin, P., 2001. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* 45, 315–323.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38, 992–1002.
- Vivas, N., de Gaulejac, N.V., Nonier, M.F., 2003. Sur l'estimation et la quantification des composés phénoliques des vins. *L'OIV* 865, 281.
- Von Leyser, E., Pizzi, A., 1990. The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesives in Chile. *European Journal of Wood and Wood Products* 48, 25–29.
- Xie, D.-Y., Dixon, R.A., 2005. Proanthocyanidin biosynthesis – still more questions than answers? *Phytochemistry, Tannins and Related Polyphenols (Part 2)* 66, 2127–2144.
- Yu, J., Ahmedna, M., 2013. Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications. *International Journal of Food Science & Technology* 48, 221–237.
- Zanetti, M., Causin, V., Saini, R., Cardin, A., Cavalli, R., 2014. Effect of tannin on increasing UF adhesive performance at high temperature investigated by TMA and TGA analysis. *European Journal of Wood and Wood Products* 72, 385–392.

Annexe A. SUPPLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I. À propos des flavonoïdes

Les différentes familles de flavonoïdes sont présentées ci-dessous à travers leur structure, quelques exemples de molécules, les plantes dans lesquelles elles se trouvent et leur présence éventuelle dans la vigne ou le raisin.

1. Les flavanones



R1=H ; R2=OH : naringinine

R1=R2=OH : ériodictyol

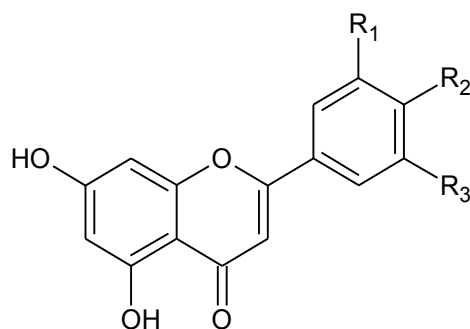
R1=OH ; R2=OCH₃ : hespérétine

Figure 61. Flavanone (adapté de Manach et al., 2004).

Les flavanones (Figure 61) sont caractérisées par la présence d'une chaîne saturée de trois carbones et un atome d'oxygène au C4. Ils sont généralement glycosidés par un disaccharide en C7.

On les trouve dans les tomates et certaines plantes aromatiques. Ils sont présents en grande quantité dans les agrumes (Manach et al., 2004).

2. Les flavones



R1=R3=H ; R2=OH : apigénine

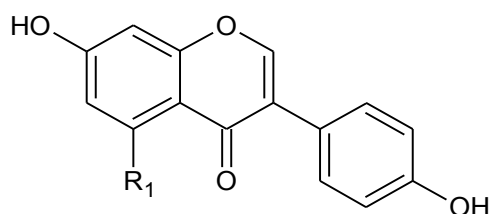
R1=R2=OH ; R3=H : lutéoline

Figure 62. Flavones (adapté de Manach et al., 2004).

Les seules sources connues de flavones (Figure 62) dans les fruits et légumes comestibles sont le persil et le céleri. On les retrouve aussi sous formes glucosidées dans certains céréales (blé, millet), et sous formes polyméthylolées dans les peaux d'agrumes (Manach et al., 2004).

Dans la vigne, les formes glucosidées de deux flavones (apigenin-7-glucoside et luteolin-7-glucoside) ont été identifiées dans les feuilles de certains cépages (Hmamouchi et al., 1996).

3. Les isoflavones



R1=H : daidzéine

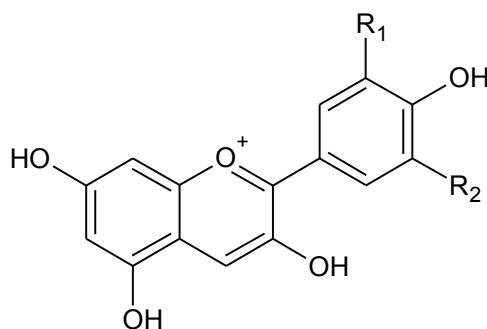
R1=OH : génistéine

Figure 63. Isoflavone (adapté de Manach et al., 2004).

Les isoflavones (Figure 63) ont une structure proche des œstrogènes (groupe hydroxyle sur les carbones 7 et 4' les rapprochant de la molécule d'estradiol), ils sont classés en tant que phyto-œstrogènes.

En ce qui concerne l'alimentation humaine, on ne les trouve que dans les légumineuses, la source principale étant le soja (Manach et al., 2004).

4. Les anthocyanosides et les anthocyanes



R1=R2=H : pélagonidine
 R1=OH ; R2=H : cyanidine
 R1=R2=OH : delphinidine
 R1=OCH₃ ; R2=OH : pétunidine
 R1=R2=OCH₃ : malvidine

Figure 64. Anthocyanoside (adapté de Manach et al., 2004).

Les anthocyanes sont des pigments vacuolaires solubles dans l'eau qui peuvent être rouges, violets ou bleus selon le pH. On les trouve dans tous les tissus des plantes (feuilles, tiges, racines, fleurs et fruits).

Les anthocyanosides (Figure 64) sont la structure de base aglycone des anthocyanes. Ils sont instables sous cette forme, leur dégradation est évitée par glycosylation (liaison avec un sucre, généralement le glucose, en position 3). Ces anthocyanosides glucosidés sont connus sous le nom d'anthocyanes (Manach et al., 2004). Plus de 65% des anthocyanes identifiées sont acylées, et la nature, le nombre et la position des acylations jouent pour beaucoup dans la diversité des anthocyanes. Les groupements acyles aromatiques des anthocyanes peuvent être des acides hydroxycinnamiques ou des acides hydroxybenzoïques (Andersen and Jordheim, 2006; Fernandes et al., 2013).

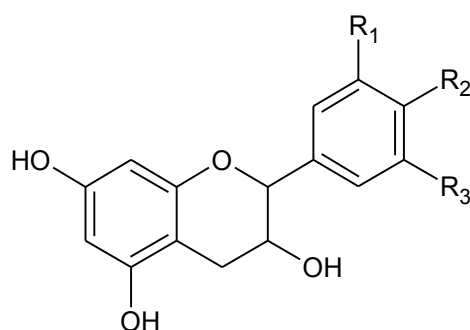
Six anthocyanosides sont prépondérants à 90% dans les plantes (la pélagonidine, la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétunidine et la malvidine) alors que 31 anthocyanosides ont été identifiés pour le moment (Andersen and Jordheim, 2006). Les sucres les plus communément liés aux anthocyanes sont des monosaccharides (glucose, galactose, rhamnose et arabinose) et des di- et tri-saccharides formés par la combinaison des quatre monosaccharides (Ignat et al., 2011).

