



HAL
open science

Au cœur de la raffinerie sèche du végétal : description mécanistique des procédés et conception de poudres fonctionnalisées pour la chimie, l'énergie et les matériaux

Claire Mayer-Laigle

► To cite this version:

Claire Mayer-Laigle. Au cœur de la raffinerie sèche du végétal : description mécanistique des procédés et conception de poudres fonctionnalisées pour la chimie, l'énergie et les matériaux. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Montpellier (UM), FRA, 2022. tel-03744490

HAL Id: tel-03744490

<https://hal.inrae.fr/tel-03744490>

Submitted on 3 Aug 2022

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

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



Au cœur de la raffinerie sèche du végétal :
description mécanistique des procédés et conception
de poudres fonctionnalisées pour la chimie, l'énergie et
les matériaux.

Mémoire rédigé par Claire Mayer-Laigle

en vue de l'obtention du diplôme

Habilitation à diriger des recherches

École doctorale GAIA, discipline : génie des procédés, section CNU 62

Préambule

Je déclare avoir respecté, dans la conception et la rédaction de ce mémoire d'HDR, les valeurs et principes d'intégrité scientifique destinés à garantir le caractère honnête et scientifiquement rigoureux de tout travail de recherche, visés à l'article L.211-2 du Code de la recherche et énoncés par la Charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et la Charte d'intégrité scientifique de l'Université de Montpellier. Je m'engage à les promouvoir dans le cadre de mes activités futures d'encadrement de recherche.

Avant-Propos

A travers cet avant-propos, j'ai souhaité retracer de manière un peu plus vivante que sur les pages plus formelles qui suivront, le fil rouge de mon parcours professionnel qui peut paraître au premier abord un peu chaotique... mais la science, en particulier lorsqu'elle vise à décrire la matière végétale et les milieux granulaires n'est pas uniquement faite de corrélations linéaires.

Il y a ceux qui se découvrent très tôt une vocation et il y a ceux qui cherchent un peu plus longtemps leur voie... ce fut mon cas. Étant dyslexique, l'apprentissage en salle de classe m'a toujours paru laborieux. Plutôt rêveuse, mon esprit avait tendance à s'échapper hors de la salle, et se passionnait pour les feuilles des arbres dansant dans le vent ou se laissait aspirer par la neige qui tombait sur les Pyrénées ariégeoises. Pourtant cette fascination pour la nature ne m'a spontanément pas conduit à développer une passion pour les sciences du vivant.

Au lycée, à la recherche d'inspiration face à une orientation, je découvris au hasard d'une fiche, le métier de chercheur en chimie. La fiche me marqua et l'idée resta un peu en suspens... Je choisis donc la voie scientifique où je trouvais que la mise en place d'une démarche logique rendait l'apprentissage plus ludique.

Les résultats obtenus au lycée m'ont conduit en classe préparatoire puis en école d'ingénieur, que je choisis généraliste, pour me laisser ouvert le champ des possibles. C'est là que j'ai découvert le génie des procédés, alliant les sciences physiques et chimiques. En dernière année d'ingénieur, je choisis l'option des procédés pour l'environnement, y ajoutant ainsi mon goût pour la nature. Un stage de recherche dans une université américaine réactiva mon intérêt pour la recherche mais la durée d'une thèse avec 3 années d'études supplémentaires me rebutait encore un peu.

Mes premières années professionnelles n'ont pas été linéaires. Une première expérience en tant qu'ingénieur procédés dans une PME, suivi d'une mission humanitaire en Syrie en tant qu'enseignante, m'ont d'abord donné envie de préparer le concours du CPAES Physique-Chimie en candidat libre avec l'objectif de transmettre une passion aux jeunes, et à les aider à construire un esprit critique. Cette préparation, en autonomie, m'a permis de prendre conscience que ce que j'aimais avant tout c'était apprendre par moi-même, croiser les idées, réfléchir et innover... ce qui m'a finalement conduit à démarrer une thèse. Je ne saurais jamais trop remercier Henri Berthiaux et Cendrine Gatumel qui m'ont offert cette opportunité après un parcours peu standard. Leur bienveillance et leur approche de la recherche, entre science et philosophie, a orienté ma carrière dans cette voie.

A l'issue de cette thèse, qui m'a fait découvrir la complexité des milieux granulaires, j'ai intégré l'INRA en tant qu'ingénieur de recherche et pris la responsabilité d'une plateforme de transformation des produits végétaux, tout en menant en parallèle des activités de recherche sur cette thématique. Après ces 8 années passionnantes à la fois en termes de management et de recherche, j'ai souhaité prendre un temps de recul pour me consacrer de manière plus exclusive à des activités de recherche. Ayant obtenu une bourse Marie-Curie, j'ai aujourd'hui la chance de pouvoir travailler en tant que chercheur invité à l'institut SCION, à Rotorua en Nouvelle Zélande, découvrant ainsi de nouvelles pratiques de la recherche et m'enrichissant du partage avec des collègues originaires de nombreux pays. La question de la rédaction de l'HDR s'est donc tout naturellement posée à ce stade et m'a conduit à entamer ce processus de réflexion sur ces dernières années et à proposer des perspectives pour les années à venir.

Sommaire général

| | |
|--|-----|
| Préambule | 2 |
| Avant-Propos | 3 |
| Sommaire général | 4 |
| Liste des tableaux | 5 |
| Liste des figures | 6 |
| Introduction générale | 10 |
| Chapitre 1 : Curriculum Vitae étendu | 11 |
| Chapitre 2 : Synthèse des activités de recherche | 25 |
| Chapitre 3 : Perspectives de recherche | 91 |
| Chapitre 4 : Production scientifique | 103 |
| Conclusion Générale | 111 |
| Bibliographie | 112 |
| Annexes | 119 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Collaborations académiques internationales..... | 13 |
| Tableau 2 : Collaborations académiques nationales | 14 |
| Tableau 3 : Synthèse des projets de recherche dans lesquels j'ai été impliquée soit en tant que participant soit en tant que coordinateur. | 15 |
| Tableau 4 : Prestations de service coordonnées en tant que responsable de la plateforme PLANET.... | 18 |
| Tableau 5 : Composition de différentes matières lignocellulosiques (en % matière sèche)[16] | 31 |
| Tableau 6 : Paramètres opératoires retenus pour l'étude du broyage au sein d'un broyeur à boulets, d'un broyeur à billes agitées et d'un broyeur vibrant. | 45 |
| Tableau 7 : Temps spécifique de broyage pour l'écorce de pin maritime et la paille de blé au sein des trois broyeurs à médias broyants | 48 |
| Tableau 8 : Valeurs médianes du diamètre , de l'élongation et de la convexité pour les poudres d'écorce et de paille issues d'un broyeur intermédiaire (broyeur à couteaux suivi d'un broyage à impact)..... | 54 |
| Tableau 9 : Propriétés rhéologiques des poudres d'écorce et de paille issues des trois broyeurs batch : RBM, SBM et VBM. | 61 |
| Tableau 10 : Synthèse de la production scientifique | 104 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Représentation schématique des différents projets dans lesquels j'ai été impliquée depuis 2012 soit en participation soit en tant que coordinateur/coordonateur scientifique..... | 17 |
| Figure 2 : Concept de bioraffinerie et de raffinerie sèche..... | 28 |
| Figure 3 : Organisation structurale d'un bois de conifère à différentes échelles d'après un diagramme proposé par Mark Harrington [6] | 29 |
| Figure 4 : Organisation et composition chimique des trois principaux composants de la biomasse lignocellulosique | 30 |
| Figure 5 : Structuration de la matière végétale aux différentes échelles et domaines d'action des procédés de raffinerie sèche | 32 |
| Figure 6 : Procédés pour le fractionnement de la biomasse | 33 |
| Figure 7 : Classement des différentes technologies de broyage en fonction de leur consommation énergétique, de leurs plages de fonctionnement et de la rapidité du broyage [23]..... | 37 |
| Figure 8: Représentation schématique des différentes sollicitations mécaniques appliquées au sein d'un broyeur. (a) : impact, (b) : compression, (c) : cisaillement, (d) : attrition. [23]..... | 39 |
| Figure 9 : Particule présentant une population de défauts. Le champ des contraintes appliquées est représenté en couleurs (du bleu au rouge) (a) ; Endommagement de la particule après rupture (en rouge : position des défauts, en bleu : pas d'endommagement, en blanc : 100 % d'endommagement) (b) ; Fragments issus du test (un fragment = une couleur = une particule) (c) d'après [47]..... | 40 |
| Figure 10 : Organisation structurale du liège (tissu du suber pour le chêne liège) et composition des parois..... | 41 |
| Figure 11 : Types de propagation des chemins de fractures au sein d'un tissu végétal. Exemple des cellules de liège (suber). (a) : propagation intercellulaire, (b) : propagation intracellulaire..... | 41 |
| Figure 12 : Fibres de lin avant broyage (a) ; fibres de lin après broyage sur un broyeur à impact (b); fibres de lin après deux étapes de broyage, broyeur impact et broyeur à cisaillement (c), fibres de lin après broyage sur un broyeur à boulets pendant 9 h (d)..... | 42 |
| Figure 13 : Broyeur MM400, principe de fonctionnement et configurations pour simuler respectivement des sollicitations mécaniques prépondérantes d'impact (configuration a) ou d'attrition (configuration b)..... | 43 |
| Figure 14 : Puissance dissipée dans chacune des configurations a et b en fonction du coefficient de restitution (CoR) [13]..... | 44 |
| Figure 15 : Énergie cinétique et rapport de surface médias broyant/surface poudre dans le broyeur à boulets (a), le broyeur à billes agitées (b) et le broyeur vibrant (c)..... | 46 |
| Figure 16 : Énergie spécifique de broyage pour l'écorce de pin maritime (a) et la paille de blé (b) au sein des 3 broyeurs à médias broyants, en $k.Wh.t^{-1}*10^2$ | 48 |
| Figure 17 : Les différentes lois de broyage et leurs plages d'application [16]..... | 50 |
| Figure 18 : Évolution de la surface créée lors du broyage de l'écorce de pin maritime et de la paille de blé au sein de 3 broyeurs à corps broyants | 50 |

| | |
|---|----|
| Figure 19 : Distribution granulométrique de l'écorce de pin (bark) et de la paille de blé (straw) après un broyage intermédiaire (a) et après un broyage ultrafin (b). Représentation schématique des principaux indicateurs de la distribution (d10, d50, d90 et span)..... | 52 |
| Figure 20 : Pourcentage volumique des particules en fonction de l'élongations et de leurs diamètres au sein des échantillons d'écorce (a) et de paille (b)..... | 54 |
| Figure 21 : Distributions cumulées de l'élongation pour les poudres de paille issues des trois broyeurs à corps broyants (RBM, SBM et VBM) : particules inférieures à 20 µm (a) et particules supérieures à 20 µm (b) | 55 |
| Figure 22 : Cinétiques de broyage et images MEBE d'agglomérats obtenus lors du broyage de quartz (a) et de particules d'écorces au sein du broyeur modèle MM400 (b)[13, 41]. Sur la figure a, le trait en grisé correspond à la distribution granulométrique avant broyage. | 56 |
| Figure 23 : Évolution de la surface spécifique en fonction de l'énergie (a) pour différentes conditions de broyage dans le broyeur MM400 (a) et pourcentage de particules en dessous de 0,5 µm en fonction de la surface spécifique de la poudre (b) | 57 |
| Figure 24 : Soft et hard agglomérations mesurées au sein des différents broyeurs à corps broyants (RBM, SBM et VBM) pour des particules de paille et d'écorce de pin [49]. | 59 |
| Figure 25 : Analyse en composante principale pour des poudres de pin maritime (PB), de paille de blé (WS) et de bois de hêtre (Arbocel) à différentes tailles, issues de différentes technologies de broyage. (a) projection des données expérimentales selon les deux composantes principales obtenues et (b) cercle des corrélations..... | 61 |
| Figure 26 : Propriétés physico-chimiques normalisées des fibres de lin avant, après 10 h et après 23 h de broyage dans un broyeur vibrant à boulets (VBM) [48]. | 63 |
| Figure 27 : Comparaison des propriétés des poudres et des indicateurs d'efficacité énergétiques pour les poudres issues des 3 broyeurs batch dans le cas de l'écorce (a) et de la paille (b) | 64 |
| Figure 28 : Représentation schématique de particules issues du broyage et les possibilités de tri selon les propriétés morphologiques, aérodynamiques ou électrostatiques. | 67 |
| Figure 29 : Schéma de fractionnement par voie sèche de grignons d'olives (olive pomace) pour des applications matériaux [73]. | 68 |
| Figure 30 : exemples de technologies de séparation basées sur les propriétés aérodynamiques des particules : table densimétrique – UMR Qualisud (a) et station de turbo-séparation équipée d'un sélecteur dynamique – UMR IATE (b)..... | 69 |
| Figure 31 : Distributions granulométriques obtenues après le broyage de son d'avoine sur différentes technologies de broyage. Les courbes bleue (broyeur à abrasion) et violette (broyeur à jet d'air) correspondent aux broyeurs générant principalement de l'impact et de l'attrition, les courbes rouge (broyeur à broches) et verte (broyeur à haut cisaillement) aux broyeurs générant plutôt du cisaillement[5]. | 70 |
| Figure 32 : Images MEBE et distribution granulométrique de poudres de paille de blé brutes (WSF) et de poudres de paille triées par turbo-séparation : WSF-coarse (particules grossières issues du tri) et WSF- fine (particules fines issues du tri) [74]. | 71 |
| Figure 33 : Deux dispositifs de séparation électrostatique : séparateur triboélectrique (a) et séparateur à décharge couronne (b) [75]...... | 72 |
| Figure 34 : teneur en acide phytique des différentes fractions obtenues par tri électrostatique de gros sons de blé dur (GS-BD) et de gros sons de blé tendres (GS-BT)..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figure 35 : Séparation électrostatique de sarments de vigne. Protocole opératoire (a), couleurs des fractions obtenues à l'issue des opérations de tri (b) et analyses infra-rouge des différentes fractions (c) [77]. | 74 |
| Figure 36 : Séparation d'une fraction issue du broyage et du tamisage de la balle de riz par tri électrostatique. Présentation des rendements et de la distribution des cendres dans les différentes sous-fractions. | 74 |
| Figure 37 : Dispositif de séparation électrostatique. Montage d'origine (a). Simulation numérique et nouvelle configuration, similaire à celui d'origine (b) et dans une configuration à 3 voies (c). | 75 |
| Figure 38 : Prototype développé pour la mesure de la charge des particules. Plan de la cage de Faraday (a). Dispositif en fonctionnement : la cage de Faraday est reliée à un électromètre de précision (b). | 77 |
| Figure 39 : Courbe de décroissance de charge pour du liège (a), de la semoule (b), des copeaux de bois (c), représentation schématique de la charge des particules dans le cas d'un dépôt multicouche sur le convoyeur (d) [80]. | 78 |
| Figure 40 : Les différents tissus constituant l'écorce de pin Douglas, et leurs compositions. | 79 |
| Figure 41 : Itinéraires technologiques proposés pour l'obtention d'une part d'une fraction enrichie en tanins (a) et d'autre part une fraction enrichie en taxifoline (b). | 80 |
| Figure 42 : Cahier des charges des poudres combustibles destinées à l'utilisation en moteur à combustion interne. | 82 |
| Figure 43 : Représentation 3d du prototype de disperseur à poudre (a) et essai de dispersion réalisé sur des poudres d'écorce de pin maritime (b). | 83 |
| Figure 44 : Coefficients de colmatage obtenus avec le disperseur à poudre pour différentes poudres de biomasse. Une valeur nulle signifie un colmatage immédiat du disperseur, une valeur de 1 indique un bon écoulement dynamique sur la durée de l'essai. | 83 |
| Figure 45 : Protocole de préparation de poudres de biomasse torréfiées pour une application moteur à combustion. | 84 |
| Figure 46 : Influence du procédé de torréfaction à 220°C et 280°C sur la composition chimique et le pouvoir calorifique de la paille et de l'écorce. | 85 |
| Figure 47 : Surface spécifique créée en fonction de l'énergie de broyage pour l'écorce et la paille torréfiée à 280°C dans les trois broyeurs à corps broyants. | 86 |
| Figure 48 : Comparaison de l'énergie totale de production de poudres de biomasse carburant avec le pouvoir calorifique inférieur de la poudre (pourcentage : Énergie de production/PCI)[89]. | 86 |
| Figure 49 : Protocole opératoire développé pour produire des composites fluorescents imprimés en 3D à partir d'anas de lin [97]. | 88 |
| Figure 50 : Distributions volumiques des particules d'anas de lin non greffés FS (a) et greffés FG-FS (b) au sein d'éprouvettes imprimées en 3D. Distributions cumulées de la taille des pores (c). On entend par porosité, la porosité totale : ouverte + fermée | 89 |
| Figure 51 : Fluorescence observée pour les matériaux réalisés à partir des anas non greffés (FS) et greffés (FG-FS) (a). Fluorescence mesurée pour des échantillons greffés (FG-FS) en contact 24 heures avec des solutions à différents pH. | 89 |
| Figure 52 : Bols du broyeur MM400 modifiés pour permettre un broyage sous différents gaz (a). Distribution granulométrique obtenue lors du broyage d'écorce de pin en présence d'oxygène ou de graphite (b). | 94 |
| Figure 53 : Analyse IR de lin non broyé (en bleu) et de lin broyé finement soit <100 µm (en rouge). | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figure 54 : Poudre de chènevotte broyée en l'absence de fluorescéine (a) et en présence de fluorescéine (b). Toute la fluorescéine en excès a été éliminée par des lavages successifs de la poudre. | 95 |
| Figure 55 : Prototype du boulet traceur développé pour l'acquisition in-situ des données relatives au broyage. Le capteur est équipé d'une sonde de température et d'un accéléromètre 3G (a). Exemple d'enregistrement correspondant à l'accélération linéaire obtenu au sein d'un broyeur à boulet opérant en régime de cascade (b)..... | 96 |
| Figure 56 : Diversité de couleurs et de compositions chimiques pour différentes poudres issues de biomasses lignocellulosiques..... | 98 |
| Figure 57 : Outil graphique de comparaison de différents matériaux biosourcés issu de la publication de Saidani et al. (2020) [106]..... | 99 |
| Figure 58 : Granulés de composite (PHBV et poudres de biomasse) destinés à être imprimés en 3D par la technique d'impression sous forme de pâte (paste-printing) (a). Impression d'une éprouvette cire (60%) - chènevotte (40%) en paste printing (b). Impression par technique SLS pour des poudres composites (cire 60%-écorces de pin 40%) ou cire pure (c)..... | 100 |
| Figure 59 : Synthèse des différentes perspectives de recherche proposées et des questions de recherche qui en émanent. | 102 |
| Figure 60 : Nuage de mots générés à partir des titres et mots-clés de la production scientifique. | 104 |

Introduction générale

Dix années se sont écoulées depuis l'obtention de mon doctorat. Dix années riches qui m'ont permis de développer des connaissances scientifiques sur la raffinerie sèche de la matière végétale, en m'appuyant sur mes compétences en génie des procédés et des milieux granulaires. Ces connaissances ont été acquises en étroite liaison avec mes activités de management de la plateforme de recherche technologique PLANET de l'UMR IATE dédiée à la transformation des produits végétaux

Le travail d'un chercheur aujourd'hui est multitâche : recherche de financements, veille technologique, achats d'équipement, recrutement de personnel, encadrement d'étudiants, capitalisation des connaissances, valorisation des résultats, etc. L'organisation actuelle de la recherche publique française et ses sources de financements impliquent que la majeure partie des expérimentations scientifiques soit aujourd'hui réalisée par des étudiants et du personnel temporaire. Les interactions sont certes très riches mais ces situations de précarité sont aussi difficiles à vivre pour les jeunes. Le chercheur a donc également un rôle important de formation et d'accompagnement. Cette organisation n'est pas similaire dans tous les pays et/ou organisations. Ma période de détachement au sein de l'institut SCION, en Nouvelle Zélande, me permet aujourd'hui de mieux appréhender les richesses et les limites de chaque système.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été financés au travers de différents projets de recherches et prestations que j'ai coordonnés ou auxquels j'ai participé. Ces projets ont couvert un large champ thématique sur des sujets variés, avec comme point commun la valorisation des ressources végétales, en remplacement des produits pétro-sourcés, par des procédés de fractionnement voie sèche. Ce travail a été rendu possible grâce à de nombreuses collaborations avec des partenaires académiques et industriels aussi bien en France qu'à l'étranger. Ces interactions avec des interlocuteurs venant de secteurs parfois très différents ont été source d'innovation, permettant de repousser au fil des années, les limites technologiques du fractionnement par voie sèche et de développer de nouvelles applications.

Ce mémoire est organisé en 4 chapitres. Le premier reprend de manière synthétique les différentes activités en termes de recherche et de management de la recherche que j'ai conduites au cours de ces dix dernières années. Le deuxième chapitre est consacré à l'analyse des travaux de recherche menés au cours de cette période. Le troisième chapitre propose des perspectives de recherche pour les années à venir avec les moyens envisagés pour les conduire. Enfin le chapitre 4 résume l'ensemble de ma production scientifique.

Je souhaiterais également profiter de cette introduction pour remercier en quelques mots l'ensemble des collègues qui m'ont accompagnée et poussée à développer cette thématique de recherche en parallèle à l'activité de responsable de plateforme. L'équilibre à trouver a parfois relevé du funambulisme mais la complémentarité entre ces activités a été extrêmement enrichissante d'un point de vue personnel et professionnel. Enfin je ne peux clore cette introduction sans remercier ma famille, en particulier mon mari et mes trois filles qui ont toujours été à mes côtés durant ces années et m'ont même suivi à l'autre bout de la planète !

Chapitre 1 : Curriculum Vitae étendu

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1 | Formation et expérience professionnelle | 12 |
| 1.2 | Collaborations académiques | 13 |
| 1.2.1 | Internationales | 13 |
| 1.2.2 | Nationales | 14 |
| 1.3 | Contrats de Recherche et prestations de service | 15 |
| 1.3.1 | Contrats de recherche | 15 |
| 1.3.2 | Prestations de service | 18 |
| 1.4 | Encadrements de Master, d'ingénieur d'étude et de Doctorants | 18 |
| 1.4.1 | Doctorants | 18 |
| 1.4.2 | Post-doctorants | 19 |
| 1.4.3 | Ingénieurs d'étude | 19 |
| 1.4.4 | Étudiants de Licence et Master | 20 |
| 1.5 | Participation à des jury de thèses, organisations d'évènement scientifiques | 21 |
| 1.5.1 | Jurys et comités de thèse | 21 |
| 1.5.2 | Participation à des groupements de recherche | 21 |
| 1.6 | Organisation d'évènement scientifiques | 21 |
| 1.7 | Responsabilités Institutionnelles | 21 |
| 1.7.1 | Animation d'un dispositif collectif | 21 |
| 1.7.2 | Autres responsabilités institutionnelles | 22 |
| 1.8 | Activités d'enseignement et vulgarisation, médiation scientifique | 23 |
| 1.8.1 | Enseignements | 23 |
| 1.8.2 | Vulgarisation et médiation scientifique | 23 |

1.1 Formation et expérience professionnelle

Dr Claire Mayer-Laigle

ORCID Number: 0000-0003-2121-7607

Website : <https://particledynamics.fr/smartpop/>

Née le 24/10/1982 en France,

Mariée, trois enfants

Formation

- 2012 Thèse de doctorat en génie de procédés ; Université de Toulouse, école doctorale MEGEP. Réalisée au Laboratoire RAPSODEE, école des mines d'Albi, Albi, France
Sujet : Étude dynamique et effet du changement d'échelle pour plusieurs systèmes particuliers en mélangeur Turbula® : application à un mélange destiné à la fabrication de plaques composites
Directeur de Thèse et co-encadrante : Henri Berthiaux, Cendrine Gatumel
- 2005 Diplôme d'Ingénieur Généraliste de l'école des Mines d'Alès, France
Spécialité de dernière année : Procédés, environnement, développement durable
- 2000-2002 Classes préparatoires aux grandes écoles d'ingénieur, Option Physique-Chimie, Lycée Déodat de Severac, Toulouse

Expérience professionnelle

- Depuis 2020 Ingénieur de recherche INRAE, SCION Research Institute, Rotorua, New Zealand.
Chercheur invité dans le cadre d'une bourse Marie Skłodowska-Curie (Projet SMARTPOP - H2020 – MSCA- Number 893040)
- 2012- 2020 Ingénieur de recherche INRAE, UMR IATE, Montpellier, France.
Responsable d'une plateforme de recherche technologique (PLANET) et chercheur dans l'équipe de recherche PhyProDiv
- 2009- 2012 Ingénieur de recherche CNRS dans le cadre de la thèse. Laboratoire RAPSODEE, École des mines d'Albi, Albi, France.
- 2006 – 2007 Volontaire de solidarité internationale, Institut Dar Basil, Alep, Syrie.
Enseignement et encadrement dans une école supérieure
- 2005 – 2006 Ingénieur Procédés, Entreprise Norais Technologie (PME), Saint Briec, France.
Conception, dimensionnement et lancement d'une unité industrielle de traitement de boues de méthanisation en Belgique (BIOFER NV : 2 MW, 60.000 tonnes/an)
- 2005 Stage Ingénieur de recherche (6 mois), Penn State University, State College, USA.
Étude des procédés de coagulation et de floculation en amont d'une filtration par Osmose Inverse
- 2004 Stage Ingénieur Procédés (4 mois), Total E&P, Evry, France.
Études des problématiques sécurité et environnement sur les sites de production du bassin parisien
- 2003 Stage Ingénieur Recherche et développement (2 mois), Carthago Ceramic, Sfax, Tunisie
Suivi de la qualité de la production des céramiques, développement de nouveaux colorants.

1.2 Collaborations académiques

1.2.1 Internationales

Tableau 1 : Collaborations académiques internationales

| | |
|------------------------------|--|
| Nom, affiliation : | Pr Brian Dempsey, Department of civil and environmental engineering, Penn State University, State College, USA |
| Année/Durée : | 2005 – 6 mois |
| Cadre de la collaboration | Stage pour un projet de fin d'étude, école d'ingénieur |
| Nature de la collaboration : | Accueil au sein du laboratoire |
| Nom, affiliation : | Juhani Sibakov, VTT Technical Research Center, Finlande |
| Année/Durée : | 2013-2015 |
| Cadre de la collaboration | Projet Barley Boost (FP7- 605788) |
| Nature de la collaboration : | Broyage et la séparation de sons d'avoine |
| Nom, affiliation : | Laia Haurie Ibarra, Departament de Tecnologia de l'Arquitectura, Universitat Politècnica de Catalunya, 08034 Barcelona, Espagne |
| Année/Durée : | 2017-2020 |
| Cadre de la collaboration | Collaboration libre |
| Nature de la collaboration : | Séparation électrostatique de tiges de Maïs pour la conception de matériaux thermiquement isolant pour le bâtiment |
| Nom, affiliation : | Giuseppe Monteverchi Department of Life Sciences (Agri-Food Science Area), University of Modena, Italy |
| Année/Durée : | 2018-2020 |
| Cadre de la collaboration | Collaboration libre |
| Nature de la collaboration : | Séparation électrostatique de tiges sarment de vigne |
| Valorisation : | 1 publication |
| Noms, affiliation : | Marie-Joo Le Guen, Jaroslav Klapste, Yi Chen, Alan Dickson, Rob Whittton, SCION research institute, Rotorua, Nouvelle Zélande |
| Année/Durée : | 2018 – Maintenant |
| Cadre de la collaboration | Projet FluoFlax 4D (AIC-INRA/CEPIA) Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040) |
| Nature de la collaboration : | Impression 3D de matériaux composites biosourcés |
| Valorisation : | 1 publication, 1 poster dans une conférence international |
| Nom, affiliation : | Jerôme Leveueur, GNS research institute, Wellington, Nouvelle Zélande |
| Année/Durée : | 2021 - Maintenant |
| Cadre de la collaboration | Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040) |
| Nature de la collaboration : | Fonctionnalisation de poudres de biomasse par plasma |
| Nom, affiliation : | Olaf Diegel, Auckland University, Auckland Nouvelle Zélande |
| Année/Durée : | 2021 - Maintenant |
| Cadre de la collaboration | Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040) |
| Nature de la collaboration : | Impression 3D par technique SLS |
| Nom, affiliation : | Pr Lee Lynd, Darmouth College, USA |
| Année/Durée : | 2021 - Maintenant |
| Cadre de la collaboration | Projet MEFF (Contrat avec financement Privée) |
| Nature de la collaboration : | Broyage de biomasse lignocellulosique fermentée |

1.2.2 Nationales

Tableau 2 : Collaborations académiques nationales

| | |
|------------------------------|---|
| Noms, affiliation : | <i>Cendrine Gatumel, Henri Berthiaux, Laboratoire Rapsodee, Ecole des mines d'Albi, France</i> |
| Année/Durée : | 2008-2019 |
| Cadre de la collaboration | Projet ANR Mascotte |
| Nature de la collaboration : | Mélange de poudres |
| Valorisation : | 3 publications, 1 poster et 2 communications dans des conférences nationales et internationales |
| Noms, affiliation : | <i>Hélène Fulcrand, Aouf Chahinez, UMR SPO, Montpellier</i> |
| Année/Durée : | 2012-2015 |
| Cadre de la collaboration | Projet GreenEpoxy (FUI) |
| Nature de la collaboration : | Extraction de polyphénols à partir d'écorces de pin Douglas |
| Valorisation : | 1 publication, 1 brevet, 2 communications dans un congrès national et international |
| Noms, affiliation : | <i>Lucien Dascalescu, Nouredine Zouzou, Institut PPrime, Poitier</i> |
| Année/Durée : | 2012-2018 |
| Cadre de la collaboration | Projets 3BCAR consolidation 2013 Projet 3BCar Consolidation trieur 2015 Projet 3Bcar Consolidation 2018 |
| Nature de la collaboration : | Séparation électrostatique de poudres végétales |
| Valorisation : | 3 prototypes, 1 publication , 3 communications dans congrès nationaux et un international |
| Nom, affiliation : | <i>Farank Radjai, LMGC, Montpellier</i> |
| Année/Durée : | 2014-2020 |
| Cadre de la collaboration | Projet ACA (BPI France- ISI) |
| Nature de la collaboration : | Modélisation expérimentale et numérique du broyage |
| Valorisation : | 2 publications, 4 communications dans congrès nationaux et internationaux |
| Noms, affiliation : | <i>Bruno Piriou, Gilles Vaitilingom, Jean-Michel Commandré, UR BiowooEB, CIRAD Montpellier</i> |
| Année/Durée : | 2015 - Maintenant |
| Cadre de la collaboration | Projet Powderis (projet industriel) |
| Nature de la collaboration : | Propriétés fonctionnelles et d'écoulement de poudres de biomasse lignocellulosique combustibles pour des applications en moteur |
| Valorisation : | 1 prototype, 2 publications, 2 communications dans des congrès internationaux |
| Nom, affiliation : | <i>Jean-Charles Laurentie, IES Montpellier</i> |
| Année/Durée : | 2018-2020 |
| Cadre de la collaboration | Projet 3Bcar Consolidation 2018 |
| Nature de la collaboration : | Séparation électrostatique de poudres végétales |
| Valorisation : | 1 prototype |
| Nom, affiliation : | <i>Philippe Sornay, CEA, Cadarache</i> |
| Année/Durée : | 2019-2020 |
| Cadre de la collaboration | Projet CEA |
| Nature de la collaboration : | Modélisation expérimentale et numérique du broyage |
| Valorisation : | 1 prototype |

Nom, affiliation : **Alain Bourmaud, IRDL, Lorient**
Année/Durée : 2017-Maintenant
Cadre de la collaboration Collaboration Libre
 Projet FluoFlax 4D (AIC-INRA/CEPIA)
 Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040)
Nature de la collaboration : Broyage et séparation de fibres végétales (lin et chanvre), matériaux composites biosourcés, impression 3D/4D
Valorisation : 6 publications, 2 communication dans des congrès internationaux

Nom, affiliation : **Johnny Beaugrand, UR BIA, Nantes**
Année/Durée : 2017-Maintenant
Cadre de la collaboration Collaboration Libre
 Projet FluoFlax 4D (AIC-INRA/CEPIA)
 Projet Powderis (Projet industriel)
 Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040)
Nature de la collaboration : Caractérisation biochimique. Production et caractérisation d'agro-composites par extrusion. Broyage et séparation électrostatique de biomasse lignocellulosique
Valorisation : 4 publications, 1 communication dans un congrès international

Nom, affiliation : **Gabriel Paes, UMR FARE, Reims**
Année/Durée : 2017-Maintenant
Cadre de la collaboration Collaboration Libre
 Projet FluoFlax 4D (AIC-INRA/CEPIA)
 Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040)
Nature de la collaboration : Broyage et séparation et fonctionnalisation de biomasse lignocellulosique, matériaux composites biosourcés, impression 3D/4D
Valorisation : 2 publications, 1 communication dans un congrès international

Nom, affiliation : **Eric Rondet, UMR Qualisud, Montpellier**
Année/Durée : 2018-maintenant
Cadre de la collaboration Projet FluoFlax 4D (AIC-INRA/CEPIA)
 Projet SMARTPOP (H2020_MSCA_ 893040)
Nature de la collaboration : Tomographie
Valorisation : 1 publication, 1 communication dans un congrès international

1.3 Contrats de Recherche et prestations de service

1.3.1 Contrats de recherche

Au cours de ces années de recherche j'ai été amenée à coordonner et participer à différents projets de recherche résumés dans Tableau 3 ci-dessous. La Figure 1 présente également une vue synthétique de l'ensemble de ces projets.

Tableau 3 : Synthèse des projets de recherche dans lesquels j'ai été impliquée soit en tant que participant soit en tant que coordinateur.

| Nom du projet/Date | Financier/Budget | Partenaires | Rôle | Objectif du projet |
|-----------------------|------------------|---------------------|--------------|---|
| Oat Bran 2012-2013 | Privé 25 k€ | Granotec (Chili) | Coordination | Développement de procédés de fractionnement par voie sèche pour l'enrichissement en ingrédients actifs de fractions issues des sons d'avoine. |

| | | | | |
|---|---|---|---------------------------|---|
| Durum Bran 2012/2013 | Privé 120 k€ | Panzani | Participation | Développement de procédés de fractionnement par voie sèche pour l'enrichissement en ingrédients actifs de fractions issues des sons de blé dur |
| TRAFON 2013-2016 | EU- CSA FP7-KBBE-2013 Budget Total : 4 M€ Budget UMR : 230 k€ | 30 partenaires académiques, PME et agence de transfert | Participation | Transfert des avancées technologiques pour la préservation des aliments et recettes traditionnelles. |
| Trieur 2013 2013-2019 | 3BCAR AAP Consolidation Trois projets successifs Budget total : 80 k€ Budget UMR : 70 k€ | PPRime & IES | Coordination | Développement de prototypes de séparation électrostatique |
| BarleyBoost 2013-2015 | EU/FP7-SME-2013 Budget UMR : 4,5 k€ Total Budget : 1.5 M€ | 9 partenaires académiques et PME | Participation | Enrichissement par tri électrostatique de tissus issus des sons d'avoine en composant santé. |
| Green epoxy 2014-2018 | FUI/BpI France Budget UMR: 300 k€ Total budget: 2.8 M€ | Alliance Forêt, UMR SPO, Proteus, IGC, PCAS, Diam, Prospa, Résipoly | Participation | Enrichissement en polyphénols et tanins de fractions issues d'écorces de pin douglas pour développer des alternatives non toxiques aux résines époxy. |
| Microbilles 2014-2015 | Privé/France 60 k€ | Diam Bouchage | Coordination | Influence des sollicitations mécaniques générées par les broyeurs sur les propriétés physico-chimiques des particules de liège destinées à la fabrication de bouchons pour les bouteilles de vin. |
| Technologies de broyage 2015-2016 | Privé/France 25 k€ | Kerneos | Coordination | Eude comparative du potentiel de différentes technologies pour le broyage de matière minérales et végétales |
| ACA 2014-2019 | ISI/BpI France Budget UMR : 410 k€ Budget total 16.7 M€ | Kerneos Fabemi | Coordination scientifique | Eude comparative et cobroyage ultrafin de minéraux et de végétaux en vue de développer des ciments ultra-réactifs issus de matière premières alternatives |
| StarDust 2015-2019 | Privé 300 k€ | Powderis Cirad Biowob | Participation | Eude de la comminution de biomasse lignocellulosique pour la conception à façon de poudres injectables en moteur à combustion. |
| Défi-blédur 2016-2022 | PIA/BPI France Budget UMR : 1.4 M€ Budget total : 8.8 M€ | 7 partenaires privés | Participation | Durabilité, Efficience et Innovation pour la filière blé dur. Enrichissement en constituant de la couche aleurone de fractions issues de sons de blé dur. |
| Grace 2017-2022 | H2020-BBI Budget UMR : 150 k€ Total budget : 15 M€ | 22 partenaires académiques et industriels | Participation | Développement d'un schéma de raffinerie sèche pour extraire des fractions renforts pour des |

| | | | | |
|---------------------------------|---|---------------------------------|---------------|--|
| | | | | matériaux composites à partir de tiges de miscanthus |
| FluoFlax 4D 2018-2019 | AIC/INRAe CEPIA Budget UMR : Budget total : 20 k€ | FARE IRDL | Coordination | Fonctionnalisation par broyage et greffage de parois végétales utilisées en tant que renforts au sein de matériaux intelligents conçus par impression 3D |
| SMARTPOP 2020-2024 | H2020_MSCA_ 893040 Budget UMR : 261 k€ | IATE SCION | Coordination | Développement de matériaux intelligents conçus par différentes techniques d'impression 3D, à partir de matrices biosourcées et de poudres de biomasse lignocellulosique. |
| BFF 2019-2023 | MBIE (Ministry of business innovation and Employment of New Zealand) Budget SCION : 10 M\$NZ | SCION | Participation | Développement d'un schéma de bioraffinerie pour convertir les écorces de pin Radiata en produits à fortes valeurs ajoutées |
| F2RP 2020 2020-2021 | Ambassade de France en Nouvelle Zélande Budget Scion : 10 k\$NZ | SCION IRDL | Participation | Développement de technologies de fabrication additives pour des composites biosourcés |
| F2RP 2021 2021-2022 | Ambassade de France en nouvelle Zélande Budget Scion : 9 k\$NZ | SCION Auckland University | Coordination | Conception de poudres composites destinées à la fabrication additive par technique SLS (Selective Laser Sintering) |
| FGR <i>Déposé</i> | FCR (Forest Research Committee in New Zealand) Budget Scion : 200 k\$NZ | SCION | Participation | Développement par impression 3D d'un prototype de capteur biosourcé et biodégradable pour le phénotypage rapide de la chimie des écorces de pin. |

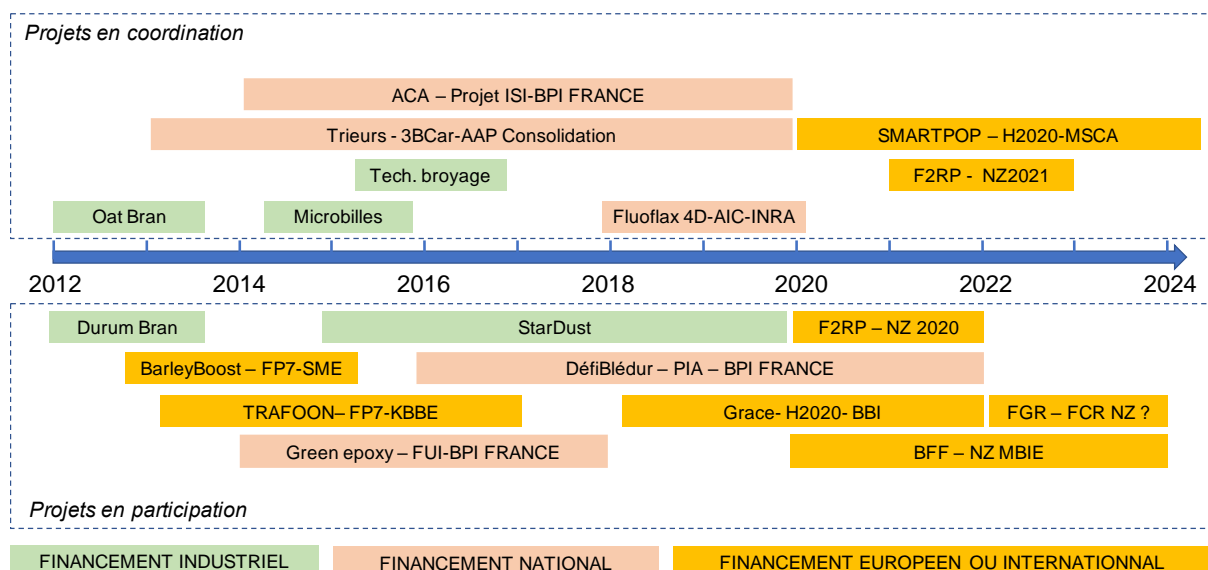


Figure 1 : Représentation schématique des différents projets dans lesquels j'ai été impliquée depuis 2012 soit en participation soit en tant que coordinateur/coordonateur scientifique.

1.3.2 Prestations de service

En tant que responsable de la plateforme PLANET, j'ai également été amenée à définir, chiffrer et superviser un certain nombre de prestations de service résumées dans le Tableau 4 ci-dessous

Tableau 4 : Prestations de service coordonnées en tant que responsable de la plateforme PLANET

| Entreprises | Années | Montant total | Objectifs |
|--|-------------|---------------|---|
| Staphyt | 2012 à 2020 | 30 k€ | Mouture de blé, Décorticages d'orge |
| Avril | 2015 | 12.5 k€ | Broyage et tri électrostatique de tourteaux de tournesol et de colza |
| Improve | 2015 | 5 k€ | Moutures de différents lots de blé |
| Veolia | 2016 | 5.5 k€ | Broyage et tri électrostatique de drèches de maïs |
| CastelMaïs | 2018 | 4.4 k€ | Mouture de maïs |
| Microphyt | 2018 | 2.2 k€ | Broyage de biomasse issue d'algues |
| Atelier Luma | 2019 | 5.5 k€ | Broyage ultrafin (<10 mm) de micro-algues |
| Absoluthé | 2020 | 2.2 k€ | Broyage ultrafin (<10 mm) de différentes plantes végétales |
| BFF | 2019 | 2.2 k€ | Analyse granulométrique et morphologique de fibres de miscanthus |
| Divers (LCA, IRDL, CNRS, IRDL EMN,JRS, ICGM, Alionax...) | 2012-2020 | 10 k€ | Broyage, caractérisation, séparation de diverses matières végétales ou non (lin, coquille, d'huitre, paille riz, alumine...etc) |

1.4 Encadrements de Masters, d'Ingénieurs d'étude et de Doctorants

1.4.1 Doctorants

Nicolas blanc (2015-2018) : Étude de la fragmentation de milieux granulaires : Modélisation numérique à l'échelle du grain et analyse expérimentale du broyage de matières minérales et végétales.

Soutenu : le 18 octobre 2018

Co-encadrant : Jean-Yves Delenne, Xavier Frank

Financement : Projet ACA

Production scientifique : 6 articles, 1 brevet, 8 communications dans des congrès nationaux- et internationaux, 1 prototype

Karine Rajaonarivony (2017-2020) : Micronisation par voie sèche de biomasses lignocellulosiques natives et torréfiées pour une application poudre-carburant.

Soutenu : le 04/02/2020

Co-encadrant : Xavier Rouau

Financement : Projet Powderis

Production scientifique : 5 articles, 8 communications dans des congrès nationaux- et internationaux

Encadrement de stages de doctorants-visiteurs :

Sara Messal (2013-2016) : Procédés de séparation électrostatique de matériaux pulvérulents. Applications au recyclage des déchets et dans l'industrie agroalimentaire.

Université de Poitiers. Thèse soutenue le 5 décembre 2016

Stage effectué en 2016

Amina Bouanani (thèse en cours) : Etude comparative des méthodes d'optimisation d'un séparateur électrostatique destiné aux mélanges granulaires diversifiés.

Université de Djillali Llabes, Algérie.

Stage effectué en 2019

1.4.2 Post-doctorants

5 encadrements de postdocs.

Jean-Charles Motte (2014-2015 ; 1 an) : Préparation de microsphères de liège fonctionnalisées. *Co-encadrement* : Eric Dubreucq. *Financement* : *Projet Diam bouchage – 2 articles, 1 brevet, 1 communication dans un congrès international*

Sandra Mandato (2014-2016 ; 20 mois) : Transfert technologique des avancées de la recherche vers les PME dans le cadre du projet européen Trafoon. *Co-encadrement* : Hugo DeVries. *Financement* : *Projet Trafoon. – 1 article – 3 communications dans des congrès internationaux*

Caroline Romerales (2015-2016 ; 18 mois) : Obtention par fractionnement voie sèche et caractérisation de fractions riches en tannins issus des coproduits de l'exploitation forestière. *Co-encadrement* : Cécile Barron. *Financement* : *Projet Green epoxy – 1 articles – 2 communications orales*

Leonard Legoix (2017 ; 7 mois) : Rhéologie de poudres injectables issues de la biomasse lignocellulosique. *Co-encadrement* : Xavier Rouau. *Financement*. *Projet Powderis – 1 article en préparation, 1 prototype*

Oscar Laguna (2019-2021 ; 18 mois) : étude du potentiel des procédés de fractionnement par voie sèche pour l'enrichissement en composés nutritionnels des coproduits issus de la transformation du blé dur. *Co-encadrement* : Cécile Barron. *Financement* : *Projet DéfiBlédur – 1 article en préparation, 1 communication dans un congrès national.*

1.4.3 Ingénieurs d'étude

4 encadrements d'ingénieurs d'étude sur projet de recherche (hors activités relatives au management de la plateforme Planet).

Nicolas Blanc (2014- 6 mois) : étude comparative du broyage d'une matière minérale et d'une matière végétale. *Financement* : *Projet Technologies de broyage*

Amélie Breysse (2015-2016 ; 18 mois) : Fractionnement de sarments de vigne et de tiges de Maïs. *Co-encadrement* : Hélène Angellier-Coussy ; Cécile Barron. *Financement sur fonds propres et projet Malice-1 article, 5 communications dans des congrès nationaux et internationaux*

Karine Rajaonarivony (2016 ; 3 mois) : Optimisation du fonctionnement d'un broyeur à billes agitées. *Financement* : *Projet ACA*

Pierre-Alan Cablé (2017-2019 ; 18 mois) : Rhéologie de poudres injectables issues de la biomasse lignocellulosique. *Co-encadrement* : Xavier Rouau. *Financement* : *Projet Powderis – 1 data paper et 1 article en cours de préparation.*

1.4.4 Étudiants de Licence et Master

15 encadrements de stagiaires

Priscilla Faria (2013 ; 6 mois ; master 2) : déconstruction mécanique de la biomasse lignocellulosique suivie de l'analyse chimique des différents constituants. *Co-encadrement avec Aouf Chahinez (UMR SPO)- 1 article, 1 communication dans un congrès national*

Andy Cadin (2015 ; 6 mois ; master 2) : étude d'un trieur électrostatique par effet couronne pour la séparation de produits végétaux pulvérulents. *Co-encadrement avec Xavier Rouau – 1 communication dans un congrès international*

Firas Maalel (2016 ; 6 mois ; master 2) : Conception et développement d'un trieur tribo-aéro-électrostatique. *Co-encadrement avec Xavier Rouau – 1 prototype*

Karine Rajaonarivony (2016 ; 6 mois ; master 2) : étude du potentiel d'un trieur électrostatique polyvalent pour la séparation de matières minérales présentes au sein de la biomasse. *Co-encadrement avec Xavier Rouau – 1 article, 2 communications dans des congrès internationaux*

Sebastien Huclin (2017 ; 6 mois ; master 1) Caractérisation électrique de matières végétales fines pour la valorisation de coproduits de l'agriculture par méthode électrostatique. *Co-encadrement avec Jean-Charles Laurentie (IES)*

Pierre-Alann Cablé (2017 ; 6 mois ; master 2) : Étude comparative du broyage de différents matériaux sous différentes sollicitations mécaniques.

