

**VALORISATION DES RÉSIDUS DE CANNEBERGES VIA LA
PYROLYSE ET LA FILTRATION MEMBRANAIRE POUR
L'OBTENTION DES PRODUITS À VALEUR AJOUTÉE POUR
L'AGRICULTURE**

Par

Ghita BENNANI

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Louis César Pasquier Professeur, INRS-ETE, Université du Québec
Examineur externe	Pape Diouf Codirecteur général de recherche et Innovation, Serex, Québec.
Directeur de recherche	Kokou Adjallé Professeur, INRS-ETE, Université du Québec

Remerciements

Je suis extrêmement reconnaissante envers mes parents ainsi que ma grande famille pour leur soutien et leur accompagnement quotidien.

Je suis particulièrement reconnaissante envers le Professeur Kokou Adjallé pour son précieux encadrement et ses conseils bienveillants tout au long de ma formation.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Adama Ndao pour avoir partagé généreusement son expertise avec moi durant ma formation.

Je remercie du fond du cœur toute l'équipe exceptionnelle du laboratoire, notamment Linh, Danielle, Delon et Daphne, pour leur aide inestimable au quotidien.

Je tiens à remercier chaleureusement l'équipe administrative de l'INRS, notamment Patricia Munoz, Mélanie Laverdière et Suzanne Dussault, pour leurs conseils administratifs.

Je suis remplie de reconnaissance envers l'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA) pour avoir rendu possible la réalisation de ce projet.

Je tiens également à remercier de tout cœur toute l'équipe technique de l'INRS, en particulier Stéphane Moise et Lise Rancourt pour leur assistance précieuse lors de l'analyse de mes échantillons.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES Tableaux	vi
Résumé	1
Contexte de l'étude	3
1. Revue de la littérature	5
1.1. Pyrolyse	5
1.1.1. Réactions de pyrolyse et comportement multiphasique de la bio-huile	5
1.1.2. Conversion thermochimique des principaux constituants de la biomasse	6
1.1.3. Optimisation des paramètres de pyrolyse	9
1.2. Filtration membranaire	17
1.2.1. Généralités sur les procédés membranaires	17
1.2.2. Conditions opératoires	18
2. Problématiques, Hypothèses et objectifs	24
2.1. Problématique et but du projet	24
2.2. Hypothèse	24
2.3. Objectifs	25
3. Méthodologie	26
3.1. Caractérisation des principaux composants des résidus de canneberges	26
3.1.1. Analyse élémentaire	26
3.1.2. Teneur en fibres (hémicellulose, cellulose et lignine)	26
3.2. Conditions opératoires de la pyrolyse	27
3.3. Filtration membranaire	28
3.3.1. Sélection des membranes (types et tailles) et conditions opératoires	29
3.4. Méthodes analytiques et traitement des données	30
3.4.1. Analyse des pyrolysât/ Rétentats/ Perméats avec la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS)	30
3.4.2. Détermination des paramètres de filtration	31
3.5. Tests de biostimulation/biocide et d'herbicide	31
3.5.1. Tests de Biostimulation avec le rétentat (phénols)	31
3.5.2. Test d'herbicide avec le perméat	32
3.5.3. Analyse des paramètres	33
4. Résultats et Discussion	37
4.1. Caractérisation des résidus de canneberges	37