Des formes glucosidées de cinq des six anthocyanosides majoritaires ont été détectées dans le marc de raisin, la pélagronidine n'a jamais été identifiée dans le raisin (Cheynier, 2006; Kammerer et al., 2004).

Les anthocyanes sont des molécules très réactives et sensibles aux réactions de dégradations. L'oxygène, la température, la lumière, les enzymes et le pH sont des facteurs qui peuvent affecter la chimie des anthocyanes et donc leur stabilité et leur couleur. Les anthocyanes peuvent être dégradées par de nombreux procédés durant leur extraction, les procédés de transformation et le stockage.

Certains végétaux sont très riches en anthocyanes, 200 g d'aubergines ou de raisin noir peuvent en contenir jusqu'à 1500 mg. On retrouve aussi des quantités non négligeables d'anthocyanes dans le vin (jusqu'à 700 mg/l) et le jus de raisin (environ 200 mg/l) (Manach et al., 2005).

5. Les flavanols et les flavandiols



R1=R2=OH ; R3=H : catéchine

R1=R2=R3=OH : gallocatéchine

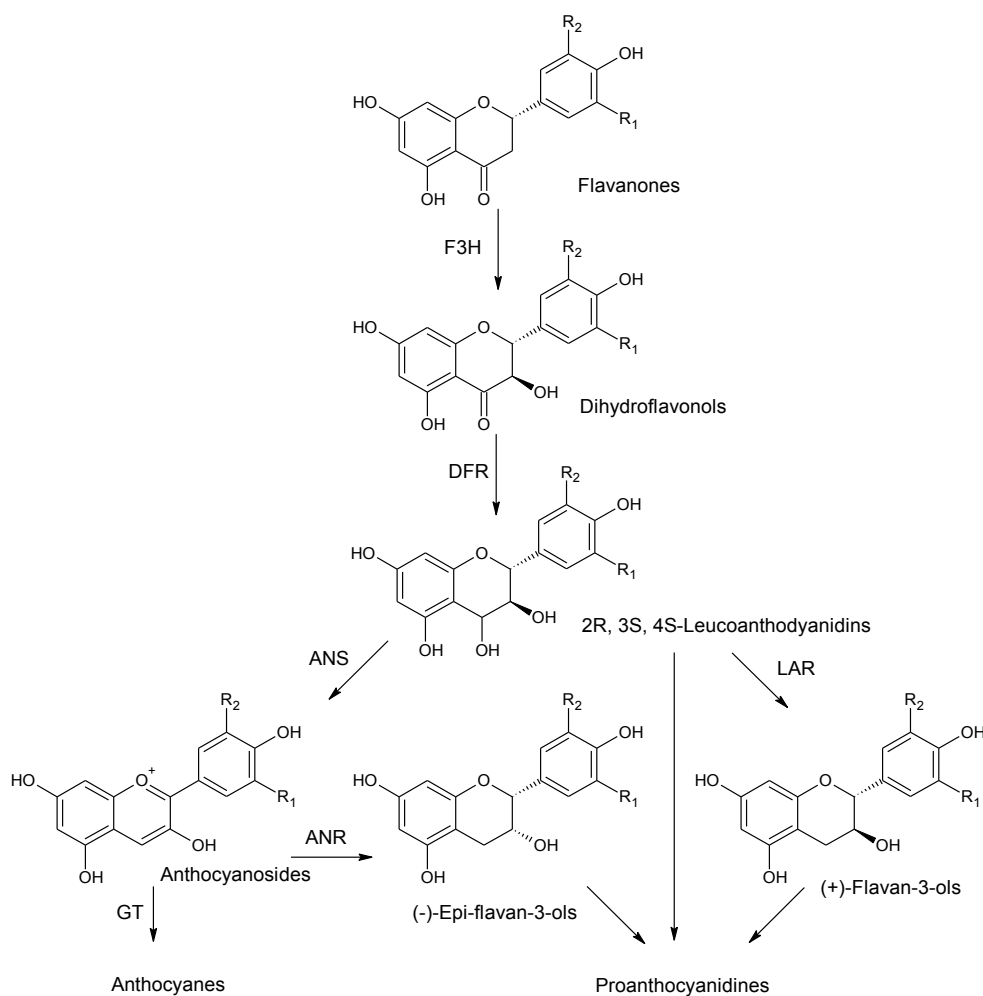
Figure 65. Flavanol (adapté de Manach et al., 2004).

Le terme flavanol peut désigner les monomères (les flavan-3-ols, Figure 65, ou les flavan-4-ols), les oligomères et les polymères (tannins condensés, proanthocyanidines ou proanthocyanidols). Les trois formes se retrouvent dans le raisin (Cheynier, 2006).

La catéchine, l'épicatéchine et l'épicatéchine gallate sont les trois flavanols majeurs qui ont été identifiés dans le marc de raisin, on trouve aussi la gallocatéchine en plus faible quantité. Les dimères procyanidines B1 (épicatéchine liée en 4-8 à la catéchine) et B2 (épicatéchines liées en 4-8) sont aussi présents dans les peaux et pépins (Kammerer et al., 2004).

Le vin rouge contient des catéchines et des épicatechines sous forme monomérique jusqu'à 300 mg/l (Manach et al., 2004). Contrairement aux autres flavonoïdes, les flavanols ne sont pas présentes sous forme glycosidée dans les fruits.

La voie de biosynthèse des polymères de flavanols est présentée dans la Figure 66.



F3H : flavanone-3-hydroxylase ; DFR : dihydroflavonol réductase ; ANS : anthocyanidine synthétase ; ANR : anthocyanidine réductase ; LAR : leucoanthocyanidin réductase ; GT : anthocyanidine glycotransférase

Figure 66. Biosynthèse enzymatique des précurseurs de proanthocyanidines (adapté de Xie and Dixon, 2005).

Les flavan-3,4-diols (flavandiols ou leucoanthocyanidines, Figure 67) sont des intermédiaires de biosynthèse des anthocyanes et des flavanols.