Tiruvanee Goinden (2018 ; 3 mois ; master 1) : réalisation d'objets par impression 3D en matériaux biosourcés

Danielle Mambo Lomba (2018 ; 6 mois ; master 2) étude du broyage de la matière végétale : régimes de fonctionnement d'un broyeur à boulets et propriétés des poudres obtenues en fonction du mode de broyage. *Co-encadrement Komlanvi Lampoh*

Emmanuel Ropars (2019- 6 mois, master 2) : Optimisation du broyage ultrafin de biomasses pour des applications à fortes valeurs ajoutées (renfort pour préparation de filaments destinés à l'impression 3D et poudres combustibles). *Co-encadrement avec Xavier Rouau*

Sarah Hashemi (2019 ; 3 mois ; Bac + 2) : Etude du potentiel du co-broyage pour le greffage de fluorophores sur de la matière végétale par mécanosynthèse

Elie Samson (2019 ; 6 mois ; master 2) : étude de la friabilité de maïs fourrage en lien avec son indigestibilité. *Co-encadrement : Cécile Barron*

Damien Chagnaud (2019 ; 6 Mois ; master 2) : étude des phénomènes d'agglomération lors du broyage ultrafin de matières lignocellulosiques. *Co-encadrement avec Xavier Rouau*

Chloé Popovic (2019 ; 2 Mois ; DUT) : Broyage ultrafin de végétaux et caractérisation des poudres obtenues pour des applications à fortes valeurs ajoutées. *Co-encadrement avec Xavier Rouau*

Kelly Wen Chung (2019-2020 ; 6 mois ; master 1) : étude de la séparation de poudres de biomasse lignocellulosique pour une application énergétique : mise en œuvre de procédés et caractérisation des fractions. *Co-encadrement avec Xavier Rouau*

Matheus Versao Carnieri (2020 ; 6 mois ; master 2) étude expérimentale et simulation du broyage de particules. *Co-encadrement : Philippe Sornay (CEA), Luisa Orozco (LMGC)*

1.5 Participation à des jurys de thèses, organisation d'évènement scientifiques

1.5.1 Jurys et comités de thèse

2013 : Membre du comité de thèse de Santi Chuetor. Couplage de procédés de prétraitement chimio-mécaniques de la paille de riz en voie semi-humide : effets sur les propriétés physicochimiques, rhéologiques et réactivité.

2016 : Membre du Jury de thèse de Sara Messal : Procédés de séparation électrostatique de matériaux pulvérulents. Applications au recyclage des déchets et dans l'industrie agroalimentaire. Université de Poitiers. Thèse soutenue le 5 décembre 2016

1.5.2 Participation à des groupements de recherche

2015-2018 : membre du groupement de recherche GDR Symbiose (Synthons et matériaux biosourcés)

2021 – maintenant : membre du groupement de recherche GDR Dumbio (Durabilité et Matériaux avancés), co-animation de l'axe 3 : Procédés pour matériaux avancés.

1.6 Organisation d'évènement scientifiques

2015 et 2016 : Organisation de 3 sessions de formations pour des personnels de PME dans le cadre du projet Européen Trafoon. 20 à 40 participants par session. Montpellier et Avignon, France.

2017 : Membre du comité d'organisation du congrès Powder and Grains 2017 (8^e conférence sur lamicromécaniques des milieux granulaires). 400 participants. 03 au 07 juillet 2017, Montpellier, France

2017 : Participation à l'Organisation des journées de printemps du GDR symbiose. 50 participants. 29 au 1 juin 2017 à la Grande Motte, France.

2019 : Participation à l'organisation du Workshop Powder and Granular Materials, Challenge and Future Trends, 6-9 juin 2019, 100 participants, Montpellier, France.

1.7 Responsabilités Institutionnelles

1.7.1 Animation d'un dispositif collectif

De 2012 à 2020, j'ai été responsable de la plateforme de transformation des produits végétaux rattachée à l'UMR IATE. Lors de mon arrivée au sein de l'UMR en 2012, la plateforme était identifiée comme installation expérimentale. J'ai accompagné son développement pour aboutir à sa labélisation par l'INRA en 2018 en tant qu'installation scientifique collective (ISC). La plateforme a été renommée PLANET (Platform for Processing of Plant Materials with Emerging Technologies) en 2019, lors du chantier de restructuration conduit au sein de l'UMR.

Cette mission impliquait le management de l'équipe affectée à la plateforme (1 IE, 4 TR, 1 assistante de gestion), de l'infrastructure et du parc d'équipements, des projets s'y déroulant en lien avec les différentes équipes de recherche de l'unité, des activités de transfert, de communication et d'animation de filières. Quelques exemples ci-dessous d'actions menées au cours de cette période :

- Gestion du personnel : Recrutement des CDD, la formation, l'encadrement et le suivi de carrière du personnel. Planification du travail des différents membres de l'équipe en fonction des besoins des projets de recherche, de leurs niveaux de compétence et d'autonomie.

- Gestion des équipements : Gestion du parc d'équipements (plus de 100 équipements pilotes pour la caractérisation et la transformation des produits végétaux traitant des quantités de matières du g à la centaines de kg. Maintenance, renouvellement et acquisition de nouveaux matériels. Pour l'acquisition de nouveaux équipements : Veille technologique, définition des besoins en lien avec les chercheurs de l'unité, rédaction du cahier des charges, des dossiers de financement et du marché. Réception de l'équipement, validation des méthodes et formation du personnel.
- Budget : À partir de 2018, mise en place en lien avec l'équipe d'appui de l'UMR d'un suivi des dépenses de fonctionnement, maintenance et missions reliées à l'activité de la plateforme. À partir de 2019, mise en place d'un prélèvement sur contrat pour contribuer au financement des dépenses de fonctionnement de la plateforme et la mutualisation de CDD techniques sur contrats (en fonction du taux d'utilisation de la plateforme). Établissement d'un prévisionnel des recettes et des dépenses sur 5 ans dans le cadre du dialogue stratégique avec l'INRAe en 2019, suite à la labellisation de la plateforme en tant qu'ISC.
- Mise en place d'une gouvernance : Pour accompagner le développement de la plateforme et son ouverture sur l'extérieur, mise en place progressive d'une gouvernance pour permettre une meilleure régulation des projets des utilisateurs de la plateforme et de leur phasage dans le temps. Mise en place d'un comité des utilisateurs. Proposition de création d'un comité stratégique (actuellement en cours de constitution)
- AQR/Sécurité/conformité réglementaire : En collaboration avec la médecine du travail et les chercheurs concernés, définition des protocoles adaptés lorsque les produits à manipuler sur la plateforme présentent des risques spécifiques (particules très fines allergisantes, présence de DON dans les matières premières). A partir de 2016, en lien avec le service de prévention du centre, étude sur les risques ATEX liée à la présence de particules très fines d'origine végétale : formation sur les risques ATEX pour les agents de la plateforme et les chercheurs concernés, une évaluation interne du risque, puis avec l'appui financier du centre, réalisation d'un audit externe et planification des actions pour la mise en conformité règlementaire.
- Gestion des données : Développement en lien avec Ingénierie des Connaissances (ICO) de l'UMR IATE des outils pour la capitalisation des données et de l'expertise associée. Définition d'une ontologie spécifique aux opérations unitaires sur la plateforme et d'un schéma de structuration des données. Mise en place d'outils spécifiques impliquant une acquisition directe des paramètres procédés via une tablette numérique sur la base d'une interface spécifiquement développée pour les activités de la plateforme. Rédaction de data papers et de base de données déposées sur dataverse INRAe pour plusieurs projets de recherche
- Représentation et transfert des activités de la plateforme : Participation à l'animation des filières céréales et biomasse lignocellulosique (séminaires, Workshop ou réunions techniques (BILL, 3Bcar, COS blé dur, GIE blé dur. Organisation de visites de la plateforme pour des industriels et des chercheurs académiques afin de présenter les activités et développer de nouveaux partenariats).

1.7.2 Autres responsabilités institutionnelles

- Membre de la CNUE : De 2014 à 2020, j'ai été membre de la commission nationale des unités expérimentales. Mon rôle consistait à apporter aux autres membres de la commission un éclairage sur le rôle et le fonctionnement des plateformes technologiques à l'INRA, à participer

aux arbitrages budgétaires pour les demandes de financement d'équipements, à l'animation du réseau et visiter régulièrement les unités et installations expérimentales dont j'assurais le suivi. En 2017 et 2018, j'ai également participé à l'expertise des dossiers et aux audits des UE et IE pour la labellisation en tant qu'infrastructures scientifiques collectives.

- Audit HCERES : Membre des comités d'experts pour les audits HCERES du LGPM (janvier 2019) et de la chaire de biotechnologies (septembre 2019)
- Jury de concours INRA : Membre du jury de concours pour le recrutement d'un Ingénieur d'étude au sein de l'UMR STLO (2016), l'un ingénieur d'étude au sein de l'UE Pech Rouge (2017) et présidente de jury pour le recrutement d'un technicien de recherche au sein de l'UMR STLO (2019)
- Comité stratégique de la plateforme lait de l'UMR STLO : membre du comité stratégique de la plateforme lait de l'UMR STLO.

1.8 Activités d'enseignement et vulgarisation, médiation scientifique

1.8.1 Enseignements

- Cours, travaux dirigés et travaux pratiques dispensés à l'école des mines d'Albi (Bac + 3 à Bac +5) entre 2009 et 2012, sur la caractérisation chimique (spectroscopie UV et IR), les transferts et échanges de chaleurs, et les procédés et caractérisation des poudres.
- Organisation de travaux pratique sur la plateforme PLANET entre 2012 et 2020 pour des étudiants de Master et des doctorants portant sur la transformation par voie sèche des produits végétaux. (de 2 à 4 sessions/an).

1.8.2 Vulgarisation et médiation scientifique

- Organisation de visites et de démonstrations sur la plateforme PLANET pour les élèves des écoles primaire. Deux sessions organisées pour des élèves de
 - CE2 le 08/06/2017 (école Sainte Geneviève, Montpellier).
 - CE1/CE2 le 24/05/2019 (école municipale de Clapiers)
- Présentation des activités de recherche dans des écoles pour des classes de :
 - CE2 (école Sainte Geneviève, Montpellier), le 29/05/2017,
 - CM1/CM2 (école Saint Marie, Castries), le 2/07/2019
 - year 3/4 (équivalent CE1/CE2, Lynmore Primary School, Rotorua, NZ), le 29/10/2021
- Présentation grand public invitée organisée par Zonta Zone, à l'occasion de la journée internationale de la femme, sur mon parcours de scientifique et sur le projet SMARTPOP. (Rotorua, Nouvelle Zélande, 12 Mars 2021)
- Présentation grand public invitée un café des idées organisé par l'Alliance Française et l'ambassade de France en Nouvelle Zélande. *When biomass replaces fossil fuel, is new Zealand ready ?* (Wellington, Nouvelle Zélande, 2 juillet 2021)

- Organisation des rendez-vous de Norbert tête en l'air : organisation de rendez-vous en ligne de vulgarisation scientifique et de partage d'expérience professionnelle pendant le premier confinement français à destination des enfants de 6 à 14 ans (mais pas que...). Chaque mercredi pendant 8 semaines, un chercheur ou un professionnel venait présenter aux enfants ses recherches ou son métier sur une thématique donnée. Le rendez-vous était préparé en amont au travers d'expériences ou d'un jeu facile à réaliser chez soi. Les participants au rendez-vous envoyaient en amont les résultats de leur expérience. 8 rendez-vous entre Mars et mai 2020. 30 à 40 connexions par rendez-vous.
- Esther et Herbert Tête en l'air : en 2021, suite au succès des rendez-vous de Norbert, fondation d'une association loi 1901 pour œuvrer à la diffusion et au partage gratuit de la connaissance scientifique auprès du jeune public. L'association a pour vocation de créer et diffuser gratuitement des **MOOK (Magazine-bOOK)** bilingues, exclusivement au format papier (1 à 2 numéros par an). La série s'intitule : ***le voyage d'Esther et Herbert à travers la matière***. L'association ambitionne d'amener les lecteurs d'Esther et Herbert à développer un esprit critique en croisant des informations venant de différentes sources et de différents champs (scientifique, artistique, littéraire, manuel, historique...). Le premier numéro intitulé ***d'un infini à l'autre*** a reçu de très nombreuses contributions bénévoles de scientifiques, artistes, philosophes... Le journal est gratuit, les frais d'impression et de diffusion sont pris en charge par des sponsors et des parrainages.... Nous espérons une sortie pour fin 2021, début 2022.

Chapitre 2 : Synthèse des activités de recherche

| | | |
|---------|---|----|
| 2.1 | Introduction | 26 |
| 2.2 | Éléments bibliographiques et de contexte | 27 |
| 2.2.3 | Les procédés utilisés pour la raffinerie sèche du végétal | 32 |
| 2.2.4 | La caractérisation, un élément-clé pour la maîtrise des procédés de raffinerie sèche | 33 |
| 2.2.5 | Défis à relever et questions scientifiques | 35 |
| 2.3 | Description mécanistique des procédés de broyage | 36 |
| 2.3.1 | Classement des différentes technologies de broyage | 36 |
| 2.3.2 | Réponse de la matière végétale aux sollicitations mécaniques générées par un broyeur | 37 |
| 2.3.3 | Identification des sollicitations mécaniques dans les broyeurs à corps broyants | 42 |
| 2.3.3.1 | Modèle mécanistique simple au sein d'un broyeur vibrant de laboratoire | 42 |
| 2.3.3.2 | Analyse de trois types de broyeurs à corps broyants | 44 |
| 2.3.4 | Efficacité énergétique en lien avec les sollicitations des broyeurs et la typologie de la matière première | 47 |
| 2.3.4.1 | Consommations énergétiques au sein des broyeurs à corps broyants | 47 |
| 2.3.4.2 | Modèle énergétique pour suivre l'évolution du broyage | 49 |
| 2.3.5 | Moduler les propriétés individuelles et collectives des poudres par le broyage | 51 |
| 2.3.5.1 | Influence du broyage sur la taille des particules | 51 |
| 2.3.5.2 | Effet du broyage sur la forme des particules | 53 |
| 2.3.5.3 | Influence du broyage sur l'agglomération | 56 |
| 2.3.5.4 | Propriétés d'écoulement des poudres | 59 |
| 2.3.5.5 | Influence du broyage sur l'organisation structurale de la matrice lignocellulosique et sur la composition chimique. | 62 |
| 2.3.6 | Quelques pistes de réflexion pour guider le choix d'une technologie de broyage | 64 |
| 2.4 | Les procédés de séparation | 65 |
| 2.4.1 | Quelques principes fondamentaux pour le tri des particules | 65 |
| 2.4.2 | Les techniques basées sur les propriétés morphologiques des particules | 67 |
| 2.4.3 | Les techniques de séparation basées sur les propriétés aérodynamiques | 68 |
| 2.4.4 | Les techniques basées sur les propriétés électrostatiques | 71 |
| 2.4.4.1 | Les séparateurs triboélectriques | 72 |
| 2.4.4.2 | Les séparateurs à décharge couronne | 76 |
| 2.5 | . Conception de poudres végétales à façon dans une démarche d'ingénierie inverse | 78 |
| 2.5.1 | Isolation de fraction enrichies en polyphénols à partir d'écorces de Pin Douglas | 79 |
| 2.5.2 | Des poudres carburant pour des applications en moteur | 81 |
| 2.5.2.1 | Contexte | 81 |
| 2.5.2.2 | Processabilité des poudres pour une application combustion en moteur | 82 |
| 2.5.2.3 | Influence d'un prétraitement de la biomasse par torréfaction, avant broyage | 84 |
| 2.5.3 | Des poudres végétales pour la conception de matériaux avancés | 87 |

2.1 Introduction

Démarche adoptée au cours des travaux de recherche

L'augmentation de la pollution et le réchauffement climatique de ces dernières années nous obligent à repenser nos modes de consommation et à adapter les procédés de transformation de la matière afin de diminuer leur impact environnemental. Une des voies possibles consiste à remplacer une partie des produits pétro-sourcés par des produits issus de matière végétale [1]. En effet, celle-ci possède des propriétés physico-chimiques exceptionnelles et variées qui en font une ressource de choix. L'homme l'utilise d'ailleurs traditionnellement pour de nombreuses applications : alimentation, construction, molécules fonctionnelles (gomme hévéa, celluloses...). Cependant certaines de ses fonctionnalités sont portées par des composants enchâssés dans une matrice complexe. La recherche de produits de grande pureté et le développement d'applications toujours plus techniques nécessitent la conception de procédés de transformation adaptés pour la déconstruire et la raffiner, c'est-à-dire la dissocier en éléments fonctionnels en vue de les séparer par la suite.

L'un des verrous liés à l'utilisation de la matière végétale réside dans sa variabilité qui va à l'encontre des attentes de standardisation de la société sur la qualité des produits. En effet, si cette diversité ouvre des perspectives pour une utilisation dans des applications variées, elle peut également être un frein pour le développement de produits de grande consommation nécessitant des tonnages importants de matière première. La tendance actuelle consiste donc à lisser cette hétérogénéité par les procédés. Ce lissage implique souvent des procédés plus énergivores et l'ajout d'intrants en quantité importantes (réactifs chimiques, solvants...) pour s'adapter à la diversité des matières. Afin de réduire les coûts associés, des unités de transformation de tailles importantes ont été donc conçues pour déconstruire la matière à l'échelle des macromolécules. Ces unités sont installées dans des zones centrales et nécessitent une logistique d'approvisionnement importante couvrant parfois des zones géographiques très larges. Ainsi, même si à l'origine la matière première est renouvelable, l'impact environnemental de telles unités est loin d'être neutre.

Pour des applications plus techniques avec des volumes de production plus faibles (impression 3D, application énergétique haute puissance, chimie fine...) une autre démarche peut être envisagée en cherchant non plus à lisser l'hétérogénéité de la matière mais à l'exploiter. Cette démarche repose sur l'ingénierie inverse et s'appuie sur une adaptation permanente du procédé à la structure de la matière et aux propriétés ciblées pour les produits. Cette nouvelle vision offre de larges perspectives pour la conception de nouveaux produits car elle permet d'envisager l'exploitation de fonctionnalités spécifiques, voire même la création de nouvelles fonctionnalités grâce aux procédés. Elle peut également permettre de réduire l'impact environnemental en concevant des unités de traitement plus petites, drainant des matières premières à une échelle locale ; la souplesse des procédés permettant d'absorber les aléas liés à un approvisionnement fluctuant en fonction des saisons par exemple. L'adaptation du procédé à la matière rend également possible sa transformation sous sa forme solide, par des procédés essentiellement physiques, entraînant ainsi un second avantage : celui de la minimalisation des intrants (notamment l'eau) et des effluents.

Cette démarche nécessite une connaissance très fine de la matière et des procédés, ainsi qu'un travail important de caractérisation à différents points clés de la transformation. Des développements spécifiques sont nécessaires pour s'adapter à la diversité des matières premières : caractérisation des matières premières, caractérisation des paramètres procédés et caractérisation des produits, essentiellement sous forme de solides divisés au cours et à l'issue de la transformation. Cette démarche est néanmoins source d'innovation car de nouveaux usages peuvent émerger des fonctionnalités révélées lors de l'exploration des limites d'un procédé.

Ce mémoire présente les travaux de recherche réalisés dans cette direction au cours de ces 9 dernières années. Ce document est structuré en 5 parties. Dans un premier temps, une synthèse bibliographique et quelques éléments de contexte sont rappelés afin d'introduire la thématique et les questions scientifiques associées. Ces questions sont traitées au sein des deux sections suivantes (section 2 et 3) et illustrées sur la base d'exemples tirés de différents projets de recherche. La section 2 est plus spécifiquement consacrée à la description mécanistique des procédés de broyage et leurs conséquences sur la dissociation de la matière végétale. La section 3 aborde différentes techniques de séparation, en mettant en avant les limites actuelles de ces procédés et en proposant des leviers pour leur optimisation. Une quatrième section présente ensuite une sélection de trois applications dans les domaines de la chimie, de l'énergie et des matériaux afin d'illustrer le potentiel des procédés présentés précédemment. Enfin une dernière partie proposera un ensemble de perspectives de recherche pour les années à venir.

2.2 Éléments bibliographiques et de contexte

2.2.1 Le concept de raffinerie sèche du végétal

Le concept de bioraffinerie, apparu à la fin du XX^{ème} siècle, repose sur la conversion du carbone provenant des plantes, en énergie et en une variété de produits commerciaux [2-4]. Par analogie au raffinage du pétrole, la matière végétale doit être déconstruite afin d'en extraire des macromolécules et/ou des molécules plateformes¹ qui pourront servir de sources énergétiques ou de briques de base pour la conception de nouveaux produits et matériaux [4]. Ceci peut être réalisé par divers procédés physiques, chimiques ou biologiques afin de déconstruire la matière à l'échelle des macromolécules. Pour un fonctionnement optimal ces procédés nécessitent souvent des quantités d'intrants importants (énergétiques, chimiques ou biologiques) (figure 1). Mais cette déconstruction peut également être envisagée par des procédés en voie sèche, reposant essentiellement sur des mécanismes physiques de déconstruction (broyage) et de séparation des différents éléments. Cette déconstruction, appelée raffinerie sèche, s'inspire des procédés traditionnels utilisés pour la mouture du blé et pour le raffinage des fibres végétales (lin, coton, chanvre) [5]. Dans ce cas, l'enjeu n'est plus uniquement l'obtention d'une composition chimique ciblée, mais plutôt l'obtention d'éléments structurels solides avec non seulement une composition, mais également des propriétés physiques spécifiques. L'étape de fractionnement de la matière végétale n'a plus alors uniquement pour rôle de réduire la taille, mais

¹ Une molécule plateforme est un intermédiaire de transformation servant de base à la génération de nouvelles molécules pouvant rentrer dans la formulation de divers produits.

surtout de déconstruire et d'isoler des fractions fonctionnelles solides dont les propriétés chimiques et physiques sont contrôlées par les paramètres opératoires des procédés.

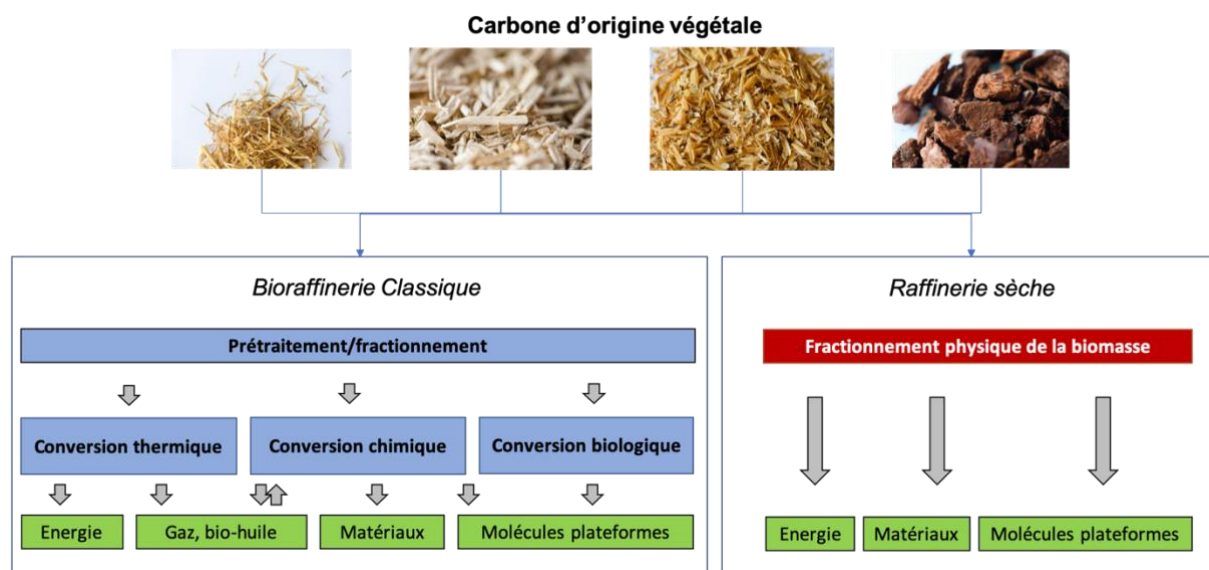


Figure 2 : Concept de bioraffinerie et de raffinerie sèche

L'étape de fractionnement, qui dans le cas des procédés de bioraffinerie classiques est vu comme une étape de prétraitement de la biomasse, devient ici l'étape centrale. Le nombre d'opérations unitaires s'en trouve réduit, diminuant l'investissement total, et potentiellement l'énergie de transformation. Cependant, l'adaptation des technologies aux propriétés de la matière à chacun de ses stades de transformation y est essentielle afin de pouvoir cibler les propriétés recherchées, augmenter l'efficacité énergétique et le rendement des procédés². Ainsi le plein développement de la raffinerie sèche du végétal nécessite aujourd'hui un saut technologique majeur reposant sur :

- une connaissance très fine des propriétés physico-chimiques de la matière végétale et de sa structure
- une description mécanistique poussée des procédés de fractionnement et du comportement de la matière en leur sein
- une compréhension des interactions matière/procédé afin d'agir, via le procédé, sur les fonctionnalités générées.

2.2.2 Structure de la matière végétale

La matière végétale se structure autour d'une architecture très précise se déclinant à plusieurs niveaux. Le diagramme d'Harrington [6] (Figure 3) illustre ce concept de manière imagée pour le bois. Des observations microscopiques ont été ajoutées au diagramme original afin de mettre en évidence la complexité de la structure aux différentes échelles : échelle des organes fonctionnels (grossissement 1x et 10x), échelle des tissus (100x), échelle des cellules (1000x) et échelle de la matrice lignocellulosique

² La résolution d'un procédé peut être définie par le produit du rendement et de la pureté du produit. Un procédé possédant une bonne résolution permettra l'obtention produit d'une grande pureté avec d'un rendement élevé de.

(10 000x et 100 000x). L'échelle la plus fine que nous considérerons dans ces travaux est celle des macromolécules constituant la matière végétale avec comme composant principal la matrice lignocellulosique dont la teneur est particulièrement importante au sein des co-produits agricoles, du bois, des branches et des feuilles.

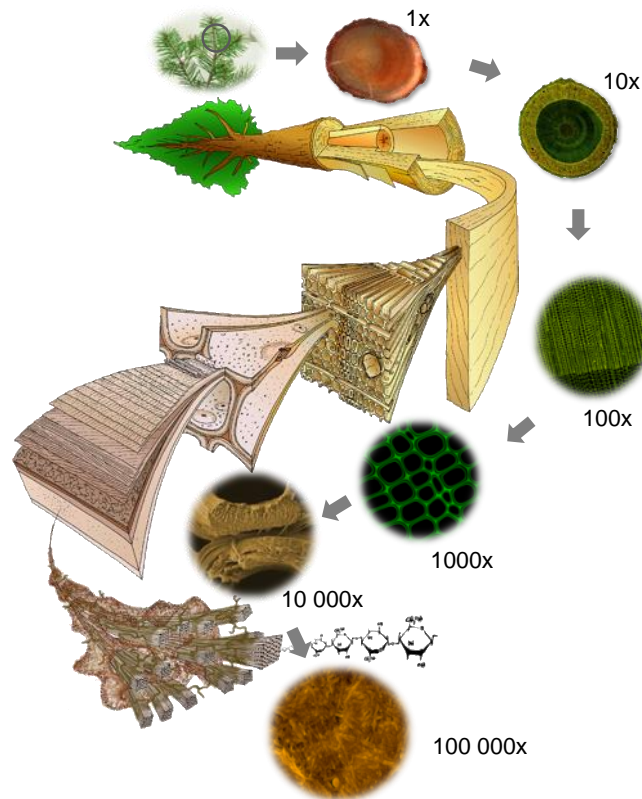


Figure 3 : Organisation structurale d'un bois de conifère à différentes échelles d'après un diagramme proposé par Mark Harrington [6]

D'un point de vue chimique, la matière lignocellulosique est constituée principalement de trois macromolécules : la cellulose (20 à 60%), les hémicelluloses (10 à 40%) et la lignine (10 à 40%)[7].

La **cellulose** ($C_6H_{10}O_5$) est un polymère linéaire insoluble composé d'unités D-glucopyranose liées par des liaisons glycosidiques beta-(1,4) (Figure 4). Elle est présente sous deux formes physiques dans la plante : la forme cristalline et la forme amorphe. Le ratio des formes de cellulose est traduit par l'indice de cristallinité. La partie cristalline se caractérise par une organisation de chaînes de glucanes empilées. Les chaînes polymériques se rassemblent en micro-fibrilles grâce à des liaisons hydrogène et de Van der Waals. À une échelle plus macroscopique, ces micro-fibrilles s'organisent en fibrilles de plusieurs μm qui se regroupent ensuite en fibres de cellulose, et constituent ainsi le squelette de la paroi végétale [8].

La famille des **hémicelluloses** représente le second constituant majeur de la biomasse lignocellulosique (Figure 4). La structure de ces polymères est non linéaire et hétérogène en raison de la présence de ramifications composées de différentes chaînes de monosaccharides variés. Ces chaînes peuvent être constituées soit de pentoses (C_5) (rhamnose, xylose et arabinose), soit d'hexoses (C_6)

(glucose, mannose et galactose). Selon la nature de leur chaîne principale, les hémicelluloses peuvent être classées en plusieurs groupes :

- les xylanes (arabinoxylanes, glucurono-arabinoxylanes, hétéro-xylanes), qui sont les hémicelluloses majeures des monocotylédones et de certains bois
- les glucanes (glucanes mixtes de céréales, xyloglucanes de dicotylédones) caractérisés par une chaîne principale composée d'unités de glucose
- les mannanes (glucomannanes, galactomannanes, galacto-glucomannanes) que l'on retrouve principalement dans le bois et les graines, dont la chaîne principale est constituée d'unités de mannose.

Les hémicelluloses ont une structure entièrement amorphe. Elles sont donc plus sensibles aux hydrolyses et plus solubles que la cellulose [9].

La **lignine** est le troisième polymère le plus abondant dans la nature et il est principalement localisé dans la lamelle moyenne et les parois secondaires des cellules végétales. Sa structure est amorphe, complexe, avec des ramifications dans les trois dimensions (Figure 4). De ce fait il s'agit d'un composé difficile à dégrader. La lignine est principalement formée de la polymérisation de trois unités d'alcools : l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique, la proportion de chacun dépendant de l'espèce végétale. La lignine joue un rôle de support pour la structure de la plante et confère à celle-ci des propriétés hydrophobes et de résistance face aux attaques microbiennes et au stress oxydatif [10].

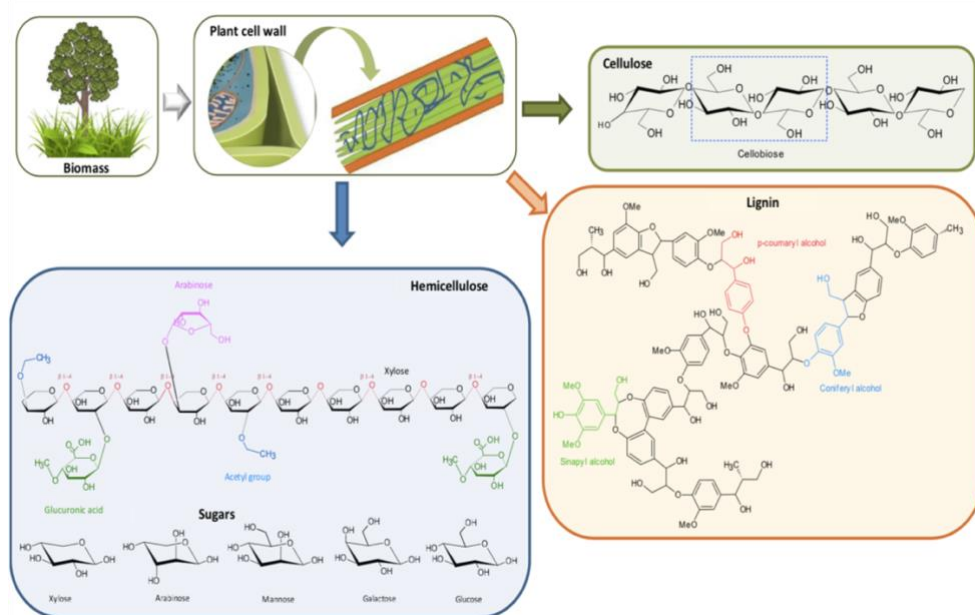


Figure 4 : Organisation et composition chimique des trois principaux composants de la biomasse lignocellulosique

En proportions beaucoup plus faible on retrouve également dans la matière végétale des pectines, des protéines, des extractibles³ et des cendres. Ces constituants, bien que minoritaires, peuvent jouer un rôle important dans la transformation. En effet ils portent d'une part certaines fonctionnalités pouvant être recherchées pour des applications spécifiques. C'est le cas par exemple des polyphénols dans les écorces de pin [11], ou de la silice dans la balle de riz [12]. D'autre part ils peuvent être à l'origine de phénomènes d'agglomération [13], ou au contraire jouer un rôle d'adjuvant de broyage [14] influençant les rendements des procédés et la qualité des produits [15].

À titre indicatif, et sur la base d'un travail bibliographique, le Tableau 5 présente la proportion relative des principaux constituants chimiques de la biomasse au sein de diverses matières végétales. La composition peut varier significativement en fonction de la zone géographique, de l'espèce, mais aussi du tissu considéré dans la plante. Il est notamment intéressant de remarquer, que les fibres de lin qui correspondent aux parties extérieures des tiges présentent des teneurs en cellulose quasiment deux fois supérieures à celles des anas (cœur de la tige) [16].

Tableau 5 : Composition de différentes matières lignocellulosiques (en % matière sèche)[16]

| Biomasse | Cellulose (%) | Hémicelluloses (%) | Lignine (%) | Extractibles à l'eau (%) | Cendres (%) |
|------------------|---------------|--------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Alfa | 44–47 | 22–30 | 12–20 | ≈4 | ≈2 |
| Eucalyptus | 53–58 | 17–20 | 19–22 | 1–5 | <1 |
| Miscanthus | 43–50 | 24–34 | 9–12 | 1–2 | 2–4 |
| Paille de blé | 33–40 | 21–26 | 11–23 | 4–10 | 7–10 |
| Résineux | 45–50 | 20–30 | 25–30 | 2–10 | <1 |
| Fibre de lin | 78–80 | 6–13 | 2–5 | 2–4 | 1–2 |
| Anas de lin | 32–53 | 13–21 | 23–25 | 1–2 | 2–3 |
| Fibre de chanvre | 67–76 | 8–12 | 2–5 | 2–16 | <1 |
| Chênevotte | 39–49 | 16–23 | 16–23 | 0–2 | 2–4 |

Les différentes macromolécules s'associent en un réseau extrêmement complexe pour constituer les parois cellulaires de la matière végétale. Ces cellules (ordre de taille entre 10 et 100 µm) se structurent ensuite en différents tissus (ordre de grandeur : entre 100 µm et 10 mm) : parenchymes, suber, fibres, vaisseaux conducteurs. En fonction de leurs teneurs respectives en cellulose, hémicelluloses et lignine, ils présentent des propriétés physiques différentes (résistance mécanique, hydrophobicité...), apportant ainsi des spécificités fonctionnelles à la plante [17]. Un tissu ayant une forte teneur en cellulose aura un comportement anisotrope avec des propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, coefficient de Poisson, etc...) renforcées lorsque les micro-fibrilles de cellulose sont alignées dans le sens des fibres macroscopiques [18]. La manière dont les cellules s'organisent entre elles influence également les propriétés du tissu. C'est le cas par exemple du suber, où les cellules présentant une paroi externe constituée de subérine, s'organisent pour former une structure en nid

³ Les extractibles sont des molécules chimiques pouvant facilement être extraites par solubilisation dans l'eau ou dans l'éthanol. Dans la biomasse lignocellulosique, il s'agit principalement de polyphénols

d'abeille. Ce tissu est de fait hydrophobe, extrêmement léger et présente des propriétés élastiques dues à l'organisation spatiale de cellules dont le cœur est rempli d'air [19].

Les différents tissus s'assemblent ensuite entre eux pour former des éléments structuraux (écorce, aubier, bois ou épiderme, nœuds, entre-nœuds...) qui se regrouperont ensuite pour constituer les organes de la plante (tige, branches, feuilles, racines). À ce niveau anatomique, les dimensions de ces différents éléments peuvent varier du millimètre au mètre.

2.2.3 Les procédés utilisés pour la raffinerie sèche du végétal

Dans un schéma de raffinerie sèche, l'objectif est de déconstruire et de séparer la matière en différents éléments fonctionnels destinés à des applications spécifiques dans le domaine de la chimie des matériaux ou de l'énergie. L'état actuel des développements technologiques permet d'atteindre une taille de déconstruction de l'ordre du micron soit à des niveaux anatomiques, histologiques, cellulaires ou subcellulaires (fragment de parois de cellules). Toutefois, même si les procédés employés ne permettent pas la déconstruction de la matrice lignocellulosique, ils peuvent en modifier les propriétés, en agissant par exemple sur le degré de cristallinité de la cellulose [20]. La Figure 5 récapitule les différents niveaux de structuration de la matière végétale, leurs échelles, et la zone dans laquelle les procédés de raffinerie sèche peuvent être considérés.

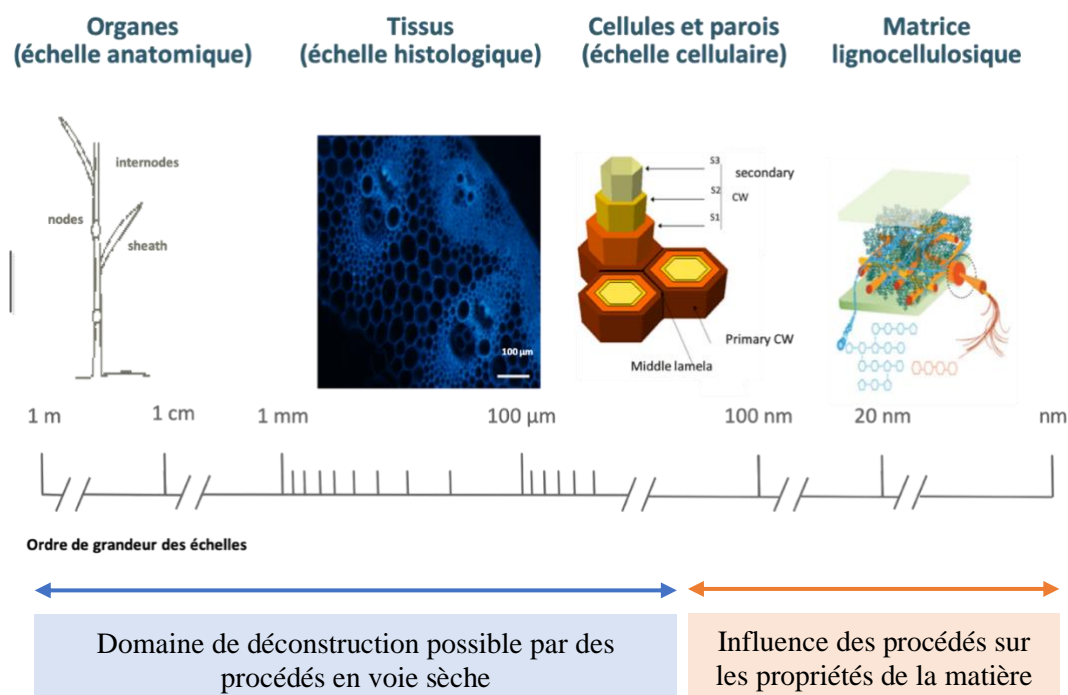


Figure 5 : Structuration de la matière végétale aux différentes échelles et domaines d'action des procédés de raffinerie sèche

D'une manière très basique, la raffinerie sèche peut être considérée comme la combinaison de deux opérations unitaires successives : le broyage et la séparation, comme illustré sur la Figure 6. L'opération de broyage peut s'envisager de deux manières :

- i) soit en fragmentant la matière sans tenir compte de sa structuration ;
- ii) soit en la dissociant par le choix de technologies de broyage permettant de générer des chemins de fractures qui se propageront entre les différents tissus.

La fragmentation sera souvent préférée lorsque l'objectif est d'activer/révéler certaines fonctionnalités, ou de séparer des éléments fonctionnels à des tailles subcellulaires, comme dans les travaux de Hemery et al. sur les sons de blé tendre [21]. Les opérations de séparation peuvent toutefois s'avérer plus délicates du fait de phénomènes d'agglomération intervenant en présence de particules très fines [22].

Au contraire, on privilégiera la dissociation lorsque l'objectif est une séparation d'éléments fonctionnels aux échelles histologiques. Dans ce cas, on préférera définir des itinéraires technologiques combinant des opérations de broyage et de séparation à différentes échelles, afin de déconstruire et d'isoler progressivement les différents organes et tissus, voire les cellules de la matière végétale [5]. Cette seconde voie permet généralement d'atteindre des fractions plus pures, mais implique un plus grand nombre d'opérations unitaires. Dans un schéma de raffinerie complexe, le nombre, l'ordre et l'agencement des opérations unitaires peuvent être revisités afin de s'adapter à la fois à la structure de la matière première et aux fonctionnalités recherchées.

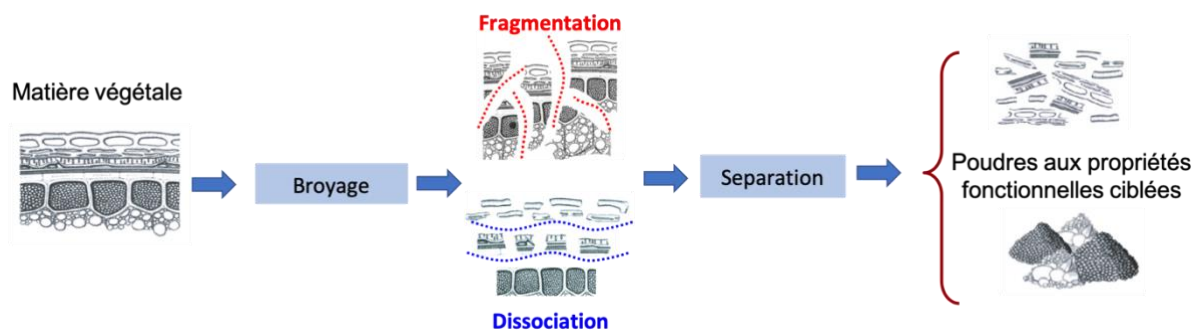


Figure 6 : Procédés pour le fractionnement de la biomasse

Afin d'augmenter les performances de chacune de ces opérations unitaires, une ou plusieurs opérations de prétraitement peuvent également être envisagées. Les traitements à sec, i.e physiques (séchage, torréfaction, micro-ondes, cryogénie) ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [5, 23-25]. Des traitements chimiques à sec, comme le broyage en présence d'un gaz, argon, azote... ou en présence d'un constituant chimique sous forme de poudre, pourraient être envisagés en s'appuyant sur l'expertise développée dans d'autres secteurs [26, 27]. Les prétraitements biologiques restent plus difficilement envisageables, la présence d'un minimum d'eau étant en général nécessaire pour activer les processus biologiques [28].

2.2.4 La caractérisation, un élément clé pour la maîtrise des procédés de raffinerie sèche

Le pilotage des procédés de raffinerie sèche ne peut être réalisé sans une connaissance très fine du comportement de la matière première au sein de ceux-ci. La caractérisation est donc un élément clé à considérer à différents niveaux.

Au niveau **de la matière première**, elle permet de comprendre sa structure et de définir les technologies les plus adaptées pour sa transformation en lien avec les fonctionnalités recherchées. Une caractérisation chimique de la matière (bulk) et des différents tissus qui la composent (histologique) permet de cibler les fonctionnalités qui peuvent être recherchées. Des données existent dans la littérature et des méthodes standardisées ont été développées depuis de nombreuses années. La base de donnée Phyllis2 [29] recense les caractérisations chimiques de nombreuses biomasses lignocellulosiques et offre la possibilité de comparer différentes biomasses entre elles. La caractérisation de l'organisation spatiale des différents tissus est également importante lorsque qu'une déconstruction histologique est envisagée. Différents travaux relatifs au blé [5], au maïs [30] ou aux écorces de pin Douglas [11] ont notamment permis de définir les itinéraires technologiques les plus pertinents en lien avec la structure de la matière. Enfin une caractérisation mécanique (anisotropie de la matière, friabilité et propriétés élasto-plastiques) peut mettre en évidence des contrastes éventuels entre les tissus qui pourront être exploités pour les opérations de déconstruction [31]. Les données présentes dans littérature concernent majoritairement des essais de traction dans le sens des fibres végétales. Pour faire un lien direct avec le comportement de la matière au sein du procédé, des données mécaniques plus complètes (traction, compression, cisaillement, torsion) sont nécessaires mais impliquent des développements méthodologiques spécifiques. Les résultats qui en sont issus présentent le plus souvent des plages de variations importantes du fait de l'hétérogénéité de la matière première [16]. La caractérisation mécanique peut ainsi s'avérer longue et coûteuse, et une caractérisation extensive, tenant compte de toute la variabilité de la biomasse, n'est pas compatible avec une adaptation permanente des procédés.

Pour pallier cette difficulté, nous avons choisi d'adopter une démarche regroupant les matières premières selon des grandes typologies (fibreuse de type paille, multicouches de type écorces...). En présence d'une nouvelle matière première, des comparaisons sont réalisées avec des matières premières présentant des typologies similaires, et des développements méthodologiques ciblés peuvent être envisagés pour positionner la matière première étudiée par rapport aux données existantes.

Au cours de sa déconstruction mécanique, la matière végétale se retrouve à l'état de **poudre** et ses caractéristiques physico-chimiques évoluent. Il s'agit du deuxième niveau de caractérisation.

Une poudre est composée d'une multitude de particules qui présentent chacune des caractéristiques propres (taille, forme, état de surface, composition). À l'échelle macroscopique, elles s'agencent en un ensemble, le lit de poudre, qui peut être vu comme un état de la matière à l'interface entre l'état solide et liquide, voire même gazeux dans le cas des poudres ultrafines [32]. Du fait de disparités dans leurs caractéristiques individuelles, les particules présentent entre elles des discontinuités de contacts [33] responsables d'une transmission partielle des contraintes. Leurs comportements au sein des procédés est donc souvent imprévisible et difficile à décrire par les lois physiques classiques. Parfois elles s'écoulent comme un liquide et parfois elles s'agglomèrent sous l'action des forces inter-particulaires [34], l'intensité de ces forces étant reliée aux caractéristiques propres des grains et à la présence éventuelle de liquide, même en toute petite quantité [35-37].

Les poudres végétales sont particulièrement sensibles aux forces inter-particulaires à cause de leur faible densité, leur chimie complexe, leur formes hétérogènes (liées à leur anisotropie) et leur forte sensibilité à l'humidité. La comminution poussée augmente le ratio entre les forces inter-particulaires et la force de gravité, renforçant à priori la cohésion et réduisant la coulabilité [38]. Cependant, dans certains cas, l'ouverture de nouvelles surfaces lors du broyage peut également libérer certaines fonctions chimiques qui peuvent réduire la cohésion [39].

Les fonctionnalités recherchées et la qualité des produits de fractionnement sont en étroite corrélation avec les caractéristiques propres des particules et des propriétés d'ensemble qui en découlent (densité vraie, densité apparente, agglomération, écoulement, cohésion...). Le comportement de la poudre au sein du procédé sera quant à lui fortement dépendant des propriétés d'ensemble. De nombreux tests standards pour la caractérisation des poudres sont proposés dans la littérature. Toutefois leur transposition aux poudres végétales, en particulier les poudres fines telles que générées par les procédés de raffinerie sèche, demande des développements spécifiques, aussi bien en termes d'acquisition des données que de traitement. Aujourd'hui il est difficile de proposer des lois physiques génériques décrivant de manière précise le comportement de la matière, mais les analyses statistiques peuvent s'avérer utiles pour corréliser certaines tendances entre elles en fonction des typologies de matériaux [14].