4.2.	Pyrolyse des résidus de canneberges.....	37
4.2.1.	Rendement en co-produits de la pyrolyse.....	37
4.2.2.	Caractérisation du vinaigre du bois.....	39
4.3.	Filtration membranaire.....	40
4.3.1.	Perméabilité à l'eau (Aipw)	40
4.3.2.	Flux et taux de rétention	41
4.3.3.	Qualité du perméat et du rétentat	42
4.4.	Test de biostimulation et d'herbicide.....	44
4.4.1.	Taux de germination.....	44
4.4.2.	Teneur en chlorophylle.....	47
4.4.3.	Croissance des plantes.....	50
4.5.	Test d'herbicide.....	53
a)	Évaluation de la phytotoxicité du perméat dans les erlenmeyers	53
b)	Évaluation de la phytotoxicité du perméat dans les pots.....	54
	Conclusion	57
	Références	58
	Annexes	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Voies impliquées dans les réactions primaires de la conversion des constituants de la biomasse [29].....	
Figure 2: Schéma récapitulatif des étapes de décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine lors de la pyrolyse de la biomasse	9
Figure 3: (a) Ablatif (b) Lit fluidisé (c) Lit fluidisé circulant (d) Vis (e) Vide (f) Cône rotatif Technologies [8].....	13
Figure 4: Représentation schématique de la concentration de polarisation [89].	18
Figure 5 : Composition des résidus de canneberge	26
Figure 6: Dispositif expérimental du réacteur à vis verticale	28
Figure 7: Représentation schématique de l'unité membranaire.	29
Figure 8: Site d'échantillonnage des mauvaises herbes	32
Figure 9: Trèfle blanc (<i>Trifolium repens</i> L.)	33
Figure 10: Chientent (<i>Agropyron repens</i> , (L.) Beauv.)	33
Figure 11: Rendements en vinaigre du bois obtenu à partir des résidus de canneberges en fonction de la variation de la température et l'humidité.....	39
Figure 12: Flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour l'eau pure	40
Figure 13: Influence des membranes et des pressions appliquées sur le flux de perméat	41
Figure 14 : Taux de Germination du basilic	45
Figure 15: Taux de germination du persil.....	46
Figure 16 : Taux de Germination de la sauge	47
Figure 17: Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez le basilic	48
Figure 18 : Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez le persil.....	49
Figure 19 : Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez la sauge.....	50
Figure 20: : Croissance des plantes en fonction des concentrations après 28 jours.....	51
Figure 21: Aspect morphologique des plantes après 28 jours	52
Figure 22: Aspect morphologique du trèfle blanc et du chientent après 25 jours du traitement avec le perméat du vinaigre de bois et le vinaigre blanc (12%)	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Récapitulatif des conditions optimales pour la production d'acide acétique et de composés phénoliques par pyrolyse	16
Tableau 2: Conditions optimales pour la séparation membranaire de l'acide acétique et des composés phénoliques dans le vinaigre du bois.....	23
Tableau 3: Caractéristiques des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse utilisées ..	30
Tableau 4: Analyses chimiques et élémentaires des résidus de canneberge.....	37
Tableau 5: Valeurs de la perméabilité à l'eau initiale et finale (Aipw) des membranes	41
Tableau 6 : Taux de rétention de l'acide acétique et du catéchol obtenus avec les membranes Desal DL, NF90 et bw30 en fonction de la pression.....	42
Tableau 7: Rendements relatifs % des composés organiques présents dans le perméat et le rétentat obtenus avec la membrane Desal DL à 600 psis	43
Tableau 8: Fuite d'électrolyte et évaluation visuelle de la lésion des feuilles du chiendent et du trèfle blanc traités avec le vinaigre blanc et le perméat du vinaigre du bois dans des erlenmeyers	54
Tableau 9: Fuite d'électrolyte et évaluation visuelle de la lésion des feuilles du chiendent et du trèfle blanc traités avec le vinaigre blanc et le perméat du vinaigre du bois dans des pots.....	56