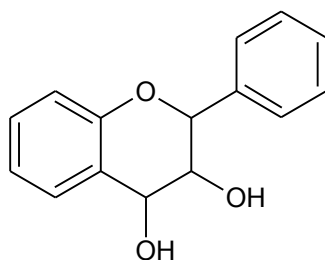
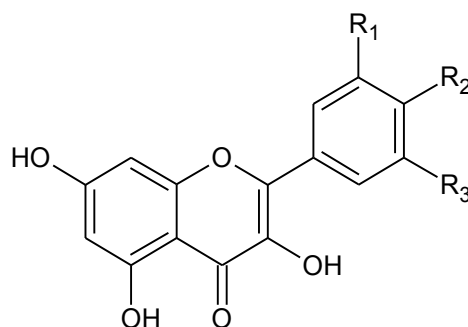


Figure 67. Flavandiol.

6. Les flavonols et les dihydroflavonols



R1=R3=H ; R2=OH : kaempférol

R1=R2=OH ; R3=H : quercétine

R1=R2=R3=OH : myricétine

Figure 68. Flavonol (adapté de Manach et al., 2004).

Les flavonols (Figure 68) sont largement répandus dans les plantes alimentaires. Les quantités ingérées sont cependant relativement faible, de 20 à 35 mg par jour. Le flavonol le plus étudié est la quercétine (Manach et al., 2005). On le retrouve dans le marc de raisin avec le kaempférol et l'isorhamnétine, sous formes glucosidées ou non (Kammerer et al., 2004).

On trouve dans la baie de raisin les formes glucosidées de kaempférol, de quercétine, de myricétine et de d'isorhamnétine (Adams, 2006; Cheynier, 2006) ainsi que des formes glucosidées de quercétine dans les rafles (Souquet et al., 2000).

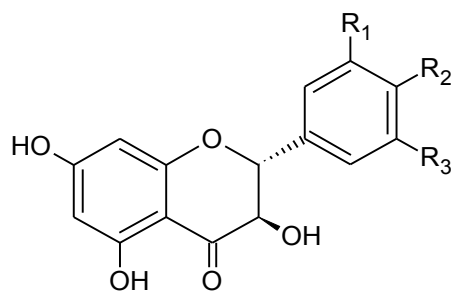


Figure 69. Dihydroflavonol.

Les dihydroflavonols (ou flavononols, Figure 69) se retrouvent sous forme de 3-rhamnoside dihydroquercétine et de 3-rhamnoside dihydrokaempférol dans la peau et les rafles de raisin (Cheynier, 2006; Souquet et al., 2000).

7. Les chalcones, les dihydrochalcones et les aurones

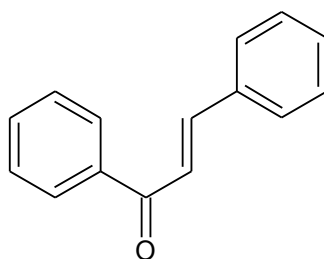


Figure 70. Chalcone.

Les chalcones (Figure 70) sont des intermédiaires de synthèse des anthocyanes dans le raisin (Adams, 2006). Les dihydrochalcones et les aurones (Figure 71) sont des flavonoïdes qui n'ont jamais été détectées dans le raisin.

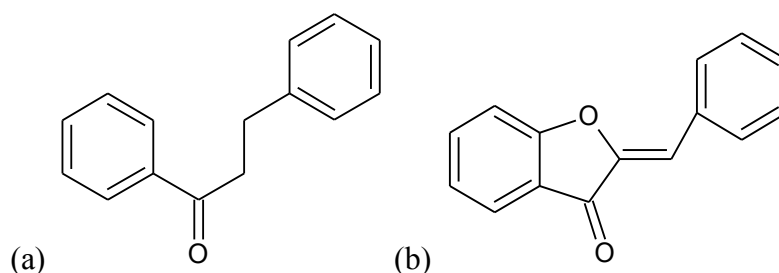


Figure 71. (a) Dihydrochalcone (b) Aurone.

II. Adhésifs naturels et panneaux composites à base de matières lignocellulosiques

1. Adhésifs thermodurcissables « naturels » pour panneaux en bois

1.1. Adhésifs à base de lignine

La lignine est un polymère phénolique, c'est un constituant majeur du bois et le second polymère naturel le plus abondant sur Terre. La lignine est produite en grande quantité dans les papeteries et est souvent considérée comme un déchet (Pizzi and Mittal, 2003).

Le premier brevet décrivant l'utilisation de liqueur de sulfite épuisée (spent sulfite liquor, SSL) en tant qu'adhésif pour le papier, le bois et d'autres matières lignocellulosiques date de la fin du XIX^{ème} siècle. L'usage des lignosulfates en adhésif reste cependant limité, d'autres usages comme agent dispersant, agent stabilisant de moulage ou additifs de broyages de bétons sont favorisés. Seules 20% des liqueurs de lignines résiduelles de papeterie ne sont pas brûlées (Pizzi and Mittal, 2003).

La réticulation de la lignine SSL peut être réalisée par des réactions de condensation ou de combinaison radicalaire. Les réactions de condensation nécessitent de hautes températures ou des acides minéraux, pouvant être sources de dégradations ou de modifications dans le bois. La réactivité lors des réactions de condensation de la lignine SSL est bien inférieure à celles du phénol et des tannins condensés. Les réactions de combinaison radicalaires peuvent se faire par ajout de peroxyde, ce qui permet de se passer d'acides et de températures, mais l'utilisation de peroxyde pose des problèmes de corrosion des machines (Pizzi, 1983).

Actuellement, les lignines organosolv et SSL sont utilisées en coréactif avec des résines phénol-formaldéhyde commerciales pour y apporter de la flexibilité. La lignine peut aussi substituer une faible partie du phénol ou de l'urée dans des adhésifs PF ou UF.

Des développements récents montrent qu'il est possible de produire des adhésifs composés de lignine et de tannins condensés (Mansouri et al., 2010; Navarrete, 2011).

1.2. Adhésifs à base de protéines

Les premières protéines utilisées comme adhésif provenaient principalement de sang ou de collagène extrait d'os. Plus récemment, on a utilisé des protéines extraites de lait (caséine), de peau de poissons (collagène) ou de blé (gluten). Ces adhésifs ont l'inconvénient de ne pas être durables en usage extérieur et leur utilisation a été énormément réduite avec la démocratisation des colles urée-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde après la seconde guerre mondiale. Les adhésifs modernes à base de protéines sont majoritairement issus de protéines de soja et la plupart des applications actuelles de ces colles protéiques se font en combinaison avec des résines synthétiques (Pizzi and Mittal, 2003).