Enfin l'adaptation du procédé à la matière implique aussi une maîtrise de l'ensemble des **paramètres des procédés**. Les procédés par voie sèche agissent principalement selon des modes physiques. Il est donc important d'avoir accès aux informations telles que les vitesses de déplacement des outils de broyage, les énergies mises en jeu, les flux d'air assurant le transport des particules, les effets triboélectriques et électrostatiques... Si certaines informations sont des données constructeurs, le niveau de détail nécessaire pour un pilotage optimal des procédés nécessite souvent des informations plus fines et plus détaillées, impliquant la mise en place voire le développement de capteurs spécifiques [40]. Parfois ces données sont difficilement accessibles d'un point de vue expérimental au sein des broyeurs. Les simulations numériques ou la simplification du problème sur la base d'études modèles peuvent alors être un moyen d'identifier les processus à l'œuvre lors de la transformation [13, 41].

2.2.5 Défis à relever et questions scientifiques

Les procédés physiques employés dans un schéma de raffinerie sèche ne nécessitent pas de solvants et ne génèrent de ce fait que peu ou pas d'effluents [42, 43]. Par ailleurs ce concept reposant sur une valorisation de l'ensemble des matières sortantes, ils ne génèrent pas non plus de déchets [44]. Mais l'absence de solvant limite toutefois les transferts énergétiques et la mobilité des éléments fonctionnels. Le déploiement de ce type de procédés nécessite de relever des défis relatifs à la maîtrise des consommations énergétiques associées à la déconstruction de la matière [43], à la gestion de la matière à l'état de poudre et des risques associés [45, 46] et à la recherche d'un équilibre optimal entre les consommations énergétiques, les rendements et le ratio pureté/fonctionnalité des fractions [5]. Des réponses à ces enjeux ne pourront être apportées que par l'acquisition d'un socle de connaissances scientifiques autour:

- des mécanismes et processus physiques à l'œuvre au sein des différentes technologies de broyage et de séparation

- de l'interaction de ces processus avec la structure de la matière première et leur impact sur la qualité des poudres obtenues
- de la cinétique et dynamique de ces processus en fonction des paramètres procédés.

C'est en s'appuyant sur une démarche alliant modélisation expérimentale et numérique, en étroite collaboration avec des collègues numériciens de l'équipe PhyProDiv de l'UMR IATE de Montpellier, que ces questions ont été abordées. Ces travaux ont nécessité le développement de prototypes afin de mettre en évidence certains mécanismes. Un travail important a également été mené autour de la caractérisation, en particulier des poudres fines végétales, en proposant des outils et des méthodes adaptés à leurs spécificités.

2.3 Description mécanistique des procédés de broyage

2.3.1 Classement des différentes technologies de broyage

Les produits végétaux utilisés dans un schéma de raffinerie sèche sont des matières premières de relativement faible valeur commerciale (coproduits de l'agriculture ou de la sylviculture). La valeur finale du produit est conférée par les procédés de transformation. Afin de garantir la rentabilité économique, l'un des objectifs est de minimiser le coût énergétique de la déconstruction, ce qui inclut à la fois les coûts associés aux investissements (nombre d'opérations unitaires et coût des machines) et au fonctionnement (coût énergétique et éventuellement coûts de main d'œuvre). L'opération de broyage est généralement la plus coûteuse. En effet, du fait de l'hétérogénéité et de la structuration sur plusieurs échelles de la matière végétale, il est quasiment impossible de la déconstruire en une étape unique de broyage. Il existe aujourd'hui un très grand nombre de technologies proposées par divers fournisseurs qui reposent sur des principes différents. La Figure 7 propose un diagramme permettant la visualisation des plages de fonctionnement optimales des différents types de machine, en s'appuyant à la fois sur l'expertise acquise au cours de ces 9 années de recherche et sur l'état de l'art dans la littérature [23].

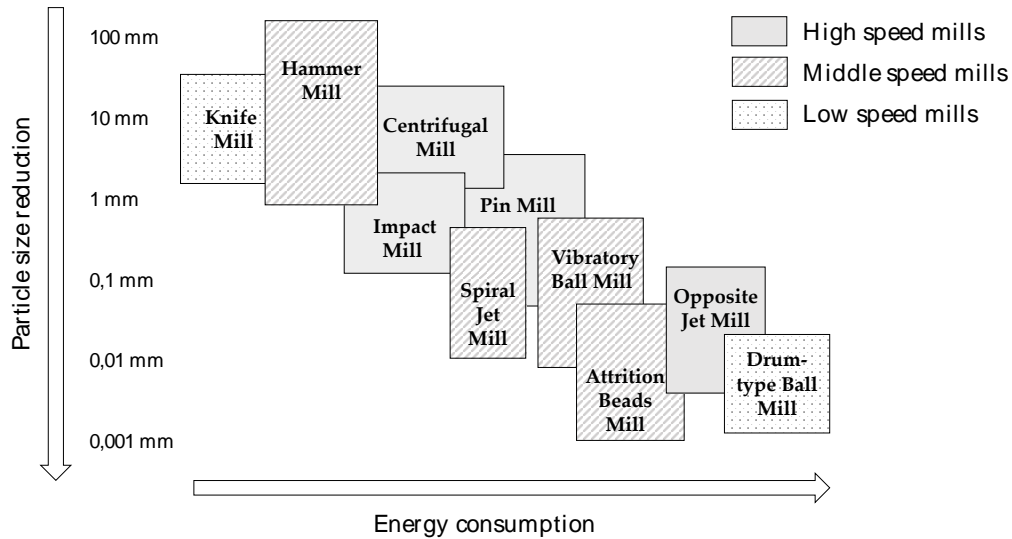


Figure 7 : Classement des différentes technologies de broyage en fonction de leur consommation énergétique, de leurs plages de fonctionnement et de la rapidité du broyage [23].

Sur l'axe vertical, les broyeurs sont classés selon la taille des particules qu'ils peuvent admettre. Pour chaque broyeur, la barre haute du rectangle donne l'ordre de grandeur de la taille maximale admissible en entrée, et la barre basse la taille de sortie minimale qui peut être attendue. Sur l'axe horizontal, des plages de consommation énergétique ont été indiquées. La consommation énergétique des équipements augmente fortement avec la réduction granulométrique des particules. Toutefois, si la consommation énergétique totale est probablement un des éléments le plus déterminant dans le choix d'une technologie, il est aussi important de considérer la puissance électrique des machines en lien avec le temps de production de la poudre. Trois catégories ont été définies :

- Les broyeurs rapides (High speed mills) travaillant généralement en continu et permettant un broyage quasi instantané de la biomasse
- Les broyeurs à vitesse intermédiaire (Middle speed mills), souvent des équipements travaillant en batch avec des cycles courts, de quelques minutes à 1 ou 2 h,
- Les broyeurs lents (Low speed mills), travaillant en batch, nécessitant de faibles puissances mais avec des cycles de broyages atteignant plusieurs heures.

Cette classification est bien sûr indicative. En effet il est très difficile de comparer des broyeurs travaillant sur des modes de fonctionnement complètement différents et l'efficacité du broyage dépend également des paramètres opératoires et des propriétés de la biomasse. Elle a simplement pour vocation de proposer un ensemble de technologies adaptées à un ou des usages donnés. Le choix final doit s'appuyer sur une comparaison plus fine, reposant notamment sur la compréhension des mécanismes à l'œuvre au sein du broyeur et leur mode d'action sur la matière végétale.

2.3.2 Réponse de la matière végétale aux sollicitations mécaniques générées par un broyeur

On distingue généralement 4 grands modes de sollicitation dans les broyeurs, représentés de manière schématique sur la Figure 8 [23].

L'impact et la compression sont des mécanismes assez similaires dans la manière dont la force est appliquée à la matière. Cependant, dans le cas de l'impact, la propagation de l'onde de choc est quasi instantanée, alors que dans le cas de la compression, elle est transmise sur un pas de temps beaucoup plus long. Cette vitesse de propagation dépend également de la nature de la matière première en particulier de sa densité massique et de ses propriétés mécaniques.

L'impact et la compression peuvent être générés par la projection de corps broyants (broyeur à médias broyants, broyeur à boulets...), par la projection de particules les unes contre les autres (broyeur à jet d'air), ou encore par la projection de particules contre les parois de la chambre ou contre les outils de broyage (broyeur à jet d'air ou broyeur à marteaux).

Le cisaillement et l'attrition impliquent également des modes d'application des forces assez similaires. Toutefois, l'attrition reste un mécanisme de surface comparable à un mécanisme d'érosion. Elle résulte de forces de frictions des particules entre elles, contre des parois ou des corps broyants. Le cisaillement, lui, agit plutôt au cœur de la matière et peut être généré par des mouvements de roulements ou des différentiels de vitesses entre deux outils de broyage.

Les sollicitations génèrent des contraintes sur la matière et conduisent à sa rupture quand les contraintes appliquées dépassent son seuil de résistance. Les fractures sont généralement initiées et se propagent préférentiellement selon les zones de fragilité de la matière. Cela a notamment été montré dans le cadre de la thèse de Nicolas Blanc (2018) à partir de la simulation numérique (« modèle Péridynamique ») lors de la compression de particules présentant différents types de défauts.

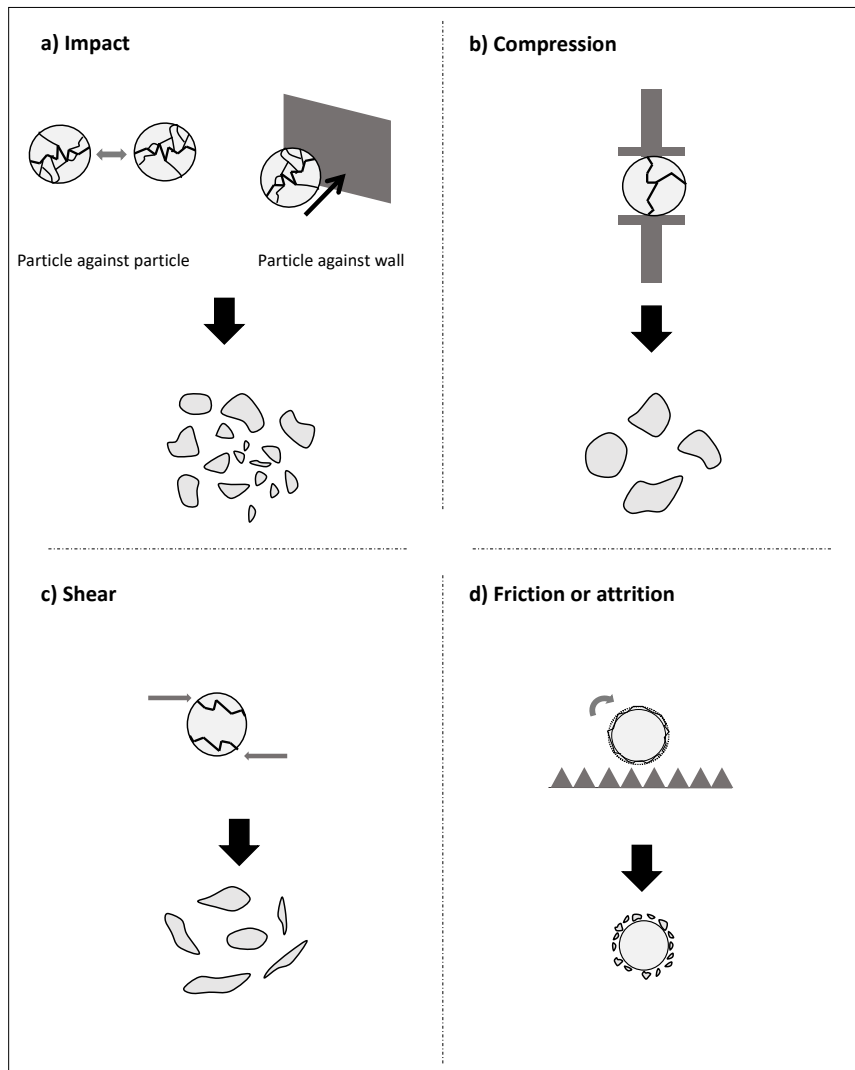


Figure 8: Représentation schématique des différentes sollicitations mécaniques appliquées au sein d'un broyeur. (a) : impact, (b) : compression, (c) : cisaillement, (d) : attrition. [23]

La Figure 9 présente l'évolution d'une particule, contenant une population de défauts, soumise à une contrainte de compression diamétrale (test brésilien) [47]. En Figure 9a, les défauts sont représentés en noir et le champ des contraintes appliquées en couleur. Du fait de la sollicitation appliquée, celui-ci est logiquement localisé dans la partie centrale de la particule. En Figure 9b est représenté l'état d'endommagement de la particule à l'issue du test. Les défauts sont en rouge, et les fractures correspondant à 100 % d'endommagement sont en blanc. Cette représentation met en évidence que la fracture se propage principalement de zones de défauts en zone de défauts. Enfin sur la Figure 9c, les fragments issus de la rupture de la particule ont été représentés en différentes couleurs à partir d'un algorithme de peinture. On distingue ainsi des particules de tailles et de formes variées. Certaines d'entre elles présentent de nouveaux défauts, liés à la présence de fissures, qui pourront être à l'origine de nouveaux chemins de fracture.

Si ces résultats de simulations apportent des éléments de compréhension essentiels sur la rupture d'un matériau, leur transposition directe pour la matière végétale reste complexe. Au sein de la biomasse, les zones de fragilité peuvent par exemple se situer à l'interface entre différents tissus.

Ainsi pour transposer directement ce qui a été mis en évidence dans les simulations numériques, il faudrait d'une part prendre en compte la microstructure plus complexe des plantes et tenir compte de l'orientation de l'échantillon, ce qui est loin d'être évident dans le cas d'un broyeur réel où la matière est en perpétuel mouvement selon les 3 directions.

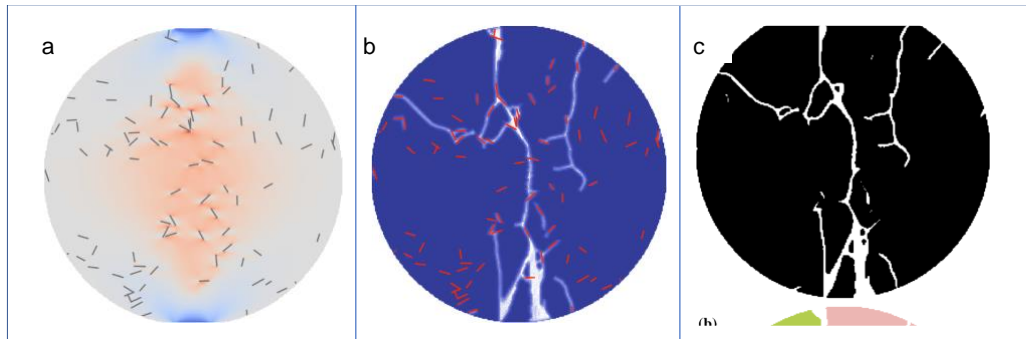


Figure 9 : Particule présentant une population de défauts. Le champ des contraintes appliquées est représenté en couleurs (du bleu au rouge) (a) ; Endommagement de la particule après rupture (en rouge : position des défauts, en bleu : pas d'endommagement, en blanc : 100 % d'endommagement) (b) ; Fragments issus du test (un fragment = une couleur = une particule) (c) d'après [47].

Une autre possibilité est de jouer sur le type de contrainte générée par le broyeur afin de favoriser la propagation des chemins de fractures aux interfaces. Nous avons ainsi pu démontrer que les contraintes de cisaillement générées par un broyeur à couteaux favorisaient la propagation de chemins de fracture entre la moelle et l'écorce de tige de maïs [31], et entre le suber et le phloème pour les écorces de pin douglas [11].

Lorsque des tailles de particules plus fines sont visées (c'est-à-dire en dessous de l'échelle tissulaire), l'interaction entre la sollicitation mécanique générée par le broyeur et l'organisation cellulaire de la matière a également un impact sur la manière dont la fracture se propage. Le chemin de fracture peut se propager soit entre les cellules conduisant à une dissociation intercellulaire, soit au travers des cellules conduisant à une dissociation intracellulaire.

Dans une étude sur le liège⁴, possédant une structure cellulaire en nid d'abeille (Figure 10), nous avons montré que les sollicitations par impact conduisent à une propagation des chemins de fracture entre les cellules (Figure 11a) alors que des sollicitations par cisaillement favorisent la rupture intracellulaire (Figure 11b). Les particules issues des deux situations de broyage (inter ou intracellulaire) présentent des propriétés physiques et chimiques contrastées. Celles ayant conservé leurs structures cellulaires (broyage intercellulaire) conservent leurs propriétés d'élasticité, grâce à la non-altération du cœur cellulaire rempli d'air, contrairement à celles qui ont été déstructurées par les sollicitations de cisaillement. Les compositions des parois primaires et secondaires des cellules étant différentes (Figure 10), elles présentent également des compositions de surface radicalement différentes : celles issues d'une fracturation intercellulaire sont majoritairement composée de lignocellulose alors que les autres présentent des teneurs beaucoup plus importantes en subérine. Ces particules étant destinée à une

⁴ Étude menée dans le cadre d'un projet industriel avec l'entreprise Diam Bouchage

application matériaux (fabrication de bouchons de lièges), de forts contrastes dans les interactions avec le liant polymérique ont été observées entre les deux situations.

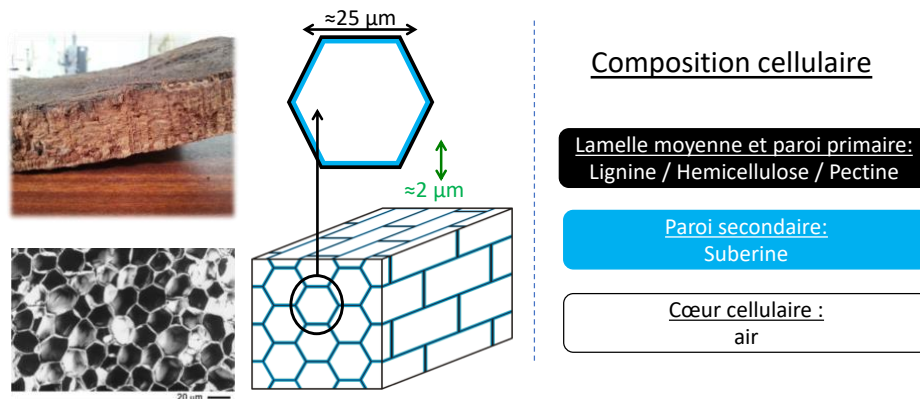


Figure 10 : Organisation structurale du liège (tissu du suber pour le chêne liège) et composition des parois

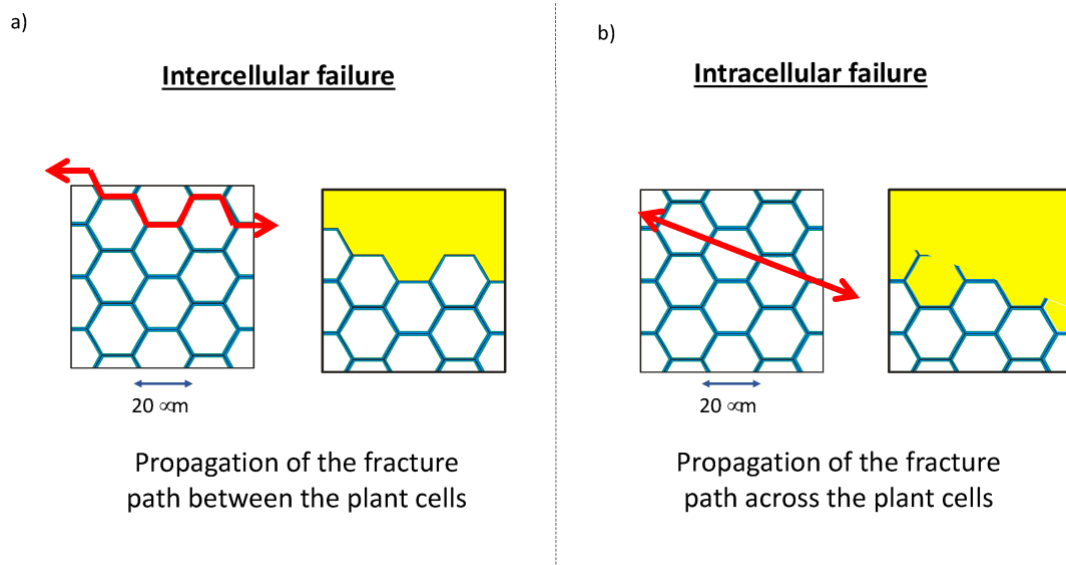


Figure 11 : Types de propagation des chemins de fractures au sein d'un tissu végétal. Exemple des cellules de liège (suber). (a) : propagation intercellulaire, (b) : propagation intracellulaire.

La Figure 12 présente des images de microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) mettant en évidence un autre type d'interaction entre sollicitation mécanique/organisation cellulaire observé lors d'une étude menée sur le broyage de fibres de lin [48]. La Figure 11a correspond aux fibres avant broyage, les Figures 11b et c aux fibres broyées respectivement par des broyeurs à impact et à cisaillement. Sur ces images (b et c), les fibres de lin apparaissent dissociées. Ainsi ces deux sollicitations conduisent à une désolidarisation partielle des fibrilles entre elles, sans pour autant conduire à une réduction de leur longueur. Par contre un broyage intensif sur un broyeur à boulets

vibrants pendant 9h (Figure 12 d) permet de changer complètement la structure des fibres et conduit à une réduction granulométrique plus efficace.

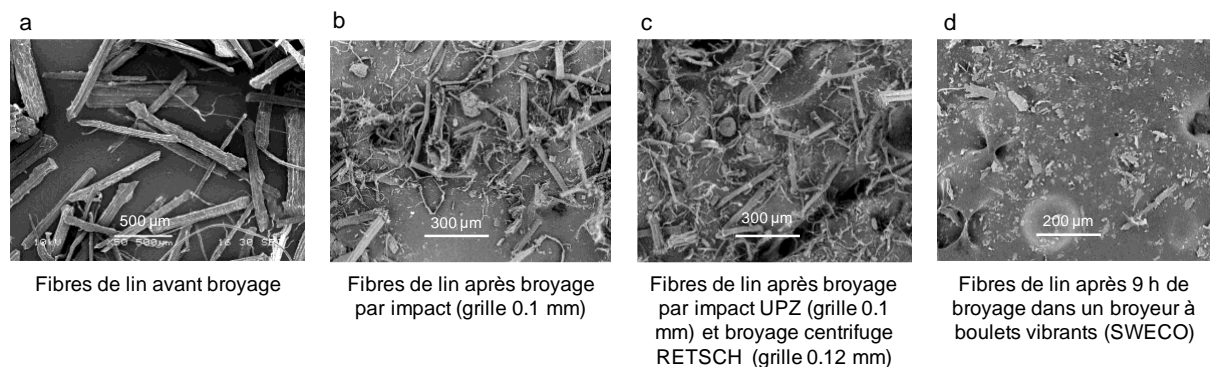


Figure 12 : Fibres de lin avant broyage (a) ; fibres de lin après broyage sur un broyeur à impact (b); fibres de lin après deux étapes de broyage, broyeur impact et broyeur à cisaillement (c), fibres de lin après broyage sur un broyeur à boulets pendant 9 h (d).

Ces différents exemples mettent en avant l'importance de bien connaître la ou les sollicitations mécaniques appliquées par les broyeurs afin de moduler les propriétés des particules en vue des applications visées. Toutefois, en pratique, la ou les sollicitation(s) prédominante(s) sont fonction des paramètres opératoires, et plusieurs sollicitations peuvent coexister au sein d'un même broyeur, en particulier pour les broyeurs à corps broyants qui sont généralement utilisés pour le broyage ultrafin de la biomasse (c'est-à-dire en dessous de la taille cellulaire, soit environ $< 50 \mu\text{m}$).

2.3.3 Identification des sollicitations mécaniques dans les broyeurs à corps broyants

Deux approches ont été utilisées pour identifier les mécanismes présents au sein des broyeurs et leur influence sur les propriétés des poudres. La première consiste au développement d'un modèle mécanistique simple, au sein d'un broyeur vibrant, où les sollicitations d'impact et d'attrition ont été isolées. La deuxième tente d'identifier les sollicitations prépondérantes au sein de trois broyeurs à médias broyants en s'appuyant sur les connaissances issues du modèle mécanistique et de l'étude mouvement des médias broyants. Ces travaux ont été principalement réalisés dans le cadre des thèses de Nicolas Blanc (2018) et de Karine Rova Rajaonarivony (2020).

2.3.3.1 Modèle mécanistique simple au sein d'un broyeur vibrant de laboratoire

L'objectif de ce modèle est de valider l'hypothèse, que lors d'une sollicitation d'impact, l'énergie est principalement transmise à la matière sous forme d'énergie cinétique, et que lors d'une sollicitation d'attrition, elle l'est sous forme de frottement.

Le modèle a été développé au sein d'un broyeur vibrant simple (MM400, Retsch) (Figure 13) [13]. Le broyeur est constitué de deux bols de broyage au sein desquels sont introduits des corps broyants en contact direct avec le produit. Les bols sont mis en mouvement, par une translation

horizontale des bras porteurs à la fréquence choisie, variant entre 3 et 25 Hz. Deux configurations ont été proposées : (Figure 13)

- une configuration *a* dans laquelle nous avons cherché à maximiser l'impact (c'est-à-dire l'énergie cinétique), en travaillant avec une bille en acier de diamètre 25 mm (masse 63 g) à une fréquence de 20 Hz (configuration a)
- une configuration *b* dans laquelle nous avons cherché à maximiser l'attrition (c'est-à-dire les contacts et les frottements) en travaillant, toujours à 20 Hz, avec une masse de corps broyants identique à celle de la configuration *a* sous la forme de petites billes d'acier de 6 mm de diamètre (73 billes).

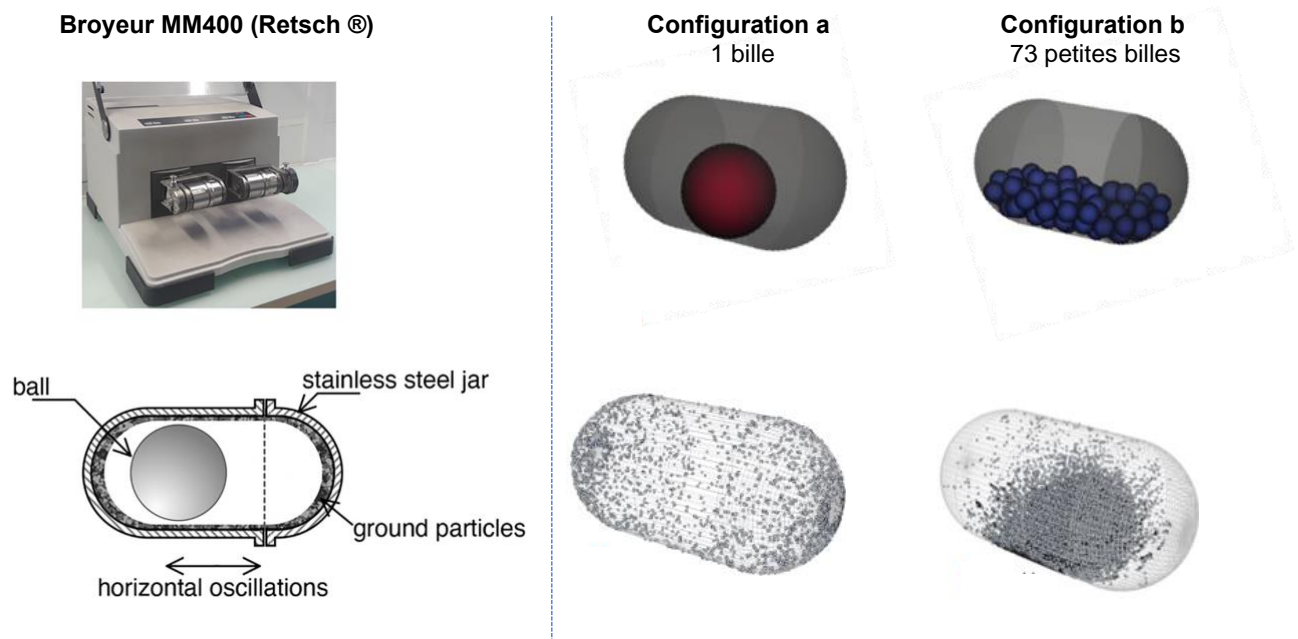


Figure 13 : Broyeur MM400, principe de fonctionnement et configurations pour simuler respectivement des sollicitations mécaniques prépondérantes d'impact (configuration a) ou d'attrition (configuration b)

Afin de valider ces hypothèses, la part de chacune des énergies et le nombre de contacts ont été estimés à partir de simulations numériques en DEM (Discrete Element Modelling). Pour chaque configuration, la puissance dissipée lors des contacts a été calculée et les parts reliées à l'impact et à l'attrition ont été déterminées, nommées respectivement P_{impact} (Puissance dissipée selon la composante normale) et P_{shear} (Puissance dissipée selon la composante tangentielle).

Toutefois, la présence de poudres au sein du broyeur influence le mouvement des corps broyants, et donc les déperditions énergétiques lors des chocs. Une simulation tenant compte du mouvement de chaque grain et de son évolution au cours du broyage n'était pas envisageable, car elle aurait nécessité des développements méthodologiques complexes et des temps de calcul considérables. Afin d'en tenir compte, l'intégration d'un coefficient de restitution énergétique (CoR) a été proposée, traduisant l'élasticité du choc lors de chaque impact des médias broyants.

Une étude paramétrique a été conduite pour des coefficients de restitution variant entre 0,5 (choc acier contre bois) et 0,9 (choc acier contre acier) (Figure 14). Cette étude a montré que dans la configuration *b* (73 billes), la puissance dissipée par cisaillement était toujours prépondérante. Par contre, dans la configuration *a* (1 seule bille), la puissance prépondérante était celle dissipée en impact, pour les coefficients de restitution inférieurs à 0,75. Toutefois, dans des conditions de broyage en présence de poudre végétale, les chocs sont plus proches de chocs amortis (COR 0,5) que de chocs élastiques (COR 0,9). Les simulations numériques ont donc permis de conforter l'hypothèse posée ainsi que la prépondérance de chacun des modes de sollicitation (impact et attrition) dans chacune des deux configurations.

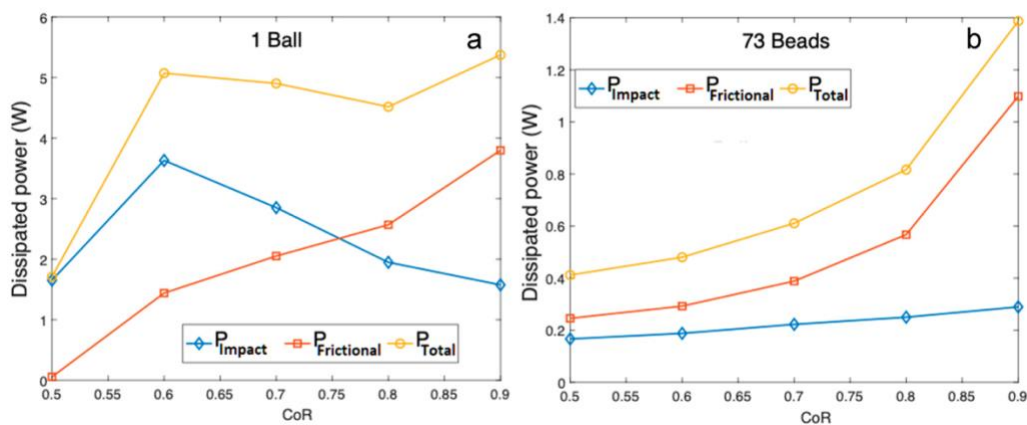


Figure 14 : Puissance dissipée dans chacune des configurations *a* et *b* en fonction du coefficient de restitution (CoR) [13].

2.3.3.2 Analyse de trois types de broyeurs à corps broyants

Dans le cas d'un broyeur à corps broyants à plus grande échelle, le mouvement des boulets est tridimensionnel, rendant la simulation plus complexes et coûteuses en termes de temps de calcul. Toutefois, l'approche présentée précédemment a permis de valider l'hypothèse de la corrélation de l'énergie cinétique aux sollicitations d'impact et des frottements aux sollicitations d'attrition. Dans un deuxième temps, nous avons donc cherché à identifier les modes de sollicitation prépondérants pour différentes configurations de broyage. 3 broyeurs ont été considérés (Figure 15) :

- un broyeur à boulets avec des boulets en acier (Figure 15a : **Rotary Ball Mill**, RBM)
- un prototype⁵ appelée broyeur à billes agitées, dans lequel le broyage est réalisé par des petites billes de 6 mm de diamètre mises en mouvement au sein d'une cuve de 3L par un arbre moteur tournant à des vitesses élevées (de l'ordre de 300 rpm) (Figure 15b : **Stirred Ball Mill**, SBM).
- un broyeur vibrant, composé d'une cuve de 36 L (Figure 15c : **Vibratory Ball Mill**, VBM). La cuve est remplie de petits boulets et de cylindres en céramique (cylpeps). La cuve est mise en

⁵ Le prototype a été conçu au cours du projet ACA (2014-2019), projet finançant notamment la thèse de Nicolas Blanc (2018)

mouvement de vibration au moyen d'un moteur à excentrique et l'amplitude du mouvement est contrôlée par un ensemble de ressorts.

Les paramètres de broyage sélectionnés pour chacune de ces technologies sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres opératoires retenus pour l'étude du broyage au sein d'un broyeur à boulets, d'un broyeur à billes agitées et d'un broyeur vibrant.

| | Broyeur à boulets RBM | Broyeur à billes agitées SBM | Broyeur vibrant VBM |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--|
| Vitesse / Fréquence | 60 rpm | 330 rpm | 25 Hz |
| Dimension des medias broyants (mm) | ∅ 25 - 20 -15 mm | ∅ 6 mm | billess: ∅ 12 mm cylpebs: ∅ 12 mm and longueur 12 mm |
| Volume de la cuve (L) | 2 | 3 | 36 |
| Diamètre de la cuve (cm) | 17,5 | 16 | N/A |
| Masse de medias broyants (kg) | 3 | 5,7 | 50 |
| Masse d'échantillon (kg) | 0,2 | 0.325 | 1,0 |

L'énergie maximale délivrée par chaque boulet (E_c) et l'énergie maximale pouvant être délivrée par l'ensemble de la charge broyante (E_{c_t}) ont été déterminées dans chaque broyeur à partir de la masse (m) d'un corps broyant, de la masse (m_t) de l'ensemble de la charge broyante, et de la vitesse maximum (v) qu'un corps broyant peut atteindre lors de la collision (Équation 1 & Équation 2).

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Équation 1}$$

$$E_{c_t} = \frac{1}{2}m_tv^2 \quad \text{Équation 2}$$

Dans le broyeur à boulets (RBM) la vitesse maximale (v) a été calculée à partir de la vitesse d'un boulet en chute libre d'une hauteur égale au diamètre (d) de la cuve (Équation 3), g étant l'accélération de la pesanteur.

$$v_{RBM} = \sqrt{2gd} \quad \text{Équation 3}$$

Dans le broyeur à billes agitées (SBM), la vitesse maximale a été assimilée à la vitesse périphérique du rotor (Équation 4).

$$v_{SBM} = \omega \frac{D}{2} \quad \text{Équation 4}$$

Pour le broyeur vibrant, la vitesse maximale a été estimée à partir de l'amplitude de déplacement d'un corps broyant et de la fréquence de vibration f (Équation 5).

$$v_{VBM} = af. \quad \text{Équation 5}$$

Le rapport entre la surface de la charge broyante et celle des poudres, mesurée par diffraction laser, a également été déterminé afin d'avoir une indication sur le nombre potentiel de contacts et d'estimer la part des frottements. Les valeurs obtenues sont présentées dans la Figure 15.

| | a Broyeur à boulet Rotary Ball Mill (RBM) Capacité de la cuve: 2 L FAURE equipment | b Broyeur à billes agitées Stirred Ball Mill (SBM) Capacité de la cuve : 3 L Prototype INRAe | c Broyeur Vibrant Vibratory ball Mill (VBM) Capacité de la cuve : 36 L DM1, SWECO |
|--|--|--|---|
| E_{cmax} : Energie cinétique maximale délivrée par un corps broyant (kWh . 10 ⁻⁸) | 1500 | 96 | 0.33 |
| $E_{cmax,t}$: Energie cinétique maximale délivrée la charge totale des corps broyant (kWh . 10 ⁵) | 182 | 627 | 3.7 |
| S_{ball}/S_{poudre} : Surface des corps/surface de poudre (10 ³) | 0,60 | 2,27 | 2,69 |
| $E_{cmax,t} / (S_{ball}/S_{poudre})$ (kWh.m ² .kg ⁻¹) | 303 | 276 | 1.3 |
| Sollicitations mécaniques prépondérantes | Impact | Impact + Attrition | Attrition |

Figure 15 : Énergie cinétique et rapport de surface médias broyant/surface poudre dans le broyeur à boulets (a), le broyeur à billes agitées (b) et le broyeur vibrant (c)

Bien entendu, ces valeurs sont des estimations et ne peuvent être considérées comme précisément exactes mais elles donnent des ordres de grandeur des énergies générées dans chacune des configurations de broyage étudiées. Elles permettent aussi de classer les broyeurs selon leurs sollicitations prépondérantes. Ainsi, avec les paramètres opératoires sélectionnés, le broyeur à boulets apparait comme un broyeur générant une sollicitation prépondérante d'impact. Le broyeur à billes agitées génère lui aussi une part importante d'impacts liée à la projection de petites billes à forte vitesse (nombreux impacts de faible énergie individuelle) mais également beaucoup d'attrition, le rapport

S_{billes}/S_{poudre} étant élevé. Enfin le broyeur vibrant fonctionne principalement selon un mécanisme d'attrition [49].

2.3.4 Efficacité énergétique en lien avec les sollicitations des broyeurs et la typologie de la matière première

2.3.4.1 Consommations énergétiques au sein des broyeurs à corps broyants

L'efficacité du broyage peut se définir par l'énergie nécessaire pour augmenter la surface spécifique d'une poudre. Elle dépend de nombreux facteurs tels que : les propriétés mécaniques de la matière première et celles des corps broyants, la technologie employée et les paramètres procédés, mais également de conditions environnementales comme la température ou l'humidité.

Une part importante de l'énergie est dissipée dans les parties mécaniques du broyeur et pour mettre en mouvement le mélange poudre/corps broyants. De ce fait, l'énergie dépensée est toujours bien supérieure à l'énergie mécanique réellement nécessaire pour ouvrir les surfaces. Pour les procédés continus, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle pilote, les moteurs sont généralement surdimensionnés et il est souvent difficile de remonter à l'énergie réellement nécessaire au procédé de comminution. Par ailleurs, les éléments électroniques liés au pilotage des équipements ou à l'instrumentation perturbent les acquisitions, et complexifient le traitement des signaux [41].

Par contre, il est beaucoup plus facile de suivre les énergies consommées au sein de broyeurs batch, où l'énergie de broyage est directement proportionnelle au temps de broyage, qui donne déjà une indication de la broyabilité d'un produit. Toutefois le volume de la chambre est dans ce cas un point essentiel à prendre en compte afin de pouvoir comparer les broyeurs sur une même base. Nous avons donc proposé l'utilisation du temps spécifique de broyage, correspondant au temps nécessaire pour broyer 1 kg de biomasse (Équation 6).

$$t_s = \frac{\text{temps de broyage}}{\text{masse de biomasse}} \quad \text{Équation 6}$$

Le Tableau 7 présente le temps spécifique de broyage pour atteindre une taille de particules de 20 μm dans le cas du broyage d'écorce de pin maritime et de paille de blé. À noter toutefois que du fait de leur structure histologique, les poudres d'écorces et de paille de blé en entrée des broyeurs n'ont pas la même taille de particules et présentent des d_{50} respectifs de 63 et 286 μm (Figure 19).

Le temps spécifique de broyage pour l'écorce de pin maritime est 4 à 5 fois plus faible que pour la paille, ce qui correspond au ratio entre les d_{50} , suggérant que la taille en entrée est un des paramètres prédominants dans les consommations énergétiques au cours du broyage.

À partir du temps spécifique de broyage, il est possible de déterminer l'énergie spécifique de broyage (E_s) (Équation 7) correspondant à l'énergie nécessaire pour broyer une tonne de biomasse à la taille cible (dans ce cas, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$).

$$E_s = P \cdot t_s \quad \text{Équation 7}$$

Avec P , la puissance du broyeur et t_s le temps spécifique de broyage.

Tableau 7 : Temps spécifique de broyage pour l'écorce de pin maritime et la paille de blé au sein des trois broyeurs à médias broyants

| t_s : temps spécifique de broyage (h. kg ⁻¹) | | |
|--|---------------|---------------|
| | Ecorce de pin | Paille de blé |
| RBM | 22,5 | 115 |
| SBM | 1,1 | 4,9 |
| VBM | 1,0 | 4,3 |

La Figure 16 présente les énergies spécifiques de broyage obtenues pour les deux biomasses broyées dans les trois broyeurs précédemment cités. Comme attendu, le broyeur à boulets (RBM) qui a le temps spécifique de broyage le plus long, consomme beaucoup plus d'énergie que les broyeurs SBM (billes agitées) et VBM (vibrant) : 4 fois plus dans le cas de l'écorce et 5 à 6,5 fois dans le cas de paille. Ainsi la sollicitation mécanique d'impact est moins efficace que la sollicitation d'attrition (VBM) ou que les sollicitations mixtes générées par le broyeur SBM. On peut également noter que dans le cas de l'écorce, les énergies spécifiques dans le SBM et le VBM sont très proches alors que pour la paille, la consommation au sein du SBM est beaucoup plus faible. Ainsi les sollicitations mixtes (impact + attrition) générées par ce type de broyeur semble parfaitement adaptées à la structure fibreuse des particules de paille.

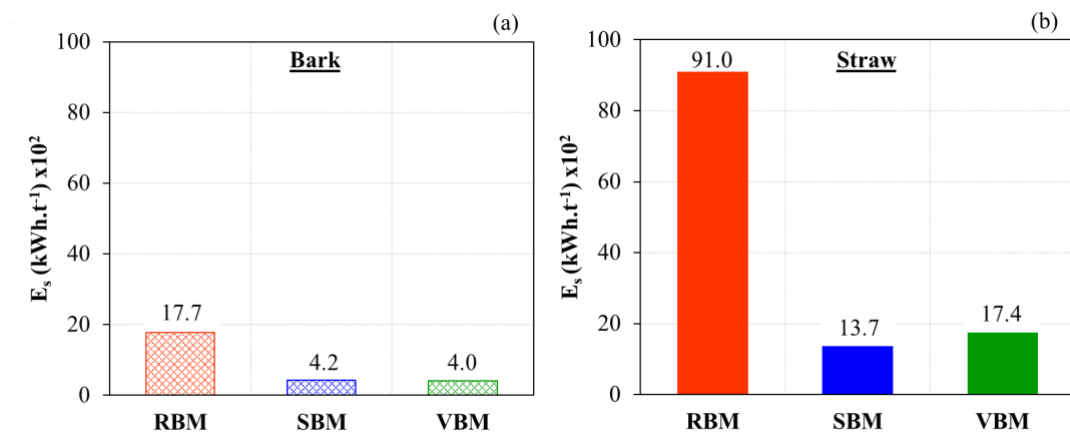


Figure 16 : Énergie spécifique de broyage pour l'écorce de pin maritime (a) et la paille de blé (b) au sein des 3 broyeurs à médias broyants, en $\text{kWh.t}^{-1} \cdot 10^2$

2.3.4.2 Modèle énergétique pour suivre l'évolution du broyage

Les différentes lois de broyages

Afin d'évaluer l'énergie de comminution en intégrant la variété des mécanismes liés à la comminution de la matière, différents modèles énergétiques ont été proposés dans la littérature. Les trois plus connus, sont ceux de Bond, Kick et Von Rittinger. Développées à l'origine pour l'industrie minière, ces lois proposent de relier l'énergie consommée à une taille caractéristique de la poudre obtenue. La loi de Bond, repose sur un protocole expérimental spécifique développé au sein de broyeurs à boulets. L'énergie consommée (E_{bond}) est corrélée à d'un coefficient spécifique propre à chaque matériau (W_i), au d_{80} de la matière en entrée ou d'alimentation (D_1) et à celui de la matière en sortie, i.e broyée (D_2) [50] (Équation 8).

$$E_{bond} = 10 \cdot W_i * \left(\frac{1}{\sqrt{D_2}} - \frac{1}{\sqrt{D_1}} \right). \quad \text{Équation 8}$$

La loi de Kick propose de relier, par un coefficient K_k également fonction de la nature du matériau, l'énergie consommée (E_{kick}), au logarithme du ratio entre les diamètres moyens d'alimentation (D_1) et de la matière broyée (D_2) [51] (Équation 9).

$$E_{kick} = K_k * \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right). \quad \text{Équation 9}$$

Von Rittinger propose une expression plus simple, dans laquelle l'énergie spécifique consommée ($E_{rittinger}$: c'est-à-dire l'énergie consommée par unité de masse) est directement proportionnelle, à travers une constante K_r dépendant à la fois du matériau et du broyeur, à la surface créée ($S_{p2} - S_{p1}$). S_{p1} et S_{p2} s'étant respectivement les surfaces spécifiques de la matière avant et après broyage [52] (Équation 10).

$$E_{rittinger} = K_r (S_{p2} - S_{p1}). \quad \text{Équation 10}$$

Ces trois lois sont souvent proposées comme trois façons distinctes d'aborder l'énergie consommée au cours du broyage. Cependant, Walker and Shaw ont montré qu'en réalité elles dérivent toutes d'une même équation différentielle :

$$dE_m = -K_c \frac{dD}{D^n} \quad \text{Équation 11}$$

Avec $n = 1$, pour la loi de Kick, $n=1.5$ pour la loi de Bond et $n=2$ pour la loi de Rittinger. Hukki a par ailleurs proposé que n n'était pas forcément constant et pouvait dépendre de la taille des particules [53].

Ces trois lois et leurs plages d'application préconisées sont représentées sur la Figure 17 [23]. L'utilisation de ces lois dans le cadre du broyage fin de matières lignocellulosiques reste encore peu explorée, à l'exception de certains travaux ayant montré une bonne corrélation entre les données expérimentales et la loi de Rittinger, lors du broyage de copeaux de bois, de pellets et de paille d'alfalfa [54, 55].

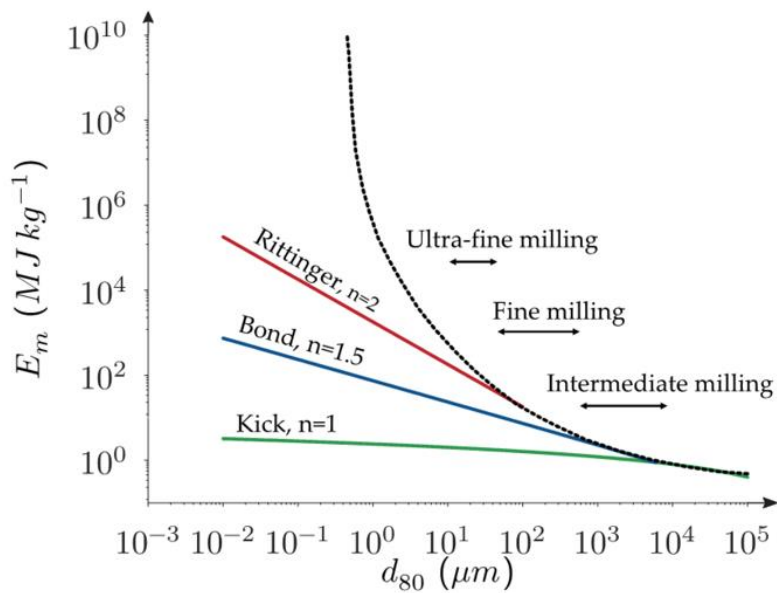


Figure 17 : Les différentes lois de broyage et leurs plages d'application [16]

Application de la loi de Rittinger à la biomasse lignocellulosique pour les broyeurs à corps broyants

L'étude des temps spécifiques a montré qu'un des paramètres influençant le plus fortement la consommation énergétique lors du broyage est la taille des particules en entrée. Or ce paramètre n'est pas facile à contrôler, car il dépend de la réponse de la matière première aux sollicitations générées par les étapes amonts du procédé. Afin de s'affranchir de ce problème, la Figure 18 représente l'évolution de la surface créée (mesurée au granulomètre laser) pour l'écorce et la paille au sein des trois broyeurs à corps broyants précédemment décrits.