Résumé

L'Association des producteurs de canneberges du Québec (APCQ) estime que plus de 23 000 tonnes de résidus de canneberges sont générées chaque année dans la province. Ces résidus, qui sont souvent stockés dans les fermes pendant plusieurs années, posent actuellement certains problèmes environnementaux qui pourraient compromettre le 1er rang mondial du Québec dans la production de canneberges biologiques. Ainsi, en raison des préoccupations environnementales telles que les émissions de gaz à effet de serre ainsi que des défis en matière de gestion des déchets et d'utilisation des terres, le ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques envisage d'interdire le stockage des résidus de canneberge dans les champs pour une durée de plus de 12 mois. Pour cela, l'Association des producteurs de canneberges du Québec cherche activement des voies de valorisation pour ces résidus. Par ailleurs, le secteur agricole québécois cherche des alternatives aux produits phytosanitaires conventionnels, qui ont des effets négatifs sur l'environnement. C'est dans ce contexte qu'intervient ce projet, qui vise à valoriser les résidus de canneberges en produits à valeur ajoutée s'inscrivant ainsi dans le concept de bioéconomie et d'économie circulaire.

Compte tenu de la composition des résidus de canneberges très riches en composés phénoliques (surtout en lignine), la pyrolyse s'impose comme un procédé adapté pour transformer ces résidus en produits à valeur ajoutée (la bioéconomie). La pyrolyse est un procédé thermo-chimique de décomposition de la biomasse en l'absence d'oxygène, qui se déroule généralement à des températures comprises entre 200 et 800 °C engendrant la production de gaz, une fraction liquide (aqueuse et organique) et une fraction solide (charbon). Ce procédé est couplé à un processus de filtration membranaire pour fractionner la phase aqueuse de la fraction liquide (appelé vinaigre du bois) en ses constituants principaux (l'acide acétique (perméat) et les composés phénoliques (rétentat)) pouvant être utilisés dans l'agriculture (économie circulaire). En effet, des tests de biostimulation des croissances ont été réalisés avec le rétentat (composés de fraction phénolique) sur des cultures de sauge, basilic et persil, et des tests de bioherbicide ont été réalisés sur des mauvaises herbes (chiendent et trèfle blanc) souvent rencontrées dans les champs de canneberge. Ces procédés et méthodes utilisés ont donné des résultats très concluants et prometteurs.

Les conditions opératoires de la pyrolyse des résidus de canneberge ont été les suivantes : un débit d'azote de 5 L/min, une taille de particules entre 2 et 5 mm et un temps de séjour de

100 secondes. Les rendements et la composition des pyrolysats ont été caractérisés par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour évaluer l'effet de la température et du taux d'humidité. Les résultats ont montré que les conditions optimales pour obtenir le rendement le plus élevé en vinaigre de bois (35,42 % en poids) ont été une température de pyrolyse de 475 °C et un taux d'humidité de 20 %.

Pour ce qui est du procédé membranaire, une membrane de nanofiltration NF (Desal DL) a été sélectionnée pour son efficacité de séparation présentant un flux élevé (2,22E-6 m/s) et des taux de rétention de 28,80 % et 52,12 % pour l'acide acétique et le catéchol, respectivement.

Pour les tests de biostimulation, les résultats ont montré que les pourcentages de germination les plus élevés ont été obtenus après le traitement du terreau avec des concentrations de 1 % et 2 % respectivement pour le basilic (96 %) et le persil (88,9 %). En revanche, la germination des graines de sauge a été inhibée à toutes les concentrations en raison de l'activité allélochimique du catéchol. Par ailleurs, les plantes traitées avec une concentration de 2 % ont présenté une augmentation significative de la teneur en chlorophylle totale par rapport au témoin : 8,60 % pour le basilic, 29,68 % pour le persil et 71,93 % pour la sauge.

En ce qui concerne l'activité herbicide, le perméat a montré une phytotoxicité significative, entraînant des lésions foliaires. Le pourcentage de ces lésions a été déterminé par le rapport entre la conductivité électrique avant et après autoclavage, donnant des valeurs de 62,27 % pour le chiendent et de 20,45 % pour le trèfle blanc.

Mots-clés : Résidus de canneberges, pyrolyse, vinaigre du bois, acide acétique, phénols, filtration membranaire, biostimulant, activité herbicide.