1.3. Adhésifs à base de polysaccharides

Les trois principaux polymères commercialement utilisés comme source d'adhésifs sont la cellulose, l'amidon et les gommes.

Les dérivés de celluloses sont le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, le méthyle cellulose, l'éthyle cellulose, le carboxyméthyle cellulose ou l'hydroxyméthyle cellulose. L'amidon doit lui aussi être traité afin d'être utilisable en tant qu'adhésif : il peut être chauffé, traité en milieu acide ou basique, ou oxydé pour ouvrir ses granules.

Les gommes naturelles sont exsudées de plantes (comme la gomme arabique), issues de graines (comme la gomme de guar), extraites de plantes ou originaires de polysaccharides extracellulaires microbiens (comme la gomme de xanthane). Les adhésifs conçus avec des gommes naturelles ne trouvent pas d'applications dans le milieu du bois, mais les gommes sont utilisées comme additif pour épaissir ou stabiliser les résines synthétiques (Pizzi and Mittal, 2003).

1.4. Adhésifs à base d'huiles insaturées

Les huiles utilisées comme adhésif sont de façon majoritaire des triglycérides avec une faible quantité d'acides gras. Ces types d'adhésifs ne sont pour le moment pas encore utilisés de façon industrielle.

Les triglycérides sont fonctionnalisés avec un groupement adéquat (époxy, carbonyl, hydroxyl, vinyl, amine) avant de pouvoir être utilisés comme résine (Pizzi, 2006).

L'huile de coquille de noix de cajou est principalement composée de cardanol (noyau aromatique lié à une chaîne grasse insaturée). Le cardanol peut ensuite être utilisé pour synthétiser une résine polyuréthane (Bhunja et al., 1999)

2. Panneaux composites à base de matières lignocellulosiques

2.1. Étapes de fabrication détaillées des panneaux de particules en industrie

a) Préparation des particules

Les deux principaux types de particules sont celles obtenues avec un broyeur à marteaux et les copeaux. Les particules de broyeur à marteaux sont généralement grossièrement granulaires ou cubiques et n'ont pas de ratio longueur sur largeur régulier (Rowell et al., 1997). Les essences de bois utilisées ne doivent pas être trop dures ni trop coûteuses pour être réduites à l'état de particules. Les résineux sont donc préférés aux feuillus puisqu'ils sont plus facilement coupés et les vaisseaux des feuillus confèrent aux particules des surfaces abrasives (Irle and Barbu, 2010).

Les sources de particules sont multiples. À partir de bois rond, le fabricant peut contrôler la taille, la qualité de surface et la forme des particules. Cependant, les coûts sont importants (investissement dans le matériel, dans la matière première, frais de fonctionnement et nécessité de sécher totalement les particules). Les résidus de bois peuvent provenir des forêts (plaquette forestière), de résidus de scierie (copeaux et sciures) et des cœurs de placages issus des usines de contreplaqué. Les plaquettes forestières sont généralement évitées à cause de leur taux d'écorce relativement important. Le bois recyclé est de plus en plus utilisé, après décontamination des minéraux, métaux ferreux ou non ferreux et des peintures ou autres matériaux organiques qui ont pu être appliqués au bois. La présence d'écorce réduit la résistance des panneaux et augmente le besoin en résine, elle doit donc être éliminée. Une machine d'écorçage pour les grumes de petit diamètre est souvent utilisée (Irle and Barbu, 2010).

b) Classement et transport des particules

Il est important de trier les particules avant les opérations d'encollage et de formation du mat. Les petites particules augmentent le garnissement de la surface et

augmentent donc le besoin en résine. Le tri se fait généralement à l'aide d'écran vibrant à plat ou d'une série d'écrans, qui peuvent être des toiles métalliques, planche à fentes ou à trous. Des flux d'air sont aussi parfois utilisés pour classer les différentes tailles de particules (Rowell et al., 1997).

Le tri des particules peut se faire avant ou après le séchage. Il est cependant plus difficile de trier les particules avant le séchage, elles ont tendance à s'agréger en étant humides (Irle and Barbu, 2010).

Les deux méthodes classiques de transport des particules sont le convoyage mécanique ou à l'aide d'air. Le choix dépend principalement de la taille des particules. Pour le convoyage à l'air, les particules ne doivent pas traverser les ventilateurs, ce qui causerait une réduction de la taille des particules. Pour certaines particules en forme de flocon, des conditions humides sont maintenues pour réduire les cassures durant le transport (Rowell et al., 1997).

c) Séchage des particules

L'humidité des particules est un paramètre critique lors du pressage à chaud. Il est alors essentiel de choisir correctement le matériel utilisé pour le séchage. L'humidité lors de la sortie du séchoir doit être comprise entre 2 et 8%.

Les méthodes principalement utilisées sont des séchoirs trois passes ou des séchoirs à simple passe. Le séchoir de type trois passes est composé de trois tubes concentriques : un central où les conditions sont rudes (700 °C) et l'air y circule à 8 m/s, un second tube dans lequel le flux d'air est inversé, et un troisième dans lequel le flux d'air est encore une fois inversé et la température entre 60 et 100 °C.

Le séchoir à simple passe se compose d'un seul tube où les conditions sont moins sévères que pour le séchoir trois passes (500 °C). Les particules chauffent à l'aide d'ailettes et de la rotation du tube. Ce système permet d'avoir des capacités de productions plus importantes que le séchoir trois passes (Irle and Barbu, 2010).

d) Ajout de résine et additifs

Le type et la quantité de résine utilisée pour les panneaux de particules dépend principalement du type de produit désiré. La quantité de résine est habituellement comprise entre 4 et 15%, mais plus souvent 6 à 9% (masse d'extrait sec de résine sur la

masse sèche de particules). Les résines sont généralement introduites sous forme de solutions aqueuses contenant environ 50 à 60% de solide. Une émulsion de cire de paraffine peut être ajoutée pour améliorer la résistance à l'eau, comprise entre 0,3 et 1% de la masse sèche de particules (Rowell et al., 1997).

e) Formation du mat

Quand les particules sont prêtes, elles sont étalées en un mat consistant et uniforme pour être pressées. Ceci peut être effectué de façon discontinue ou continue. Avec le système discontinu, on préresse généralement à froid le mat. Des panneaux trois couches peuvent être fabriqués avec ce système mais nécessitent trois postes de formage. Le taux de résine pour les couches externes est généralement plus élevé (8 à 15%) que pour la couche de cœur (4 à 8%).