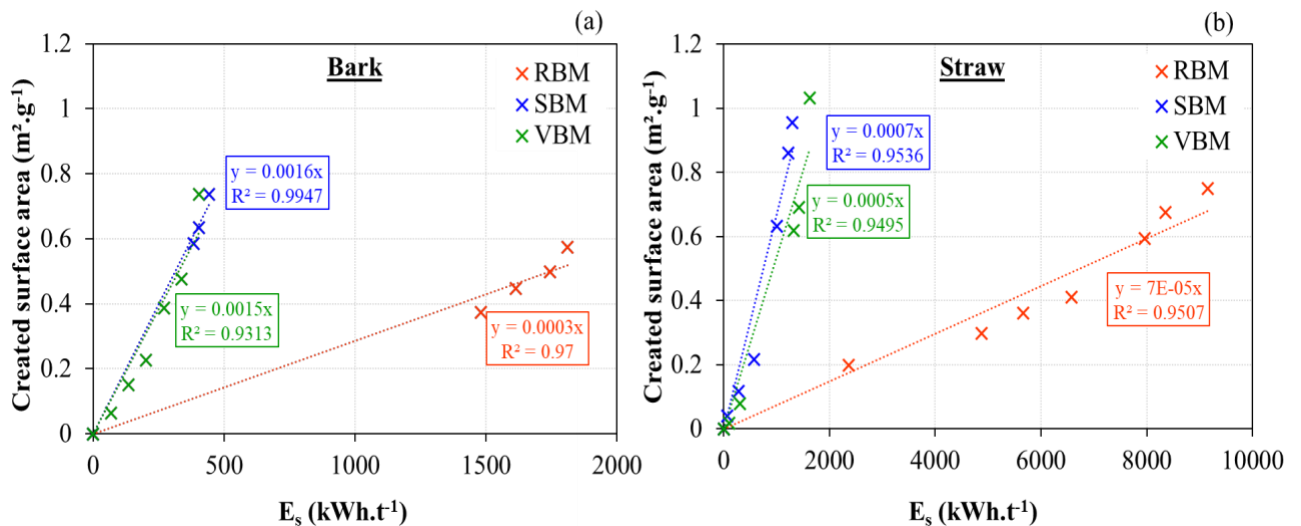


Figure 18 : Évolution de la surface créée lors du broyage de l'écorce de pin maritime et de la paille de blé au sein de 3 broyeurs à corps broyants

Pour l'ensemble des données expérimentales, une corrélation linéaire est obtenue quel que soit le broyeur ou la biomasse considérés, montrant un parfait accord avec la loi proposée par Rittinger. Le coefficient directeur des droites, correspondant à la constante de Rittinger, peut être vu comme la « broyabilité » (Grindability) de la biomasse au sein d'un broyeur donné. Cette « broyabilité » est donc inversement proportionnelle à l'énergie spécifique de broyage. Plus une biomasse est « broyable » au sein d'un broyeur donné, moins l'énergie spécifique consommée sera élevée.

Les valeurs numériques obtenues avec les différents broyeurs appuient les conclusions issues de l'étude des temps spécifiques. Dans chaque type de broyeur, l'écorce possède une broyabilité nettement supérieure à la paille. Par ailleurs, la broyabilité de la paille est nettement inférieure au sein du broyeur à boulets. Cette technologie, pourtant utilisée fréquemment pour le broyage ultrafin de la biomasse lignocellulosique, ne semble donc pas la plus adaptée. Le broyeur SBM, générant une sollicitation mixte d'impact et d'attrition, est le plus efficace des trois d'un point de vue énergétique pour le broyage de la paille de blé.

2.3.5 Moduler les propriétés individuelles et collectives des poudres par le broyage

Les propriétés des particules jouent un rôle fondamental à la fois du point de vue de leur aptitude à la transformation (processabilité) et des fonctionnalités qu'elles peuvent apporter aux produits finis. Comme expliqué précédemment, ces propriétés sont à la fois fonction de la nature et de la structure de la biomasse mais également de la manière dont elle est sollicitée au cours du broyage.

2.3.5.1 Influence du broyage sur la taille des particules

La propriété principale ciblée lors du broyage est la taille des particules (ou granulométrie). Celle-ci est difficilement caractérisable par une seule donnée scalaire, du fait de la polydispersité de la matière mais elle peut être décrite par des percentiles de la distribution : d_{10} , d_{50} , d_{90} et par le « span » (étalement) représentant la polydispersité de la population. L'évolution du profil de la distribution est également importante. A titre d'exemple une distribution multimodale reflète le plus souvent une réponse hétérogène de la matière aux sollicitations dynamiques appliquées, en lien avec sa microstructure.

La Figure 19 présente les distributions granulométriques obtenues pour de l'écorce de pin et de la paille de blé suite à un broyage grossier (broyeur à couteaux, générant principalement du cisaillement) et intermédiaire (broyeur à impact) (Figure 19a) puis dans des broyeurs à corps broyants (Figure 19b). Afin d'illustrer l'étalement des distributions issues du broyage ultrafin, les indicateurs ont également été schématisés avec une représentation de type boîte à moustaches, dans la Figure 19c.

Les poudres d'écorce présentent une forte polydispersité se traduisant par un span élevé et une distribution bimodale (**Error! Reference source not found.** a). L'écorce est un matériau composé principalement de trois tissus, le phloème, le périderme et le rhytidome, qui s'organisent en différentes couches [56]. Chacun de ces tissus possède une composition, des formes de cellule et des propriétés mécaniques différentes. Dans le cas du broyage intermédiaire, les particules les plus fines pourraient

provenir du phloème, un tissu de type parenchyme faiblement lignifié et plus fragile. Les particules les plus grosses proviendraient, elles, des tissus sclérenchymateux (rhytidome et périderme) plus fortement lignifiés et résistants.

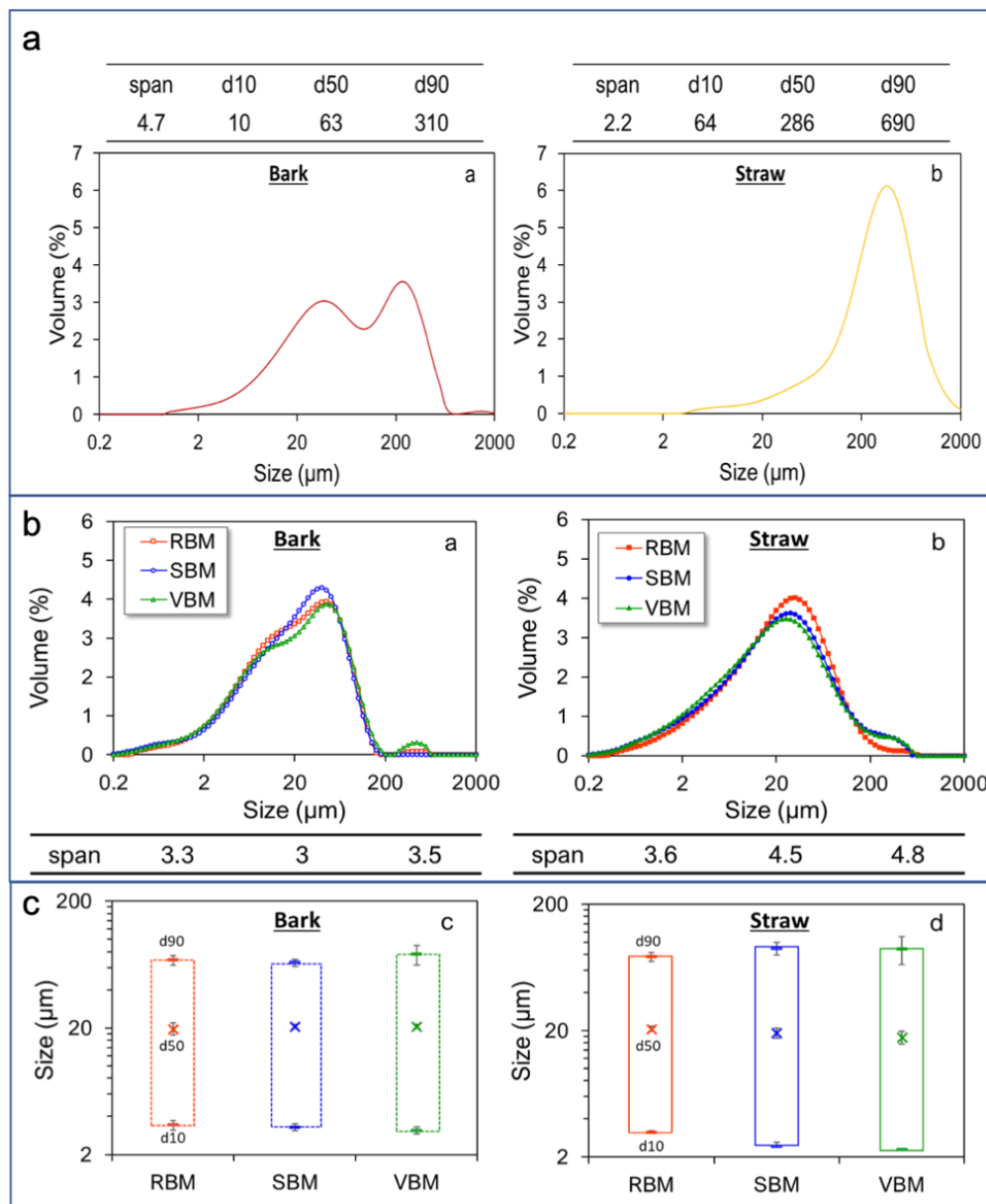


Figure 19 : Distribution granulométrique de l'écorce de pin (bark) et de la paille de blé (straw) après un broyage intermédiaire (a) et après un broyage ultrafin (b). Représentation schématique des principaux indicateurs de la distribution (d10, d50, d90 et span)

La paille, au contraire, affiche dans le cas du broyage intermédiaire, une distribution monomodale resserrée autour de la valeur médiane (690 μm). La paille est un matériau complexe composé principalement de tiges creuses structurées en une successions de nœuds et d'entre-nœuds [57]. C'est un matériau fibreux qui contient des fibres de cellulose d'un diamètre de 5 à 10 μm orientées dans l'axe de la longueur de la tige. Par conséquent les entre-nœuds de la paille présentent une

déformabilité et une ténacité longitudinale élevée mais une faible résistance transversale. Ainsi, au contraire de l'écorce, les contraintes mécaniques générées par le broyeur à impact ne permettent pas de révéler des différences de populations entre les particules à cette échelle de broyage.

L'étape de broyage ultrafin tend au contraire à inverser cette tendance. Quelle que soit la technologie utilisée (RBM, VBM ou SBM), la variabilité histologique de l'écorce observée pour les tailles de particules supérieures est lissée par l'opération. Au contraire, pour la paille de blé, le procédé de broyage ultrafin révèle une hétérogénéité qui se traduit sur la **Error! Reference source not found.** b par une distribution plus étalée avec un span plus important et l'apparition de deux modes dans la distribution granulométrique.

2.3.5.2 Effet du broyage sur la forme des particules

La matière végétale étant anisotrope, les sollicitations mécaniques générées par les broyeurs peuvent conduire à des particules présentant de fortes différences forme. Ces différences sont observables à différentes échelles et impactent à la fois le comportement et la processabilité des poudres.

L'étude de la forme de particules végétales repose généralement sur des techniques d'imagerie, la forme étant évaluée sur la base de différents indicateurs. Les analyses peuvent être réalisées en statique (technique de microscopie) ou en dynamique (particules en mouvement au sein d'un flux). Dans les deux cas, la netteté lors de l'acquisition des images est essentielle pour obtenir des données représentatives. La mise en œuvre de ces techniques sur des poudres végétales est particulièrement délicate et nécessite des développements méthodologiques spécifiques. En effet, la forte polydispersité en termes de taille s'étalant sur plusieurs décades rend difficile, avec un même focus, l'acquisition d'images nettes pour l'ensemble des particules. Par ailleurs l'hétérogénéité histologique engendre des effets de transparence, différents selon les particules. Ceci complique leur éclairage et crée des imprécisions sur la définition de leurs contours.

L'exemple présenté ci-dessous correspond à l'analyse morphologique (réalisée en statique) des poudres d'écorce et de paille présentées à la section précédente (section 3.5.1). La forme des particules a été étudiée sur la base de deux indicateurs, l'élongation et la convexité. L'élongation est définie selon l'Équation 12 :

$$\textit{élongation} = 1 - \frac{l}{L} \quad \text{Équation 12}$$

Avec l et L correspondant respectivement à la largeur et à la longueur de la particule. Ainsi, une élongation proche de 1 correspond à une particule ayant une très faible épaisseur en comparaison de sa largeur. Au contraire, une particule cubique ou sphérique aura une élongation de 0.

La convexité reflète l'état de surface d'une particule, en particulier sa rugosité. Elle est calculée en divisant le périmètre de l'enveloppe convexe (P_c) de la particule par son périmètre réel (P_r) :

$$\text{Convexité} = \frac{P_c}{P_r}$$

Équation 13

Une particule totalement lisse aura une convexité de 1, alors que les particules présentant des surfaces fortement fractales auront des convexités beaucoup plus faibles. Le diamètre équivalent a également été déterminé. Il s'agit du diamètre qu'aurait une particule sphérique de même surface. Ici aussi, une seule dimension scalaire est rarement descriptive de l'ensemble de la population. Par ailleurs, la forme et la taille des particules sont bien souvent des propriétés fortement dépendantes [13] et ont souvent une influence conjointe dans la processabilité des poudres.

Sur la Figure 20, l'élongation des poudres de paille et d'écorce issues d'un broyage grossier suivi d'un broyage intermédiaire (broyeur à couteaux puis broyeur à impact) ont été représentées en fonction de la taille des particules. Les valeurs médianes de chacun des indicateurs sont également résumées dans le Tableau 8 : Valeurs médianes du diamètre, de l'élongation et de la convexité pour les poudres d'écorce et de paille issues d'un broyeur intermédiaire (broyeur à couteaux suivi d'un broyage à impact).

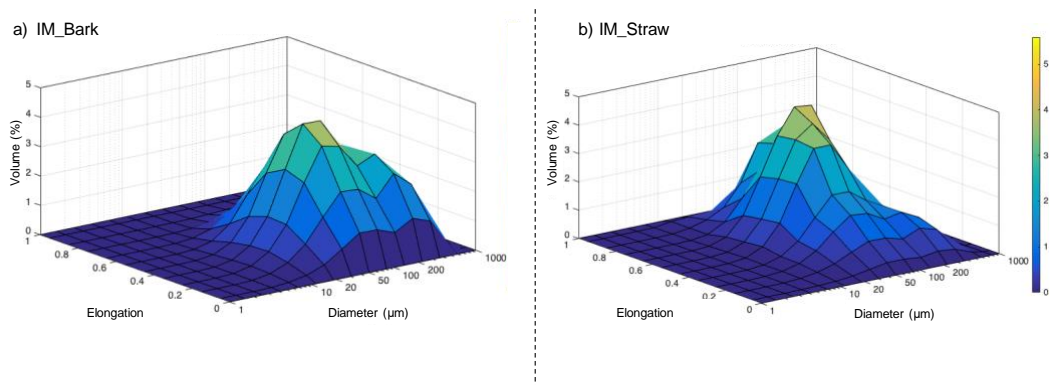


Figure 20 : Pourcentage volumique des particules en fonction de l'élongations et de leurs diamètres au sein des échantillons d'écorce (a) et de paille (b).

Tableau 8 : Valeurs médianes du diamètre, de l'élongation et de la convexité pour les poudres d'écorce et de paille issues d'un broyeur intermédiaire (broyeur à couteaux suivi d'un broyage à impact)

| | Median equivalent spherical diameter | Median elongation | Median convexity |
|--------|--------------------------------------|-------------------|------------------|
| Ecorce | 76.5 μm | 0.33 | 0.85 |
| Paille | 235.5 μm | 0.55 | 0.84 |

La taille médiane des particules mesurée par analyse d'image apparaît 20 % plus importante que celle mesurée par la technique de diffraction laser. Ce biais est lié d'une part au fait que l'analyse de la forme est réalisée en 2 dimensions et, d'autre part, que seules les particules d'un diamètre supérieur à 4,5 μm ont été considérées dans l'analyse, la lentille utilisée ne permettant pas une analyse fiable pour les particules de taille inférieure. Cependant les profils granulométriques de l'écorce et de la paille sont similaires à ceux observés par les méthodes de diffraction laser (Figure 19), validant ainsi la méthodologie.

Pour l'écorce, l'élongation suit un profil monomodal avec des valeurs comprises entre 0 et 0,66 et centrées sur la valeur de 0,33. A l'inverse, pour la paille, même si le profil granulométrique est également centré sur la valeur médiane, l'élongation comprise entre 0,1 et 0,95, présente une forte disparité reliée à sa structure fibreuse précédemment discutée. Les valeurs de convexité sont très proches suggérant que cet indicateur est peu sensible à la structure histologique de la matière végétale et probablement plus en lien avec la technologie de broyage et les sollicitations mécaniques qu'elle génère.

La Figure 21 présente la distribution cumulée de l'élongation des particules de paille issues d'un broyage ultrafin dans les trois broyeurs : RBM, SBM et VBM. Du fait des contraintes optiques liées à l'analyse d'image, la forme des particules inférieures et supérieures au diamètre médian (20 μm) a été étudiée séparément (Figure 21 a et b). La distribution des particules issues du broyage grossier et intermédiaires (IM_straw) a également été reportée à titre indicatif sur cette figure.

Les distributions cumulées pour les particules issues du RBM et du VBM sont très proches, que ce soit pour les particules inférieures ou supérieures à 20 μm . Par contre la distribution de forme des particules supérieures à 20 μm issues du VBM (sollicitation prépondérante d'attrition) est très proche de celle de la matière entrante dans le broyeur (IM_straw). Ceci suggère une réduction homothétique des particules en lien avec la sollicitation d'attrition venant éroder progressivement la surface des particules de paille. Les valeurs médianes de convexité diffèrent significativement entre les différentes technologies de broyage. L'hypothèse que la convexité est plus liée à la technologie de broyage qu'à l'histologie de la matière première semble se confirmer. Les valeurs de convexité plus importantes pour le broyeur VBM confirme l'obtention de particules plus lisses dans ce cas, probablement à cause du phénomène d'érosion des particules par un mécanisme d'attrition.

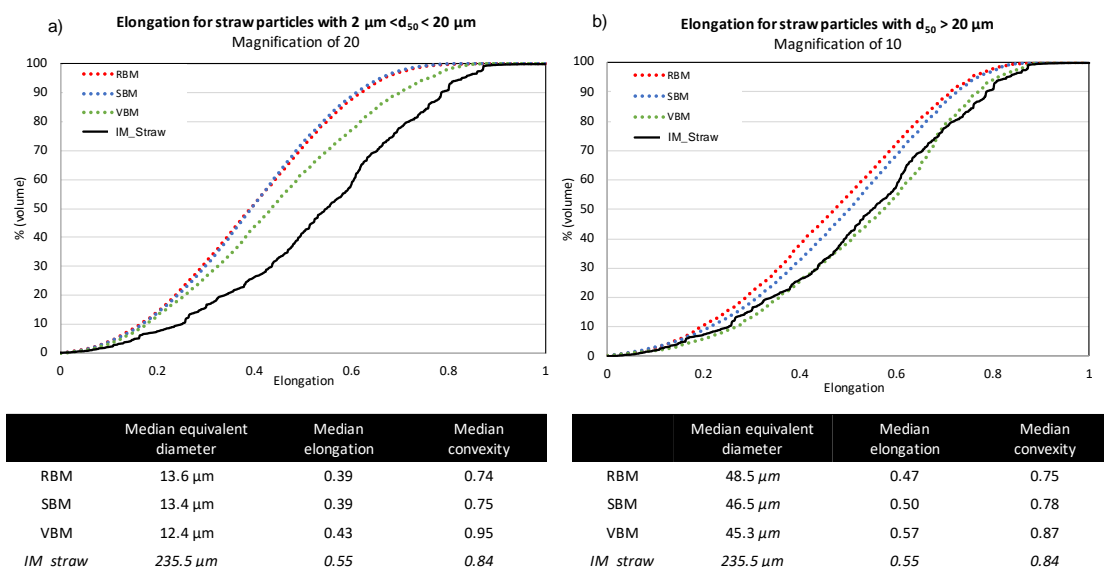


Figure 21 : Distributions cumulées de l'élongation pour les poudres de paille issues des trois broyeurs à corps broyants (RBM, SBM et VBM) : particules inférieures à 20 μm (a) et particules supérieures à 20 μm (b)

2.3.5.3 Influence du broyage sur l'agglomération

Lorsque la taille des particules diminue, les forces inter-particulaires peuvent devenir prépondérantes par rapport à la force de gravité et un phénomène d'agglomération peut apparaître. Les plus fines particules peuvent s'agréger entre elles ou venir se coller à la surface de plus grosses particules. Les phénomènes d'agglomération peuvent être plus ou moins importants en fonction de la composition de surface, de la taille et de la forme des particules.

L'agglomération se traduit au cours du broyage par un arrêt de la diminution de la taille, voire une ré-augmentation de celle-ci. Le phénomène peut être mis en évidence par le suivi cinétique de la réduction granulométrique. La Figure 22 présente les cinétiques de broyages et des images MEBE obtenues lors du broyage de quartz (Figure 22 a) et d'écorce de pin maritime (Figure 22 b) au sein du broyeur de paille à impact (MM400) [16, 41]. Dans le cas du broyage du quartz, on observe une diminution de la vitesse de comminution avec des distributions granulométriques qui se superposent pour des temps de broyage longs (Figure 22 a). Dans le cas de l'écorce (Figure 22), pour un temps de broyage correspondant à 200 min, la courbe est décalée vers les particules les plus grosses traduisant une forte ré-augmentation de leur taille. Les photos MEBE mettent clairement en évidence une agrégation de particules très fines (ordre de taille : 1 μm).

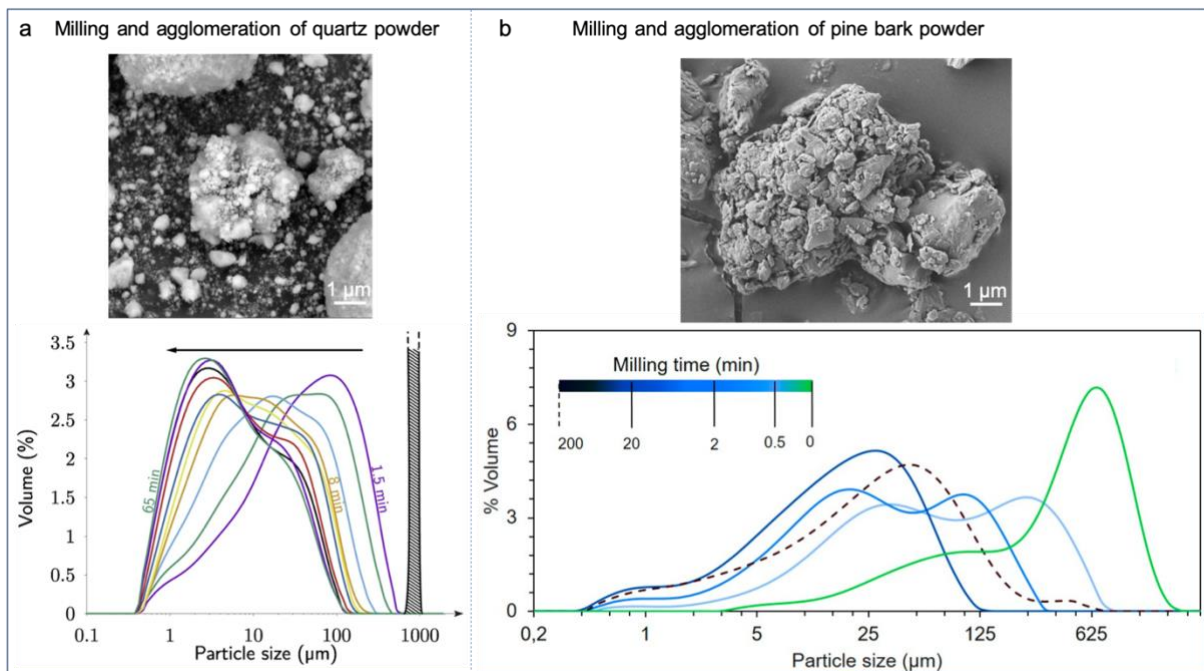


Figure 22 : Cinétiques de broyage et images MEBE d'agglomérats obtenus lors du broyage de quartz (a) et de particules d'écorces au sein du broyeur modèle MM400 (b)[13, 41]. Sur la figure a, le trait en grisé correspond à la distribution granulométrique avant broyage.

Une des manières de quantifier l'agglomération consiste à suivre l'évolution de la surface spécifique, soit directement par la méthode BET (adsorption gazeuse), soit en intégrant la distribution granulométrique issue de la méthode de diffraction laser. L'agglomération conduit à une diminution de

l'efficacité du broyage. Ainsi le modèle de Rittinger, précédemment discuté (section 3.4.2.2), qui stipule que la surface créée est directement proportionnelle à l'énergie de broyage, n'est plus vérifié.

La Figure 23 présente l'évolution de la surface spécifique (BET) en fonction de l'énergie massique (c'est-à-dire l'énergie apportée par la bille pour 1 g de matière) pour les poudres de quartz broyées selon différentes conditions opératoires au sein du broyeur MM400. Le modèle de Rittinger (trait pointillé noir) extrapole très bien les courbes pour les surfaces spécifiques inférieures à 1500 m².kg⁻¹. Par contre, pour les surfaces plus importantes, l'ensemble des courbes atteint un plateau et un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire pour compenser la dissipation énergétique liée au phénomène d'agglomération. Une modification du modèle (courbe en rouge) a donc été proposée afin de prendre en compte cette atténuation [41] :

$$\frac{dS}{dE_m} = \tau - \gamma \frac{S}{S_0} \quad \text{Équation 14}$$

Avec S₀ (en m². kg⁻¹) la SSA (surface spécifique) initiale de la poudre, τ la vitesse de création de surface par unité d'énergie (m². MJ⁻¹) et γ un paramètre phénoménologique prenant en compte les effets de dissipation de l'énergie.

L'extrapolation des données expérimentales par l'intégrale de l'équation est très bonne (R²=0.99) avec comme valeur de S₀ = 31,4 m² kg⁻¹, τ = 8980 m² MJ⁻¹ and γ = 89,8 m².MJ⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes avec des valeurs similaires issues de la littérature, notamment la valeur de τ qui présente une différence de moins de 4% avec les résultats de Schellinger (1951) obtenues lors du broyage d'un sable de silice au sein d'un broyeur à boulets [58] .

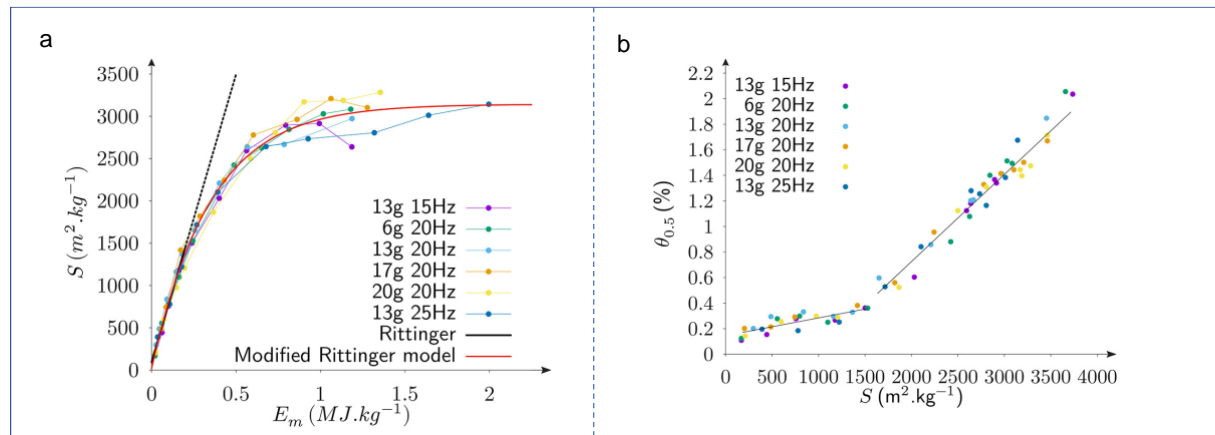


Figure 23 : Évolution de la surface spécifique en fonction de l'énergie (a) pour différentes conditions de broyage dans le broyeur MM400 (a) et pourcentage de particules en dessous de 0,5 μm en fonction de la surface spécifique de la poudre (b)

Pour clarifier le rôle des particules fines au sein des agglomérats, la Figure 23 b présente la fraction volumique de particules ayant un diamètre en dessous de d= 0,5 μm (θ_{0,5}) en fonction de la surface spécifique. La courbe obtenue est clairement bilinéaire avec un changement net pour une

surface $S \approx 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, valeur de surface pour laquelle les courbes d'évolution de la surface spécifique s'éloignent du modèle de Rittinger. Cette corrélation suggère que la proportion de fines particules, même faible (0,4% pour $S = 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) joue un rôle-clé dans l'efficacité du broyage et la formation des agglomérats.

Deux types d'agglomération ont précédemment été décrits dans la littérature :

- un phénomène de « soft agglomération » qui fait référence à des agglomérats de résistance relativement faible et qui peuvent être de nouveau dispersés [59]
- un phénomène de « hard agglomération » qui résulte de fortes interactions entre les particules dues à des liaisons hydrogènes, voir des liaisons covalentes [60]. La « hard agglomération » conduit à la formation d'agglomérats très solides et beaucoup plus difficiles à disperser. Afin de quantifier ces deux types d'agglomération une méthode indirecte a été développée. Cette méthode repose sur la quantification de la surface libérée lors de l'application d'un traitement ultrasonique ($SSA_{EP} - SSA$) plus ou moins intense ($SSA_{LG} - SSA$) pour des poudres dispersées dans l'éthanol.

$$\text{Soft Agglomeration} = \frac{(SSA_{LG} - SSA)}{SSA_{EP}} \quad \text{Équation 15}$$

$$\text{Hard Agglomeration} = \frac{(SSA_{EP} - SSA)}{SSA_{EP}} \quad \text{Équation 16}$$

Avec SSA, la surface spécifique des poudres agglomérées, SSA_{LG} , la surface spécifique mesurée après désagglomération des poudres avec la sonde du granulomètre laser (traitement moins intense) et SSA_{EP} , la surface spécifique mesurée après désagglomération avec une sonde externe.

La Figure 24 présente les valeurs d'agglomérations obtenues pour des poudres d'écorce de pin et de paille broyées au sein des broyeurs SBM, RBM et VBM. Les valeurs de surfaces spécifiques maximum mesurées lors du traitement ultrasonique le plus intense (SSA_{EP}) sont également reportées sur la figure pour donner une valeur de la surface maximale que le procédé de broyage permet de générer.

L'agglomération totale mesurée est variable selon les biomasses et les broyeurs. Elle est globalement plus forte pour l'écorce de pin que pour la paille de blé. Cette différence peut s'expliquer par la composition chimique de l'écorce de pin, riche en tannins et polyphénols, pouvant être responsables de liaisons inter-particulaires de forte intensité.

La valeur d'agglomération pour l'écorce au sein du broyeur VBM atteint des valeurs supérieures à 20%, ce qui signifie que plus 1/5 de la surface générée n'est pas directement accessible à l'issue du broyage. Toutefois, il faut noter que le broyeur VBM génère une surface spécifique finale 20% supérieure à celles des broyeurs RBM et SBM. Ceci s'explique par la création de très fines particules, résultant de l'érosion des plus grosses particules, sous l'action de la sollicitation mécanique d'attrition. Cette surface spécifique reste toutefois piégée au sein d'agglomérats de forte résistance, 50 % de l'agglomération totale étant sous la forme de « hard » agglomération.

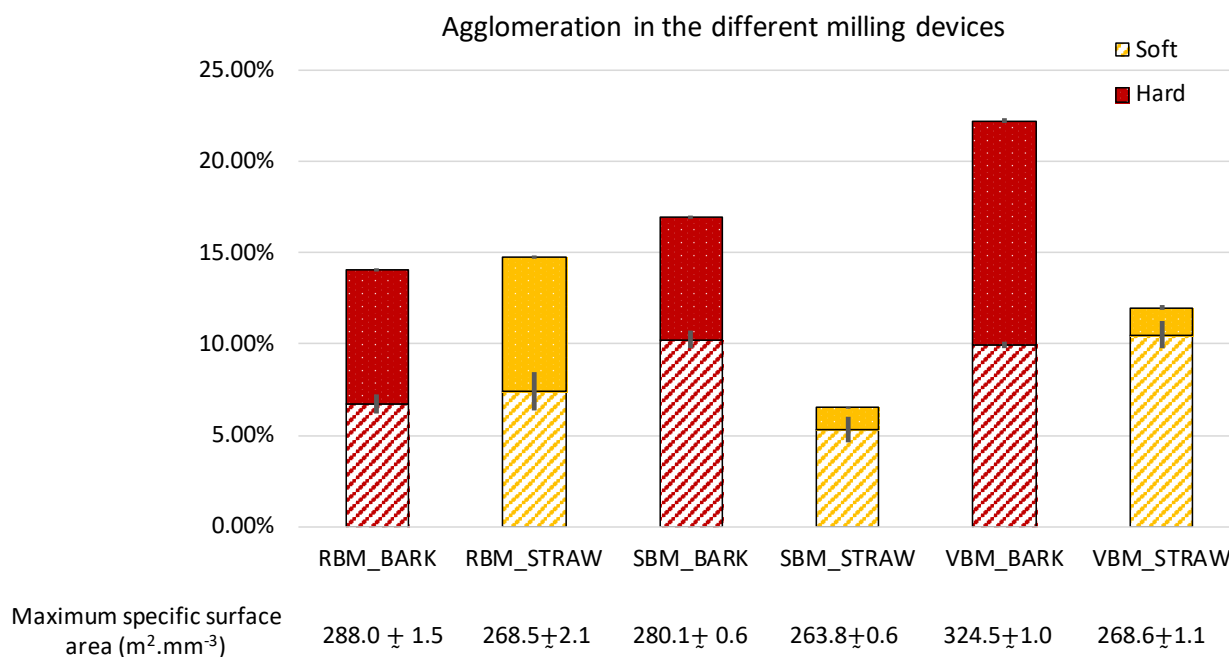


Figure 24 : Soft et hard agglomérations mesurées au sein des différents broyeurs à corps broyants (RBM, SBM et VBM) pour des particules de paille et d'écorce de pin [49].

Dans le cas de la paille, les surfaces spécifiques obtenues en fin de broyage sont très similaires (de l'ordre de 268 m².mm⁻³). La plus forte agglomération est obtenue au sein du RBM, générant principalement de l'impact. La taille des particules étant similaire quel que soit le broyeur, l'agglomération dans ce cas, pourrait s'expliquer par des phénomènes de compaction générés par les impacts répétés des boulets sur la biomasse. Il est intéressant de noter que dans le cas de la paille, la sollicitation mixte générée par le broyeur SBM est particulièrement adaptée pour faire décroître rapidement la taille des particules fibreuses (voir section 3.4.1), en limitant la consommation énergétique et l'agglomération.

2.3.5.4 Propriétés d'écoulement des poudres

La processabilité d'une poudre au sein des étapes aval du procédé de bioraffinerie est liée à ses propriétés d'écoulement. Toutefois la définition même de l'écoulement est délicate dans le cas d'un milieu granulaire, qui reste un état de la matière encore mal décrit par les lois physiques. Les propriétés d'écoulement d'une poudre résultent de l'ensemble des propriétés physico-chimiques intrinsèques des grains qui la constituent. De ce fait elles sont à la fois fonction de la nature de la matière première et de sa réponse aux sollicitations mécaniques lors du broyage. Mais l'écoulement est aussi fonction de la nature des contraintes appliquées à la poudre pour la mettre en mouvement. Ainsi les contraintes sont différentes selon qu'on cherche à convoier une poudre au sein de canalisations ou de trémies, à la disperser au sein d'une matrice polymérique pour des applications matériaux, à la mettre en solution pour des extractions chimiques, à la disperser au sein d'un flux d'air pour des étapes de turbo-séparation ou de tri électrostatique, à l'étaler pour des procédés d'impression 3D (type SLS), ou à l'injecter au sein d'un moteur. De plus, deux poudres peuvent répondre de manière quasi identique sous l'application

d'une contrainte quasi-statique mais de manière totalement différente sous l'action d'une contrainte mécanique dynamique en milieu confiné.

Plusieurs auteurs ont proposé des classifications empiriques des poudres basées sur certains tests spécifiques, comme les tests de Carr et/ou d'Hausner [61, 62], des tests d'avalanche ou d'écoulement au travers d'une trémie [63, 64]. Des tests en cellules de cisaillement, issus de la mécanique des sols, sont également utilisés pour classer les poudres à partir de la fonction d'écoulement (flow function ffc) et pour déterminer une valeur de cohésion [65]. Les rhéomètres à poudres, tel que le FT4 proposé par la société Freeman [66] ou le Powder Flow Tester de la société Brookfield [67] proposent également une quantification des propriétés d'écoulement en s'appuyant sur la détermination de plusieurs indices. Cependant la comparaison des résultats issus de ces différents tests est loin d'être évidente, la manière dont les contraintes sont appliquées et leur intensité étant très différentes selon les équipements. Il n'existe donc pas aujourd'hui de méthode faisant consensus pour la caractérisation d'une poudre qui sera soumise au cours de sa transformation à de multiples sollicitations. Seule une analyse multicritère peut permettre de dessiner une « carte d'identité » du comportement rhéologique.

La Figure 25 présente une analyse des propriétés d'écoulement d'un jeu de poudres (PB : Pin maritime, WS : paille de blé, Arbocel : poudre de bois) broyées à différentes granulométries par différentes technologies de broyage⁶. Les variables considérées en entrée pour cette analyse étaient les paramètres de tailles des particules (d_{10} , d_{50} , d_{90} , $span$) et un ensemble de propriétés d'écoulement déterminé au FT4 (test d'aération, test de perméabilité, test de cisaillement, test d'écoulement et test de compressibilité). Cette ACP, bien que partielle, souligne déjà la complexité de l'analyse, car seule 70% de l'information est transcrite sur les deux axes principaux de l'ACP (Fact 1+ Fact 2).

Sur la Figure 25, les échantillons s'organisent en deux paquets principaux liés à la nature de la matière première : d'un côté, les poudres d'écorce, de l'autre les poudres de paille. Les poudres de paille, présentant différents d_{50} , semblent se classer sur l'axe 2 mais cela est moins évident pour l'écorce. Par ailleurs, à part une corrélation moyenne entre le d_{10} (c'est-à-dire les particules de taille les plus faibles) et les résultats issus des tests d'écoulement et d'aération, aucune corrélation évidente ne ressort de cette analyse. Cette étude, à ce jour non publiée, met en évidence qu'une ACP globale intégrant un grand nombre de facteurs ne permet pas de faire ressortir des tendances franches pour un jeu restreint d'échantillons. Pour gagner en précision, il faudrait multiplier le nombre d'échantillons en intégrant une caractérisation plus complète des poudres. D'un point de vue expérimental cela est difficilement envisageable car le temps associé à la production et la caractérisation des poudres est conséquent. Il est donc nécessaire de développer des démarches, dans un premier temps moins exhaustives, mais avec des indicateurs plus ciblés en fonction de la nature de la biomasse et des procédés avalés considérés.

⁶ Ces données ont été acquises au cours du projet de recherche Powderis.

Le Tableau 9 présente des résultats de compressibilité (déterminés à partir de l'indice de Carr et de la méthode proposée par le FT4) et de cohésion (issus d'un test de cisaillement réalisé avec le FT4) pour les poudres de paille et d'écorce de d50 identique, issues des 3 broyeurs à médias broyants.

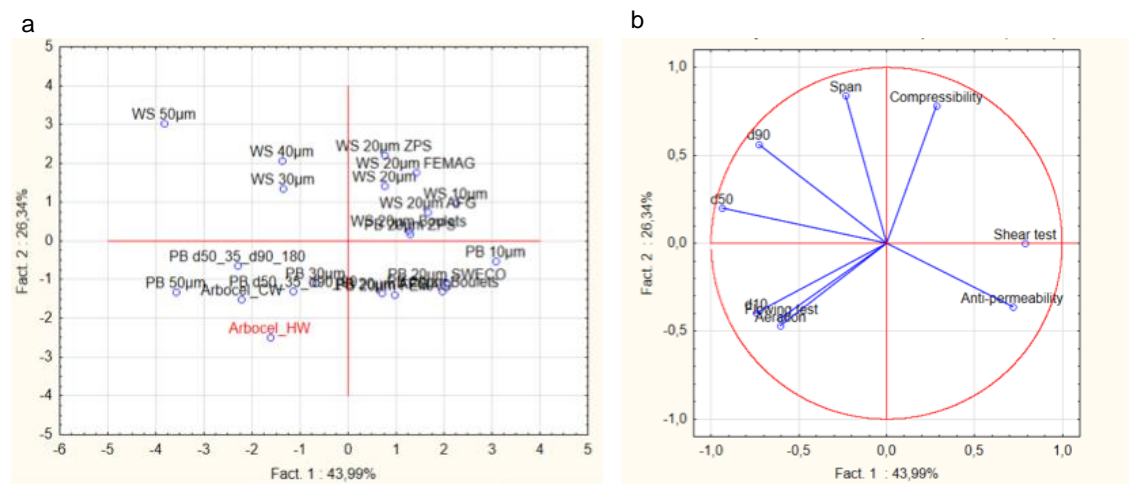


Figure 25 : Analyse en composante principale pour des poudres de pin maritime (PB), de paille de blé (WS) et de bois de hêtre (Arbocel) à différentes tailles, issues de différentes technologies de broyage. (a) projection des données expérimentales selon les deux composantes principales obtenues et (b) cercle des corrélations.

Tableau 9 : Propriétés rhéologiques des poudres d'écorce et de paille issues des trois broyeurs batch : RBM, SBM et VBM.

| | | Indice de Carr (%) | Compressibilité FT4 – 15 kPa (%) | Cohésion FT4 (kPa) |
|-----|--------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| RBM | écorce | 27,3 | 21,0 | 0,432 |
| | paille | 27,0 | 27,0 | 0,398 |
| SBM | écorce | 24,3 | 17,0 | 0,490 |
| | paille | 30,0 | 29,0 | 0,384 |
| VBM | écorce | 27,6 | 18,0 | 0,600 |
| | paille | 27,2 | 30,0 | 0,431 |

La compressibilité peut se définir comme l'aptitude du lit de poudre à se compacter sous son propre poids (indice de Carr et d'Hausner) ou sous l'application d'une contrainte normale (jusqu'à 15 kPa au sein du FT4). Les indices de Carr sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des poudres et les classent toutes dans la catégorie de poudres à mauvais écoulement selon la table de Carr [62]. Ce test ne permet donc pas de différencier de manière efficace les poudres entre elles, alors que les observations visuelles en termes de comportement au sein des procédés montrent de réelles différences. Les valeurs de compressibilité mesurées au FT4 sont plus discriminantes et, pour certaines poudres, des écarts très significatifs avec les indices de Carr sont observés, en particulier dans le cas de la poudre d'écorce issue du VBM ou la poudre de paille issue du broyeur SBM.

Les valeurs de compressibilité FT4 mesurées pour l'écorce sont 35 % plus faibles que celles mesurées pour la paille. Les propriétés physiques des particules d'écorces, moins élastiques, moins allongées et moins polydispersées que les particules de paille, pourraient expliquer ces écarts, car les possibilités de réorganisation sous l'action d'une contrainte extérieure sont de facto plus faibles. Une corrélation a été obtenue entre les valeurs de compressibilité et les élongations médianes des particules supérieures à 20 μm ($r^2=0,85$) et le span ($r^2=0,77$) sur l'ensemble des échantillons considérés et permettent notamment d'appuyer cette hypothèse.

La cohésion peut être vue comme la contrainte minimale nécessaire pour mettre en mouvement un lit de poudre non consolidé. Elle traduit l'effet des forces inter-particulaires qui ont tendance à induire une résistance à la déformation et de ce fait à l'écoulement. Les valeurs mesurées pour l'écorce sont 20% plus élevées que celles mesurées pour les poudres de paille. Aucune corrélation évidente n'ayant été trouvée entre les descripteurs physiques des poudres (d_{10} , d_{50} , d_{90} , span, élongation, convexité...) et la cohésion, la différence observée est plus probablement reliée à la composition chimique des particules.

En effet au cours du broyage, certains groupements chimiques deviennent accessibles et d'autres peuvent être oxydés, modifiant en continu la réactivité des surfaces, et de ce fait la nature et l'intensité des forces inter-particulaires. Les poudres d'écorce sont beaucoup plus riches en groupes phénoliques que la paille [68] renforçant ainsi les interactions entre les particules. À contrario, la paille contient des cires (jusqu'à 1 % en masse) [69] localisées principalement dans l'épiderme [70]. Les particules riches en cires peuvent jouer un rôle de lubrifiant diminuant ainsi la cohésion. De manière intéressante, une forte corrélation ($r^2= 0,9$) a été trouvée entre les valeurs d'agglomération et la cohésion pour l'ensemble des poudres considérées. Cette relation est encore plus forte en considérant seulement les particules d'écorce ($r^2 = 0,99$). En réalité cette corrélation ne signifie pas qu'il existe un lien causal entre les deux grandeurs mesurées mais souligne plutôt une origine commune pour les deux phénomènes, en lien avec la réactivité de surface des particules qui rend possible des interactions particulaires de plus ou moins forte intensité.

2.3.5.5 Influence du broyage sur l'organisation structurale de la matrice lignocellulosique et sur la composition chimique.

Les paragraphes précédents ont démontré l'influence du broyage sur un certain nombre de propriétés physiques des poudres. L'étude de l'agglomération et de la cohésion semble aussi montrer que le broyage peut modifier la chimie de surface des particules en rendant accessibles certains sites chimiques lors de l'ouverture des surfaces.

Une étude sur le broyage ultrafin de fibres de lin au sein d'un broyeur à boulets vibrant (VBM) a permis d'étudier les conséquences du broyage sur la composition chimique et l'organisation structurale de la matière première à l'échelle des macromolécules [48]. L'ensemble des propriétés physiques et chimiques mesurées pour trois temps de broyage (0 h : raw_flax, 10 h et 23 h) a été représenté sur le diagramme radar de la Figure 26. Les différents indicateurs ont été normalisés par la valeur maximale afin de pouvoir aisément comparer les poudres entre-elles.

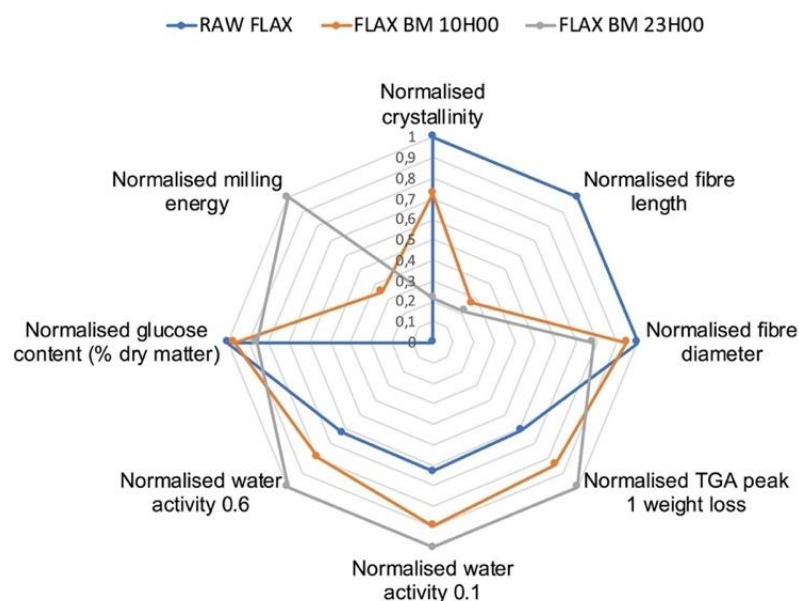


Figure 26 : Propriétés physico-chimiques normalisées⁷ des fibres de lin avant, après 10 h et après 23 h de broyage dans un broyeur vibrant à boulets (VBM) [48].