Contexte de l'étude

En raison de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et les défis liés à la réduction de la consommation énergétique, le gouvernement québécois a opté pour une stratégie qui repose davantage sur l'exploitation de la filière de la biomasse et la filière du bioraffinage [1]. La bioraffinerie intègre à la fois l'utilisation de technologies ayant un impact réduit sur l'environnement et la biomasse pour la production des biocarburants et des produits à plus haute valeur ajoutée [2]. La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable abondante qui contient trois composés principaux à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Elle provient principalement des résidus forestiers (rémanents, bois mort, bois de coupe d'entretien, bois de rebut) et des résidus agricoles (pailles, tiges, fanes) [3]. Dans le cadre de ce projet, il est question de la valorisation de la biomasse des résidus de canneberge afin de répondre aux préoccupations du ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques qui envisage d'interdire l'entreposage de ces résidus dans les fermes. Au Québec, ces résidus sont estimés à 20 000 tonnes par an qui rejoignent les sites d'enfouissement [4].

Parmi les nombreux procédés de bioraffinage, les procédés thermochimiques notamment la pyrolyse [5], la gazéification [6] et la combustion [7] sont souvent utilisés pour la transformation de la biomasse. Lors de la gazéification, une oxydation partielle de tous les composants de la biomasse a lieu en présence de vapeur, d'air ou d'oxygène pur à une température comprise entre 750 et 1250°C générant des gaz (le CO, l'H₂ et le CH₄) [5]. Le procédé de pyrolyse rapide produit principalement l'huile pyrolytique 'bio-huile', des gaz non condensables et des résidus solides appelés le coke (ou charbon) sous l'action des températures élevées d'environ 500°C et un refroidissement rapide du gaz condensable [8]. L'huile pyrolytique contient une phase aqueuse (le vinaigre du bois) riche en produits de décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose et de petites molécules de lignine et une phase discontinue organique constituée essentiellement de macromolécules avec des groupements phénoliques provenant de la dégradation de la lignine [9].

Ainsi, un certain nombre de molécules chimiques se retrouvent dans le vinaigre du bois (cyclopentanone, méthoxyphénol, acide acétique, méthanol, acétone, furfural, phénol, acide formique, lévoglucosan, la vanilline, etc.), et dont la teneur est en fonction des conditions de pyrolyse et la teneur de cellulose, d'hémicellulose et de lignine de la biomasse [10].

L'acide acétique présent dans le vinaigre du bois est très important dans le secteur industriel. Il est largement utilisé pour produire de l'acétate de vinyle qui est à son tour utilisé pour le plastique vinylique, les adhésifs, les finitions textiles et les peintures au latex [11]. En outre, il est utilisé en agriculture en raison de son activité herbicide contre le chénopode blanc, la spargoute des champs et la renouée liseron [12] et de son activité antifongique contre la pourriture bleue (*Monilinia fructicola*) [13] et *Aspergillus flavus* responsable de la sécrétion des aflatoxines hautement toxiques et cancérigènes [14].

Par ailleurs, les composés phénoliques présentent des activités anti-inflammatoire et antimicrobienne contre *E.coli*, *C.albicans*, *A.niger*, *A.flavus* [15], biostimulante pour la germination des graines et la croissance des semis [16] et nématocide [17]. Ce sont des produits chimiques présents dans les domaines des polymères spéciaux, des produits pharmaceutiques, des cosmétiques, des adhésifs, des arômes alimentaires, des pesticides et des résines [18].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour extraire l'acide acétique et les composés phénoliques de la bio-huile telle la résine échangeuse d'ions, le processus d'adsorption sur charbon actif et l'évaporation sous vide [19][20][21][22], mais ces dernières ne sont pas adaptées à une application industrielle, comme par exemple, l'évaporation sous vide qui entraîne un changement de phase dans le processus engendrant ainsi un coût énergétique élevé pour le fonctionnement [23]. C'est pour cette raison qu'il y a une orientation des industries vers la technologie membranaire qui présente des avantages tels qu'une faible consommation d'énergie, un traitement durable, une simple optimisation des paramètres opérationnels et une mise à l'échelle relativement facile [24]. Parmi les procédés membranaires à pression, l'ultrafiltration, mais surtout la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus sélectifs envers l'acide acétique [25]. Les membranes de nanofiltration ont montré également des rejets élevés envers les anthocyanes (89,2%) et les flavonoïdes (70%) [26]. La perméation des solutés est influencée par les effets stériques, les interactions électrostatiques, l'affinité soluté-membrane [27] et les conditions de fonctionnement y compris la pression appliquée, la composition d'alimentation, le pH et la température [28].