Dans le cas de la formation du mat sur un système continu, les particules sont distribuées en une ou plusieurs couches sur une courroie roulante. L'épaisseur du mat est contrôlée volumétriquement par un rouleau presse. Le prépressage réduit la hauteur du mat et aide à le consolider (Rowell et al., 1997).

f) Pressage à chaud

Après le prépressage, les mats sont pressés à chaud. Les températures des presses sont généralement comprises entre 100 et 140 °C. Les résines à base d'urée durcissent habituellement entre 100 et 130 °C. La pression dépend de beaucoup de facteurs mais est généralement comprise entre 14 et 35 kg/cm² pour les panneaux de densité moyenne. Avant d'entrer dans la presse chaude, les mats sont habituellement à une humidité de 10 à 15 %, qui est réduite de 5 à 12 % en sortie.

Les presses peuvent être mono-étages, multi-étages ou en continu. Les temps de pressage varient selon le type d'adhésif utilisé, une résine UF nécessite en général 6 à 8 secondes par millimètre de panneau alors qu'il faut entre 13 et 15 secondes par millimètre dans le cas d'une résine PF.

Quelques panneaux de particules sont fabriqués par extrusion. Dans ce cas, la formation et le pressage se font lors de la même opération. Ces panneaux de particules possèdent des particules orientées dans un plan perpendiculaire à un plant du panneau, ce

qui donne des propriétés différentes des panneaux obtenus par pressage à plat (Rowell et al., 1997).

g) Séchage et finition du panneau

La principale fonction du séchage est d'abaisser la température du panneau afin d'éviter les phénomènes d'hydrolyse lors de l'empilement des panneaux.

Le panneau est ensuite découpé pour lui donner les dimensions souhaitées et pour rendre les bords droits. Les pertes lors de la découpe sont généralement de 0,5 à 8% selon la taille des panneaux et le procédé utilisé. Les coupe-bordures sont généralement des scies en carbure de tungstène. Les panneaux sont ensuite poncés ou rabotés avant emballage et expédition.

Les panneaux peuvent aussi être plaqués ou recouvert par un autre matériau pour offrir une meilleure surface et améliorer les propriétés mécaniques. Des étapes de finitions supplémentaires comme une application de laque ou une peinture peuvent être effectués, ainsi que l'application d'un retardateur chimique de flamme (Rowell et al., 1997).

2.2. Étapes de fabrication des panneaux de fibres

La principale différence entre les panneaux de particules et les panneaux de fibres est le broyage poussé du matériau. Les panneaux de fibres exploitent davantage la nature fibreuse des matières lignocellulosiques pour profiter d'une meilleure résistance. La matière est placée entre deux disques, dont un est statique et l'autre rotatif. La matière est déchiquetée, coupée et rongée en fibres et faisceaux de fibres.

Le raffinage des fibres peut être amélioré par une cuisson à la vapeur ou des traitements chimiques. La vapeur permet d'affaiblir les liens entre la lignine et les fibres cellulosiques. Les traitements chimiques, essentiellement basiques, sont aussi utilisés pour affaiblir les liaisons des lignines. Ces traitements améliorent la qualité des fibres et permet de réduire la quantité d'énergie nécessaire au broyage (Rowell et al., 1997).

Les panneaux de fibres sont classés par densité et peuvent être fabriqués par voie sèche ou par voie humide. Les procédés par voie sèche sont applicables aux panneaux de haute densité (panneau dur ou HDF : high density fiberboard) et de densité

moyenne (MDF : medium density fiberboard). Les procédés par voie humide sont utilisables pour le HDF et les panneaux isolants à faible densité.

a) Procédé de fabrication par voie sèche

Les panneaux de fibres et les panneaux de particules sont fabriqués de manière similaire par voie sèche. La résine et les différents additifs peuvent être introduits dans les fibres à l'aide de sprays dans des mélangeurs à court temps de rétention ou ajoutés aux fibres entre l'étape de raffinage des fibres et le séchage à l'air. Les fibres imprégnées sont étalées avec de l'air en un mat avant pressage.

Le procédé de fabrication des panneaux de fibres diffère des panneaux de particules en plusieurs points. D'abord, les panneaux de fibres sont prépressés dans des presses à bandes. Le mat densifié est soit coupé à l'aide de couteaux à disques et transféré dans une presse à multi-étages avec des températures de 190 à 210 °C, soit pressé à l'aide d'une presse continue. L'humidité du panneau influence grandement la densité, l'humidité est donc constamment suivie par des capteurs d'humidité à infrarouge (Rowell et al., 1997).

b) Procédé de fabrication par voie humide

Plusieurs éléments diffèrent lors du procédé par voie humide. Les fibres sont distribuées en mat à l'aide d'eau. Ce procédé dérive des technologies de fabrication du papier. Quelques types de panneaux réalisés par voie humide ne contiennent pas de liant additionnel : si la matière lignocellulosique contient assez de lignine et si elle est retenue lors du processus de raffinage, la lignine peut servir de liant. Sous la chaleur et la pression, la lignine va agir comme un adhésif thermoplastique en augmentant le nombre de liaisons hydrogène.

Le pressage se fait sur des presses multi-étages chauffées par vapeur ou eau chaude. Le cycle de pressage se compose de trois phases et dure de 6 à 15 minutes. La première phase est à haute pression et sert à évaporer de l'eau tout en amenant le panneau à l'épaisseur désirée. L'eau s'évapore lors de la deuxième phase. La dernière phase est relativement courte et donne le durcissement final. Les pressions maximales utilisées sont autour de 50 kg/cm². Des températures jusqu'à 210 °C sont utilisées pour accélérer l'évaporation d'eau et donc augmenter la cadence de production. Un manque d'évacuation d'humidité affecte la résistance et peut donner des cloquages dans le panneau (Rowell et al., 1997).

2.3. Panneaux contreplaqués

Les panneaux contreplaqués sont constitués de différents placages de bois collés. Ils peuvent être soit décoratifs, soit structuraux et peuvent être fabriqués à partir de nombreuses essences telles que le peuplier, le douglas, le hêtre, le chêne, le sapin, le mélèze ou l'okoumé. On parle classiquement de triplis pour un panneau contreplaqué de trois placages. Pour augmenter la résistance des contreplaqués, on peut soit augmenter le nombre de plis, soit augmenter leur épaisseur (Irle and Barbu, 2010). La qualité du contreplaqué dépend surtout de l'essence de bois, la qualité des placages et du type d'adhésif. Le nombre de placages est très souvent impair pour en assurer la stabilité dimensionnelle. Plusieurs essences peuvent être utilisées dans un même panneau (généralement du résineux à l'intérieur et du feuillu en surface pour les contreplaqués décoratifs) (Rowell, 2012).