La matière est fibreuse avec des fibres initiales présentant une élongation de 0,94. Logiquement, la principale caractéristique affectée par le broyage au cours des 10 premières heures est la longueur des fibres (- 70 %), suivi par l'indice de cristallinité de la cellulose (-26 %) et le coefficient d'absorption d'eau (+20 à 30 % selon le cas). Durant cette première phase du broyage, ces modifications sont essentiellement d'ordre morphologique. Le fractionnement des fibres conduit inévitablement à une augmentation du nombre de sites potentiels pouvant adsorber des molécules d'eau. En parallèle, et probablement sous l'action combinée des chocs mécaniques des boulets et d'une présence plus importante d'eau⁸ permettant une mobilité au sein des polymères, la nature et l'organisation de la cellulose évoluent conduisant à un début d'amorphisation.

Entre 10 et 23 h, cette tendance se poursuit avec une très forte chute du taux de cristallinité de la cellulose (-50 %), une augmentation conséquente de l'activité de l'eau (0,1 et 0,6) et du premier pic mesuré à l'ATG. Une forte corrélation ($r^2=0,99$) a d'ailleurs été trouvée entre l'activité de l'eau à 0,6 et le taux de cristallinité.

Le procédé de broyage a également une influence sur la composition en glucose qui diminue de 10 % entre 10 h et 23 h de broyage. Cette diminution est probablement favorisée par la transformation de la cellulose cristalline en cellulose amorphe précédemment décrite. De manière intéressante au cours de ces travaux, la teneur en monosaccharides non glucosiques reste stable. Cette perte apparente en glucose pourrait être expliquée par une fragmentation du glucose en petits

⁷ La normalisation a consisté à diviser la valeur de la propriété physicochimique considérée par la valeur maximale du jeu de poudre étudié, ramenant l'ensemble des valeurs entre 0 et 1.

⁸ Due à l'augmentation de l'hydrophilie des poudres.

éléments non détectables par les procédures analytiques mises en œuvre [71] ou par une conversion du glucose en composés organiques volatiles [72].

2.3.6 Quelques pistes de réflexion pour guider le choix d'une technologie de broyage

Dans une optique d'ingénierie inverse, il est pertinent de pouvoir soit déterminer les conditions optimales de broyage au sein d'un itinéraire technologique, soit de choisir la technologie de broyage la plus adaptée en fonction de la nature de la matière première et de l'application visée. Pour que le procédé soit rentable et durable ce choix doit s'appuyer sur des critères économiques, environnementaux et garantir la qualité de la poudre obtenue.

La Figure 27 présente un diagramme radar d'indicateurs normalisés permettant de quantifier l'efficacité énergétique des broyeurs et la qualité des poudres pour l'ensemble du jeu des poudres étudiées dans cette section.

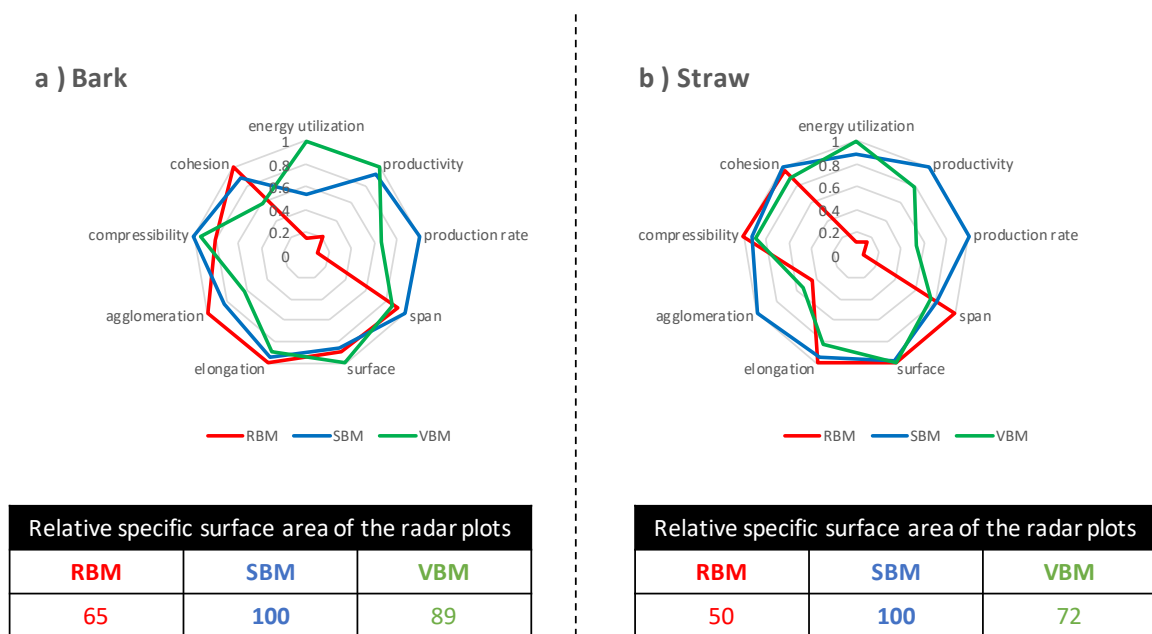


Figure 27 : Comparaison des propriétés des poudres et des indicateurs d'efficacité énergétique pour les poudres issues des 3 broyeurs batch dans le cas de l'écorce (a) et de la paille (b)

Côté efficacité énergétique, 3 indicateurs ont été retenus : *energy utilization* ($m^2 \cdot kWh^{-1}$), *productivity* ($kg \cdot kWh^{-1}$) et *surface production rate* ($m^2 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$), des valeurs élevées pour ces indicateurs traduisant une meilleure efficacité énergétique. Dans cette étude, une bonne qualité de poudre a été définie par une surface spécifique importante et, des valeurs de span, d'élongation, de compressibilité et de cohésion faibles. Pour permettre une visualisation plus aisée des données, l'inverse des indicateurs a été utilisé pour maximiser l'aire des diagrammes radars (relative specific surface area) quand la valeur minimale de l'indicateur correspond à la meilleure propriété pour la poudre. Dans cette étude, le poids donné à chacun des critères est identique, cependant en fonction de l'application, on pourra choisir de pondérer d'une manière différente ces propriétés.

Quelle que soit la biomasse, le broyeur VBM est celui qui permet de maximiser l'*energy utilization* (énergie dépensée pour créer 1 m² de surface) et la surface créée. Le broyeur SBM quant à lui permet de maximiser l'aire des diagrammes radars, conduisant ainsi au meilleur compromis entre qualité de la poudre et dépense énergétique. Les écarts entre les aires des radars étant plus marqués dans le cas de la paille que dans celui de l'écorce, le broyeur SBM semble donc particulièrement adapté pour le broyage de matière végétale présentant des typologies similaires (résistantes et fibreuses, telles que des tiges, de la bagasse, des balles végétales...).

Il faut cependant garder à l'esprit que dans cette étude, les différents broyeurs ont été utilisés en mode batch. La fraction de particules qui atteint la taille cible reste donc présente dans le broyeur jusqu'à ce que l'ensemble de la poudre réponde au cahier des charges. Ces fractions déjà fines sont plus sujettes à l'agglomération et génèrent des surconsommations énergétiques. L'utilisation de broyeurs continus, où les particules ayant atteint la taille cible sont éliminées au fur et à mesure de leur production peut modifier ce classement, le comportement rhéologique des poudres au sein des broyeurs étant susceptibles d'être différent.

2.4 Les procédés de séparation

Dans une optique de la valorisation intégrale de la matière végétale, les poudres issues de la biomasse lignocellulosique peuvent nécessiter d'être séparées afin d'isoler divers éléments fonctionnels destinés à différentes applications et d'améliorer la qualité des poudres produites. Dans les schémas de raffinerie sèche, les séparations sont basées essentiellement sur des procédés physiques exploitant les différences physico-chimiques révélées lors de l'opération de broyage. Au cours de ces dernières années, j'ai essentiellement exploré les procédés basés sur des différences de taille, de densité, de composition de surface ou sur des combinaisons de ces propriétés. La séparation par voie sèche des poudres végétales étant encore peu développée, ces travaux ont nécessité des modifications de procédés utilisés dans d'autres secteurs et le développement de prototypes spécifiques.

2.4.1 Quelques principes fondamentaux pour le tri des particules

Pour qu'une séparation soit efficace, il faut que :

- l'opération de broyage ait généré en des particules présentant des différences (taille, forme, composition de surface) qui pourront être exploitées dans les procédés de séparation physique. Une particule composite (composée de deux ou plusieurs tissus différents) possèdera des propriétés mixtes et sera très difficile à orienter vers l'une ou l'autre des fractions.
- ces modifications physiques soient en lien avec les propriétés fonctionnelles recherchées. Ainsi si l'objectif de la séparation est d'isoler des particules présentant une composition spécifique, il ne servira à rien de choisir un procédé de séparation basée sur la taille des particules si les particules de tailles différentes présentent des compositions identiques.

- la séparation des particules nécessite leur mobilité afin qu'elles puissent être physiquement orientées vers l'une ou l'autre des fractions. Dans le cas des procédés voie sèche, les solvants ne sont pas utilisés et les particules sont donc en interaction entre elles et un gaz (généralement l'air). Les forces inter-particulaires jouent donc un rôle important car elles peuvent limiter la mobilité des particules.

L'ensemble des propriétés physiques et chimiques des poudres générées lors du broyage a une influence sur les procédés de séparation, à la fois car ces propriétés sont les leviers qui permettent de trier les particules, et d'autre part car elles sont à l'origine des forces inter-particulaires qui, au contraire, peuvent limiter l'efficacité des procédés de séparation en réduisant la mobilité des particules.

Tout comme le broyage s'envisage à différentes échelles reliées à l'anatomie et à l'histologie de la matière végétale, la séparation des poudres issues du broyage peut s'envisager également à différents niveaux. À l'issue d'une opération de broyage grossier, il peut déjà être utile de séparer les différentes parties de la plante qui possèdent des propriétés mécaniques et des compositions différentes. Cette première séparation permet l'amélioration de l'efficacité du broyage, en adaptant la technologie de broyage à la structure et aux propriétés mécaniques de chaque partie de la plante et d'affiner les propriétés et la composition des éléments fonctionnels qui seront récupérés à l'issue de l'ensemble du procédé de fractionnement. A titre illustratif, les feuilles d'un arbre présentent des compositions chimiques différentes et ne se broient pas non plus de la même manière qu'un morceau de bois.

Lors d'un broyage intermédiaire, un choix judicieux de technologie permet la dissociation de tissus présentant des propriétés différentes. L'étude menée sur le broyage de tiges de maïs par un broyeur à couteaux en est un bon exemple. La sollicitation mécanique de cisaillement générée par un broyeur à couteaux a permis de dissocier l'écorce de la moelle en favorisant des chemins de fracture se propageant à l'interface entre ces deux tissus [31]. La moelle ayant une structure aérée sous forme de mousse, présente des propriétés intéressantes pour des applications de matériaux isolants, alors que l'écorce peut être valorisée en tant que renfort dans des matériaux composites.

Des broyages plus poussés, en dessous de la taille cellulaire, conduisent à l'obtention de particules plus fines et éventuellement, à la libération de certains composés intra-cellulaires comme des composés lipidiques. Ces composés peuvent engendrer des phénomènes de colmatage des équipements ou d'agglomération des particules et diminuer l'efficacité de la séparation. C'est par exemple le cas lors d'un broyage subcellulaire de la couche aleurone des sons de blés [22].

La Figure 28 illustre de manière schématique les différences pouvant être générées au sein d'une poudre par les procédés de broyage et introduit les grands types de procédés permettant d'exploiter ces différences afin de trier les particules.

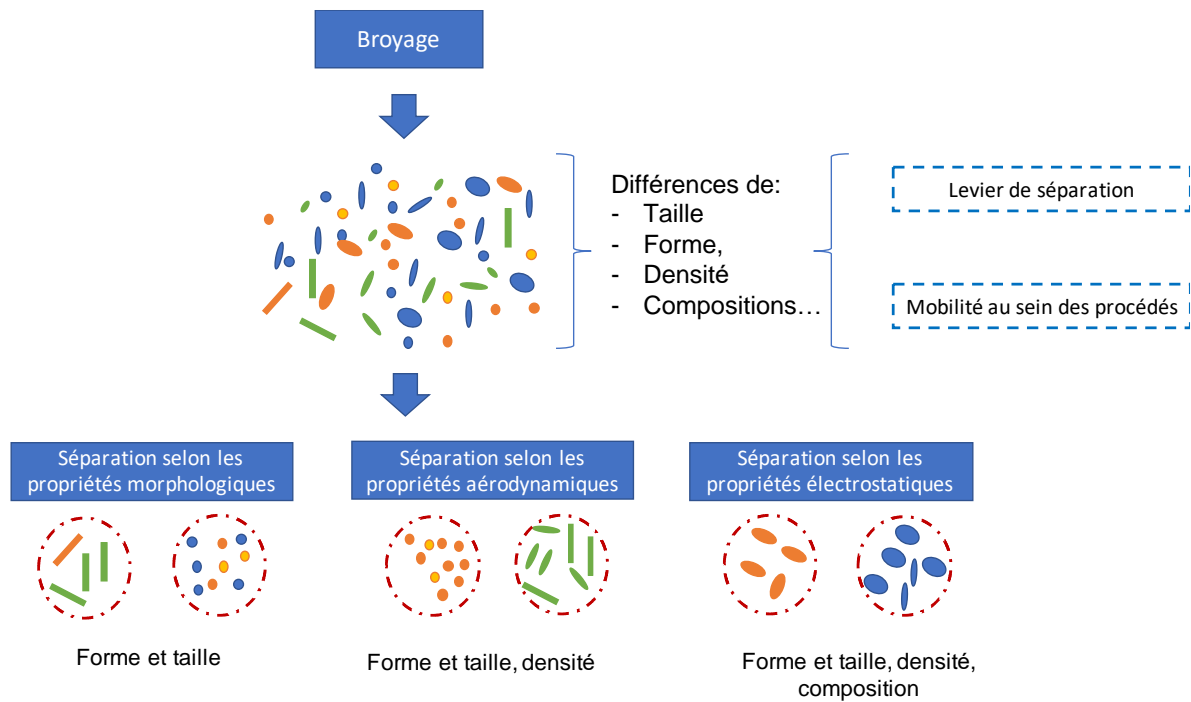


Figure 28 : Représentation schématique de particules issues du broyage et les possibilités de tri selon les propriétés morphologiques, aérodynamiques ou électrostatiques.

2.4.2 Les techniques basées sur les propriétés morphologiques des particules

Les procédés de tamisage avec des grilles de maille calibrée est la technique la plus classique et la plus ancienne de séparation des particules [5]. Dans certains cas, les grilles peuvent avoir des trous aux formes allongées permettant de raffiner les particules à la fois selon des critères de taille et de forme (Figure 28). Ces techniques sont généralement efficaces pour des tailles de particule comprises entre quelques centimètres et quelques centaines de micromètres. Les procédés peuvent être de type batch ou continu.

Les principales difficultés rencontrées sont les phénomènes de colmatage des grilles : les forces électrostatiques générées par le forçage des particules contre les grilles en acier et l'agglomération qui, en agréant les particules entre elles, leurs confèrent des tailles plus élevées, limitent leur passage au travers des trous des grilles.

Pour les particules de taille plus fine, le tamisage forcé par un flux d'air en aspiration permet d'accroître l'efficacité du procédé. La récupération des particules les plus grossières sur le tamis est assez aisée. Par contre, celle des particules les plus fines est plus délicate car elle nécessite de séparer les particules du flux d'air d'aspiration. Cela peut être réalisé au moyen de cyclones, cependant la précipitation de particules végétales fines et très peu denses est loin d'être facile et les rendements en fractions les plus fines sont généralement faibles.

Lorsque l'opération de broyage a généré des particules présentant des différences de taille, reliées par exemple à leur composition, le tamisage peut s'avérer être un procédé simple, efficace et

peu coûteux pour une première purification des fractions. L'étude menée sur le tri de grignons d'olives pour des applications matériaux en un bon exemple (Figure 29) [73].

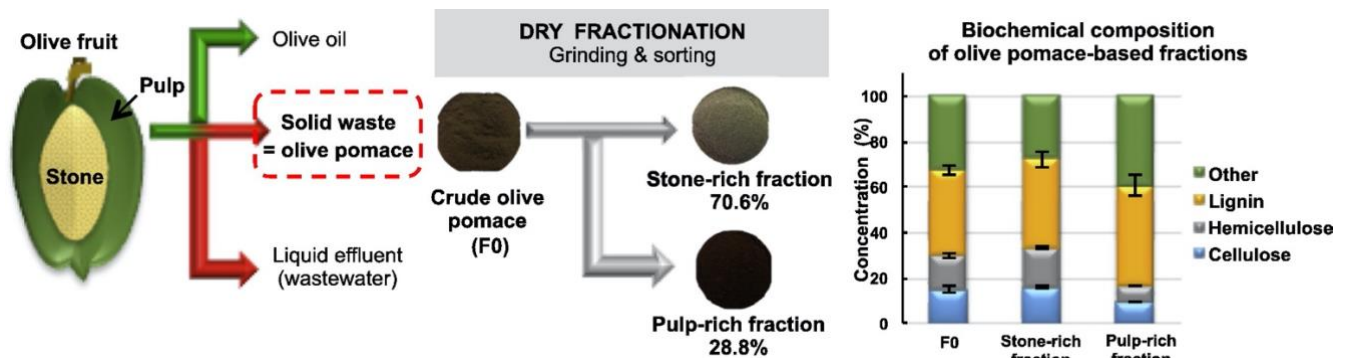


Figure 29 : Schéma de fractionnement par voie sèche de grignons d'olives (olive pomace) pour des applications matériaux [73].

Les grignons d'olives sont le coproduit solide de la pression des olives (Fraction F0). Ils sont constitués de fragments de noyaux (stone) et de résidu de pulpes et de peau (pulp and skin). Ces grignons se présentent sous la forme de particules grossières de tailles comprises entre 1 mm et 8 mm dont la partie extérieure est majoritairement constituée de pulpe (et de peau) et le cœur de fragments de noyaux. Le broyeur vibrant MM400 dans une configuration avec 3 billes de 15 mm opérant à 15 Hz pendant 2 min a été utilisé pour générer une sollicitation d'attrition. La poudre résultante a ensuite été tamisée sur une grille de 1 mm et deux fractions ont été récupérées. La fraction la plus fine, correspondant aux particules arrachées aux grignons par les mécanismes d'attrition, présente des propriétés et une composition très proche de celle de la pulpe ; la fraction avec les particules les plus grossières se rapproche de celle des noyaux. Par ailleurs le rendement total obtenu dans le cas du diagramme de fractionnement par voie sèche est de 99,4 %, contre 82,1 % pour un procédé en voie humide [73], mettant ainsi en évidence le potentiel de ce procédé simple, à faible consommation énergétique, et n'utilisant aucun solvant. Ces travaux montrent également qu'il n'est pas toujours nécessaire de broyer très fin pour atteindre des séparations efficaces.

2.4.3 Les techniques de séparation basées sur les propriétés aérodynamiques

Une deuxième technique de séparation largement utilisée pour les matières végétales est la séparation basée sur les propriétés aérodynamiques. La technique consiste à mettre en mouvement des particules dans un flux d'air. Leur déplacement sera fonction de leur densité, leur forme et leur taille. Pour des matières végétales, les différences de densité peuvent être générées par des différences de composition, notamment dues à la présence de minéraux dans certains tissus (exemple : la balle de riz) ou à des différences de structures entre les tissus (exemple : le parenchyme et l'épiderme dans le cas de tiges de maïs [31]).

Il existe de nombreuses technologies. Le choix est souvent en lien avec la taille médiane des poudres à séparer. À titre indicatif, nous pouvons citer ici deux technologies utilisées dans les travaux

rapportés dans ce mémoire : la table densimétrique pour la séparation de particules plutôt grossières (Figure 30a) et la turbo-séparation pour les particules plus fines (Figure 30).

Sur une table densimétrique les particules sont mises en mouvement par les vibrations transversales de la table. Un flux d'air permet de soulever légèrement les particules et favorise leur mobilité. Leur déplacement est fonction de leur masse et de leur taille. Les particules les plus légères ont tendance à aller vers les bacs de collecte les plus éloignés de l'alimentation, tandis que les particules les plus lourdes sont principalement collectées sur les premiers bacs. Les tables densimétriques sont issues de l'industrie agroalimentaires et sont généralement plutôt adaptées à des particules de taille comprise entre quelques cm et quelques mm.

La turbo-séparation repose sur l'utilisation d'un sélecteur dynamique comme illustré sur la Figure 30b. Il s'agit d'une grille tournant à des vitesses élevées. Le mouvement de rotation, génère un flux d'air qui aspire les particules les plus fines au travers du sélecteur. Toutefois dans le cas de particules présentant des élongations fortes, comme pour des fibres de biomasse lignocellulosique, certains régimes de rotation peuvent créer un flux d'air entrainant, en plus des particules les plus fines, des particules plus allongées ce qui aboutit à une séparation moins efficace.

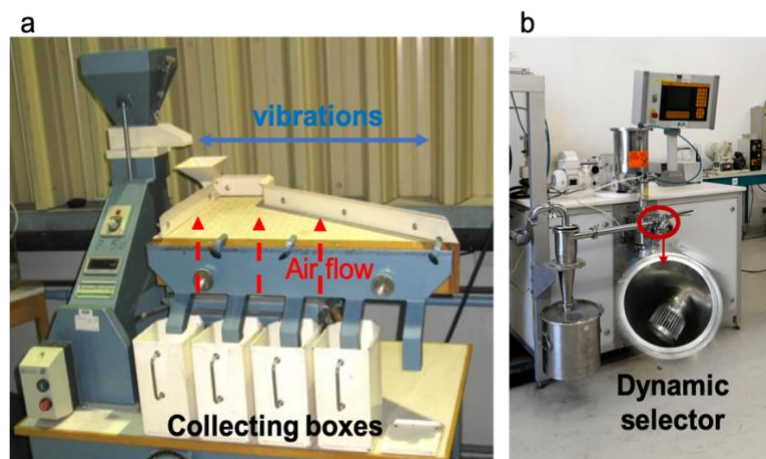


Figure 30 : exemples de technologies de séparation basées sur les propriétés aérodynamiques des particules : table densimétrique – UMR Qualisud (a) et station de turbo-séparation équipée d'un sélecteur dynamique – UMR IATE (b)

La Figure 31 présente un exemple de distributions granulométriques obtenues lors d'une étude menée sur le broyage de son d'avoine avec différentes technologies, à savoir :

- un broyeur à abrasion (courbe bleue) et un broyeur à jet d'air (courbe violette) générant tous les deux de l'impact et de l'attrition,
- un broyeur à broches (courbe rouge) et un broyeur à haut cisaillement (courbe verte) générant majoritairement du cisaillement.

4 pics se distinguent sur les différentes courbes à environ 1 μm , 20 μm , 100 μm , 500 μm , mais leur importance relative est fonction de la technologie de broyage utilisée. Les broyeurs générant principalement du cisaillement (broyeur à broches et à haut cisaillement) permettent d'obtenir deux populations granulométriques bien distinctes ayant été séparées par le procédé de turbo-séparation. Les fractions les plus fines se sont trouvées fortement enrichies en bêta-glucanes [5].

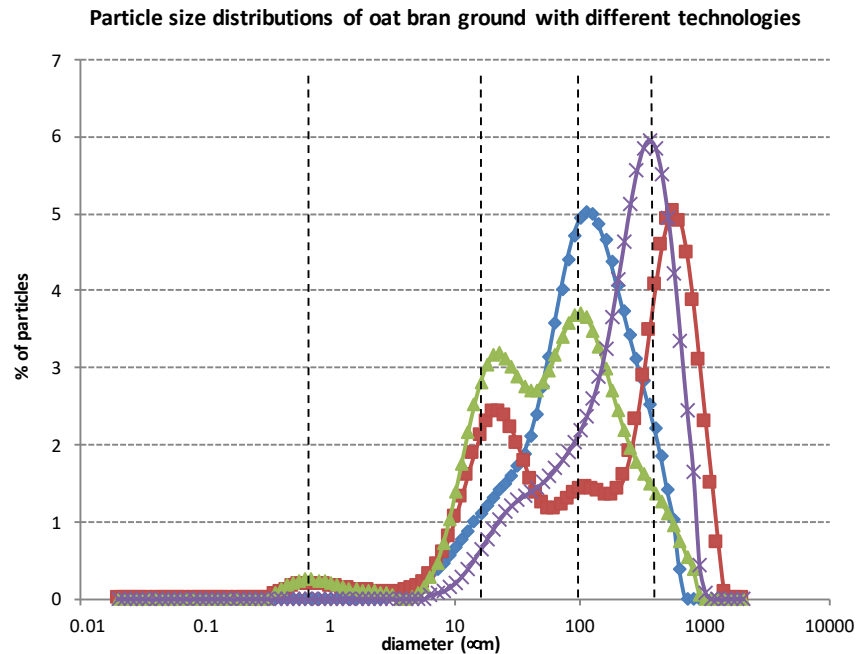


Figure 31 : Distributions granulométriques obtenues après le broyage de son d'avoine sur différentes technologies de broyage. Les courbes bleue (broyeur à abrasion) et violette (broyeur à jet d'air) correspondent aux broyeurs générant principalement de l'impact et de l'attrition, les courbes rouge (broyeur à broches) et verte (broyeur à haut cisaillement) aux broyeurs générant plutôt du cisaillement[5].

Un autre exemple de séparation basée sur les propriétés aérodynamiques est présenté sur la Figure 32. Ces travaux, issus d'une étude sur le tri de fibres de paille broyées par un broyeur à couteaux puis par un broyeur à impact, ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Marie-Alix Berthet (2015). L'objectif de l'étude était de comprendre l'importance de la polydispersité des charges végétales dans les propriétés des matériaux en comparant les propriétés des matériaux générés à partir des poudres broyées non séparées (WSF) et celles de matériaux issus d'une fraction grossière issue de la turbo-séparation (WSF-coarse) [74].

Les distributions granulométriques ont été tracées en % volume et en % nombre. La représentation en volume donne statistiquement plus d'importance aux particules les plus grosses, au contraire de la représentation en nombre qui privilégie les particules les plus fines. L'utilisation de ces deux représentations permet donc de montrer l'impact du procédé de turbo-séparation à la fois sur les plus grosses et les plus fines particules. Les images MEBE et les distributions granulométriques mettent en évidence que la majorité des particules les plus fines présentes dans la poudre de départ (WSF) ont été concentrées dans la fraction fine (WSF-fine). La fraction grossière (WSF-coarse) contient, quant à elle, très peu de fines résiduelles. L'étude des d_{10} et d_{90} de chacune des deux fractions confirme ces

observations. En effet plus de 90 % en nombre des particules de la fraction WSF ont un diamètre inférieur 1,1 μm ($d_{90} = 1,1 \mu\text{m}$) alors que moins de 10 % des particules de la fraction grossière (WSF-coarse) ont un diamètre inférieur à 56 μm ($d_{10} = 56 \mu\text{m}$).

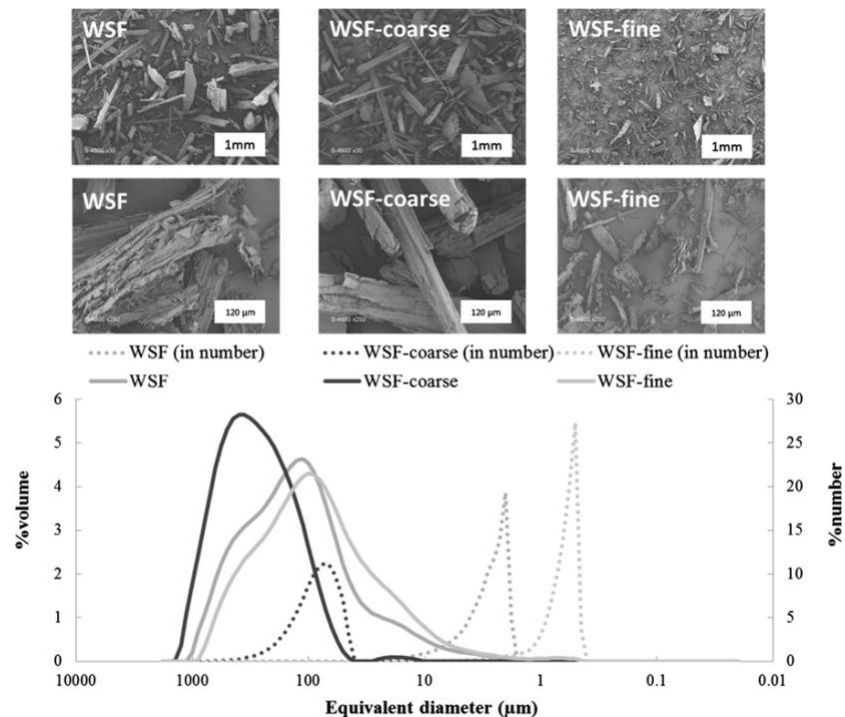


Figure 32 : Images MEBE et distribution granulométrique de poudres de paille de blé brutes (WSF) et de poudres de paille triées par turbo-séparation : WSF-coarse (particules grossières issues du tri) et WSF-fine (particules fines issues du tri) [74].

2.4.4 Les techniques basées sur les propriétés électrostatiques

L'une des principales problématiques rencontrées lors de la manipulation des poudres est leur chargement électrostatique, bien souvent à l'origine de phénomènes de ségrégation. Ces charges gênent l'écoulement des poudres et compliquent leur mise en œuvre dans les étapes de procédé ultérieures. Ces phénomènes sont généralement renforcés dans le cas des poudres végétales, car elles ont un comportement plutôt isolant et ont donc tendance à conserver les charges qu'elles acquièrent par effet triboélectrique. Cependant tous les tissus végétaux ne se chargent pas de la même façon, soit parce qu'ils présentent des compositions de surface différentes, soit parce qu'ils présentent des propriétés hygroscopiques différentes, la présence d'eau accélérant la dissipation des charges électriques.

Les techniques de séparation basées sur les propriétés électrostatiques cherchent à exploiter ces différences : acquisition de charges des particules par effet électrostatique, ou conductivité entre les tissus. Deux procédés ont principalement été utilisés au cours de ces travaux de recherche (Figure 33)[75].

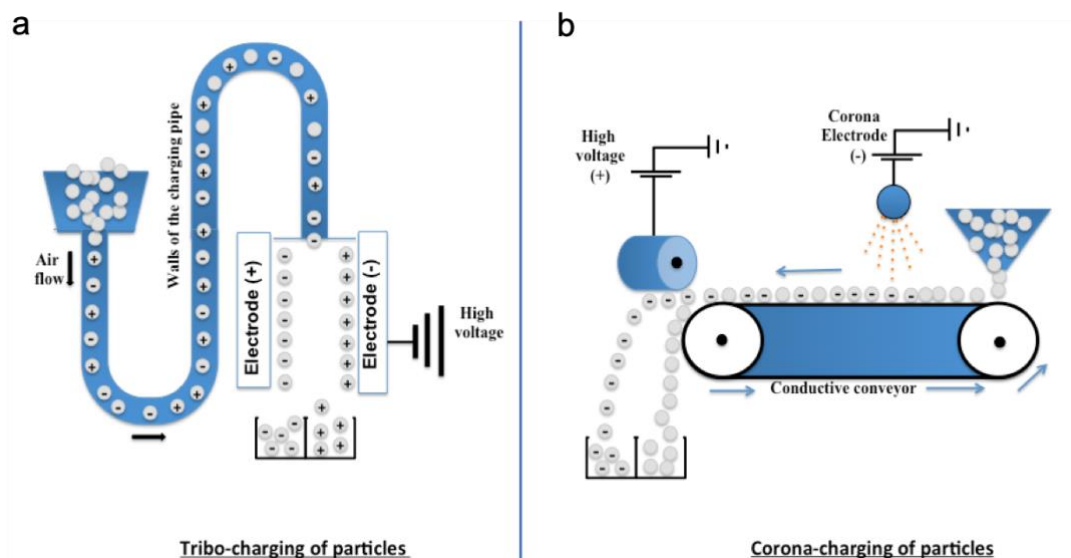


Figure 33 : Deux dispositifs de séparation électrostatique : séparateur triboélectrique (a) et séparateur à décharge couronne (b) [75].

2.4.4.1 Les séparateurs triboélectriques

Dans les séparateurs de type triboélectrique, les particules acquièrent des charges lors de leur convoyage par un flux d'air au sein d'un tube de chargement. La nature et l'intensité des charges acquises est fonction de leurs compositions de surface, leurs vitesses de déplacement et la nature du tube de charge (acier, PVC, Teflon...). Les particules sont ensuite séparées dans une chambre électrostatique composée de deux électrodes parallèles verticales. Les particules chargées positivement sont attirées par l'électrode négative et les particules chargées négativement par l'électrode positive.

Les dispositifs de type triboélectrique ont été développés à l'origine pour la séparation des minéraux. Le dispositif présent au sein de la plateforme PLANET est un équipement commercialisé par la société Tribo Flow Systems (TFS, USA). Le dispositif a été adapté aux spécificités des particules végétales afin de permettre l'obtention d'un flux laminaire indispensable pour accroître l'efficacité de la séparation. Des travaux antérieurs au sein du laboratoire IATE ont démontré l'efficacité de ce type de dispositif pour la séparation électrostatique de son de blé tendre afin d'isoler deux fractions, l'une enrichie en couche aleurone et l'autre en péricarpe [22]. Le procédé a également montré son efficacité sur la séparation d'une fraction riche en protéine et d'une fraction riche en lignine issues de tourteaux de colza et de tournesol[76].

Dans le cadre des travaux de recherche menée ces dernières années, nous avons investigué l'utilisation de cette technologie pour de nombreuses matières premières au cours de différents projets de recherche et prestations de services. Une étude comparative, en cours de publication, portant sur l'efficacité du dispositif pour la séparation des sons de blé dur et de blé tendre a notamment été menée. Les teneurs en acide phytique, marqueur du contenu de la couche aleurone, pour les fractions issues du tri électrostatique de gros sons de blé tendre (fraction GS-BT) et de gros sons de blé dur (fraction GS-BD) sont présentées sur la figure Figure 34. La séparation électrostatique permet d'obtenir une

augmentation de 25 % de la teneur en acide phytique dans la fraction positive et une diminution de cette teneur de 20 % dans la fraction négative.

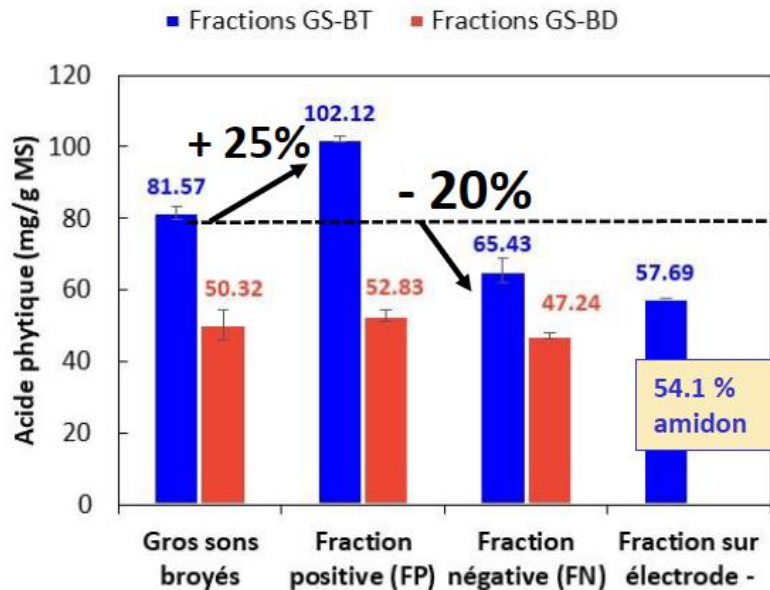


Figure 34 : teneur en acide phytique des différentes fractions obtenues par tri électrostatique de gros sons de blé dur (GS-BD) et de gros sons de blé tendres (GS-BT)

Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer cette différence de comportement. La première concerne l'efficacité du procédé de broyage/dissociation en amont de la séparation, des différences de rendement et de pureté ayant été observées selon la technologie de broyage utilisée (broyeur à impact ou broyeur centrifuge). Elles peuvent être dues à des différences histologiques et/ou d'adhésion entre les différents tissus du blé tendre et du blé dur. La seconde porte sur le comportement hygroscopique différent des deux types de sons. En effet l'étude des isothermes de sorption a mis en évidence que les sons de blé dur étaient plus sensibles à l'humidité. L'eau présente pourrait avoir un impact dans la dissipation des charges acquises par effet triboélectrique et expliquer les rendements et la pureté plus faibles des fractions issues du blé dur.

La Figure 35 illustre par un autre exemple l'impact d'une étape de tri électrostatique sur la composition chimique de différentes fractions. Dans cette étude menée sur des sarments de vignes, en collaboration avec l'Université de Modène (Italie), deux séparations successives ont été menées (Figure 35 a). La Figure 35 b montre les différences de couleur entre les différentes fractions, reliées à des différences de composition, également mises en évidence par des analyses infra-rouges (Figure 35 c) [77].

Les principales différences observées concernent les groupes hydroxyles (3300 cm^{-1}) et les groupes carbonyles (1600 cm^{-1}). Elles sont plus marquées pour les fractions récupérées sur les électrodes, la plus forte intensité étant observée pour la fraction E+2 (fraction récupérée sur l'électrode positive lors de la deuxième étape de séparation). Elles pourraient être liées à une concentration plus importante en arabinoxylanes et en lignine dans cette fraction, comme précédemment décrit pour la paille de blé [78].

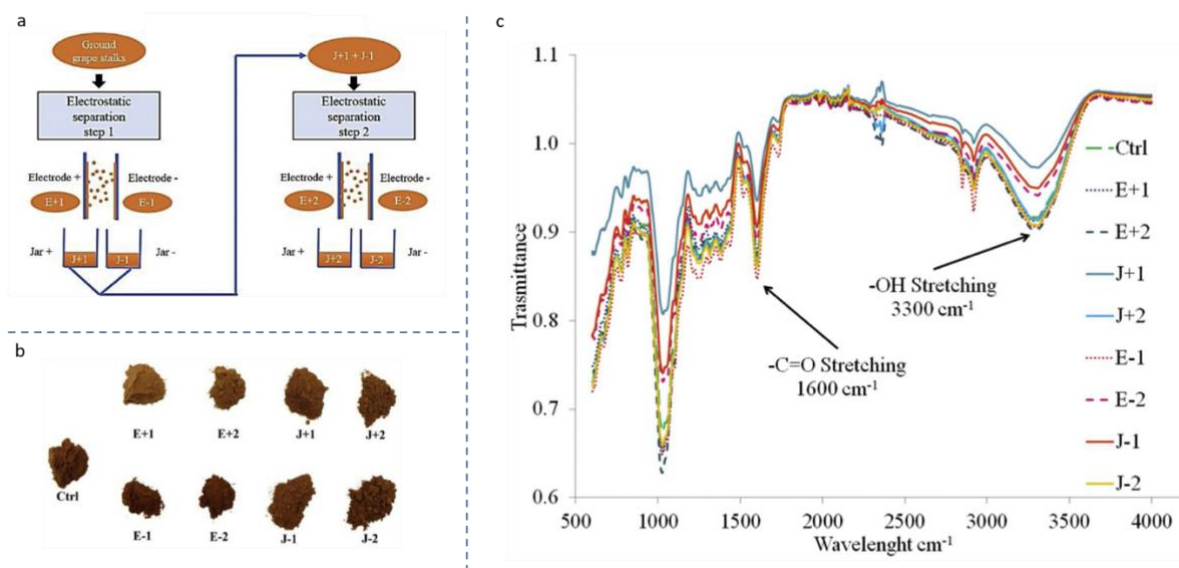


Figure 35 : Séparation électrostatique de sarments de vigne. Protocole opératoire (a), couleurs des fractions obtenues à l'issue des opérations de tri (b) et analyses infra-rouge des différentes fractions (c) [77].

Si le tri électrostatique permet une séparation basée sur la composition, les rendements associés aux fractions les plus concentrées sont généralement faibles. La Figure 36 présente les rendements et la teneur en cendres (traceur de la concentration en silice) obtenus lors de la séparation par tri électrostatique d'une poudre provenant du tamisage de la balle de riz (fraction <200 μm). La figure met en évidence de fortes différences de teneur en cendres pour les fractions récupérées sur les électrodes positive et négative, 30,1% et 9,6 % respectivement, et dans une moindre mesure pour chacune des fractions positive et négative (21,0 % et 16,1%). Par contre les rendements matière des fractions récupérées sur les électrodes restent très faibles (10,8 % et 6,1 %).

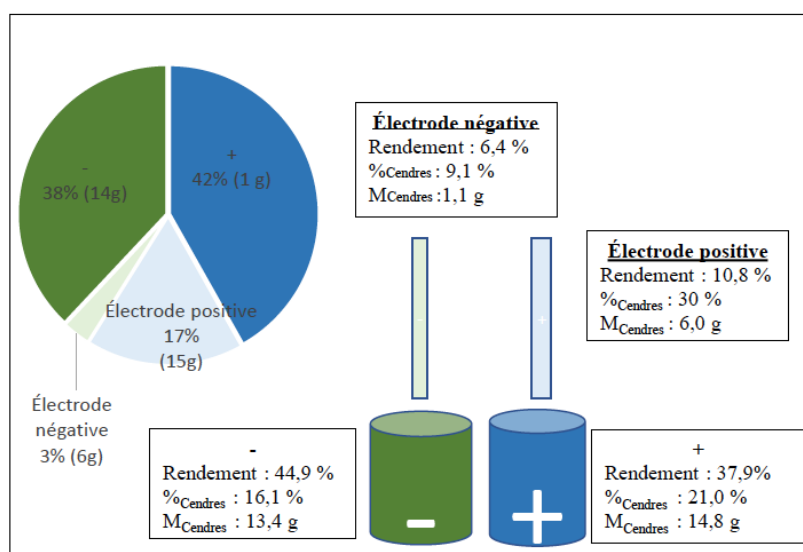


Figure 36 : Séparation d'une fraction issue du broyage et du tamisage de la balle de riz par tri électrostatique. Présentation des rendements et de la distribution des cendres dans les différentes sous-fractions.

Des tendances similaires ont été observées pour de nombreuses matières premières et sont associées à deux limites du dispositif originel à savoir :

- un phénomène de colmatage des électrodes, nécessitant des opérations manuelles de nettoyage et de récupération de la poudre qui y adhère.
- un manque de résolution lors de la séparation. Une bonne résolution pouvant se définir comme l'obtention d'un rendement élevé de produit d'une grande pureté. Dans le dispositif actuel, les produits de plus grande pureté sont récupérés sur les électrodes mais les rendements associés sont très faibles.

Afin de pallier ces problèmes, une amélioration technique du dispositif a été proposée et réalisée en collaboration avec l'IES (Institut d'Electronique des Systèmes) de Montpellier en s'appuyant sur le résultat de simulations numériques (Figure 37) [79]. Le système originel (Figure 37 a) permettant de récupérer deux fractions, a été remplacé par un système à 3 voies (Figure 37 b et c).

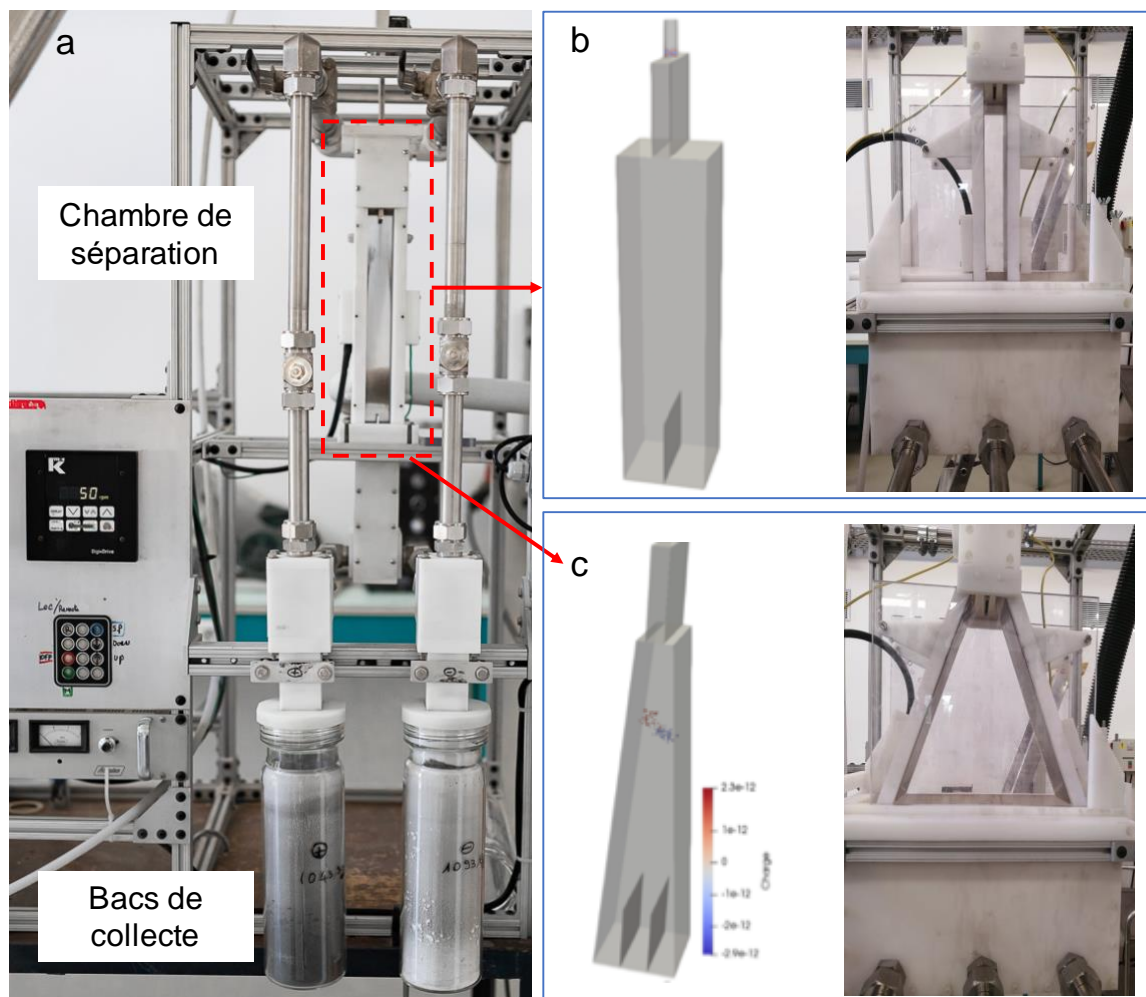


Figure 37 : Dispositif de séparation électrostatique. Montage d'origine (a). Simulation numérique et nouvelle configuration, similaire à celui d'origine (b) et dans une configuration à 3 voies (c).

Ce nouveau dispositif permet de régler l'espacement entre les électrodes. L'objectif est de dévier progressivement les particules selon leur charge pour récupérer deux fractions pures qui n'adhèrent pas aux électrodes sur la gauche et sur la droite, et une fraction intermédiaire, au milieu, destinée à être recyclée. Le dispositif permet également de fonctionner dans la configuration originelle, en positionnant les deux électrodes de manière parallèle (Figure 37 b). Ce nouveau dispositif est actuellement en cours d'optimisation, notamment à travers une étude portant sur la séparation de la partie fibreuse et de la chènevotte (bois) de la tige de chanvre.