Le présent document comporte trois parties. a) une revue de littérature qui met en exergue les connaissances actuelles sur le principe de la pyrolyse et son effet sur la composition chimique de la biomasse lignocellulosique ainsi que sur les conditions opératoires. b) les problématiques, les hypothèses et les objectifs de ce projet seront présentés. c) la méthodologie et les résultats feront l'objet de commentaires et discussions.

1. Revue de la littérature

1.1. Pyrolyse

1.1.1. Réactions de pyrolyse et comportement multiphasique de la bio-huile

La pyrolyse de la biomasse est le plus souvent considérée comme la superposition de trois réactions primaires à savoir la formation du charbon, la dépolymérisation et la fragmentation (Figure 1) et des réactions secondaires qui se traduisent par le craquage des composés volatils libérés qui ne sont pas stables à des températures élevées (500 °C) et un temps de séjour long et par la formation de molécules de plus faible poids moléculaire [29]. Les réactions secondaires peuvent également conduire à la recombinaison des composés volatils à des températures inférieures à 400 °C pour donner une molécule de plus haut poids moléculaire (Charbon secondaire) [30]. La présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques est caractéristique des conditions favorables aux réactions de recombinaison [31].

Figure 1: Voies impliquées dans les réactions primaires de la conversion des constituants de la biomasse [29]

Formation de charbon $T < 500$ °C :

- Formation d'anneaux de benzène et combinaison en structures polycycliques 'Char'

Dépolymérisation T (250 °C et 500 °C) :

- Rupture des liaisons entre les unités monomères des polymères présents dans la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine).
- Production de molécules volatiles (des acides carboxyliques, des cétones, des aldéhydes et des alcools) qui sont solubles dans l'eau et forment la phase aqueuse.

Fragmentation $T > 600$ °C :

- Formation de gaz incondensables.
 - Formation d'hydrocarbures légers, des composés oxygénés et des aromatiques.
 - Condensation pour former le goudron de bois.
-

L'analyse de la composition de la bio-huile obtenue par pyrolyse rapide de la biomasse ligneuse de Mallee à des températures comprises entre 350 et 580 °C a montré que 20 % en poids de la biomasse se convertit en une fraction hydrosoluble inconnue probablement dérivée de la cellulose, 10 à 15 % en poids en eau, 8 à 15 % en poids en composés organiques (hydroxyacétaldéhyde, acétol, acide acétique, acide formique et méthanol), 5 à 10 % en poids en monophénols et furanes, 6 à 15 % en poids en sucres hydrolysables et 6 à 15 % en poids en oligomères de

lignine [32]. Les différences de polarité et de concentrations entre ces groupes de composés sont responsables du comportement multiphasique complexe de la bio-huile et donnent lieu à une phase huileuse noire visqueuse et opaque et une phase aqueuse avec une viscosité plus faible et une transparence plus élevée [33].

La phase aqueuse supérieure est enrichie en composés polaires tandis que la phase huileuse visqueuse inférieure est dominée par des produits chimiques dérivés de la lignine moins polaire [34].

La phase huileuse se trouve principalement dans des condenseurs à température plus élevée qui retiennent le biogaz ce qui justifie sa faible teneur en eau due à la courte durée de résidence de l'eau au sein du milieu gazeux. En revanche, les condenseurs fonctionnant à des températures plus basses contiennent la phase aqueuse riche en eau et en composés de bas poids moléculaire [35].