Lors de la fabrication des contreplaqués, chaque pli est placé de façon perpendiculaire par rapport au précédent. Les placages sont obtenus par déroulage des grumes de bois, ils sont ensuite séchés avant d'être encollés. L'application de la colle se fait le plus souvent par rouleaux. L'encollage est suivi d'un pressage à froid avant un pressage à chaud, entre 100 et 165 °C avec une pression de 1,2 à 1,4 MPa selon l'adhésif. L'épaisseur totale d'un panneau varie généralement entre 1,6 et 76 mm selon les applications (Rowell, 2012).

Annexe B. COMPARAISON PRÉLIMINAIRE DES HYDROLYSES PAR ACIDE SULFURIQUE ET ACIDE TRIFLUOROACÉTIQUE

Afin de déterminer les conditions d'hydrolyses les plus adaptées à notre matière pour la détermination des taux de sucres composant les polysaccharides, une étude préliminaire a été menée. Deux méthodes d'hydrolyse décrites dans la littérature ont été expérimentées et comparées :

- une méthode à l'acide sulfurique à 72 % (m/m), classiquement utilisée pour la détermination du taux de lignine de Klason dans le bois, normalisée TAPPI 222 (TAPPI, 2006a) ;
- méthode à l'acide trifluoroacétique 2M, utilisée dans la littérature notamment pour l'analyse des marcs (Arnous and Meyer, 2009; Vidal et al., 2001).

Cette étude a été réalisée sur l'extrait Goyard 2A après lyophilisation (voir Chapitre 2.III.2.1, « Extraction de tannins condensés à la distillerie Jean Goyard », page 56).

La fraction insoluble dans l'acide représente 13 % (par rapport à la matière sèche initiale) de l'extrait dans le cas de l'hydrolyse à l'aide de l'acide sulfurique à 72 %. Elle est de 26 % pour une hydrolyse avec l'acide trifluoroacétique 2M. Ces différents taux suggèrent une dépolymérisation moins efficace des polysaccharides dans le cas de l'acide trifluoroacétique par rapport à l'acide sulfurique.

Le Tableau 25 suivant présente les taux de sucres obtenus après dépolymérisation des polysaccharides contenus dans les extraits par l'acide sulfurique et par l'acide trifluoroacétique. Le dosage des sucres et des acides uroniques se fait à l'aide d'une chromatographie échangeuse d'anions haute performance avec détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD).

	Rha	Ara	Gal	Glc	Xyl	Man	GalUA	GlcUA	Total
Acide sulfurique à 72 %	0,80	2,36	1,65	0,88	0,28	1,57	2,70	0,26	10,56
Acide trifluoroacétique 2 M	0,85	2,24	1,44	0,76	0,16	1,33	0,77	0,40	8,01

Rha : rhamnose, Ara : arabinose, Gal : galactose, Glc : glucose ; Xyl : xylose, Man : Mannose ; GalUA : acide galacturonique, GlcUA : acide glucuronique

Tableau 25. Taux de sucres dans l'hydrolysats d'un extrait hydrolysé à l'aide d'acide sulfurique et d'acide trifluoroacétique (en g/100 g d'extrait sec).

On constate que des teneurs en sucres plus importantes sont obtenues dans le cas d'une hydrolyse avec l'acide sulfurique (en dehors du rhamnose et de l'acide glucuronique qui sont minoritaires). Ce résultat suggère que l'acide sulfurique permet une hydrolyse plus efficace des extraits en vue d'une analyse des sucres qu'ils contiennent.

 **L'acide sulfurique sera utilisé pour l'ensemble des essais afin de déterminer les fractions insolubles dans l'acide ainsi que les taux de sucres dans les extraits.**

Annexe C. COMPARAISON DE DEUX MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU TAUX DE POLYPHÉNOLS

Les taux de polyphénols des extraits obtenus en distillerie et post-traités présentés dans le Chapitre 4 ont été déterminés par deux méthodes différentes :

- par la méthode de détermination des taux de polyphénols totaux de Folin présentée dans le Chapitre 2.II.5 (« Dosage du taux de polyphénols totaux », page 53), étalonnée à l'acide gallique ;
- par une mesure de densité optique avec un spectrophotomètre UV-visible à 280 nm (décrite dans le Chapitre 2.II.6, « Mesure du taux de polyphénols par dosage spectrophotométrique à 280 nm », page 53), dont l'étalonnage a été réalisé avec une solution aqueuse de catéchine. Les concentrations des solutions aqueuses d'extraits ont été préalablement déterminées afin de calculer les concentrations en gramme de polyphénols par gramme d'extrait sec.

La courbe présentant les taux obtenus par la méthode de densité optique à 280 nm en fonction des taux obtenus par la méthode de Folin est représentée dans la Figure 72.