2.4.4.2 Les séparateurs à décharge couronne

Les séparateurs à décharge couronne (Figure 33 b) ont été initialement développés pour le recyclage des plastiques et reposent sur les différences de conductivité/résistivité entre les particules. Un prototype similaire a été conçu au sein de la plateforme PLANET en lien avec l'institut PPrime (Poitiers) grâce à différents projets financés par l'Institut Carnot 3BCar.

Dans ce dispositif, la poudre à séparer est disposée en une monocouche sur un tapis convoyeur. Les particules sont convoyées vers une électrode générant une décharge couronne et créant un nuage ionique. Les particules acquièrent des charges positives ou négatives, suivant la polarité de l'électrode. Le convoyeur est relié à la terre. En fonction de leur résistivité, les particules vont perdre la charge acquise plus ou moins rapidement. En bout de tapis, une électrode tournante dévie ou attire les particules en fonction leur charge résiduelle.

Cependant les mécanismes de ce type de séparation restent complexes, car ils sont à la fois dépendants des paramètres procédé (vitesse du convoyeur, tension des électrodes), des propriétés géométriques des particules (taille, forme, densité), de leurs propriétés diélectriques, et des paramètres ambiants en particulier l'humidité. Enfin un phénomène d'induction peut apparaître pour les particules conductrices : le champ électrique généré par l'électrode tournante peut charger ces particules et modifier leur trajectoire. L'efficacité de la séparation est donc difficile à prévoir. Plusieurs études ont été menées ces dernières années afin de découpler les phénomènes et de mettre en évidence les paramètres prépondérants de la séparation [80, 81].

D'un point de vue théorique et en faisant abstraction des phénomènes d'induction générés par l'électrode tournante, une particule devrait être attirée/déviée par l'électrode, si la force électrique (Équation 17) est supérieure à la force de gravité (Équation 18)

$$F_e = k \frac{q_a q_b}{d^2} \quad \text{Équation 17}$$

$$P = mg. \quad \text{Équation 18}$$

k étant la constante diélectrique du matériaux, q_a la charge de la particule (reliée à sa surface spécifique), q_b celle de l'électrode, m la masse d'une particule et g l'accélération de la pesanteur. Ainsi, nous pouvons supposer que la probabilité pour une particule d'être attirée par l'électrode dépendra directement du ratio $\frac{S}{m}$, S étant la surface spécifique de la particule.

La charge résiduelle sur la particule au moment de la séparation est essentielle et dépend de la nature du matériau, de la surface spécifique (i.e de la surface en contact avec l'air ambiant) et de la vitesse du tapis (i.e le temps en contact avec la masse). Une cage de Faraday (Figure 38) a été développée afin de mesurer la décroissance de charge pour différents matériaux modèle (liège, semoule, copeaux de bois, cellulose, cendre de balle de riz...). Les matériaux ont été chargés par décharge couronne et la charge des particules a été mesurée après différents temps de contact avec le tapis relié à la terre.

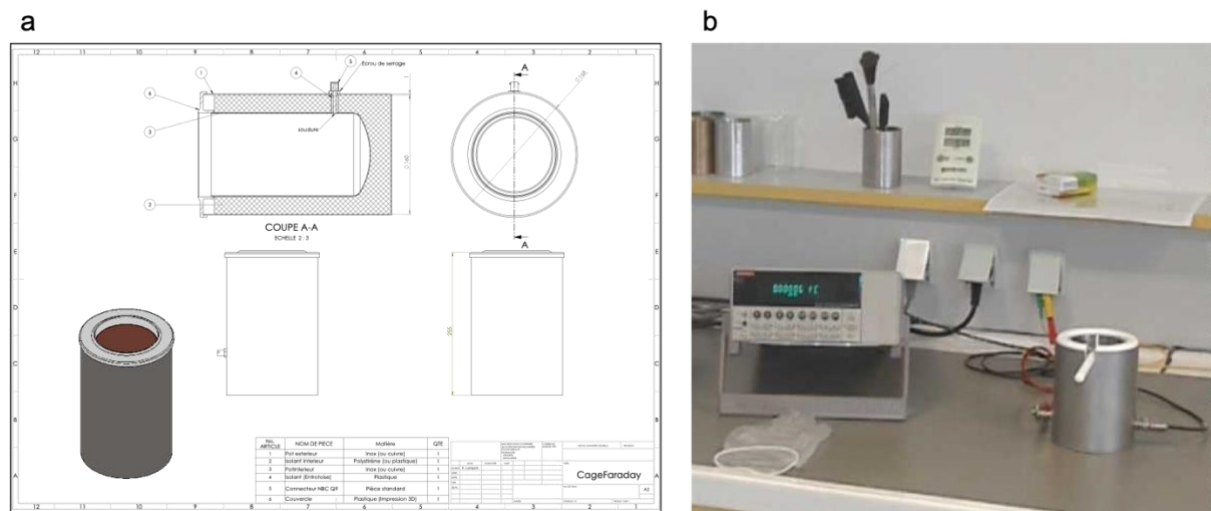


Figure 38 : Prototype développé pour la mesure de la charge des particules. Plan de la cage de Faraday (a). Dispositif en fonctionnement : la cage de Faraday est reliée à un électromètre de précision (b).

Les Figure 39 a, b et c présentent les courbes de décroissance de charges pour 3 classes granulométriques pour :

- du liège (315-450 μm ; 560-900 μm ; 14000-2000 μm),
- des copeaux de bois (100-200 μm ; 315-450 μm ; 560-900 μm)
- de la semoule de blé dur (100-200 μm ; 200-300 μm ; 315-450 μm).

Ces courbes mettent en évidence des comportements très différents selon les matières premières. Le liège présente une courbe de décroissance des charges classique. La décroissance de charge obtenue dans le cas des particules de bois est plus linéaire, mais une plus forte humidité ambiante observée lors de ces mesures, associée à la forte hygroscopicité du bois peuvent expliquer l'allure différente de la courbe. Au contraire, la semoule se comporte comme un conducteur puisque la charge mesurée est presque 10 fois inférieure à celle du liège et ne diminue pas dans le temps.

De manière surprenante, les plus faibles charges sont obtenues pour les classes de particules les plus fines (class 3) alors que ce sont celles qui présentent les plus fortes surfaces spécifiques. Ceci est très probablement lié à la difficulté de réaliser dans ce cas une monocouche. Ainsi seules les particules en surface sont exposées au nuage ionique (Figure 39 d) et la charge acquise par gramme de matière est inférieure à celle acquise dans le cas d'une monocouche.

Pour le bois et pour le liège, la perte totale de la charge intervient aux alentours de 4 à 5 min. Ce temps de décroissance des charges est compatible avec la longueur (2 m) et la vitesse du convoyeur (4,10 m.s⁻¹). Ainsi, selon la position de l'électrode générant la décharge couronne, il est possible de moduler la charge résiduelle et d'optimiser la séparation. Ces résultats ont été validés par un essai de séparation sur un mélange contenant 50 % massique de poudres de bois (class 1) et 50 % massique de semoule de blé dur (class 1). La séparation a conduit à des rendements satisfaisants et a permis de récupérer 80 % de la semoule dans un bac de collecte et 90 % du bois dans l'autre bac de collecte [80].

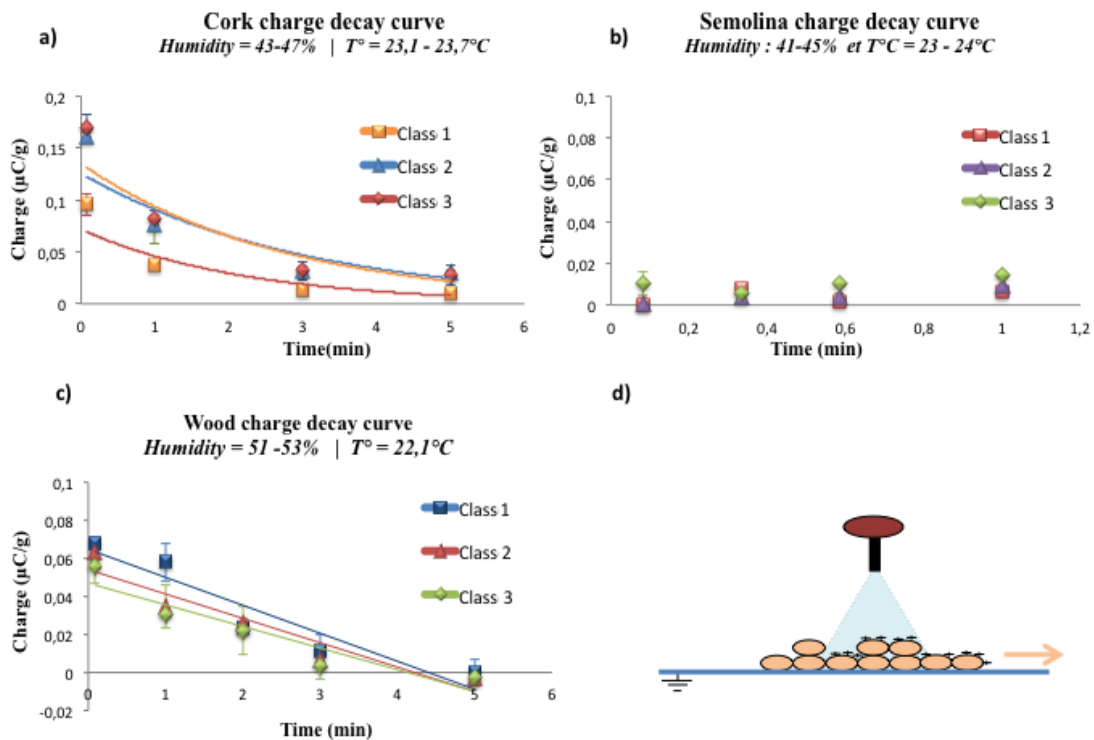


Figure 39 : Courbe de décroissance de charge pour du liège (a), de la semoule (b), des copeaux de bois (c), représentation schématique de la charge des particules dans le cas d'un dépôt multicouche sur le convoyeur (d) [80].

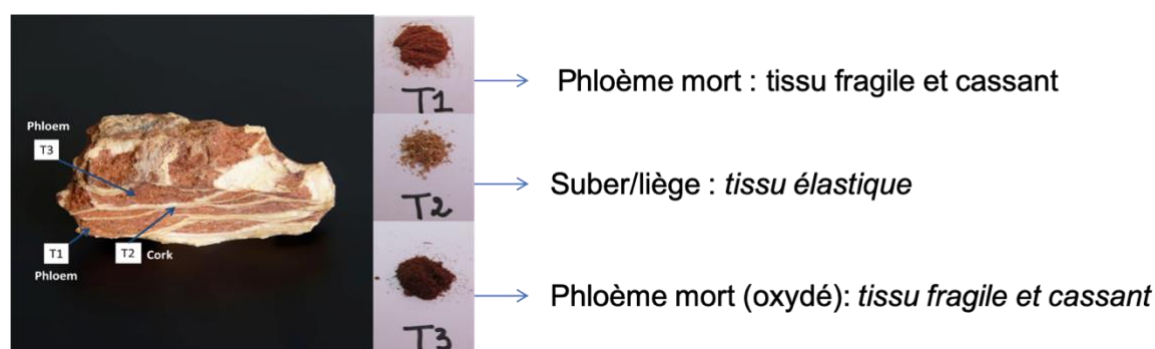
2.5. Conception de poudres végétales à façon dans une démarche d'ingénierie inverse

Les poudres de biomasse lignocellulosique issues d'un procédé de raffinerie sèche peuvent suppléer de nombreux produits aujourd'hui pétro-sourcés. Nous pouvons citer par exemple (i) la recherche de fraction enrichies en composés d'intérêts, pour la chimie et l'alimentation humaine ou animale, (ii) les applications énergétiques et (iii) les applications matériaux. Ces applications sont encore émergentes et le cout des produits issus de la biomasse végétale reste encore difficilement compétitif avec ceux des produits issus de ressources pétrolières. Ainsi, pour accompagner aujourd'hui la conversion de l'économie vers des produits issus de ressources renouvelables, il est important dans un premier temps de cibler des applications à forte valeur ajoutée ou des produits pour lesquels la biomasse végétale apporte une plus-value en termes de qualité. Les connaissances acquises sur les

mécanismes à l'œuvre au sein des procédés de broyage et de séparation peuvent être avantageusement utilisées pour moduler les propriétés des poudres obtenues (taille, forme, composition) et ainsi concevoir des poudres de haute qualité répondant à un cahier des charges précis et pouvant être implémentées dans des procédés innovants. Cette section présente une sélection d'applications qui ont été développées au cours de ces travaux de recherche afin d'illustrer le potentiel des procédés de raffinerie sèche.

2.5.1 Isolation de fraction enrichies en polyphénols à partir d'écorces de Pin Douglas

Le pin Douglas (*Pseudotsuga menziesii* Franco) a été introduit en France dans les années 1850. Il couvre aujourd'hui plus de 400 000 ha, positionnant la France comme le premier producteur européen. Au cours de la dernière décennie, l'industrie de la transformation du bois a progressivement augmenté la demande relative envers cette nouvelle ressource et les besoins actuels à l'échelle nationale sont de l'ordre de 800 000 m³, soit 12 % de la production globale de résineux [82]. Cette industrie génère une quantité importante de résidus, dont les écorces, principalement valorisées aujourd'hui dans des applications de combustion pour le chauffage. Néanmoins, l'écorce de Douglas est relativement riche en flavonoïdes, en particulier en tanins condensés et en taxifoline [83]. Cette richesse en fait une matière première économiquement intéressante pour les composés pharmaceutiques et bioactifs, les polymères verts et les matériaux biosourcés à conditions d'isoler de manière simple les différents composés chimiques.



| Tissu | Taxifoline + Tanins (% dm) | Tanins (% dm) | Taxifoline (% dm) | Taxifoline (% tanin+ taxifoline) |
|-------|----------------------------|---------------|-------------------|----------------------------------|
| T1 | 8,5 ± 0,28 | 8,0 ± 0,27 | 0,5 ± 0,01 | 5,9 |
| T2 | 10,8 ± 0,18 | 1,9 ± 0,05 | 8,9 ± 0,13 | 82,4 |
| T3 | 1,3 ± 0,23 | 1,3 ± 0,23 | 0,0 | 0 |

Figure 40 : Les différents tissus constituant l'écorce de pin Douglas, et leurs compositions.

L'écorce de pin Douglas est un matériau multi-couches, les couches de phloème mort alternant avec des couches de suber. Les couches de phloème en contact direct avec l'atmosphère s'oxydent et présentent une couleur plus sombre. La composition de chacune de ces couches en tanins et taxifoline est présentée sur la Figure 40. Le suber présente une composition riche en taxifoline au

contraire du phloème non oxydé, plus riche en tanins [11]. Le phloème oxydé quant à lui, est pauvre à la fois en tanins et en taxifoline. Ces tissus présentent par ailleurs des différences mécaniques notables.

Afin d'isoler d'une part des fractions riches en taxifoline et d'autre part des fractions riches en tanins, des itinéraires technologiques combinant des opérations unitaires de broyage et de séparation ont été proposés, basés sur les différences mécaniques observées entre les tissus (Figure 41). Une première opération de broyage grossier avec un broyeur à couteaux, générant principalement du cisaillement, a été réalisée sur les écorces de pins. Ce broyage a conduit à l'obtention d'une poudre assez dispersée avec des particules de tailles comprises entre quelques mm et la centaine de microns. Cette poudre a ensuite été tamisée avec 3 tamis différents pour récupérer 4 fractions (F1 à F4) (itinéraire a, Figure 41).

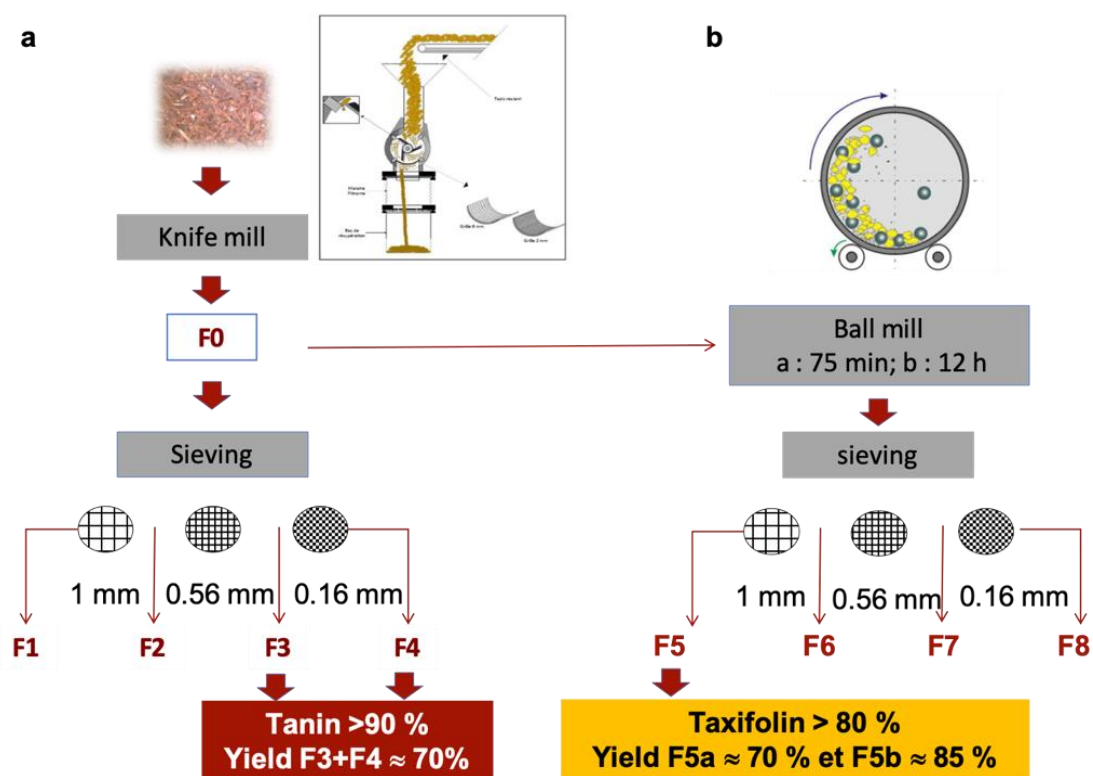


Figure 41 : Itinéraires technologiques proposés pour l'obtention d'une part d'une fraction enrichie en tanins (a) et d'autre part une fraction enrichie en taxifoline (b).

La fraction F1 présente une teneur en taxifoline de 62 %. La sollicitation mécanique de cisaillement, générée par le broyeur à couteaux permet la propagation du chemin de fracture au sein du suber. Cependant ce tissu étant élastique et difficile à découper, le temps de séjour au sein du broyeur ne conduit pas à l'obtention de fines particules. La fraction F1 est donc majoritairement composée de particules issues du suber, dans lesquelles se retrouve toutefois une proportion de tissus T1 et T3, une partie du phloème restant attaché aux particules de suber (T2).

La fraction F2 présente une concentration en tanins et taxifoline quasi-similaire à la fraction F0 ; elle est donc majoritairement composée de particules mixtes. Les fractions F3 et F4 sont fortement

enrichies en tanins (teneur > à 90 %, cf. Figure 41) et permettent de récupérer 70% de la quantité totale de tanins présente dans la fraction F0.

Afin d'augmenter la pureté des fractions riches en taxifoline, un deuxième itinéraire a été proposée. La fraction F0 issue du broyage a été rebroyée dans un broyeur à boulets. Les sollicitations d'impact et de compression générées par ce type de broyeur sont peu efficaces sur les tissus élastiques, type suber, par contre elles permettent de réduire efficacement la taille des particules constituées de tissus plus fragiles, comme le phloème. Deux temps de broyage ont été étudiés : 75 min et 12 h. Les poudres ont ensuite été tamisées selon le même protocole que pour l'itinéraire *a*. Après 75 min de broyage, la fraction la plus grossière présente une teneur en taxifoline supérieure à 80 %. Ce second itinéraire permet de récupérer respectivement 75 % et 85 % de la taxifoline présente dans la fraction F0 selon le temps de broyage (75 min ou 12 h). Ce procédé a fait l'objet d'un brevet [84].

2.5.2 Des poudres carburant pour des applications en moteur

2.5.2.1 Contexte

La biomasse lignocellulosique est également une alternative crédible à l'utilisation des ressources fossiles pour la production d'énergie. Aujourd'hui les biocarburants de 2e génération, issus de plantes non comestibles (résidus agricoles ou forestiers), représentent une solution incontournable. Cependant, dans les procédés de production de bioéthanol, seuls les polysaccharides (cellulose, hémicelluloses) de la matière végétale sont réellement convertis en carburant par les procédés biochimiques et thermo-chimiques. De plus, les technologies mises en œuvre restent encore très complexes et nécessitent des investissements lourds pénalisant la rentabilité de la filière. Une approche alternative, nécessitant peu d'investissement en termes de procédé, consiste à utiliser directement la biomasse lignocellulosique sous forme de poudre sèche finement pulvérisée pour alimenter un moteur afin de générer une énergie de haute puissance [85, 86]. Cette invention repose sur le fait qu'utilisée en quantité et concentration suffisante dans un environnement confiné, la biomasse finement broyée subit une combustion rapide engendrant d'une déflagration, la violence et la vitesse de l'explosion étant dépendantes de la composition des particules. L'énergie dégagée par l'explosion dépend du degré de confinement et des déperditions thermiques [87] et peut être récupérée sous forme de force mécanique si l'explosion est contrôlée et a lieu dans un moteur à combustion interne.

Cependant l'implémentation d'une telle technologie implique d'une part une maîtrise des propriétés physico-chimiques des poudres et d'autre part une réduction du coût énergétique du broyage ultrafin pour en garantir la rentabilité. Elle génère également de nombreuses questions relevant d'interactions complexes entre la composition de la biomasse, les procédés de production des poudres, les propriétés individuelles-collectives et la processabilité des particules générées. Elle pose également la question du rendement énergétique, du scale-up et de la rentabilité d'une telle filière. Ces questions ont été traitées au sein d'un important projet de recherche (POWDERIS) qui s'est déroulé sur les 5 dernières années et dont la section ci-dessous illustrera quelques aspects.

Des études antérieures, ayant conduit au dépôt d'un brevet, ont permis de définir le cahier des charges des poudres combustibles, illustré sur la Figure 42. Les principales spécifications concernent la granulométrie des poudres (inférieure à 20 μm), leurs propriétés d'écoulement, et une énergie de production faible ($< 5000 \text{ kWh.t}^{-1}$) afin de maximiser le rendement énergétique de la biomasse [88].

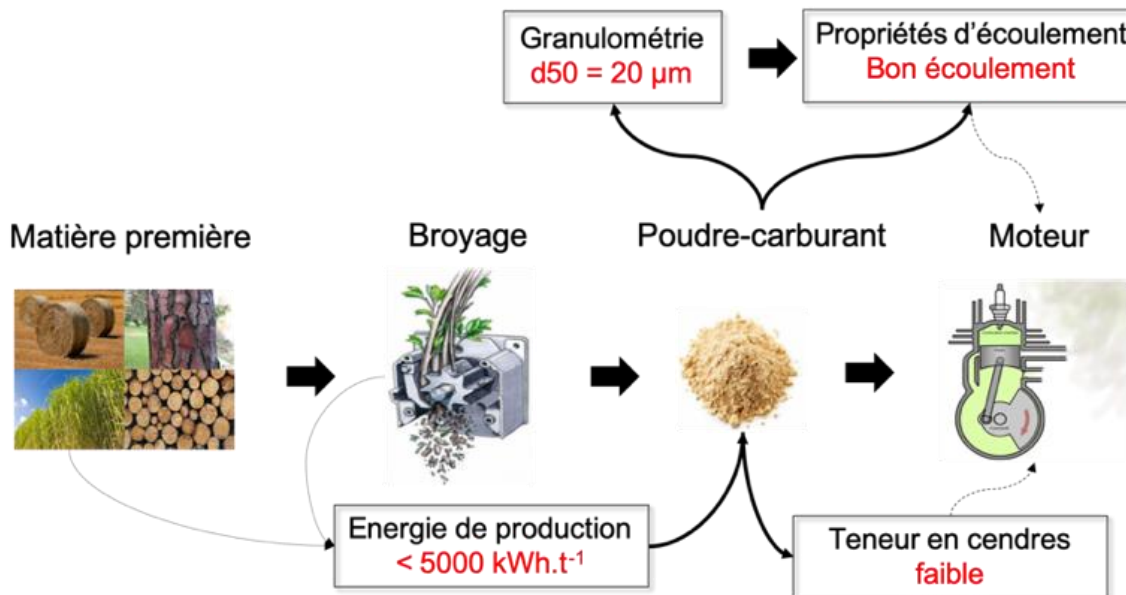


Figure 42 : Cahier des charges des poudres combustibles destinées à l'utilisation en moteur à combustion interne.

2.5.2.2 Processabilité des poudres pour une application combustion en moteur

Le lien entre la technologie de broyage, les propriétés individuelles (taille, forme...) et collectives (écoulement) des poudres et l'énergie consommée a largement été illustrée au travers des sections précédentes. Une des questions majeures posées par cette innovation de rupture est la mise en relation de l'ensemble des descripteurs des propriétés des poudres et leur processabilité, i.e dans ce cas, l'obtention d'un très bon écoulement dynamique permettant une injection en moteur. Les rendements optimaux étant obtenus lors de l'injection des poudres pendant la phase de remontée du piston, la pression appliquée aux poudres doit être suffisamment importante pour permettre de vaincre la contre-pression du moteur. Cette alimentation doit également être régulière afin de garantir le régime de fonctionnement du moteur.

Les méthodes classiquement utilisées pour décrire les propriétés d'écoulement d'une poudre présentée à la section 3.5.4 donnent des indicateurs de comportement mais ne sont pas suffisant pour prédire sa processabilité pour ce type d'application. Un prototype de disperseur à poudre a donc été conçu à cet effet (Figure 43 a). La faculté de différentes poudres à être dispersées de manière régulière a été étudiée avec différentes tailles de buses, afin de simuler la contre pression du moteur à vaincre (Figure 43 b).

Les poudres d'Arbocecel HW (poudres de bois de hêtre commercialisées par la société JRS – Rettenmaier, Autriche) et d'écorce de pin sont celles présentant le meilleur écoulement. Le test de dispersion s'est avéré être un assez bon descripteur pour la processabilité des poudres, les poudres présentant des indices de colmatage proche de 1 étant généralement plus facile à injecter au sein du moteur. Toutefois certaines poudres comme la maïzena (amidon de maïs) sont facilement injectables dans le moteur mais présentent un indice de colmatage très faible (i.e un mauvais écoulement dynamique). La nécessité de coupler différentes méthodes de caractérisation apparait donc essentielle pour la prédiction de la processabilité. Par ailleurs, ces essais de caractérisation ne peuvent s'affranchir de tests en conditions réelles.

2.5.2.3 Influence d'un prétraitement de la biomasse par torréfaction, avant broyage

Le concept du moteur à poudre de biomasse lignocellulosique est une solution alternative de production énergétique plutôt destinée à des sites de petite taille et/ou isolés. L'approvisionnement en matière première doit pouvoir être réalisé en local, en tenant compte des variations saisonnières. Ainsi la sélection de la matière première en fonction de son aptitude au broyage n'est pas toujours évidente. L'utilisation d'un procédé de torréfaction légère (220 et 280°C) en amont du procédé de broyage a donc été étudiée afin de lisser la variabilité, réduire le nombre d'opérations unitaires de broyage et diminuer l'énergie de production des poudres.

Le protocole suivi est présenté sur la Figure 45. Le protocole proposé permet de s'affranchir d'une opération de broyage par rapport à celui breveté pour la préparation de poudres carburant issues de biomasse lignocellulosique [88]. Les essais de torréfaction ont été menés à petite échelle et sur un réacteur pré-industriel (Réacteur BioGreen – Société VT-Green, France) avant d'étudier le passage à un niveau de TRL plus élevé [89].

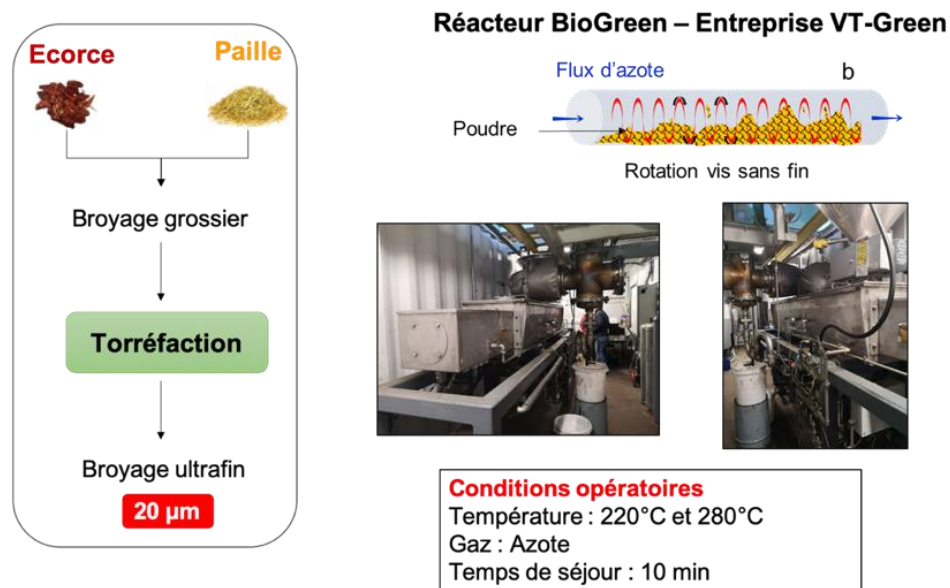


Figure 45 : Protocole de préparation de poudres de biomasse torréfiées pour une application moteur à combustion.

La Figure 46.a présente les compositions chimiques en cellulose/hémicelluloses pour le témoin (poudre non torréfiée) et pour les poudres d'écorce et de paille torréfiées à 220°C et 280°C. La torréfaction réalisée à 220°C engendre un très faible impact sur la matière et sa composition (perte de masse inférieure à 5 %, voire nulle dans le cas de la paille) et la composition chimique reste quasi inchangée. Les différences de composition sont par contre bien plus marquées à 280°C, et ce, plus particulièrement dans le cas de la paille. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) augmente significativement de plus de 20% dès 220°C traduisant une densification du contenu énergétique de la biomasse même à faible température (Figure 46b).

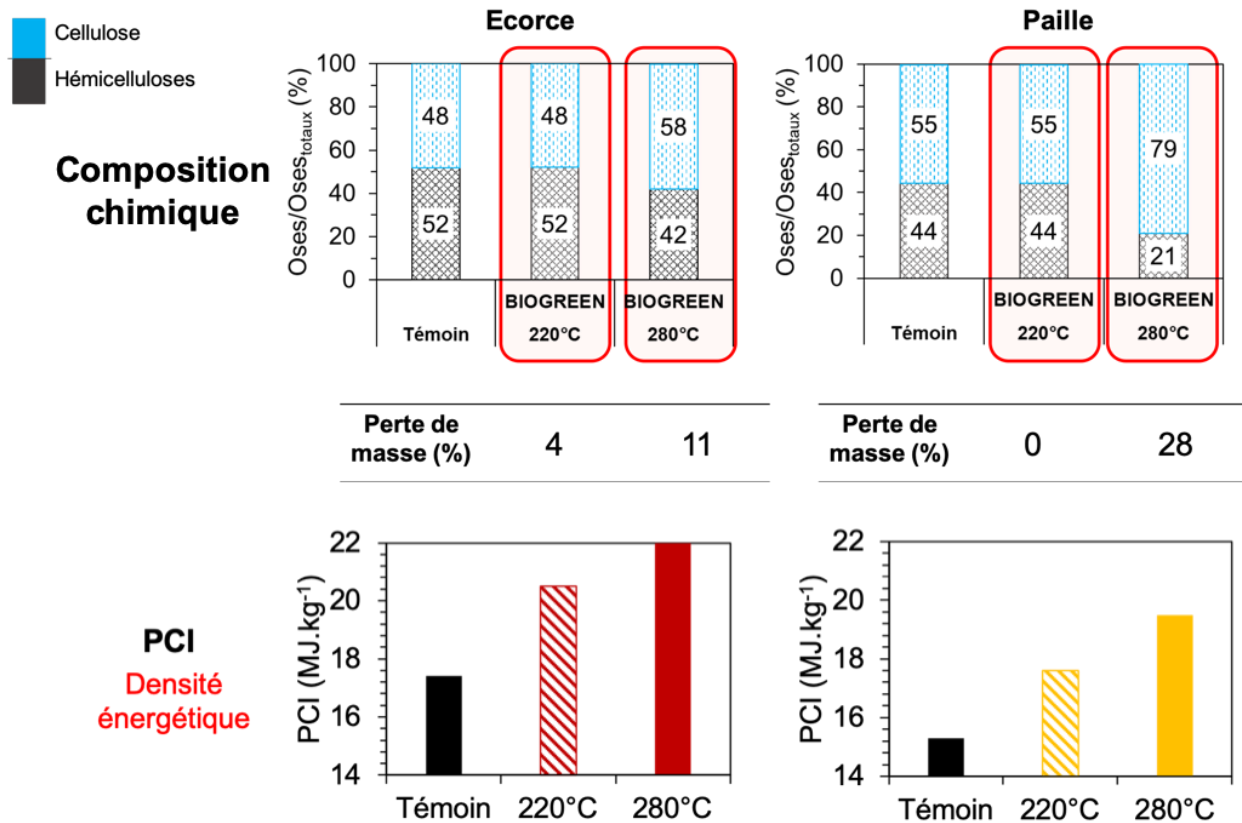


Figure 46 : Influence du procédé de torréfaction à 220°C et 280°C sur la composition chimique et le pouvoir calorifique de la paille et de l'écorce.

La torréfaction a par ailleurs un impact sur les propriétés mécaniques de la matière et conduit à un lissage de sa variabilité comme illustré sur les courbes de surface spécifique créée en fonction du temps de broyage (Figure 47). Des courbes similaires ont été présentées à la section 3.4.2 où la surface créée était représentée en fonction de l'énergie consommée. Nous avons préféré ici une représentation en fonction du temps de broyage (reliée à l'énergie de broyage par la puissance consommée) afin de mieux différencier les broyeurs entre eux. Après une torréfaction à 280°C, la paille et l'écorce ont quasiment la même broyabilité quel que soit le broyeur à corps broyants considéré.

L'augmentation du contenu énergétique et de la broyabilité de la biomasse conduit à une amélioration significative de son potentiel énergétique. Cependant la consommation énergétique

associée à l'opération de torréfaction n'est pas négligeable et a un impact sur le rendement énergétique global du procédé de préparation des poudres carburant.

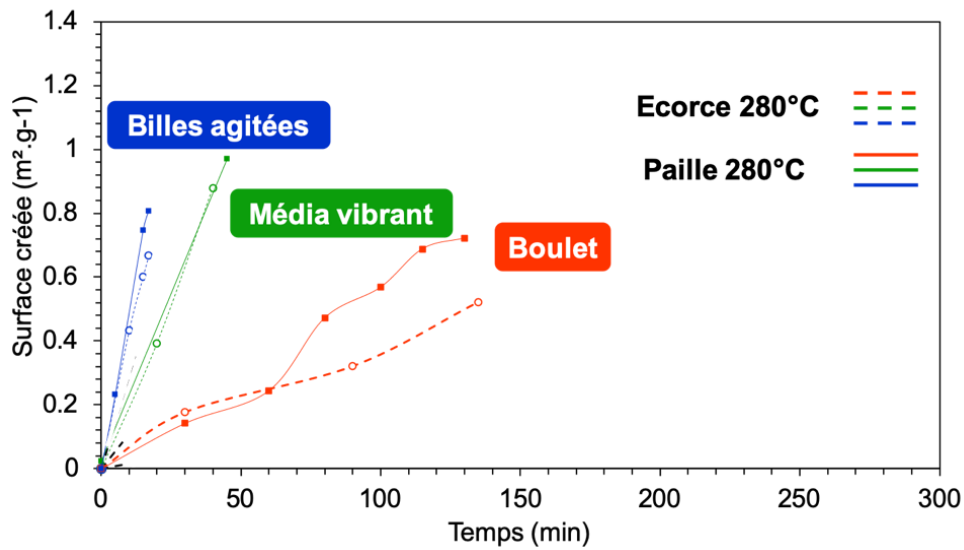


Figure 47 : Surface spécifique créée en fonction de l'énergie de broyage pour l'écorce et la paille torréfiée à 280°C dans les trois broyeurs à corps broyants.

La Figure 48 présente l'énergie totale consommée pour la préparation d'une poudre carburant. Cette énergie inclut à la fois l'énergie de broyage et l'énergie de torréfaction (en hachurée sur la figure). Le PCI de chacune des poudres a également été reporté sous la forme d'une barre. Les valeurs sur la figure indiquent le pourcentage entre l'énergie de production et le PCI, les plus faibles pourcentages correspondent donc aux poudres présentant les meilleurs rendements énergétiques.

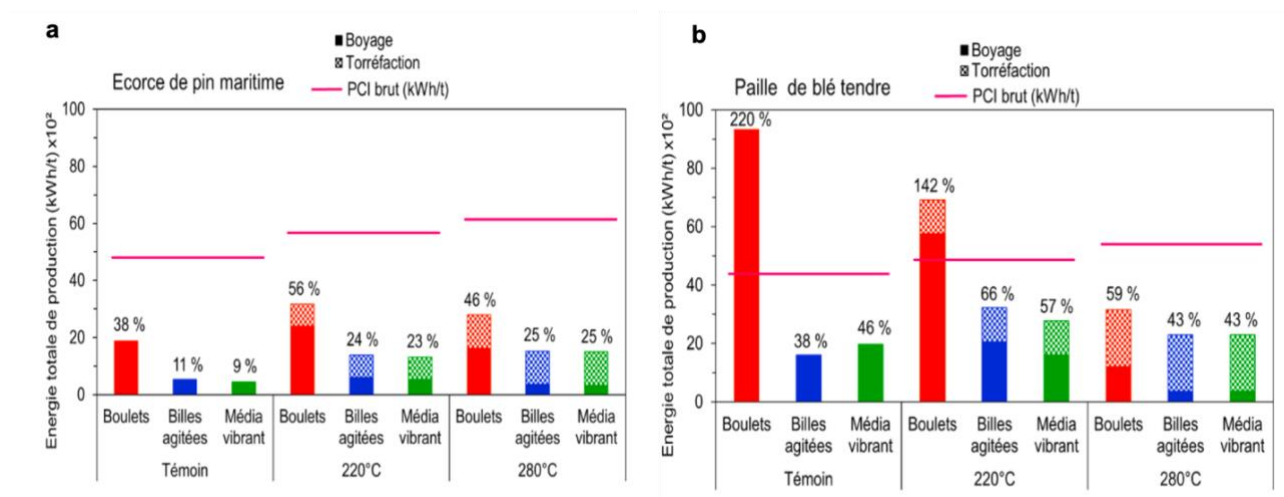


Figure 48 : Comparaison de l'énergie totale de production de poudres de biomasse carburant avec le pouvoir calorifique inférieur de la poudre (pourcentage : Énergie de production/PCI)[89].

Plusieurs éléments majeurs sont à souligner :

- L'écorce est un meilleur substrat pour les applications moteur d'un point de vue énergétique.

- Bien que la torréfaction augmente de manière significative le PCI de la biomasse, son coût énergétique global reste important et n'améliore pas de manière significative le potentiel énergétique des poudres, à l'exception des poudres de paille préparées avec le broyeur à boulets. A noter toutefois que les essais de torréfaction n'ont pas été optimisés d'un point de vue énergétique. Une optimisation pourrait nuancer voire inverser ces propos.
- Le broyeur à boulets ne semble pas être la technologie la plus adaptée, en particulier dans le cas de la paille. Sa consommation énergétique nécessaire à la transformation de la biomasse lignocellulosique en une poudre répondant au cahier des charges est très nettement supérieure à celles des broyeurs à billes agitées ou vibrant. Toutefois, les broyeurs à boulets sont des broyeurs robustes et de faible demande en énergie qui peuvent être alimentés par énergie renouvelable (type panneau solaire). Dans le cas d'une installation autonome, ils peuvent s'avérer pertinents.

Un moteur diesel conventionnel restitue près de 30 % du contenu énergétique de son carburant, en l'occurrence le gazole, sous forme de travail mécanique [86]. En se basant sur cette hypothèse, les poudres d'écorces de pin broyées dans les broyeurs à billes agitées et vibrant apparaissent particulièrement pertinentes pour cette application. Dans une moindre mesure, la paille non torréfiée préparée avec un broyeur à billes agitées peut également être considérée. Enfin, des moteurs à cogénération (récupération de l'énergie thermique du moteur) permettent des restitutions énergétiques bien supérieures et ouvrent un large potentiel pour l'utilisation de la biomasse lignocellulosique en tant que poudre carburant.

2.5.3 Des poudres végétales pour la conception de matériaux avancés

L'utilisation de biomasse lignocellulosique en tant que renfort ou charge pour des agromatériaux fait aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches. Par ailleurs, les avancées techniques réalisées depuis plusieurs années sur la fabrication additive rendent aujourd'hui possible l'utilisation de tels matériaux dans ces technologies et permettent de concevoir des objets biosourcés présentant de nouvelles fonctionnalités. Ces techniques sont génériquement appelées impression 4D [90]. Par exemple, la combinaison de la direction d'impression et des propriétés hydrophiles de la biomasse rendent possible la création d'objets hygromorphes [91].

Selon leurs compositions, les poudres de biomasse lignocellulosique ont également le potentiel d'induire des réactions d'hydrolyse acide retardées, pouvant accélérer la dégradation de la matrice [92-94], rendant ainsi possible l'intégration de la fin de vie de l'objet dès sa conception. De tels matériaux peuvent être mis en forme par différents types de technologies de fabrication additive comme la FDM (Fused deposit modeling : dépôt de filament) [15], le jet binding (impression par liage de poudre) [95] ou SLS (selective laser sintering) [96]. Les composites 100% biosourcés (i.e matrice biosourcée + charge végétale) sont plus difficiles à mettre en œuvre par impression 3D. En effet les matrices biosourcées étant généralement plus souples, la réalisation de filaments est complexe. Par ailleurs la faible affinité entre les matrices hydrophobes et les charges plutôt hydrophiles sont à l'origine

de zone de défauts, pouvant compliquer leur processabilité et affecter la qualité des objets formés. Enfin la taille des particules utilisées en tant que renfort/charge est cruciale, et se doit d'être suffisamment fine pour permettre une bonne résolution lors de l'impression. Plusieurs études ont été menées ces dernières années principalement pour les procédés d'impression par dépôt de filaments [15, 97, 98]. Une étude, dans le cadre du projet AIC FluoFlax, a notamment porté sur la fonctionnalisation des anas de lin par greffage de fluorophores pour conférer au matériau mis en forme des propriétés de fluorescence lors d'une variation environnementale (variation de pH par exemple) [97]. La Figure 49 présente le protocole développé, du broyage des fibres jusqu'à la conception d'objets aux formes complexes.

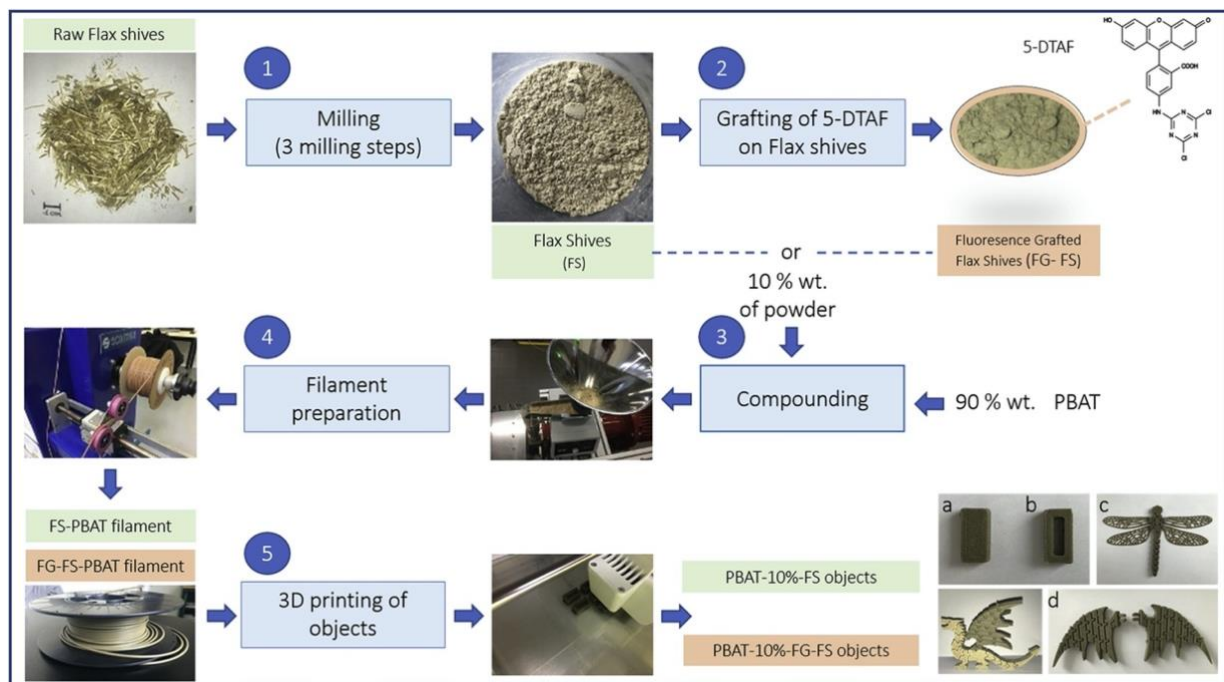


Figure 49 : Protocole opératoire développé pour produire des composites fluorescents imprimés en 3D à partir d'anas de lin [97].

La dispersion des poudres d'anas au sein de la matrice (PBAT) et les interactions poudres/matrices ont été étudiées par micro-tomographie. Les Figure 50 a et Figure 50 b présentent les distributions volumiques des particules d'anas de lin non greffés (FS) et greffés (FG-FS). Les mesures quantitatives de taille moyenne des particules réalisées à partir des images tomographiques (FG $d_m = 15,7 \mu\text{m}$ et FG-FS $d_m = 15,4 \mu\text{m}$) sont en accord avec celles mesurées par granulométrie laser ($d_m = 14,5 \mu\text{m}$) et valide la méthodologie utilisée. Les images témoignent d'une distribution homogène des particules végétales au sein de la matrice. Ainsi les paramètres opératoires choisis lors des opérations d'extrusion, de granulation, de préparation des filaments et d'impression 3D n'ont pas généré de ségrégation. Par ailleurs cette distribution est plutôt en faveur d'une réponse fluorescente homogène pour le matériau composite préparé à partir de FG-FS.

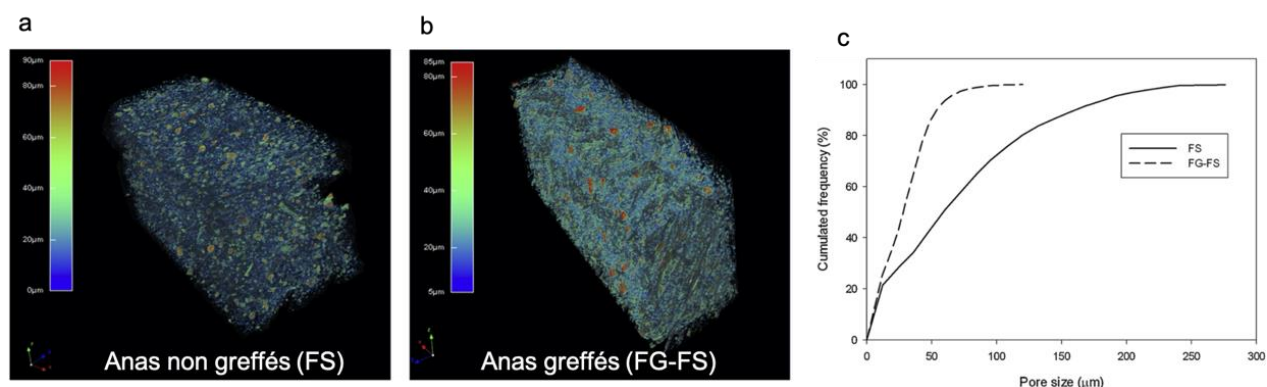


Figure 50 : Distributions volumiques des particules d’anas de lin non greffés FS (a) et greffés FG-FS (b) au sein d’éprouvettes imprimées en 3D. Distributions cumulées de la taille des pores (c). On entend par porosité, la porosité totale : ouverte + fermée

L’analyse tomographique a également permis d’analyser la porosité au sein des échantillons. La porosité totale (porosité ouverte + porosité fermée) est de 19,1 % dans le cas de des échantillons préparés à partir des anas non greffés et de 13,2 % pour ceux préparés à partir des anas greffés, 90 % de cette porosité étant une porosité ouverte. Toutefois les échantillons ayant été découpés pour la préparation, il est possible que cette porosité ouverte soit artificiellement créée par la découpe. La Figure 50 c présente la distribution de la taille des pores au sein des mêmes échantillons. Il est intéressant de remarquer la taille des pores beaucoup plus faible obtenue pour les fibres greffées, probablement en lien avec à une meilleure compatibilité entre les fibres greffées et la matrice de PBAT.