En raison de sa polarité élevée, l'acide acétique peut être récupéré dans la phase aqueuse [36]. La pyrolyse des graines de cerise dans un lit fixe à 500 °C a montré que la phase aqueuse contient une quantité d'acide acétique plus élevée (87,73 g/L) que l'huile pyrolytique (26,35 g/L) [37].

Une étude a montré que 77 % des composés organiques de la phase aqueuse sont des phénols [38]. La phase aqueuse contient des composés phénoliques polaires tels que le catéchol (deux groupes hydroxyle OH), la vanilline (groupes OH, aldéhyde et du groupe méthoxy), le phénol (groupe OH) et le syringol (groupe méthoxy, OH). Cependant, le p-crésol, le diméthylphénol (un groupe méthyle) ou le gaïacol (un groupe méthoxy), le créosol (un groupe méthyle et méthoxy), l'acétovanillone (un groupe méthoxy et groupe cétone) et l'isoeugénol (un groupe propényle) ont de faibles coefficients de distribution dans la phase aqueuse. Une diminution plus importante de ce coefficient est observée lorsque le groupe allyle d'eugénol ou le groupe éthyle du 4-éthylgaïacol sont liés à la molécule de gaïacol et quand le groupe allyle du méthoxyeugénol ou le groupe propénal du sinapinaldéhyde est attaché à la molécule de syringol [39].

1.1.2. Conversion thermochimique des principaux constituants de la biomasse

La biomasse lignocellulosique provient principalement de déchets forestiers (les copeaux de bois résineux et de bois dur) [40] et de résidus agricoles présentant les lignocelluloses des graminées (le riz, la paille de blé, la paille de maïs, les tiges de maïs, la bagasse de canne à sucre, le miscanthus et le panic raide) [41].

La cellulose se connecte aux molécules d'hémicellulose ou de lignine principalement par des liaisons hydrogène, tandis que les connexions entre l'hémicellulose et la lignine comprennent à la fois des liaisons hydrogène et covalentes pour former des microfibrilles résistantes qui fonctionnent comme le squelette de la paroi cellulaire [42].

La dégradation thermique de la biomasse se produit en quatre étapes, à savoir le début de la décomposition des extraits (<490 K), la décomposition de l'hémicellulose (490-650 K), la décomposition de la cellulose et de la lignine (650-780 K) et la décomposition de la lignine (> 780K) [35];

1.1.2.1. Cellulose

La cellulose est un polymère naturel qui présente 40-55 % de la biomasse, dont le degré de polymérisation initiale varie selon l'espèce végétale. Elle est constituée d'unités monomères de D-glucose liées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques qui confère une résistance mécanique aux cellules végétales en raison des liaisons hydrogène fortes (force de liaison > 0,5 kJ/mole) [43].

La cellulose se décompose à des températures comprises entre 315 à 400 °C et génère l'acide acétique par deux voies : **(i)** Le craquage thermique qui se traduit par une dépolymérisation suivie d'une scission cyclique et une désacétylation des fragments et **(ii)** la transformation en lévoglucosan par la voie qui implique la dépolymérisation en glucose, suivi d'une déshydratation de ce monomère à travers les atomes 1C et 2C, la cyclisation en une structure stable à pont d'oxygène de 1C à 6C (lévoglucosan) et l'abstraction de radicaux d'hydrogène [44].

1.1.2.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est le deuxième composant important de la biomasse, avec une proportion qui varie de 20–35 % dont le xylane est le composé le plus abondant.

Ce dernier est un hétéropolysaccharide classé en homoxylane linéaire, arabinoxylane, glucuronoxylane et glucuronarabinoxylane. Le squelette peut être constitué de substituants d'acide O-acétyl, α -L-arabinofuranosyle, α -1,2-glucuronique ou 4-O-méthylglucuronique [45].