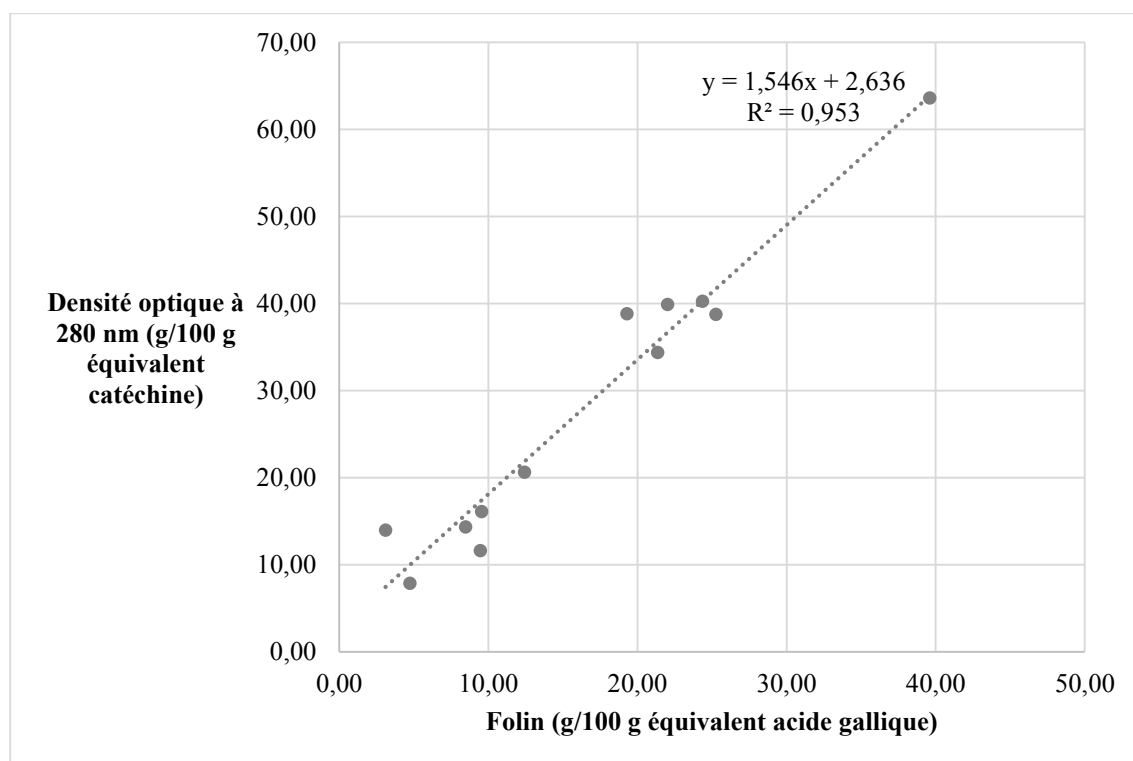


Figure 72. Taux de polyphénols déterminés par la méthode de densité optique à 280 nm en fonction des taux de polyphénols obtenus par la méthode de Folin pour 12 extraits différents issus de marcs de raisins.

🌿 **La corrélation entre les taux obtenus par les deux méthodes est bonne pour l'ensemble des extraits analysés. La méthode de mesure de densité optique pourrait donc être une méthode facile à mettre en œuvre en distilleries pour juger de la richesse d'une solution en polyphénols en première approche.**

Annexe D. MÉLANGE ADHÉSIF DE TANNINS DE RAISIN ET DE TANNINS DE PALÉTUVIER

I. Introduction de l'étude

Le but de cette étude est de vérifier la faisabilité de l'utilisation d'un mélange d'extraits issus de deux biomasses résiduelles en tant qu'adhésif. Un extrait de tannins condensés provenant d'écorce de palétuvier de Malaisie ainsi qu'un extrait de tannins condensés de marcs de raisins français ont été utilisés.

La majeure partie de ce travail a été réalisée à l'Universiti Sains Malaysia (USM), située à Penang, dans le cadre d'un attachement de recherche qui s'est déroulé de juin à septembre 2013.

II. Matériels et méthodes de l'étude

1. Matériels

L'écorce de palétuvier (Bakau minyak : *Rhizophora apiculata* Blume) provient de l'entreprise Larut Matang, située à Taiping (Malaisie), qui produit du charbon de bois de mangrove. Cette écorce constitue un déchet non-valorisé pour cette entreprise. L'écorce a été séchée à température ambiante et broyée à 0,25 mm, avant d'être à nouveau séchée dans une étuve à 103 °C jusqu'à masse constante. L'extraction des tannins a été menée en laboratoire avec un mélange acétone/eau de 70/30 (v/v) pendant 72 h, à 30 °C (Abdul Rahim, 2005). L'acétone est évaporée avec un évaporateur rotatif dont la température est fixée à 40 °C et à pression réduite. La fraction aqueuse contenant l'extrait de palétuvier est lyophilisée.

L'extrait de marcs de raisins utilisé pour cette étude proviennent de l'extraction Goyard 2A décrite dans le Chapitre 2.III.2.1 (« Extraction de tannins condensés à la distillerie Jean Goyard », page 56).

2. Méthodes

Les méthodes d'analyses sont les mêmes que celles décrites auparavant :

- « Dosage du taux de tannins condensés » (Chapitre 2.II.4, page 51) ;
- « Préparation de résine phénol-formaldéhyde » (Chapitre 2.V.3, page 62) ;
- « Analyses thermomécaniques des adhésifs » (Chapitre 2.V.2, page 62) ;
- « Fabrication et échantillonnage des panneaux de particules » (Chapitre 2.VI.1, page 64) ;
- « Détermination de la cohésion interne des panneaux de particules » (Chapitre 2.VI.3, page 65).

L'ensemble des formulations de tannins utilisées est composée d'une solution aqueuse à 40 % d'extrait sec avec 5 % de paraformaldéhyde, par rapport à la masse d'extrait sec. Les formulations sont portées à pH 10 avec de la soude à 33 %.

Pour la détermination du temps de gel, un appareil GelTimer Polytech "H" de marque Polymer Technologies PTE LTD (Singapour) a été utilisé. Environ 80 g de formulation dont le temps de gel est à déterminer sont placés dans une coupelle incluse dans l'appareil préchauffé à 100 °C. La machine effectue alors une agitation constante avec une tige métallique jusqu'à la réticulation de la résine. Le temps de gel est donné par un minuteur intégré dans l'appareil.

Les résines adhésives utilisées pour la fabrication des panneaux de particules sont constituées de 50 % de résine phénol-formaldéhyde (PF) et de 50 % de résine tannin-formaldéhyde (TF), de la même manière que dans le Chapitre 5.III (« Adhésifs composés de résine phénol-formaldéhyde et de résine tannin-formaldéhyde », page 125).

III. Résultats de l'étude

Les taux de tannins condensés ainsi que les temps de gels pour les formulations tannin-formaldéhyde ont été déterminés pour les extraits de palétuviers et les extraits de marcs de raisins. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 26.

	Taux de tannins condensés (g/100 g d'extrait sec)	Temps de gel (secondes)
Extrait de palétuvier	139,68	155
Extrait de marcs de raisins	14,14	938

Tableau 26. Temps de gel de formulations TF réalisées avec l'extrait de palétuvier et avec l'extrait de marcs de raisins ; et taux de tannins condensés dans les extraits.

L'extrait de palétuvier présente un taux de tannins condensés presque dix fois supérieur à celui de l'extrait de marcs de raisins. Ceci se traduit par le temps de gel de l'extrait de palétuvier inférieur à celui de l'extrait de marcs de raisins, montrant la grande réactivité de l'extrait de palétuvier à pH 10.