La différence d’intensité de fluorescence entre les échantillons non greffés et greffés est très nette comme illustrée sur la Figure 51a. Ainsi, bien que les fluorophores soient thermosensibles, le procédé de mise en forme du matériau n’affecte pas la fluorescence globale des échantillons.

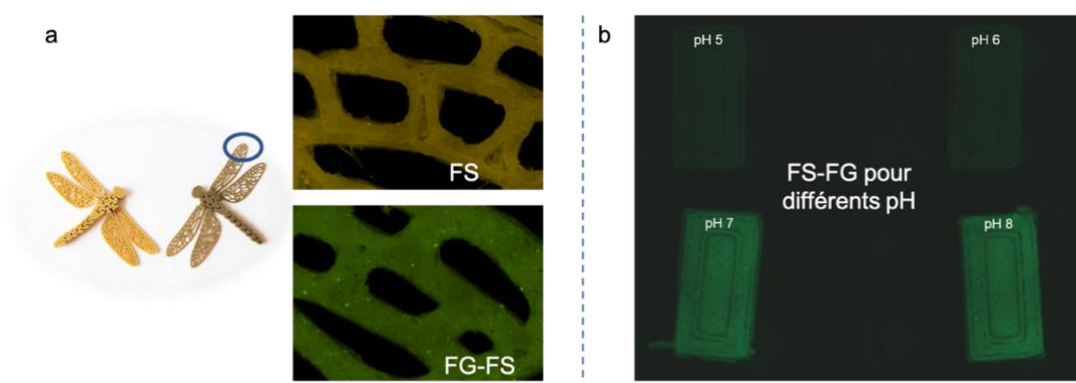


Figure 51 : Fluorescence observée pour les matériaux réalisés à partir des anas non greffés (FS) et greffés (FG-FS) (a). Fluorescence mesurée pour des échantillons greffés (FG-FS) en contact 24 heures avec des solutions à différents pH.

La Figure 51 b met en évidence les différences de fluorescence observées pour des échantillons en contact 24 heures avec des solutions à différents pH. Cet exemple permet d’illustrer la réponse potentielle de tels matériaux à des stimulus extérieurs (dans ce cas, une variation de pH).

Toutefois, l'intensité des variations mesurée pour les différents pH reste en-dessous de celle attendue pour ce type de fluorophore et pourrait s'expliquer par un manque d'accessibilité de la biomasse greffée au sein de l'échantillon (en lien avec les propriétés hydrophobes de la matrice). Les travaux initiés sur cette thématique se poursuivent dans le cadre de mon séjour à l'institut SCION en Nouvelle Zélande, financé par une bourse européenne Marie-Curie. L'objectif étant d'aller plus loin dans la fonctionnalisation des matériaux via les poudres de biomasse et différentes techniques d'impression 3D. Différentes voies de fonctionnalisation des poudres sont explorées, les interactions matrice/biomasse sont étudiées pour différentes biomasses/matrices avec pour objectif de comprendre leur rôle dans la processabilité des matériaux et la réponse à des stimuli extérieurs. Les questions de recherche associées seront présentées en détail dans la section suivante.

Chapitre 3 : Perspectives de recherche

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.1 | Introduction | 92 |
| 3.2 | Vers des procédés de transformation plus efficaces combinant les processus physiques, chimiques et biochimiques | 92 |
| 3.2.1 | Rôle des interactions chimiques dans les phénomènes d'agglomération | 93 |
| 3.2.2 | Exploiter les interactions chimiques lors du broyage pour fonctionnaliser les poudres | 94 |
| 3.2.3 | Combiner les processus physiques et les processus biochimiques | 97 |
| 3.3 | Exploiter toute la richesse des poudres végétales | 97 |
| 3.4 | Développer des procédés spécifiques pour répondre aux besoins de demain, exemple de l'impression 3D | 99 |
| 3.5 | Synthèse des perspectives | 101 |

3.1 Introduction

Mes travaux de recherche exposés dans les sections précédentes ont été axés sur les procédés de déconstruction mécanique de la matière végétale et leur utilisation pour fonctionnaliser des poudres destinées à des applications alimentaires, chimiques, énergétiques ou matériaux. La démarche suivie, combinant expérimentations, développements méthodologiques spécifiques, conception de prototypes, modélisation expérimentale et numérique, a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes à l'œuvre au sein de ces procédés. Ce travail de compréhension a permis de repousser leurs limites (i.e broyer plus fin, mieux séparer, fonctionnaliser etc.), ouvrant la porte à l'utilisation de la biomasse lignocellulosique pour des applications encore émergentes. Nous nous sommes également attachés à exploiter la variabilité et la diversité de la matière végétale en optimisant les procédés aux spécificités de chacune des biomasses utilisées, afin de les déconstruire en respectant leurs structures préservant ainsi leurs fonctionnalités intrinsèques et limitant les intrants liés à leur transformation (énergie, solvant...).

Les questions de recherche traitées au cours de ces années ont tourné essentiellement autour de la physique/mécanique des solides divisés : fragmentation, écoulement, interaction solide/solide ou solide/gaz. Ces travaux se sont la plupart du temps affranchis des interactions avec l'eau en séchant la matière avant sa transformation, bloquant ainsi les processus biochimiques, limitant les réactions chimiques et les interactions solide/liquide. Cette simplification des systèmes étudiés a permis de décorrélérer des processus physiques des autres processus de transformation de la matière végétale et d'accéder à une compréhension plus fine des mécanismes.

Cependant, la conversion vers la bio-économie incite aujourd'hui à exploiter au mieux toute la richesse biochimique de la biomasse lignocellulosique en combinant les différents processus (physiques, chimiques et biochimiques) et en décroissant les domaines. Les connaissances générées par les travaux présentés dans ce document alliées à l'exploitation de la richesse de la biomasse lignocellulosique peut conduire à une meilleure rationalisation de son utilisation, y compris pour des applications plus techniques où, au-delà de suppléer aux produits pétrosourcés, elle apporte une fonctionnalité et/ou une plus-value notable.

Dans cette optique, je propose dans cette section quelques pistes de recherche pour les années à venir basées sur des travaux préliminaires ou en cours. Ayant un profil plutôt orienté sur les procédés physiques, ces travaux seront menés avec des chercheurs d'autres domaines au travers de différentes collaborations.

3.2 Vers des procédés de transformation plus efficaces combinant les processus physiques, chimiques et biochimiques

La compréhension des mécanismes implique un travail à l'échelle de l'opération unitaire, voire à l'échelle des processus de transformation. Ce travail est essentiel car il permet l'optimisation des

paramètres opératoires mais il ne doit pas faire perdre de vue l'objectif ultime de la transformation de matière, avec le juste équilibre à trouver entre qualité des produits, efficacité et coût global du procédé. Une connaissance fine de l'ensemble des mécanismes se produisant au sein des différentes opérations unitaires d'une même chaîne de transformation doit permettre de combiner plusieurs opérations en une seule, simplifiant le procédé dans son ensemble et le rendant plus efficient. Ceci peut être notamment réalisé pour des opérations de broyage, où les surfaces créées par la rupture de la matière permettent de révéler certains groupements chimiques qui augmentent sa réactivité mais également son potentiel d'agglomération. Si ces conditions ne sont pas contrôlées, la consommation énergétique augmente, la qualité et la processabilité des poudres diminuent, limitant l'efficacité globale du procédé.

3.2.1 Rôle des interactions chimiques dans les phénomènes d'agglomération

Les travaux réalisés au cours de la thèse de Nicolas Blanc, portant sur le co-broyage de matière minérale et végétale (paille) ont mis en évidence le rôle désagglomérant d'une faible quantité de matière végétale (0,5 % massique en paille) lors du broyage de matière minérale (sable, clinker) engendrant une forte diminution de l'énergie consommée [14, 39].

Du fait de la faible quantité de paille ajoutée, l'effet désagglomérant de la paille ne peut être dû qu'à des interactions chimiques dont le rôle est encore mal compris. Cette question fondamentale fait d'ailleurs l'objet de nombreuses interrogations dans des domaines connexes comme celui du broyage de matière minérale où des agents de mouture de synthèse sont classiquement utilisés, mais pour lesquels les mécanismes d'action ne sont pas élucidés [99].

Pour les matières végétales, plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'agglomération : (i) des difficultés d'écoulement mécanique dues à une rugosité de surface ou à la forme des particules, (ii) une oxydation de la matière au cours du broyage, (iii) l'apparition de radicaux libres lors de la rupture de certaines liaisons chimiques renforçant les forces inter-particulaires. D'un point de vue pratique, il est d'ailleurs fort probable que plusieurs de ces mécanismes interviennent de manière simultanée et coopérative au cours de l'opération.

Une série d'expérimentations préliminaires a été réalisée avec un étudiant en stage de Master afin d'étudier le potentiel de différents effecteurs (l'argon, l'oxygène, le graphite et la cystéine) sur la surface spécifique de poudres d'écorces de pin broyées au sein d'un broyeur à impact de laboratoire. L'utilisation des gaz, ayant pour objectif de tester l'hypothèse concernant l'oxydation de la matière, a nécessité la création d'un bol de broyage prototype afin de garantir une atmosphère pure en gaz (Figure 52 a). Le graphite a été sélectionné pour son caractère lubrifiant, afin de limiter les frottements mécaniques. Enfin la cystéine, connue pour être un piègeur de radicaux libres, a été choisie pour tester l'hypothèse relative au renforcement des forces inter-particulaires liées à l'apparition de radicaux libres lors de l'ouverture des surfaces.

La Figure 52 b, présente les distributions granulométriques obtenues pour la poudre broyée sans effecteurs et celle broyée en présence de graphite et d'oxygène. L'effet positif du graphite est clairement évident à 20 min de broyage. L'oxygène au contraire semble avoir un effet négatif, se

renforçant pour les temps de broyage longs (200 min). Le broyage sous différentes atmosphères gazeuses étant difficilement transposable à plus grande échelle, des expérimentations ont été conduites avec le graphite et la cystéine pour différentes biomasses au sein de différentes technologies de broyages. Les résultats concluants observés à la fois sur l'agglomération et sur la cohésion des poudres issus du broyage ont conduit au dépôt d'un brevet [100].

Cependant l'interaction des différents mécanismes entre eux restent encore à élucider. Un projet a été déposé auprès de l'appel à manifestation d'intérêt Challenge Économie Circulaire. L'objectif de ce projet est de poursuivre dans la compréhension des mécanismes afin de mieux les exploiter et permettre le transfert de cette innovation vers des applications industrielles.

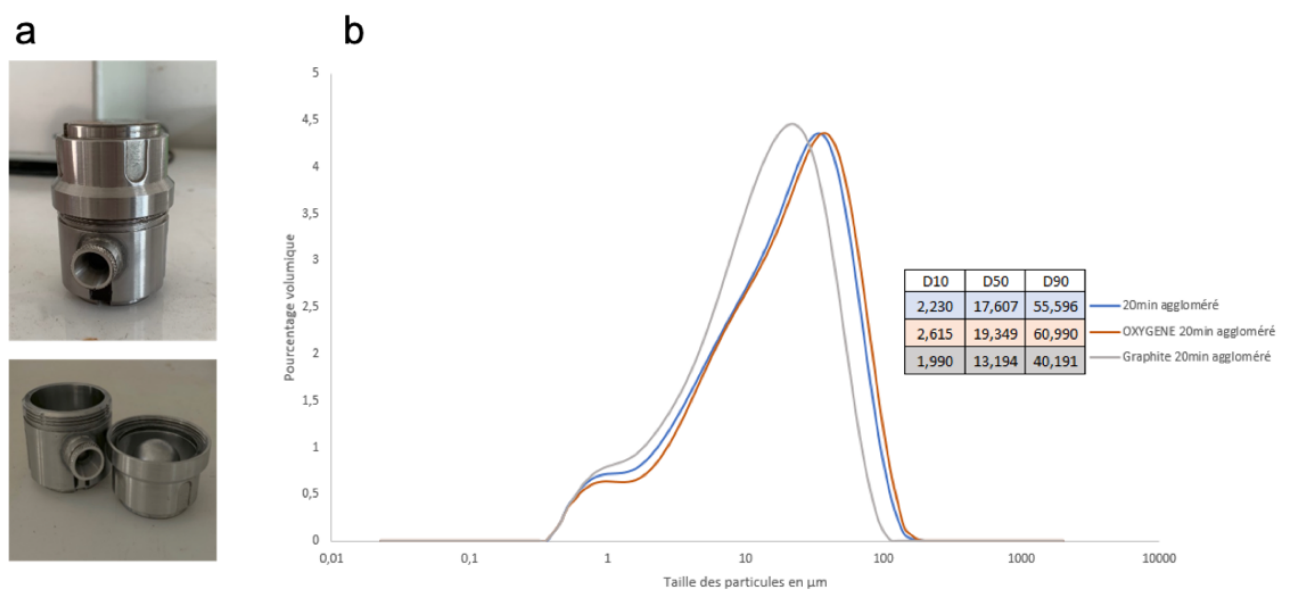


Figure 52 : Bols du broyeur MM400 modifiés pour permettre un broyage sous différents gaz (a). Distribution granulométrique obtenue lors du broyage d'écorce de pin en présence d'oxygène ou de graphite (b).

3.2.2 Exploiter les interactions chimiques lors du broyage pour fonctionnaliser les poudres

Les radicaux libres générés lors du broyage peuvent aussi se recombinaison entre eux, modifiant la proportion des différents groupements chimiques et liaisons présents au sein de la matière. Des analyses infra-rouge lors du broyage ultrafin de fibres de lin (Figure 53) mettent notamment en évidence une répartition différente des groupements chimiques entre le lin non broyé (calibré à 0,5 mm par découpe) et du lin broyé finement (en-dessous de 100 µm). Ces observations et les travaux de mécano-synthèses réalisés dans le domaine de la chimie fine [101] ouvrent des perspectives intéressantes pour fonctionnaliser les poudres directement au cours de l'opération de broyage en créant des liaisons covalentes par recombinaison des radicaux libres. La faisabilité de ce type de réaction a été démontrée par le greffage mécanique de fluorophores sur des poudres de chènevotte dans la lignée des travaux présentés à la section précédente portant sur la fonctionnalisation d'anas de lin par greffage chimique.

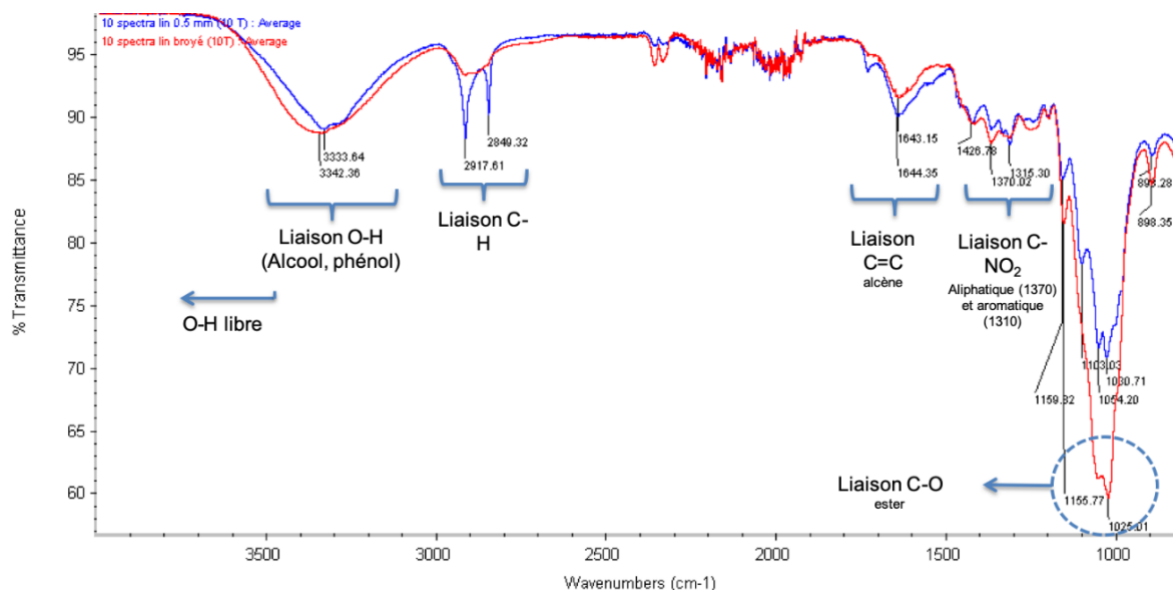


Figure 53 : Analyse IR de lin non broyé (en bleu) et de lin broyé finement soit <100 μm (en rouge).

Dans le cadre du projet SMARTPOP actuellement en cours (H2020 - Marie Curie GF), une série de travaux exploratoires a été réalisée. Une poudre de chènevotte (cœur des tiges de chanvre) a été broyée en présence de fluorescéine dans le broyeur de laboratoire MM400 pendant 1 heure. La poudre broyée a ensuite été lavée afin d'éliminer toute la fluorescéine en excès. Le protocole de lavage a été appliqué jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de fluorescence résiduelle. La fluorescence a ensuite été mesurée avec une durée d'acquisition de 10 ms et comparée avec celle d'une poudre issue d'un broyage similaire mais en absence de fluorescéine (Figure 54). La différence entre la poudre broyée non greffée et la poudre broyée en présence de fluorescéine et lavée est très nette, confirmant le greffage mécanique de la fluorescéine sur la biomasse.

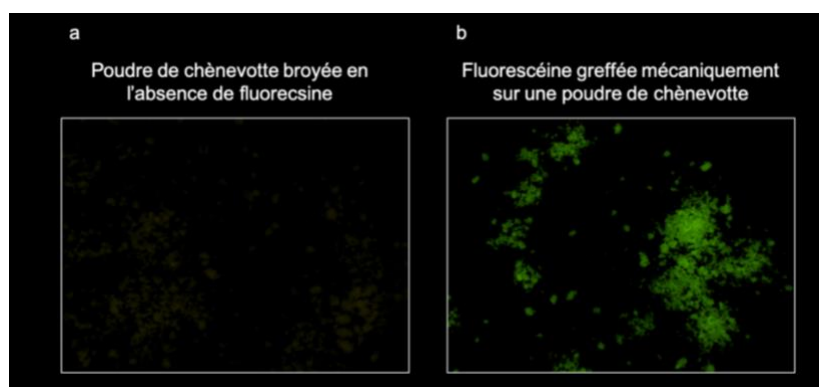


Figure 54 : Poudre de chènevotte broyée en l'absence de fluorescéine (a) et en présence de fluorescéine (b). Toute la fluorescéine en excès a été éliminée par des lavages successifs de la poudre.

Afin d'exploiter ces travaux, un projet a également été déposé en lien avec deux chercheurs de SCION pour concevoir des capteurs de phénotypage rapide biosourcés et biocompatibles pour étudier la chimie des écorces de pin (Financement FRC – Nouvelle Zélande).

L'exploitation et le développement de ce concept pose un certain nombre de questions scientifiques, notamment :

- les conditions optimales de génération des radicaux libres,
- la sélectivité et les rendements de telles réactions en présence d'une matière végétale à la chimie complexe et,
- les mécanismes physiques et chimiques en lien avec la teneur en eau de la matière et l'énergie apportée au cours du broyage.

Au cours d'une réaction chimique en voie liquide, la mobilité des éléments en présence est apportée par le solvant. La teneur en eau de la matière végétale jouera donc à priori un rôle clé dans l'efficacité et le rendement de la réaction. Par ailleurs, l'intensité des chocs générés par le broyeur est primordiale dans la création des radicaux libres et dans la mise en contact des réactifs. Des informations sur l'énergie apportée à la matière localement seront donc nécessaires et pourront être apportée par des simulations numériques (en lien avec les numériciens de l'équipe PhyproDiv) et le développement de capteurs spécifiques.

Un boulet traceur, équipé d'un accéléromètre 3G et d'un capteur de température est en cours de développement (Figure 55). L'objectif est de pouvoir enregistrer in-situ les variations thermiques et l'intensité des chocs (reliée à l'accélération du boulet) et de les corrélérer aux transformations physiques et chimiques observées. Ces questions seront notamment abordées dans le cadre du projet SMARTPOP. Des techniques d'analyses complémentaires, telles que des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) pourront également être envisagées pour quantifier les types de radicaux formés au cours du broyage. Toutefois, ces méthodes sont généralement plus résolutive en phase liquide que solide et nécessiteront des développements spécifiques à construire sur le plus long terme au moyen de collaborations (Pôle Balard, Université de Montpellier).

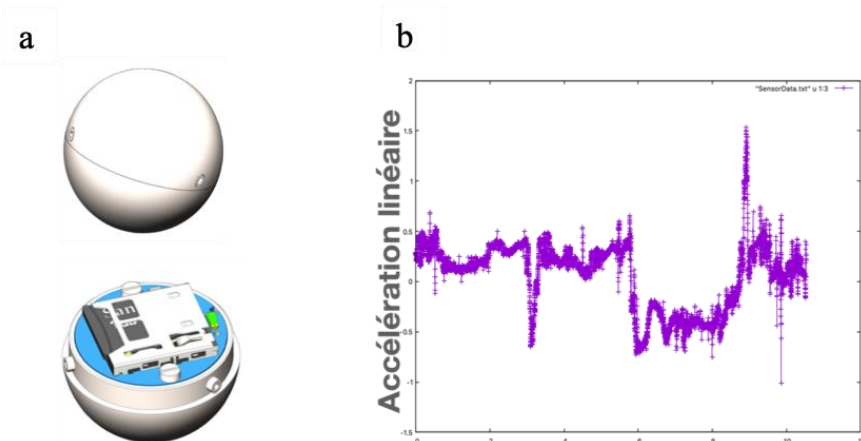


Figure 55 : Prototype du boulet traceur développé pour l'acquisition in-situ des données relatives au broyage. Le capteur est équipé d'une sonde de température et d'un accéléromètre 3G (a). Exemple d'enregistrement correspondant à l'accélération linéaire obtenu au sein d'un broyeur à boulet opérant en régime de cascade (b).

3.2.3 Combiner les processus physiques et les processus biochimiques

La matière végétale contient intrinsèquement de l'eau. De plus, son caractère hydrophile naturel la rend particulièrement sensible aux variations climatiques et entraîne des phénomènes d'adsorption et d'absorption. La présence d'eau permet l'activation de processus biochimiques qui contribuent à sa dégradation. Ces processus sont peu énergivores et peuvent être sélectifs. Combinés aux processus de fractionnement physique, ils peuvent s'avérer un atout pour améliorer la résolution et le rendement de ces procédés.

Par ailleurs, le broyage en amont d'une opération de fermentation par exemple, peut être une alternative intéressante pour favoriser l'accessibilité de la biomasse lignocellulosique à l'attaque biologique augmentant ainsi son rendement [102, 103]. Cependant, l'eau a un rôle de plastifiant sur la matière végétale. L'énergie mécanique nécessaire à sa rupture et la manière optimale de l'apporter s'en trouvent modifiées. De plus, la présence d'eau au sein d'un broyeur impacte le mouvement des éléments (matières et corps broyants) et renforce les forces inter-particulaires lorsque le ratio matière végétale/eau est importante. C'est le cas par exemple des « slurries » concentrées en matière sèche (>10%) pouvant présenter des viscosités élevées [104, 105]. Le gain énergétique espéré lié au préfractionnement de la matière par des processus biologiques peut s'en trouver diminué. Lorsque l'eau est présente en très large excès, elle peut au contraire jouer le rôle de dispersant, facilitant l'écoulement mais générant des effluents à traiter après l'opération de broyage. De plus, suivant les applications, il peut être nécessaire ensuite de sécher la matière, diminuant l'intérêt énergétique d'une telle opération. La combinaison des processus physiques et biochimiques de fractionnement de la matière soulève donc plusieurs questions majeures telles que :

- l'influence de l'eau et des processus biochimiques sur les propriétés physiques de la matière,
- l'échelle de fractionnement idéale pour une efficacité optimale des processus biochimiques,
- la gestion des temps caractéristiques de chaque type de processus lors d'une intégration au sein d'une même opération unitaire,
- l'équilibre entre échelles et temps caractéristiques pour chacun des processus afin de maximiser le rendement lors d'une opération unitaire intégrée.

Ces différentes questions ont été soulevées lors d'une discussion avec l'équipe du Professeur Lynd du laboratoire Darmouth Engineering (Hanover, USA) suite aux travaux publiés portant sur l'efficacité énergétique de différents broyeurs pour le broyage ultrafin de poudres de biomasse [49]. Elles font l'objet d'une collaboration naissante (contrat de recherche en cours de signature).

3.3 Exploiter toute la richesse des poudres végétales

La diversité de la biomasse lignocellulosique en termes de structure et de composition présente un réservoir quasi-illimité pour de nombreuses applications existantes. La Figure 56 illustre cette diversité en termes de couleur et de composition chimique pour différentes poudres issues de biomasse lignocellulosique.

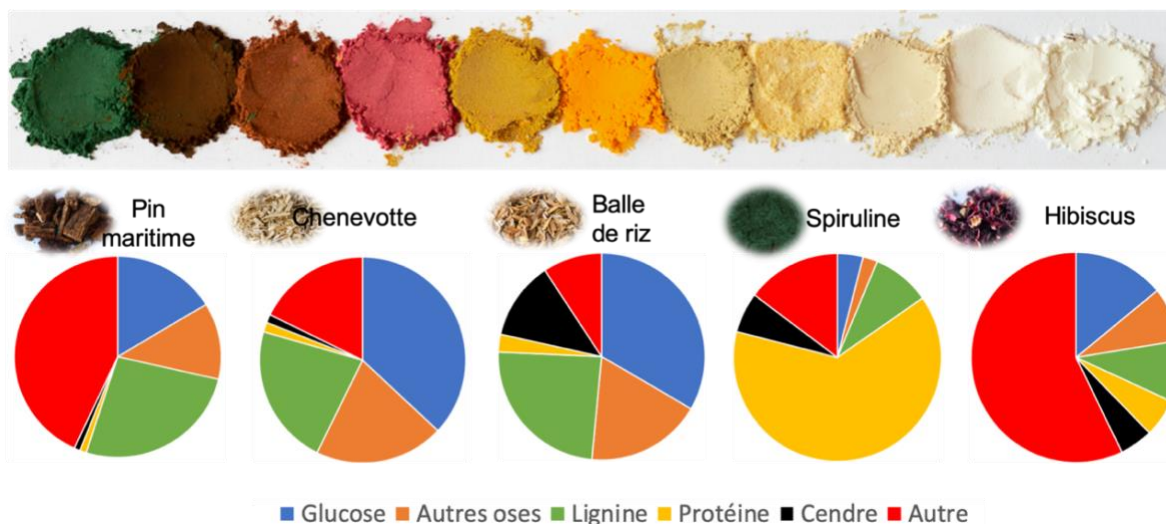


Figure 56 : Diversité de couleurs et de compositions chimiques pour différentes poudres issues de biomasses lignocellulosiques.

La conversion de la société vers des produits plus durables mais aussi plus techniques, générera dans les années à venir de nouveaux besoins en termes d'intermédiaires de transformation que sont les poudres issues de biomasse lignocellulosique. Afin de tirer bénéfice de l'ensemble des données déjà acquises au cours de nombreux projets de recherche pour ces besoins futurs, des travaux ont été initiés depuis plusieurs années avec l'équipe d'ingénierie des connaissances (ICO) de l'UM IATE, dans l'objectif de créer une base de données alliant la caractérisation physique et chimique de différentes poudres végétales en lien avec les procédés les ayant générées et les cahiers des charges des différentes applications.

Ces travaux ont donné naissance au projet Granothèque, regroupant à ce jour une quarantaine de poudres (produits commerciaux ou issus d'opérations internes de fractionnement) en cours de caractérisation. Les caractérisations physiques sont principalement réalisées à l'UMR IATE et les caractérisations chimiques en lien avec l'UR BIA de Nantes. Pour permettre une visualisation simple et interactive du jeu de données, un stagiaire sera recruté sur IATE en février 2022 pour créer un livre de connaissances s'intégrant dans l'ANR DATASUSFOOD porté par Patrice Buche (équipe ICO) et le projet SMARTPOP. Les outils d'interrogation développés par l'équipe ICO devraient pouvoir permettre, sur la base d'un cahier des charges spécifique, de définir des poudres végétales plus adaptées à une application spécifique et leur itinéraire optimal de production.

En parallèle, pour un échantillon de 10 poudres caractéristiques (présentant des propriétés contrastées en termes de propriétés physiques et de composition), nous ambitionnons de croiser les données de composition, les propriétés individuelles des particules et les propriétés collectives. L'objectif étant d'apporter des éléments de réponse à une question fondamentale relative au milieu granulaire : quels sont les déterminants majeurs dans les propriétés collectives d'un ensemble de particules ? ou en d'autres termes, quelles interactions existent entre la composition d'une particule, ses propriétés individuelles (états de surface, taille, forme) et son comportement au sein d'un lit de poudre ? La spécificité des poudres végétales impliquera probablement la nécessité d'avoir accès à des

informations plus locales de composition ou de propriétés de surface d'une particule, impliquant le développement de méthodologies spécifiques, de type cartographie, couplant des caractérisations physiques et chimiques.

3.4 Développer des procédés spécifiques pour répondre aux besoins de demain, exemple de l'impression 3D

La conversion vers la bio-économie implique à la fois le remplacement des produits pétro-sourcés par des produits issus de ressources végétales et la diminution globale de nos consommations en matières premières. Dans le domaine des matériaux, la fabrication additive peut être vue comme outil pour demain. Au contraire des techniques classiques de production dites soustractives (moulage puis usinage), elle permet le design de pièces complexes avec l'utilisation d'un minimum de matière. Ces technologies permettent également d'intégrer des évolutions potentielles d'un objet sous l'action d'un stimulus (énergétique, environnemental). Cependant la plupart des procédés actuels d'impression 3D ne sont que faiblement compatibles avec les plastiques biosourcés. La Figure 57, issue de la publication de Saidani et al. (2020) l'illustre très bien [106]. Les matériaux biosourcés compatibles avec les techniques de fabrication additive actuelles sont indiqués par un logo 3D. La barre colorée (du vert au rouge) indique l'impact environnemental des procédés de production de ces bioplastiques, estimé sur la base de la quantité de CO₂ émise pour produire un kg de matière.

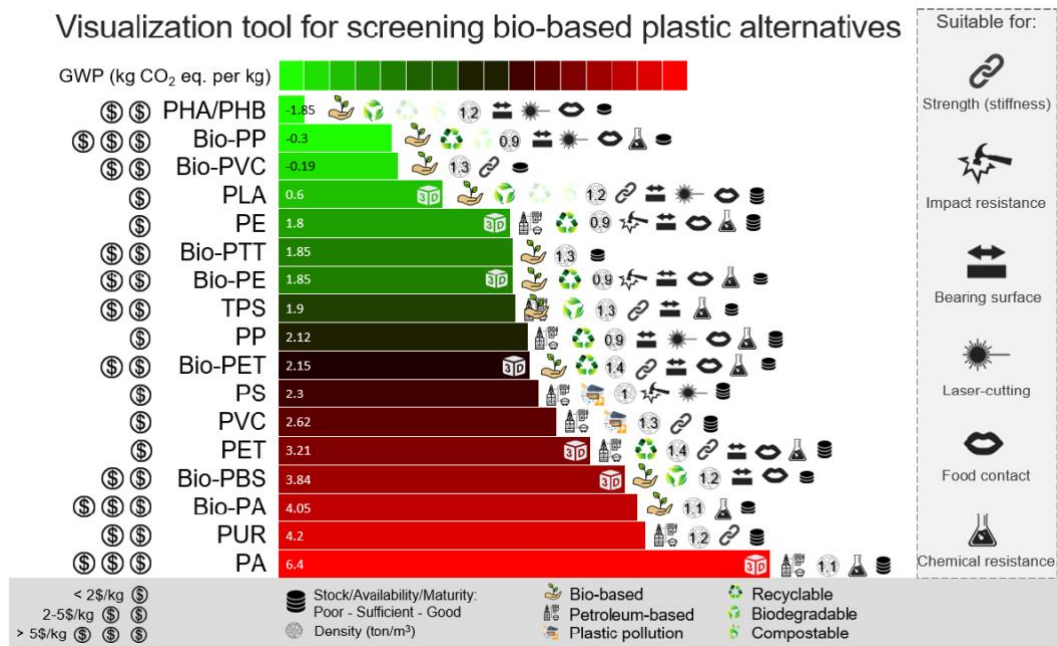


Figure 57 : Outil graphique de comparaison de différents matériaux biosourcés issu de la publication de Saidani et al. (2020) [106].

Seuls 7 bioplastiques sont compatibles avec les techniques d'impression 3D, et la plupart d'entre eux ont un impact environnemental non négligeable. De plus, les propriétés mécaniques, notamment la rigidité et la résistance mécanique des matériaux à faible impact environnemental ne sont pas comparables à celles de nombreux matériaux pétro-sourcés, les destinant souvent à des

applications spécifiques comme les emballages alimentaires. Les PHA, famille de polymères issues de procédés biotechnologiques, en sont un excellent exemple. Ces matrices, biocompatibles et biodégradables, reçoivent depuis quelques années un intérêt croissant. Afin de renforcer leurs propriétés mécaniques, elles sont souvent utilisées en formulation et/ou renforcées notamment par des charges végétales de biomasse, pour augmenter leurs performances et les destiner à des applications techniques spécifiques, où la recherche des performances mécaniques n'est pas l'élément déterminant [107].

D'une manière un peu similaire, les cires (d'abeille ou végétale), possèdent des propriétés similaires (biocompatibilité, biodégradabilité), alliées en plus avec des propriétés hydrophobiques et antibactériennes. Les cires sont également connues pour être un medium intéressant pour le stockage d'énergie par transition de phase [108, 109]. Par contre, les cires souffrent de propriétés mécaniques encore plus faible que les PHA, du fait de l'absence de réticulation des chaînes d'esters qui les composent. Ces deux types de matrices sont étudiées au sein du projet SMARTPOP, notamment en formulation avec des charges de biomasse. Cependant les faibles propriétés mécaniques de ces deux matrices rendent très difficiles la réalisation de filaments pour les techniques d'impression par FDM [110]. L'impression sous forme d'une pâte (Paste-printing) a été démontrée dans le cadre du projet (Figure 58 a et b) mais les propriétés rhéologiques au cours de la phase d'impression ne permettent pas d'obtenir une résolution suffisamment fine compatible avec la réalisation d'objets techniques précis.

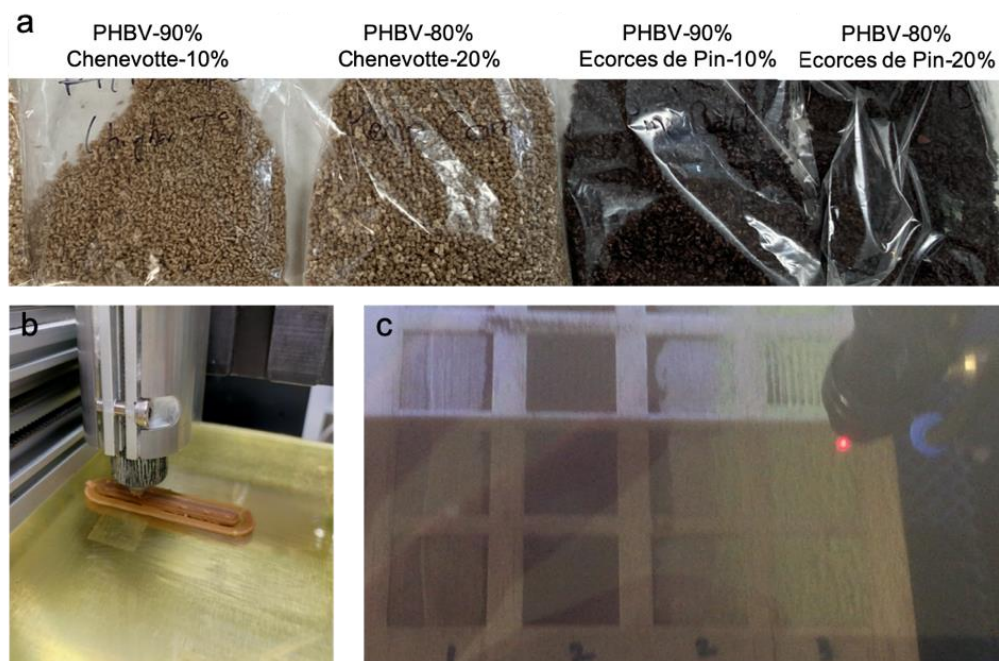


Figure 58 : Granulés de composite (PHBV et poudres de biomasse) destinés à être imprimés en 3D par la technique d'impression sous forme de pâte (paste-printing) (a). Impression d'une éprouvette cire (60%) - chenevotte (40%) en paste printing (b). Impression par technique SLS pour des poudres composites (cire 60%-écorces de pin 40%) ou cire pure (c).

La SLS (Selective Laser Sintering) est une autre technique de fabrication additive (Figure 58 c), traditionnellement utilisée pour les métaux, permettant d'obtenir d'excellentes résolutions pour les

objets. Un laser vient faire fondre successivement des couches de poudre selon un motif en 3 dimensions préalablement défini. La résolution de la pièce, dans ce cas, est fonction de la taille des particules de la poudre, de la puissance et de la vitesse de déplacement du laser. Une taille de particules plus fine offrira à priori à la possibilité d'avoir une meilleure résolution. Cependant la poudre doit présenter une excellente coulabilité afin de pouvoir former des couches régulières. Dans le cadre de poudres composites ultrafines et biosourcées cela reste un challenge. En effet, les procédés de broyage sont peu adaptés à ce type de matrice. Par ailleurs le broyage a souvent tendance à créer une polydispersité et générer des aspérités de surface, ce qui renforce les forces de cohésion au sein des poudres, comme discuté ci-dessus. Enfin dans le cas des matrices de type PHA, il paraît aberrant d'un point de vue efficacité énergétique, de re-broyer des granulés ou des poudres commerciales alors qu'ils sont produits sous la forme de microparticules au sein des microorganismes.

Dans le cadre du projet SMARTPOP, nous explorons donc la possibilité de créer ces poudres composites destinées à la SLS en développant un procédé spécifique compatible avec la nature de nos matières, et le cahier des charges pour des applications SLS.

Le développement de tels procédés est un champ de recherche encore quasi-vierge. De nombreuses questions de recherche :

- Le contrôle de la taille des particules obtenues.
- L'état de surface des particules composites générées pour permettre un bon écoulement. Celui-ci étant dépendant de la manière dont la particule composite est « construite » à partir de la matrice et de la charge de biomasse. En d'autres termes : A-t-on un enrobage de la particule de biomasse par les matrices, ou les particules viennent-elles s'agréger entre elles grâce au liant que représente la matrice ?

Par ailleurs ces développements nécessiteront probablement de nombreux aller-retours entre les différentes opérations unitaires (procédé de production des matrices, des poudres de biomasses, des poudres composites, procédé d'impression SLS) afin de pouvoir moduler les affinités et adapter les procédés d'impression SLS classiques à des poudres possédant des propriétés différentes. Ces questions sont actuellement abordées dans le projet SMARTPOP en collaboration avec IRDL pour les aspects formulation et Auckland University (pour la partie SLS). Par ailleurs des financements complémentaires de SCION et de l'ambassade de France (Projet F2RP) permettront le recrutement d'un stagiaire sur la période novembre 2021 -février 2022 pour avancer sur cette thématique.

3.5 Synthèse des perspectives

Les perspectives discutées ci-dessus sont assez larges et proposent des connections entre différents domaines de recherche. La Figure 59 en propose une synthèse sous forme schématique en reprenant les principales questions de recherche qui en émanent et les collaborations envisagées.

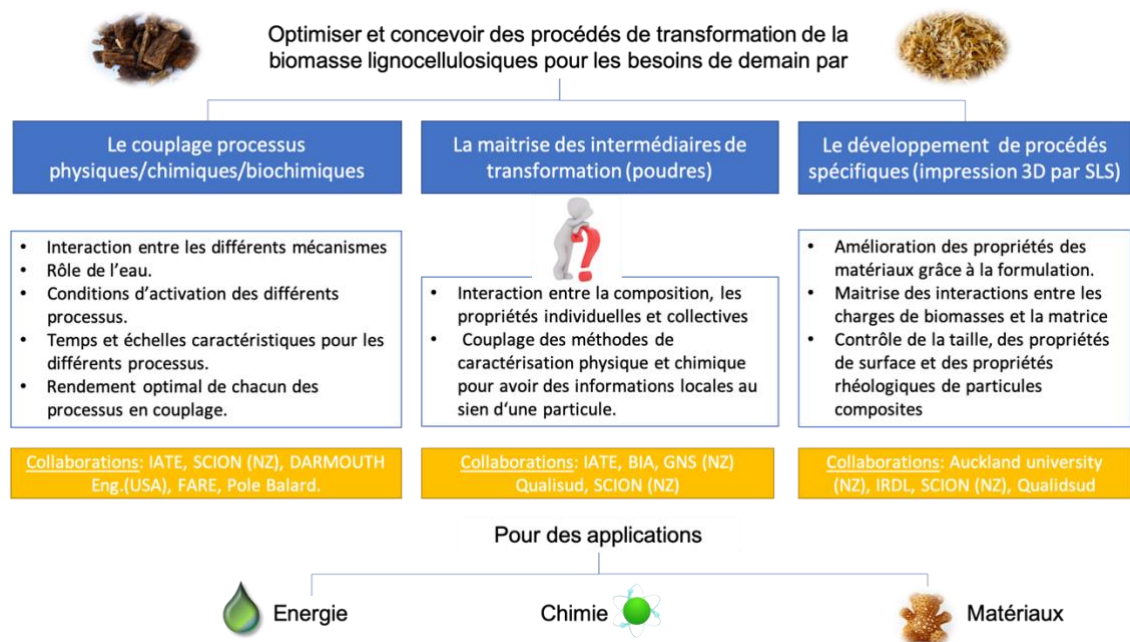


Figure 59 : Synthèse des différentes perspectives de recherche proposées et des questions de recherche qui en émanent.

Toutes les perspectives ne sont pas aujourd'hui au même degré d'avancement et si pour certaines les débouchés attendus sont à court terme, pour d'autres, ils s'étaleront sur plusieurs années de recherche. Ces questions de recherche sont aujourd'hui reliées à des applications spécifiques ; cependant l'objectif est d'y répondre d'une manière générique afin de permettre leur transposition à d'autres applications/champs de recherche.

Chapitre 4 : Production scientifique

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.1 | Principaux indicateurs | 104 |
| 4.2 | Articles à comité de lecture | 104 |
| 4.3 | Manuscrits déposés dans un entrepôt de documents d'accès en attente de validation par les pairs | 107 |
| 4.4 | Articles de synthèse publiés dans une revue avec comité de lecture | 107 |
| 4.5 | Datapers | 107 |
| 1.9 | Publication et valorisation dans des journaux et plateformes destinés aux professionnels | 107 |
| 4.6 | Communications à des congrès et colloques : précisez si conférence invitée, keynote, communication orale, poster | 107 |
| 4.7 | Brevets | 110 |
| 4.8 | Prototypes | 110 |

4.1 Principaux indicateurs

Tableau 10 présente une synthèse de la production scientifique en termes d'articles de journaux, de communications, brevets et prototypes. Par ailleurs afin de donner une vue d'ensemble du contenu de ces travaux, la Figure 60 présente un nuage de mots générés à partir des titres et mots-clés de l'ensemble de la production scientifique. Les mots dont la taille est plus importante sont les plus cités. La liste exhaustive, classée selon les recommandations de l'INRAe pour l'évaluation scientifique est décrite dans les sections suivantes.

Tableau 10 : Synthèse de la production scientifique

| Peer reviewed Journal articles | Conferences proceedings & communications | Patents | Total citations | H-index, excluding self-citation | Prototypes |
|--------------------------------|--|---------|-----------------|----------------------------------|------------|
| 35 | 32 | 3 | 427 | 11 | 6 |

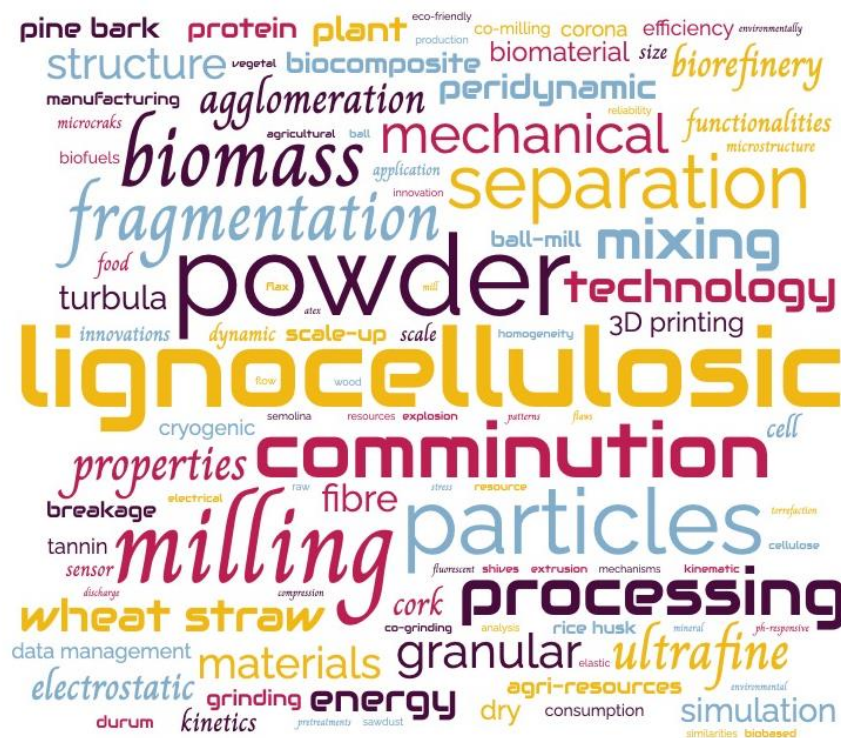


Figure 60 : Nuage de mots générés à partir des titres et mots-clés de la production scientifique.