La dégradation du xylane se produit principalement à des températures entre 220-315 °C de manière exothermique [46]. Pendant la pyrolyse, l'acide acétique est principalement issu de l'élimination des groupes acétyl liés à l'origine à l'unité xylose. L'unité de chaîne principale du xylane peut être décomposée pour former des intermédiaires avec un cycle hexatomique, no-

tamment le xylane 4-O-méthylglucuronique qui est également décomposé en raison du craquage du groupe carboxyle. Ensuite, les intermédiaires avec cycles hexatomiques se convertissent en chaîne de carbone linéaire qui est fragmentée en acide acétique [47].

1.1.2.3. Lignine

La lignine constituant environ 4-35 % en poids de la plupart de la biomasse a une structure phénolique hautement ramifiée comprenant trois unités phénylpropanoïdes notamment p-coumaryl, coniferyl et sinapyl [48].

La décomposition de la lignine à des températures comprises entre 160-900 °C [46] génère des gâïacols et des syringols en raison du craquage de la chaîne latérale des unités monomères en parallèle au clivage de la liaison α - ou β -4-aryl ether qui vont agir comme précurseurs pour la formation des types phénol, crésol et catéchol par le craquage du groupe méthoxy sur les cycles aromatiques [49].

Après les premières phases de dévolatilisation ($T > 500^\circ\text{C}$), il y a une formation importante et progressive d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) principalement par des mécanismes radicalaires et qui aboutissent à la libération continue de composants volatils [50]. Le schéma cinétique détaillé de la dévolatilisation de la lignine témoigne de la présence de l'acide acétique parmi d'autres différents composants [51].

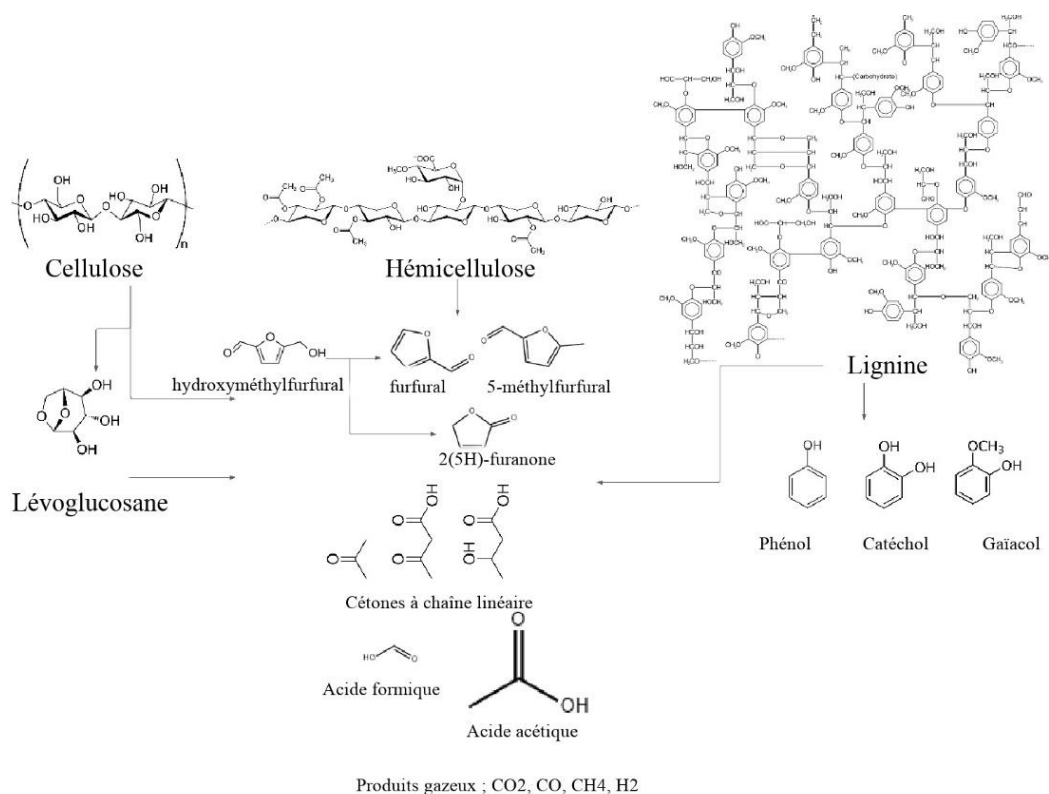


Figure 2: Schéma récapitulatif des étapes de décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine lors de la pyrolyse de la biomasse