Le Tableau 27 montre les modules d'élasticité pour les résines tannin-formaldéhyde ainsi que les cohésions internes pour les panneaux réalisés avec 50 % de résine phénol-formaldéhyde et 50 % de résine tannin-formaldéhyde.

Composition de la résine tannique utilisée	Module d'élasticité à 195 °C (MPa) ^a	Cohésion interne du panneau de particules (MPa) ^b
Extrait de palétuvier	907	0,28
Extrait de marcs de raisins	3 175	0,19
50 % extrait de palétuvier +50 % extrait de marcs de raisins	2 041	0,20

^a Formulations pour les analyses thermomécaniques : résine tannin-formaldéhyde à pH 10 à 40 % d'extrait sec comportant 5 % de paraformaldéhyde.

^b Formulations sont les panneaux : 50 % de résine phénol-formaldéhyde et 50 % de résine tannins-formaldéhyde. Les résines tannin-formaldéhyde sont utilisées en solution de pH 10 à 40 % d'extrait sec et comportent 5 % de paraformaldéhyde par rapport à la masse d'extrait.

Tableau 27. Modules d'élasticité à 195 °C déterminés par analyses thermomécaniques de formulations TF et cohésions internes de panneaux de particules encollés avec des formulations mélangeant des résines PF et TF réalisées avec des extraits de tannins de palétuviers et de marcs de raisins.

Aucune des formulations testées ne permet d'obtenir la valeur de cohésion interne de 0,35 MPa nécessaire pour répondre aux exigences de la norme NF EN 312 (AFNOR, 2010) pour ce type de panneaux. Étonnamment, la formulation TF de marcs de raisins donne un module d'élasticité à 195 °C bien supérieur à celui obtenu par la formulation de palétuvier. Ce résultat est en contradiction avec le résultat de cohésion interne des panneaux réalisés avec ces formulations TF : le panneau encollé avec la résine TF de palétuvier donne une résistance mécanique supérieure à celle du panneau dont la résine TF provient de marcs de raisins. La seule explication qui a pu être avancée pour justifier ces résultats est la différence de viscosité des deux formulations (la résine TF de palétuvier portée à pH 10 est relativement plus visqueuse que la résine TF de marcs de

raisins), qui a pu influencer sur répartition de la résine et son éventuelle absorption par les particules de bois.

Le mélange à parts égales d'extrait de palétuvier et d'extrait de marcs de raisins permet de manière cohérente d'obtenir des résultats intermédiaires dans chacune des analyses effectuées.

IV. Conclusion de l'étude

Des extraits provenant de résidus forestiers (écorce de palétuvier) et agricoles (marcs de raisins) ont pu être obtenus. Il a été démontré que l'extrait de palétuvier présente un taux de tannins relativement plus important que l'extrait de marcs de raisins. Des panneaux de particules dont l'adhésif est en partie constitué d'extraits de palétuvier et d'extraits de marcs de raisins (séparément et mélangés) ont été fabriqués en laboratoire avec succès. Ces panneaux ne satisfont pas à la norme européenne en termes de résistance mécanique. L'emploi d'une résine synthétique telle que le pMDI pourrait améliorer les performances mécaniques de ces formulations.

Valorisation des marcs de raisins épuisés : vers un procédé d'extraction de tannins condensés à grande échelle pour la production d'adhésifs pour panneaux de particules

Les déchets issus de l'industrie vinicole française sont traditionnellement traités et valorisés en distilleries. Ce travail porte sur l'étude de la valorisation à échelle industrielle d'un des résidus ultimes des distilleries : le marc de raisin épuisé. Les marcs issus de différents bassins de productions français ont été caractérisés chimiquement, principalement par leur taux de tannins condensés et de sucres. Les conditions d'extraction des tannins condensés ont été optimisées en laboratoire puis le procédé a été transféré à l'échelle industrielle.

Plusieurs extractions ont été menées dans trois distilleries partenaires et l'analyse chimique (en termes de polyphénols, de tannins condensés, de sucres et de matières inorganiques) des différentes fractions isolées a été réalisée. Des extraits industriels ont permis la fabrication du premier panneau de particules dont l'adhésif est constitué à 80 % de tannins de marcs de raisins et renforcé à l'aide d'une résine synthétique satisfaisant à la norme européenne de cohésion interne. Ces extraits industriels ont également partiellement substitué une résine phénol-formaldéhyde pour la production de panneaux de particules. Différents post-traitements ont été réalisés sur les extraits de marcs afin d'en augmenter la réactivité chimique vis-à-vis d'agents de réticulation. Une filtration à un seuil de coupure de 1 μm a entraîné une légère amélioration des performances adhésives, alors qu'une hydrolyse acide de l'extrait les a dégradées. Un procédé d'ultrafiltration des extraits à 5 kDa ou 1 kDa a permis d'obtenir des extraits beaucoup plus réactifs et ouvre des perspectives pour la production d'adhésifs biosourcés pour le bois.

Mots clés : tannins condensés, marcs de raisins, adhésifs, extraction, panneaux de particules, transfert industriel.

Valorization of spent grape pomace: towards a process to extract condensed tannins in a large scale for the production of adhesives for particleboards

Wastes from the French wine industry are traditionally treated and upgraded in distilleries. This work deals with the study of an industrial-scale valorization of a final waste from distilleries: the spent grape pomace. Pomace from different French production areas were chemically characterized, in terms of condensed tannins and polysaccharides. An extraction process of condensed tannins has been optimized in laboratory and was then transferred to an industrial scale.

Several extractions were carried out in three partner distilleries and chemical analysis (in terms of polyphenols, condensed tannins, sugars and inorganics) of the different isolated fractions were performed. Industrial extracts were used for the elaboration of the first particleboard whose adhesive constituted by 80% of grape pomace tannins and strengthened with a synthetic resin to satisfy the European standard for internal bond. These industrial extracts were also used to partially substitute a phenol-formaldehyde resin for the production of particleboards. Different post-treatments were performed on the pomace extracts in order to increase their chemical reactivity toward cross linking agents. Filtration with a cut-off of 1 μm led to a slight improvement in adhesive performances, whereas acid hydrolysis of the extract have degraded it. An ultrafiltration process of the extracts at 5 kDa or at 1 kDa enabled to get much more reactive extracts and opened up prospects for the production of bio-based adhesives for wood.

Keywords: condensed tannins, grape pomace, adhesive, extraction, particleboards, industrial transfer.