4.2 Articles à comité de lecture

Claire Mayer-Laigle, Laurence Foulon, Clément Denoual, Miguel Pernes, Eric Rondet, Anthony Magueresse, Cécile Barron, Anouck Habrant, Alain Bourmaud, Gabriel Paës (2021-04-12). Flax shives-PBAT processing into 3D printed fluorescent materials with potential sensor functionalities. *Industrial Crops and Products*, 167, 113482,

<https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113482>

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Farhang Radjai, Claire Mayer-Laigle, Jean-Yves Delenne (2021). Breakage of flawed particles by peridynamic simulations. *Computational Particle Mechanics*, <https://dx.doi.org/10.1007/s40571-021-00390-5>

Claire Mayer-Laigle, Laia Haurie Ibarra, Amélie Breysse, Marina Palumbo, Frédéric Mabilbe, Ana Maria Lacasta Palacio, Cecile Barron (2021-09). Preserving the Cellular Tissue Structure of Maize Pith Through Dry Fractionation Processes: A Key Point to Use as Insulating Agro-Materials. *Materials*, 14 (18), 5350, <https://dx.doi.org/10.3390/ma14185350>

Karine Rova Rajaonarivony, Claire Mayer-Laigle, Bruno Piriou, Xavier Rouau (2021-07). Comparative comminution efficiencies of rotary, stirred and vibrating ball-mills for the production of ultrafine biomass powders. *Energy*, 227, 120508, <https://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.120508>

Claire Mayer-Laigle, Cendrine Gatamel, Henri Berthiaux (2020). Scale-up in Turbula (R) mixers based on the principle of similarities. *Particulate Science and Technology*, 38 (8), 973-984, <https://dx.doi.org/10.1080/02726351.2019.1644689>

Umberto Cancelli, Giuseppe Montevicchi, Francesca Masino, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau, Andrea Antonelli (2020-11). Grape stalk: a first attempt to disentangle its fibres via electrostatic separation. *Food and Bioproducts Processing*, 124, 455-468, <https://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2020.10.006>

Nicolas Blanc, Claire Mayer-Laigle, Xavier Frank, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2020). Evolution of grinding energy and particle size during dry ball-milling of silica. *Powder Technology*, 376, 661-667, <https://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.048>

Lucile Nuez, Johnny Beaugrand, Darshil Shah, Claire Mayer-Laigle, Alain Bourmaud, Pierre D'arras, Christophe Baley (2020-06). The potential of flax shives as reinforcements for injection moulded polypropylene composites. *Industrial Crops and Products*, 148, 112324, <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112324>

Lucile Nuez, Maxime Gautreau, Claire Mayer-Laigle, Pierre d'Arras, Fabienne Guillon, Alain Bourmaud, Christophe Baley, Johnny Beaugrand (2020-11). Determinant morphological features of flax plant products and their contribution in injection moulded composite reinforcement. *Composites Part C: Open Access*, 3, 100054, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100054>

Claire Mayer-Laigle, Alain Bourmaud, Darshil U. Shah, Nadège Follain, Johnny Beaugrand (2020-01). Unravelling the consequences of ultra-fine milling on physical and chemical characteristics of flax fibres. *Powder Technology*, 360, 129-140, <https://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.024>

Céline Badouard, Fanny Traon, Clément Denoual, Claire Mayer-Laigle, Gabriel Paës, Alain Bourmaud (2019). Exploring mechanical properties of fully compostable flax reinforced composite filaments for 3D printing applications. *Industrial Crops and Products*, 135, 246-250, <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.049>

Marie-Joo Le Guen, Stefan Hill, Dawn Smith, Beatrix Theobald, Evamaria Gaugler, Abdellatif Barakat, Claire Mayer-Laigle (2019). Influence of Rice Husk and Wood Biomass Properties on the Manufacture of Filaments for Fused Deposition Modeling. *Frontiers in Chemistry*, 7, np, <https://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00735>

Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau, Komlanvi Lampoh, Jean-Yves Delenne, Claire Mayer-Laigle (2019). Fine Comminution of Pine Bark: How Does Mechanical Loading Influence Particles Properties and Milling Efficiency ? *Bioengineering*, 6 (4), np, <https://dx.doi.org/10.3390/bioengineering6040102>

Alain Bourmaud, Claire Mayer-Laigle, Christophe Baley, Johnny Beaugrand (2019). About the frontier between filling and reinforcement by fine flax particles in plant fibre composites. *Industrial Crops and Products*, 141, np, <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111774>

Noureddine Zouzou, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau, Ayyoub Zouaghi, Fouad Kherbouche, Lucian Dascalescu

- (2019). Study of Two-Stage-Type Electrostatic Precipitator in Axisymmetric Configuration Applied to Finely Ground Lignocellulosic Materials. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 55 (3), np, <https://dx.doi.org/10.1109/TIA.2018.2885964>
- Sandra Mandato, Hugo de Vries, Claire Mayer-Laigle (2018-12-12). Innovation and tradition: The viewpoint of French SMEs in the durum wheat sector. *Systèmes alimentaires / Food Systems*, 2018 (n°3), 245-257, <https://dx.doi.org/10.15122/ISBN.978-2-406-08722-9.P.0245>
- Claire Mayer, Abdellatif Barakat, Cecile Barron, Jean-Yves Delenne, Xavier Frank, Frederic Mabilie, Xavier Rouau, Abdelkrim Sadoudi, Marie-Francoise Samson, Valerie Lullien-Pellerin (2018). DRY biorefineries: Multiscale modeling studies and innovative processing. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 46, 131-139, <https://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.006>
- Sarah Lammi, Abdellatif Barakat, Claire Mayer-Laigle, Djamel Djenane, Nathalie Gontard, Helene Angellier-Coussy (2018). Dry fractionation of olive pomace as a sustainable process to produce fillers for biocomposites. *Powder Technology*, 326, 44-53, <https://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.060>
- Jean-Charles Motte, Jean-Yves Delenne, Cecile Barron, Eric Dubreucq, Claire Mayer-Laigle (2017). Elastic properties of packing of granulated cork: Effect of particle size. *Industrial Crops and Products*, 99, 126-134, <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.043>
- Abdellatif Barakat, Claire Mayer (2017). Electrostatic Separation as an Entry into Environmentally Eco-Friendly Dry Biorefining of Plant Materials. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 8 (4), np, <https://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000354>
- Marie-Alix Berthet, Claire Mayer, Xavier Rouau, Nathalie Gontard, Hélène Coussy (2017). Sorting natural fibres: A way to better understand the role of fibre size polydispersity on the mechanical properties of biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 95, 12-21, <https://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.011>
- Nicolas Blanc, Vincent Richefeu, Claire Mayer-Laigle, Jean-Yves Delenne (2017). *Deconvolution of grading curves during milling: example of wheat straw*, EPJ Web of Conferences 140, 13019, <https://dx.doi.org/10.1051/epjconf/201714013019>
- Nicolas Blanc, Xavier Frank, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2017), *Peridynamics simulation of the comminution of particles containing microcracks*, EPJ Web of Conferences 140, 16005, <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714016005>
- Claire Mayer-Laigle, Bruno Piriou, Firas Maalel, Jorys Plissot, Xavier Rouau. *An innovative device for powders classification based on combined aerodynamic and electrostatic separation of particles*. EPJ Web of Conferences, EDP Sciences, 2017, 140, 16005, <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714013020>
- Rova Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau, Lucian Dascalescu, Claire Mayer (2017). *Electrostatic separation of mineral and vegetal powders with a custom built corona separator: application to biorefinery of rice husk*, EPJ Web of Conferences 140, 13020, <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714013020>
- Priscilla Faria Trivelato Batista, Claire Mayer-Laigle, Abdellatif Barakat, Hélène Fulcrand, Chahinaz Aouf (2016). Douglas bark dry fractionation for polyphenols isolation: From forestry waste to added value products. *Industrial Crops and Products*, 86, 12-15, <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.014>
- Claire Mayer-Laigle, Cendrine Gatumel, Henri Berthiaux (2015). Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula® mixer. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 248-261, <https://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.003>
- Jean-Charles Motte, Jean-Yves Delenne, Xavier Rouau, Claire Mayer-Laigle (2015). Mineral-vegetal co-milling: An effective process to improve lignocellulosic biomass fine milling and to increase interweaving between mixed

particles. *Bioresource Technology*, 192, 703-710, <https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.036>

Abdellatif Barakat, Claire Mayer-Laigle, Abderrahim Solhy, Rick A. D. Arancon, Hugo de Vries, Rafael Luque (2014). Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. *RSC Advances*, 4 (89), 48109-48127, <https://dx.doi.org/10.1039/c4ra07568d>

Mayer-Laigle C., Gatamel C., Berthiaux H. (2011). A 2D autocorrelation method for assessing mixture homogeneity as applied to bipolar plates in fuel cell technology. *Advanced Powder Technology*, 22 (2), 167-173, <https://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2010.09.005>

4.3 Manuscrits déposés dans un entrepôt de documents d'accès en attente de validation par les pairs

Rova Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau, Charlène Fabre, Claire Mayer-Laigle (2021). Properties of biomass powders resulting from the fine comminution of lignocellulosic feedstocks by three types of ball-mill set-up. *Open Research Europe*, 1, 125, <https://dx.doi.org/10.12688/openreseurope.14017.1>,

4.4 Articles de synthèse publiés dans une revue avec comité de lecture

Claire Mayer-Laigle, Karine Rajaonarivony, Nicolas Blanc, Xavier Rouau (2018). Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass: Part II. Technologies, Improvement of Milling Performances, and Security Issues. *Bioengineering*, 5 (3), np, <https://dx.doi.org/10.3390/bioengineering5030050>

Claire Mayer-Laigle, Nicolas Blanc, Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau (2018). Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour. *Bioengineering*, 5 (5), 41, <https://dx.doi.org/10.3390/bioengineering5020041>

4.5 Datapapers

Charlène Fabre, Patrice Buche, Xavier Rouau, Claire Mayer-Laigle (2020-12). Milling itineraries dataset for a collection of crop and wood by-products and granulometric properties of the resulting powders. *Data in Brief*, 33, 106430, <https://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2020.106430>

1.9 Publication et valorisation dans des journaux et plateformes destinés aux professionnels

Cecile Barron, Claire Mayer, Xavier Rouau, Marie-Francoise Samson, Frederic Mabilbe, Abdelkrim Sadoudi, Jean-Yves Delenne, Xavier Frank, Valerie Lullien-Pellerin (2016). *Quelles avancées de la recherche sur le fractionnement du blé tendre ?* *Industries Agricoles et Alimentaires*, 11/12, 16-19

4.6 Communications à des congrès et colloques : précisez si conférence invitée, keynote, communication orale, poster

Claire Mayer-Laigle, Eric Rondet, Cecile Barron, Alain Bourmaud, Gabriel Paës (2021-04-05). *3D printing of flax shives conjugated to fluorophores to design 4D pH-responsive biobased materials*. Presented at : ACS spring meeting, Virtual, États-Unis (2021-04-05 - 2021-04-16) - Oral presentation

Johnny Beaugrand, Claire Mayer-Laigle, Darshil U. Shah, Nadège Follain, Christophe Baley, Alain Bourmaud (2021-05-17). *Consequences of ultra-fine milling on physical and chemical characteristics of flax fibres and composite thereof*. Presented at : ICNF, on-line, Royaume-Uni (2021-05-17) - Oral presentation

Komlanvi Lampoh, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau, Jean-Yves Delenne (2019-06-06). *Numerical modeling of triboelectric separation: application to vegetal powders*. Presented at : Powders and Granular Materials Challenges and Future Trends, Montpellier, France (2019-06-06 - 2019-06-07) - Oral presentation

Lucile Nuez, Alain Bourmaud, Claire Mayer-Laigle, Johnny Beaugrand, Darshil U. Shah, Pierre d'Arras, Christophe Baley (2019-07-01). *Valorisation d'anas de lin comme renforts de biocomposites*. Presented at : 21ème Journées Nationales sur les Composites, Bordeaux, Talence, France (2019-07-01 - 2019-07-03),

Nicolas Blanc, Jean-Yves Delenne, Xavier Rouau, Farhang Radjai, Xavier Frank, Claire Mayer-Laigle (2019-06-06). *How the device and the process parameters influence milling efficiency and agglomeration ?* Presented at : Powders and Granular Materials Challenges and Future Trends, Montpellier, France (2019-06-06 - 2019-06-07) - Oral presentation

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2019-09-02). *Fracturation of particle embodying defects using Peridynamics simulation*. Presented at : Joint GeoMech-M2UN Workshop on Upscaling for Strategic Materials, Montpellier, France (2019-09-02 - 2019-09-04) - Oral presentation

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2019-07-21). *Peridynamics simulation of particle crushing*. Presented at : DEM 8 – 8th International Conference on Discrete Element Methods, Enschede, Pays-Bas (2019-07-21 - 2019-07-26) - Oral presentation

Amélie Breyse, Claire Mayer-Laigle, L. Haurie Ibarra, Frederic Mabilie, Cecile Barron (2018-06-26). *Preserving the structural variability in maize stalk through dry fractionation processes*. Presented at : Exploring Lignocellulosic Biomass - ELB 2018, Reims, France (2018-06-26 - 2018-06-29) - Oral presentation

Nicolas Blanc, Vincent Richefeu, Claire Mayer-Laigle, Jean-Yves Delenne (2017-07-03). *Deconvolution of grading curves during milling: example of wheat straw*. Presented at : 8. International Conference on Micromechanics of Granular Media (Powders & Grains), Montpellier, France (2017-07-03 - 2017-07-07) - Poster

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2017-07-03). *Peridynamics simulation of the comminution of particles containing microcracks*. Presented at: International Conference on Micromechanics of Granular Media (Powders & Grains), Montpellier, France (2017-07-03 - 2017-07-07) - Oral presentation

Claire Mayer-Laigle, Bruno Piriou, Firas Maalel, Jorys Plissot, Xavier Rouau. *An innovative device for powders classification based on combined aerodynamic and electrostatic separation of particles*. Presented at: International Conference on Micromechanics of Granular Media (Powders & Grains), Montpellier, France (2017-07-03 - 2017-07-07) – Poster

Rova Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau, Lucian Dascalescu, Claire Mayer (2017-07-03). *Electrostatic separation of mineral and vegetal powders with a custom built corona separator: application to biorefinery of rice husk*. Presented at : 8. International Conference on Micromechanics of Granular Media (Powders & Grains), Montpellier, France (2017-07-03 - 2017-07-07) - Poster

Amélie Breyse, Hélène Coussy, Cecile Barron, Claire Mayer (2017-05-29). *Tailormade dry fractionation of vine shoot to produce fillers for biocomposites*. Presented at : 3. Séminaire du GDR Symbiose, La Grande-Motte, France (2017-05-29 - 2017-06-01) - Oral presentation

Amélie Breyse, Claire Mayer, L. Haurie Ibarra, Frederic Mabilie, Cecile Barron (2017-05-29). *Preserving the structural variability in maize stalk through dry fractionation processes*. Presented at : 3. Séminaire du GDR Symbiose, La Grande-Motte, France (2017-05-29 - 2017-06-01) - Oral presentation

N. Zouzou, A. Zouaghi, F. Kherbouche, L. Dascalescu, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau (2017-10-01). *Study of two-stage-type electrostatic precipitator in axisymmetric configuration applied to finely ground lignocellulosic materials*. Presented at : 2017 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, Cincinnati, États-Unis (2017-10-01 - 2017-10-05), - Oral presentation

Sandra Mandato, Hugo de Vries, Claire Mayer-Laigle (2015-11-10). *Matching recent innovations and SMEs needs in the durum wheat and Mediterranean vegetables sectors: the French example*. Presented at : 29. EFFoST International Conference, Athens, Grèce (2015-11-10 - 2015-11-12) - Poster

Sandra Mandato, Joel Abecassis, Claire Mayer-Laigle, Hugo de Vries (2015-10-01). *Traditional Mediterranean Durum Wheat-Based Food Products*. Presented at : 3. International Symposium on "Traditional Foods from Adriatic to Caucasus", Sarajevo, Bosnie-Herzégovine (2015-10-01 - 2015-10-04) - Oral presentation

Sandra Mandato, Hugo de Vries, Claire Mayer-Laigle (2015-11-10). *Potential innovations for the traditional durum wheat food sector*. Presented at : 29. EFFoST International Conference, Athens, Grèce (2015-11-10 - 2015-11-12) - Oral presentation

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Jean-Yves Delenne, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai (2015-08-24). *Etude péri-dynamique de la rupture de particules sous impact*. Presented at : 22. Congrès Français de Mécanique, Lyon, France (2015-08-24 - 2015-08-28) - Oral presentation

Karine Rajaonarivony, Xavier Rouau, Claire Mayer-Laigle (2018-05-14). *Effect of mechanical stress from the grinding device on the biomass powder properties and energy consumption*. Presented at : 26. European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE), Copenhagen, Denmark (2018-05-14 - 2018-05-18) - Oral presentation

Claire Mayer-Laigle, Marie-Jo Le Guen (2018-06-26). *Influence of biomass dry fractionation on the processability and quality of 3D printable biomaterials from rice husk*. Presented at : Exploring Lignocellulosic Biomass - ELB 2018, Reims, France (2018-06-26 - 2018-08-29) - Poster

Claire Mayer, L. Haurie Ibarra, M. Palumbo, Amélie Breysse, Frederic Mabilie, A. Lacasta, Cecile Barron (2017-03-29). *Corn pith as insulating biomaterial: from biomass fractionation to composite production*. Presented at : 4. International Conference on Biobased Materials and Composites (ICBMC 2017), Nantes, France (2017-03-29 - 2017-03-31) - Poster

Amélie Breysse, Abdellatif Barakat, Helene Angellier-Coussy, Claire Mayer-Laigle, Patrice Buche (2017-07-02). *A termino-ontological resource to compare ligno-cellulosic biomass and agro-waste valorisation routes*. Presented at : EFITA WCCA CONGRESS, Montpellier, France (2017-07-02 - 2017-07-06) – Oral presentation

Claire Mayer, Andy Cadin, Sara Messal, Lucian Dascalescu, Xavier Rouau (2016-06-16). *Dry fractionation of plant material powders using an electrostatic corona separator: a model study*. Presented at : 5. International Conference on Green Process Engineering GPE2016, Mont Tremblant, Canada (2016-06-16 - 2016-06-24) – Oral presentation

Priscilla Faria Trivelato Batista, Caroline Romerales, Cecile Barron, Abdellatif Barakat, Chahinaz Aouf, Claire Mayer (2016-04-26). *Déconstruction mécanique d'écorces de pin Douglas pour l'isolation des polyphénols*. Presented at : Journées du GDR Symbiose, Autrans, France (2016-04-26 - 2016-06-29)- Oral presentation

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Claire Mayer, Farhang Radjai, Jean-Yves Delenne (2016-10-25). *Peridynamic study of the fracture of particles embedding microcracks*. Presented at : EMI International Conference, Metz, France (2016-10-25 - 2016-10-27)- Oral presentation

Caroline Romerales, Jean Marc Brillouet, Claire Mayer, Hélène Fulcrand, Cecile Barron (2016-06-23). *Histological localization and assays of condensed tannins in Douglas fir bark (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco)*. Presented at : Exploring lignocellulosic biomass!, Reims, France (2016-06-23 - 2016-06-24), - Poster

Claire Mayer, Jean-Charles Motte, Cecile Barron, Jean-Yves Delenne, Clothilde Balbusquier, Christophe Loisel, Helene Fulcrand-Hoh, Eric Dubreucq (2015-06-15). *To preserve cork properties, better keep bubbles in the cells*. Presented at : Biorefinery for Food, Fuels and Materials, BFFM2015, Montpellier, France (2015-06-15 - 2015-06-17) – Oral presentation

Nicolas Blanc, Xavier Frank, Jean-Yves Delenne, Claire Mayer-Laigle, Farhang Radjai (2015-09-28). *Peridynamic*

study of particle fracture under impact loading. Presented at: Conference on Particle-Based Methods (PARTICLES 2015), Barcelona, Espagne (2015-09-28 - 2015-09-30) - Oral presentation

Claire Mayer-Laigle, Cendrine Gatamel, Henri Berthiaux (2012-04-01). *Experimental Investigation of the Scale up of Turbula Mixers on the Basis of Kinematic and Dynamic Similarities*. Presented at : Aiche 2012 spring meeting, Houston, États-Unis (2012-04-01 - 2012-04-05) – Oral presentation

Claire Mayer-Laigle, Ester Diaz, Cendrine Gatamel, Henri Berthiaux (2011-11-29). *Cinétique de mélange et changement d'échelle en mélangeur Turbula*. Presented at : 8. Congrès de la Société Française du Génie des Procédés, SFGP 2011, Lille, France (2011-11-29 - 2011-12-01) – Oral presentation

Claire Mayer-Laigle, Cendrine Gatamel, Henri Berthiaux (2010-04-26). *Assessing homogeneity of powder mixtures for bipolar plates processing in fuel cell technology*. Presented at: WCTPT6 2010 - Word congress on particle technology, Nuremberg, Allemagne (2010-04-26 - 2010-04-29) – Poster

4.7 Brevets

Nicolas Blanc, Jean-Yves Delenne, Claire Mayer-Laigle, Jean-Charles Motte, Xavier Rouau (2020-01-02). *Method for crushing a mineral material in presence of at least one grinding aid*. (Brevet n°: WO2020/002831A1)

Pierre-Alann Cable, Charlène Fabre, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau (2020-12-11). *Procédé de traitement d'une biomasse lignocellulosique, pour améliorer la comminution en voie sèche de ladite biomasse lignocellulosique et/ou pour améliorer l'écoulement de ladite biomasse lignocellulosique sous forme de poudre*. (Brevet n°: 20 13065)

Chahinaz Aouf, Claire Mayer, Abdellatif Barakat, Hélène Fulcrand (2014). *Procédé d'obtention d'une composition enrichie en dihydroquercétine ou en tanins*. (Brevet n°: WO2016096781)

4.8 Prototypes

Différents prototypes ont été développés pour mener à bien les recherche présenté dans ce mémoire.

Xavier Rouau, Adrien Reau, Komlanvi Lampoh, Jean-Charles Laurentie, Claire Mayer-Laigle (2020). **Chambre modulaire pour la séparation électrostatique de particules végétales par effet triboélectrique**.

Komlanvi Lampoh, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau, Jean-Yves Delenne (2017). **Boulet traceur : Capteur embarqué au sein d'un média broyant (boulet) destiné à l'acquisition au cours du procédé de broyage de l'énergie dispensée par le média broyant et de la température**. 2017

Leonard Legoix, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau (2017). **Disperseur à poudre : Dispositif dédié à l'étude des propriétés d'écoulement dynamique d'un nuage de poudre**. 2017

Nicolas Blanc, Frédéric Mabile, Xavier Rouau, Claire Mayer-Laigle (2016). **Broyeur à attrition : dispositif de broyage à billes en voie sèche**.

Xavier Rouau, Firas Maalel, Bruno Piriou, Lucien Dascalescu, Claire Mayer-Laigle (2016). **Trieur électrodynamique pour la séparation fine de particules végétales**.

Claire Mayer-Laigle, Lucien Dascalescu, Xavier Rouau (2014). **Trieur électrostatique polyvalent par décharge couronne**. 2014

Conclusion Générale

Ce mémoire résume mon parcours professionnel et les travaux de recherche menés au cours de ces dix dernières années et qui me conduisent aujourd'hui à défendre l'Habilitation à Diriger les Recherches. En m'appuyant sur l'expertise de l'UMR IATE axée sur les technologies de fractionnement des céréales et de la biomasse lignocellulosique, je me suis attachée à implémenter une démarche de génie des procédés dans mes recherches, afin de décrire de manière générique, les mécanismes essentiellement physiques, à l'œuvre dans les procédés de raffinerie sèche du végétal.

Les différents projets de recherches dans lesquels je me suis investie, en fort lien avec mon activité de responsable de plateforme, m'ont permis d'être en contact étroit avec les attentes industrielles. Afin d'y apporter un certain nombre d'éléments de réponse, j'ai cherché à travailler dans une démarche d'ingénierie inverse. Grâce à la connaissance mécanistique des procédés acquise, j'ai développé une expertise sur la conception de poudres végétales à façon, repoussant certaines limites technologiques et ouvrant la possibilité d'utiliser les ressources végétales, au sein d'applications innovantes, en remplacement de ressources fossiles.

Les questions de recherche traitées ont essentiellement tourné autour de la physique des solides divisés en s'affranchissant le plus possible des interactions avec l'eau, bloquant les processus de transformation biochimique et permettant d'accéder à une compréhension plus fine des mécanismes. En s'appuyant sur les connaissances générées, je propose en perspectives différentes pistes afin de combiner maintenant les différents processus (physiques, chimiques et biochimiques) et d'exploiter toute la richesse de la biomasse lignocellulosique, y compris pour des applications plus techniques où, au-delà de suppléer aux produits pétro-sourcés, elle apporte une fonctionnalité et/ou une plus-value notable.

Enfin, d'un point de vue personnel, retracer mon parcours professionnels lors de rédaction de ce mémoire m'a permis de prendre conscience que les différents choix que j'ai effectués au cours de ma carrière, sur la base d'opportunités qui m'ont été offertes, ont en réalité été dirigés par des convictions profondes, la curiosité scientifique, un émerveillement devant la nature et sa richesse, et la volonté d'utiliser au mieux ces ressources naturelles, tout en les respectant pour contribuer à un monde favorisant une intégration juste et respectueuse de l'homme dans son environnement.

Bibliographie

- [1] U.N. Un, Transforming our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development, eSocialSciences, 2015.
- [2] B. Kamm, M. Kamm, Principles of biorefineries, Applied Microbiology and Biotechnology, 64 (2004) 137-145.
- [3] A.R.C. Morais, R. Bogel-Lukasik, Green chemistry and the biorefinery concept, Sustainable Chemical Processes, 1 (2013) 18.
- [4] E. de Jong, G. Jungmeier, Chapter 1 - Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries, in: A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K.M. Nampoothiri, C. Larroche (Eds.) Industrial Biorefineries & White Biotechnology, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 3-33.
- [5] C. Mayer-Laigle, A. Barakat, C. Barron, J.Y. Delenne, X. Frank, F. Mabilie, X. Rouau, A. Sadoudi, M.F. Samson, V. Lullien-Pellerin, DRY biorefineries: Multiscale modeling studies and innovative processing, Innovative Food Science & Emerging Technologies, 46 (2018) 131-139.
- [6] J.J. Harrington., Hierarchical modelling of softwood hygro-elastic properties, University of Canterbury, 2002.
- [7] B.B. Buchanan, W. Gruissem, R.L. Jones, Biochemistry and Molecular Biology of Plants, Wiley2015.
- [8] D. Fengel, G. Wegener, Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, De Gruyter2011.
- [9] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 30 (2003) 279-291.
- [10] A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, Bioresource Technology, 100 (2009) 10-18.
- [11] P. Trivelato, C. Mayer-Laigle, A. Barakat, H. Fulcrand, C. Aouf, Douglas bark dry fractionation for polyphenols isolation: From forestry waste to added value products, Industrial Crops and Products, 86 (2016) 12-15.
- [12] V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza, Rice husk ash as an alternate source for active silica production, Materials Letters, 57 (2002) 818-821.
- [13] K. Rajaonarivony, X. Rouau, K. Lampoh, J.-Y. Delenne, C. Mayer-Laigle, Fine Comminution of Pine Bark: How Does Mechanical Loading Influence Particles Properties and Milling Efficiency?, Bioengineering, 6 (2019).
- [14] J.C. Motte, J.Y. Delenne, X. Rouau, C. Mayer-Laigle, Mineral–vegetal co-milling: An effective process to improve lignocellulosic biomass fine milling and to increase interweaving between mixed particles, Bioresource Technology, 192 (2015) 703-710.
- [15] M.-J. Le Guen, S. Hill, D. Smith, B. Theobald, E. Gaugler, A. Barakat, C. Mayer-Laigle, Influence of Rice Husk and Wood Biomass Properties on the Manufacture of Filaments for Fused Deposition Modeling, Front Chem, 7 (2019) 735-735.

- [16] C. Mayer-Laigle, N. Blanc, R.K. Rajaonarivony, X. Rouau, Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour, *Bioengineering (Basel)*, 5 (2018) 41.
- [17] R.F. Evert, S.E. Eichhorn, *Esau's Plant Anatomy: Meristems, Cells, and Tissues of the Plant Body: Their Structure, Function, and Development*, Wiley 2006.
- [18] Q. Guo, X. Chen, H. Liu, Experimental research on shape and size distribution of biomass particle, *Fuel*, 94 (2012) 551-555.
- [19] J.-C. Motte, J.-Y. Delenne, C. Barron, É. Dubreucq, C. Mayer-Laigle, Elastic properties of packing of granulated cork: Effect of particle size, *Industrial Crops and Products*, 99 (2017) 126-134.
- [20] G.G.D. Silva, M. Couturier, J.-G. Berrin, A. Buléon, X. Rouau, Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw, *Bioresource Technology*, 103 (2012) 192-200.
- [21] Y. Hemery, M. Chaurand, U. Holopainen, A.-M. Lampi, P. Lehtinen, V. Piironen, A. Sadoudi, X. Rouau, Potential of dry fractionation of wheat bran for the development of food ingredients, part I: Influence of ultra-fine grinding, *Journal of Cereal Science*, 53 (2011) 1-8.
- [22] Y. Hemery, U. Holopainen, A.-M. Lampi, P. Lehtinen, T. Nurmi, V. Piironen, M. Edelmann, X. Rouau, Potential of dry fractionation of wheat bran for the development of food ingredients, part II: Electrostatic separation of particles, *Journal of Cereal Science*, 53 (2011) 9-18.
- [23] C. Mayer-Laigle, R.K. Rajaonarivony, N. Blanc, X. Rouau, Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass: Part II. Technologies, Improvement of Milling Performances, and Security Issues, *Bioengineering*, 5 (2018).
- [24] V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet, Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010) 923-930.
- [25] M. Phanphanich, S. Mani, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 1246-1253.
- [26] L. Burk, M. Gliem, R. Mülhaupt, Mechanochemical Routes to Functionalized Graphene Nanofillers Tuned for Lightweight Carbon/Hydrocarbon Composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 304 (2019) 1800496.
- [27] V. Chipakwe, P. Semsari, T. Karlkvist, J. Rosenkranz, S.C. Chelgani, A critical review on the mechanisms of chemical additives used in grinding and their effects on the downstream processes, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2020) 8148-8162.
- [28] H.K. Sharma, C. Xu, W. Qin, Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview, *Waste and Biomass Valorization*, 10 (2019) 235-251.
- [29] ECN, Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar,, in: T.B.a.C. Technologies (Ed.).
- [30] D. Legland, F. El-Hage, V. Méchin, M. Reymond, Histological quantification of maize stem sections from FASGA-stained images, *Plant Methods*, 13 (2017) 84.
- [31] A. Breyse, C. Mayer-Laigle, L. Haurie Ibarra, F. Mabile, C. Barron, Preserving the structural variability in maize stalk through dry fractionation processes, 3. Séminaire du GDR SymbioseLa Grande-Motte, France, 2017, pp. np.

- [32] Q. Sun, G. Wang, K. Hu, Some open problems in granular matter mechanics, *Progress in Natural Science*, 19 (2009) 523-529.
- [33] U.V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi, J.Y.Y. Heng, Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability, *International Journal of Pharmaceutics*, 518 (2017) 138-154.
- [34] S.B. Savage, *The Mechanics of Rapid Granular Flows*, in: W.H. John, Y.W. Theodore (Eds.) *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier 1984, pp. 289-366.
- [35] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires - Les forces en jeu dans la matière condensée*, EDP Sciences 2012.
- [36] V. Richefeu, M.S. El Youssoufi, R. Peyroux, F. Radjaï, A model of capillary cohesion for numerical simulations of 3D polydisperse granular media, *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 32 (2007) 1365-1383.
- [37] H.C. Hamaker, The London—van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4 (1937) 1058-1072.
- [38] J. Tomas, S. Kleinschmidt, Improvement of Flowability of Fine Cohesive Powders by Flow Additives, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 1470-1483.
- [39] D.J.Y. Blanc N., Mayer-Laigle C., Motte J.C., Rouau X., Process for the milling of mineral materials in presence of at least one grinding aid., 2019.
- [40] S. Mohanty, K.K. Gupta, K.S. Raju, Vibration Feature Extraction and Analysis of Industrial Ball Mill Using MEMS Accelerometer Sensor and Synchronized Data Analysis Technique, *Procedia Computer Science*, 58 (2015) 217-224.
- [41] N. Blanc, C. Mayer-Laigle, X. Frank, F. Radjai, J.-Y. Delenne, Evolution of grinding energy and particle size during dry ball-milling of silica sand, *Powder Technology*, 376 (2020) 661-667.
- [42] M. Jacotet-Navarro, N. Rombaut, S. Deslis, A.S. Fabiano-Tixier, F.X. Pierre, A. Bily, F. Chemat, Towards a “dry” bio-refinery without solvents or added water using microwaves and ultrasound for total valorization of fruit and vegetable by-products, *Green Chemistry*, 18 (2016) 3106-3115.
- [43] A. Barakat, C. Mayer-Laigle, A. Solhy, R.A.D. Arancon, H. de Vries, R. Luque, Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production, *RSC Advances*, 4 (2014) 48109-48127.
- [44] V.G. Zuin, L.Z. Ramin, Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches, *Topics in Current Chemistry*, 376 (2018) 3.
- [45] M. Fayed, L. Otten, *Handbook of Powder Science & Technology*, Springer US 2013.
- [46] W. Gao, F. Chen, X. Wang, Q. Meng, Recent advances in processing food powders by using superfine grinding techniques: A review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19 (2020) 2222-2255.
- [47] N. Blanc, X. Frank, F. Radjai, C. Mayer-Laigle, J.-Y. Delenne, Breakage of flawed particles by peridynamic simulations, *Computational Particle Mechanics*, (2021).
- [48] C. Mayer-Laigle, A. Bourmaud, D.U. Shah, N. Follain, J. Beaugrand, Unravelling the consequences of ultra-fine milling on physical and chemical characteristics of flax fibres, *Powder Technology*, 360 (2020) 129-140.

- [49] K.R. Rajaonarivony, C. Mayer-Laigle, B. Piriou, X. Rouau, Comparative comminution efficiencies of rotary, stirred and vibrating ball-mills for the production of ultrafine biomass powders, *Energy*, 227 (2021) 120508.
- [50] F.C. Bond, The Third Theory of Comminution, *Transactions on AIME Mining Engineering*, 193 (1952) 484-494.
- [51] F. Kick, *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendungen: Nebst Versuchen über das Verhalten verschiedener Materialien bei gleichen Formänderungen sowohl unter der Presse als dem Schlagwerk*, A. Felix 1885.
- [52] P. Rittinger, *Lehrbuch Der Aufbereitungskunde in Ihrer Neuesten Entwicklung Und Ausbildung Systematisch Dargestellt*, Ernst & Sohn, Berlin, Germany, 1867.
- [53] R.T. Hukki, Proposal for a Solomonian Settlement between the Theories of von Rittinger, Kick and Bond, *Transactions on AIME*, 220 (1961) 403-408.
- [54] M. Temmerman, P.D. Jensen, J. Hébert, Von Rittinger theory adapted to wood chip and pellet milling, in a laboratory scale hammermill, *Biomass and Bioenergy*, 56 (2013) 70-81.
- [55] Z. Ghorbani, A.A. Masoumi, A. Hemmat, Specific energy consumption for reducing the size of alfalfa chops using a hammer mill, *Biosystems Engineering*, 105 (2010) 34-40.
- [56] E. Nunes, T. Quilhó, H. Pereira, Anatomy and chemical composition of *Pinus pinea* L. bark, *Ann. For. Sci.*, 56 (1999) 479-484.
- [57] S.H.T. Harper, J.M. Lynch, The chemical components and decomposition of wheat straw leaves, internodes and nodes, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32 (1981) 1057-1062.
- [58] D.W. Fuerstenau, A.Z.M. Abouzeid, The energy efficiency of ball milling in comminution, *International Journal of Mineral Processing*, 67 (2002) 161-185.
- [59] X. Lu, Q. Li, M. Guo, J. Zhu, K. Yang, Y. Shu, J. He, Study of the Agglomeration Behaviour of Surface-Modified Molybdenum Powder, *Metals and Materials International*, (2020).
- [60] D.D. Hu, J.B. Zhuang, M.L. Ding, A Review of Studies on the Granular Agglomeration Mechanisms and Anti-Agglomeration Methods, *Key Engineering Materials*, 501 (2012) 515-519.
- [61] H.H. Hausner, Friction conditions in a mass of metal powder, *Int. J. Powder Metall*, 3 (1967) 7-13.
- [62] R.L. Carr, Evaluating Flow Properties of Solids, *Chemical Engineering*, 72 (1965) 69.
- [63] C. Vanneste-Ibarcq, T. Melkior, A. de Ryck, Warren-Spring based model for the shear yield locus of cohesive biomass powders, *EPJ Web Conf.*, 140 (2017).
- [64] A.B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, K. Wegener, Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing, *Progress in Additive Manufacturing*, 1 (2016) 9-20.
- [65] J. Pachón-Morales, J. Colin, F. Pierre, F. Puel, P. Perré, Effect of torrefaction intensity on the flow properties of lignocellulosic biomass powders, *Biomass and Bioenergy*, 120 (2019) 301-312.
- [66] R. Freeman, Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell, *Powder Technology*, 174 (2007) 25-33.

- [67] R.J. Berry, M.S.A. Bradley, R.G. McGregor, Brookfield powder flow tester – Results of round robin tests with CRM-116 limestone powder, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*, 229 (2014) 215-230.
- [68] V. Catarina, P. Preciosa, V. Manuela Vaz, Pinus Pinaster Bark Composition and Applications: A Review, in: G. Pedro Dinis, S. Pedro Dinho da (Eds.) *Novel Technologies and Systems for Food Preservation*, IGI Global, Hershey, PA, USA, 2019, pp. 174-189.
- [69] R.J. Hamilton, *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*, The Oily Press, Dundee, 1995.
- [70] I. Valdez-Vazquez, A.L. Morales, A.E. Escalante, History of adaptation determines short-term shifts in performance and community structure of hydrogen-producing microbial communities degrading wheat straw, *Microbial Biotechnology*, 10 (2017) 1569-1580.
- [71] E. Sjöholm, K. Gustafsson, B. Eriksson, W. Brown, A. Colmsjö, Aggregation of cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, *Carbohydrate Polymers*, 41 (2000) 153-161.
- [72] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M.O. Andreae, P. Artaxo, W. Maenhaut, Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science*, 303 (2004) 1173.
- [73] S. Lammi, A. Barakat, C. Mayer-Laigle, D. Djenane, N. Gontard, H. Angellier-Coussy, Dry fractionation of olive pomace as a sustainable process to produce fillers for biocomposites, *Powder Technology*, 326 (2018) 44-53.
- [74] M.-A. Berthet, C. Mayer-Laigle, X. Rouau, N. Gontard, H. Angellier-Coussy, Sorting natural fibres: A way to better understand the role of fibre size polydispersity on the mechanical properties of biocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 95 (2017) 12-21.
- [75] A. Barakat, C. Mayer-Laigle, Electrostatic Separation as an Entry into Environmentally Eco-Friendly Dry Biorefining of Plant Materials, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 8 (2019).
- [76] S. Kdidi, G. Vaca-Medina, J. Peydecastaing, A. Oukarroum, N. Fayoud, A. Barakat, Electrostatic separation for sustainable production of rapeseed oil cake protein concentrate: Effect of mechanical disruption on protein and lignocellulosic fiber separation, *Powder Technology*, 344 (2019) 10-16.
- [77] U. Cancelli, G. Montevecchi, F. Masino, C. Mayer-Laigle, X. Rouau, A. Antonelli, Grape stalk: a first attempt to disentangle its fibres via electrostatic separation, *Food and Bioproducts Processing*, 124 (2020) 455-468.
- [78] A. Barakat, X. Rouau, New dry technology of environmentally friendly biomass refinery: glucose yield and energy efficiency, *Biotechnology for Biofuels*, 7 (2014) 138.
- [79] K. Lampoh, C. Mayer-Laigle, X. Rouau, J.-Y. Delenne, Numerical modeling of triboelectric separation: application to vegetal powders, *Powders and Granular Materials Challenges and Future Trends* Montpellier, France, 2019.
- [80] C. Mayer-Laigle, A. Cadin, S. Messal, L. Dascalescu, X. Rouau, Dry fractionation of plant material powders using an electrostatic corona separator: a model study, 5. International Conference on Green Process Engineering GPE2016, Engineering Conferences International, Mont Tremblant, Canada, 2016, pp. np.
- [81] R.K. Rajaonarivony, X. Rouau, L. Dascalescu, C. Mayer-Laigle, Electrostatic separation of mineral and vegetal powders with a custom built corona separator: application to biorefinery of rice husk, *EPJ Web Conf.*, 140 (2017).

- [82] J.L. Ferron, The douglas pine - A new national resource, *Revue Forestiere Francaise*, 66 (2014) 289-300.
- [83] E. Kiehlmann, E.P.M. Li, Isomerization of Dihydroquercetin, *Journal of Natural Products*, 58 (1995) 450-455.
- [84] C. AOUF, C. MAYER, A. Barakat, H. FULCRAND, Procédé d'obtention d'une composition enrichie en dihydroquercétine ou en tanins, France, 2014, pp. 45 p.
- [85] B. Piriou, G. Vaitilingom, B. Veyssi re, B. Cuq, X. Rouau, Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 (2013) 169-188.
- [86] L. Stover, B. Piriou, C. Caillol, P. Higelin, C. Proust, X. Rouau, G. Vaitilingom, Direct use of biomass powder in internal combustion engines, *Sustainable Energy & Fuels*, 3 (2019) 2763-2770.
- [87] T. Abbasi, S.A. Abbasi, Dust explosions—Cases, causes, consequences, and control, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 7-44.
- [88] B. Piriou, G. Vaitilingom, X. Rouau, Solid fuel in the form of a powder, including a lignocellulosic component, France, 2013, pp. np.
- [89] R.K. Rajaonarivony, Micronisation par voie s che de biomasses lignocellulosiques natives et torréfiées pour une application poudre-carburant, Université de Montpellier, 2020.
- [90] A. Le Duigou, D. Correa, M. Ueda, R. Matsuzaki, M. Castro, A review of 3D and 4D printing of natural fibre biocomposites, *Materials & Design*, 194 (2020) 108911.
- [91] A. Le Duigou, S. Requile, J. Beaugrand, F. Scarpa, M. Castro, Natural fibres actuators for smart bio-inspired hygromorph biocomposites, *Smart Materials and Structures*, 26 (2017) 125009.
- [92] S. Muniyasamy, A. Anstey, M.M. Reddy, M. Misra, A. Mohanty, Biodegradability and Compostability of Lignocellulosic Based Composite Materials, *Journal of Renewable Materials*, 1 (2013) 253-272.
- [93] M.-J. Le Guen, V. Thoury-Monbrun, J.M. Castellano Rold n, S.J. Hill, Assessing the Potential of Farm Dairy Effluent as a Filler in Novel PLA Biocomposites, *Journal of Polymers and the Environment*, 25 (2017) 419-426.
- [94] B.S. Ndazi, S. Karlsson, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures, *eXPRESS Polymer Letters*, 5 (2011) 119-131.
- [95] H. Zeidler, D. Klemm, F. B ttger-Hiller, S. Fritsch, M.J. Le Guen, S. Singamneni, 3D printing of biodegradable parts using renewable biobased materials, *Procedia Manufacturing*, 21 (2018) 117-124.
- [96] A.I.B. Idriss, J. Li, Y. Guo, Y. Wang, E.A. Elfaki, E.A.I. Ahmed, Improved Sintering Quality and Mechanical Properties of Peanut Husk Powder/Polyether Sulfone Composite for Selective Laser Sintering, *3D Printing and Additive Manufacturing*, (2021).
- [97] C. Mayer-Laigle, L. Foulon, C. Denoual, M. Pernes, E. Rondet, A. Magueresse, C. Barron, A. Habrant, A. Bourmaud, G. Pa s, Flax shives-PBAT processing into 3D printed fluorescent materials with potential sensor functionalities, *Industrial Crops and Products*, 167 (2021) 113482.
- [98] C. Badouard, F. Traon, C. Denoual, C. Mayer-Laigle, G. Pa s, A. Bourmaud, Exploring mechanical properties of fully compostable flax reinforced composite filaments for 3D printing applications, *Industrial Crops and Products*, 135 (2019) 246-250.

- [99] P. Prziwara, A. Kwade, Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding, *Powder Technology*, 375 (2020) 146-160.
- [100] C.F. Pierre-Alann Cable, Claire Mayer-Laigle, Xavier Rouau, Procédé de traitement d'une biomasse lignocellulosique, pour améliorer la comminution en voie sèche de ladite biomasse lignocellulosique et/ou pour améliorer l'écoulement de ladite biomasse lignocellulosique sous forme de poudre, in: INRAe (Ed.) France, 2020.
- [101] J. Wong, Y.-Y. Yeung, Solvent and catalyst-free bromofunctionalization of olefins using a mechanochemical approach, *RSC Advances*, 11 (2021) 13564-13570.
- [102] M.L. Balch, E.K. Holwerda, M.F. Davis, R.W. Sykes, R.M. Happs, R. Kumar, C.E. Wyman, L.R. Lynd, Lignocellulose fermentation and residual solids characterization for senescent switchgrass fermentation by *Clostridium thermocellum* in the presence and absence of continuous in situ ball-milling, *Energy & Environmental Science*, 10 (2017) 1252-1261.
- [103] E.K. Holwerda, R.S. Worthen, N. Kothari, R.C. Lasky, B.H. Davison, C. Fu, Z.-Y. Wang, R.A. Dixon, A.K. Biswal, D. Mohnen, R.S. Nelson, H.L. Baxter, M. Mazarei, C.N. Stewart, W. Muchero, G.A. Tuskan, C.M. Cai, E.E. Gjersing, M.F. Davis, M.E. Himmel, C.E. Wyman, P. Gilna, L.R. Lynd, Multiple levers for overcoming the recalcitrance of lignocellulosic biomass, *Biotechnology for Biofuels*, 12 (2019) 15.
- [104] S. Mettu, S. Yao, S.Q.K. Law, Z. Sun, P.J. Scales, M. Ashokkumar, G.J.O. Martin, Rheological properties of concentrated slurries of harvested, incubated and ruptured *Nannochloropsis* sp. cells, *BMC Chemical Engineering*, 1 (2019) 8.
- [105] S. Ghosh, E.K. Holwerda, R.S. Worthen, L.R. Lynd, B.P. Epps, Rheological properties of corn stover slurries during fermentation by *Clostridium thermocellum*, *Biotechnology for Biofuels*, 11 (2018) 246.
- [106] M. Saidani, E. Pan, H. Kim, Switching From Petroleum- to Bio-Based Plastics: Visualization Tools to Screen Sustainable Material Alternatives During the Design Process, 2020.
- [107] A.L. Rivera-Briso, Á. Serrano-Aroca, Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications, *Polymers (Basel)*, 10 (2018) 732.
- [108] S. Himran, A. Suwono, G.A. Mansoori, Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium, *Energy Sources*, 16 (1994) 117-128.
- [109] D.K. Mishra, S. Bhowmik, K.M. Pandey, Analysis on Development of Beeswax as Phase Change Material for Thermal Energy Storage, in: P.M. Pandey, P. Kumar, V. Sharma (Eds.) *Advances in Production and Industrial Engineering*, Springer Singapore, Singapore, 2021, pp. 379-388.
- [110] M.A. Vigil Fuentes, S. Thakur, F. Wu, M. Misra, S. Gregori, A.K. Mohanty, Study on the 3D printability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(lactic acid) blends with chain extender using fused filament fabrication, *Scientific Reports*, 10 (2020) 11804.

Annexes

Tirés à part des publications scientifiques suivantes :

Mayer-Laigle C., Foulon L., Denoual C., Pernes M., Rondet E., Magueresse A., Barron C., Habrant A, Bourmaud A., Paës G., *Flax shives-PBAT processing into 3D printed fluorescent materials with potential sensor functionalities*, Industrial Crops and Products, Volume 167, 2021.

Rajaonarivony K. R. , Mayer-Laigle C., Piriou B., Rouau X., *Comparative comminution efficiencies of rotary, stirred and vibrating ball-mills for the production of ultrafine biomass powders*, Energy, Volume 227, 2021.

Blanc, N., Frank, X., Radjai, F., Mayer-Laigle C., Delenne J-Y. *Breakage of flawed particles by peridynamic simulations*, Computational Particle Mechanics, 2021.

Mayer-Laigle C. Bourmaud A. Shah DU, Follain N. Beaugrand J. *Unravelling the consequences of ultra-fine milling on physical and chemical characteristics of flax fibres*, 2020, Powder Technology 360, 129-140

Motte J.C, Delenne J.Y, Barron C., Dubreucq C., Mayer-Laigle C., *Elastic properties of packing of granulated cork: Effect of particle size*, Industrial Crops and Products, 2017, Volume 99,

Barakat A., Mayer-Laigle C., Solhy A., Aancon R.A.D, de Vries H., Luque R. Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production, RSC Advances, 2014, 89