1.1.3. Optimisation des paramètres de pyrolyse

Le rendement de l'acide acétique et des composés phénoliques générés lors de la pyrolyse varie en fonction de la composition chimique de la biomasse lignocellulosique et les conditions opératoires (prétraitement, température, temps de séjour, vitesse de chauffage, taille des particules, catalyseurs).

1.1.3.1. Optimisation des paramètres de pyrolyse pour l'amélioration de la production d'acide acétique dans la fraction aqueuse

Composition des matières premières : La composition des bio-huiles varie en fonction de la nature de la biomasse et de sa teneur en holocellulose.

L'abondance de l'acide acétique dans l'hémicellulose est beaucoup plus élevée que celle dans la cellulose [52]. Les résidus agricoles contiennent plus d'hémicelluloses que les biomasses ligneuses [53]. Cependant, la biomasse ligneuse génère également l'acide acétique par la dévolatilisation à des températures supérieures à 500 °C [51].

Prétraitement de la biomasse : Le rendement en acide acétique diminue lorsqu'un prétraitement chimique est appliqué à la biomasse avant la pyrolyse. Le traitement avec H₂O₂, H₂SO₄ et

NaOH d'épis de maïs avant la pyrolyse rapide a causé l'élimination de l'hémicellulose et donc la diminution du rendement en acide acétique qui est principalement dérivé de la réaction de désacétylation de l'hémicellulose [54].

Le prétraitement physique de la biomasse par torréfaction génère des rendements en acide acétique dans les huiles de pyrolyse plus faible par rapport à ceux obtenus à partir de la biomasse brute. La pyrolyse de la tige de coton après le prétraitement par la torréfaction à des températures de 220 °C et 280 °C pendant 30 min a produit un faible rendement en phase aqueuse et une diminution de la teneur en acide acétique de 29,35 % à 15,56 % respectivement pour des températures de 220 °C et 280 °C par rapport à sa teneur dans la phase aqueuse de la biomasse non traitée 36,92 % [55]. Le prétraitement hydrothermal se traduit également par une diminution de l'acide acétique dans la phase aqueuse dérivée de la biomasse prétraitée en raison de la solubilisation d'une fraction importante d'hémicellulose et d'une partie de la lignine [56].

Le prétraitement fongique par la pourriture blanche sur la conversion des tiges de maïs dans la pyrolyse catalytique rapide a considérablement augmenté les rendements en acide acétique (151,8 %) par rapport à la biomasse non traitée (106 %) [57].

Catalyseurs : Il existe plusieurs méthodes de valorisation et d'amélioration du rendement de l'acide acétique dans la phase aqueuse, dont l'une consiste à ajouter des catalyseurs au processus de pyrolyse.

La pyrolyse rapide d'un échantillon d'épi de maïs mélangé mécaniquement avec 20 % en poids de $ZnCl_2$ permet de maximiser le rendement en acide acétique avec une valeur de 13,1 % en poids [58].

L'utilisation de la zéolithe de type NaY comme catalyseur pour la pyrolyse du bambou a permis d'augmenter la teneur de l'acide acétique de concentration deux fois supérieure à celle de la pyrolyse non catalytique [59].

La conversion des vapeurs de pyrolyse du bois d'épicéa à 500 °C en présence du catalyseur mésoporeux de type Al-MCM-41 avec un rapport Silicium /Aluminium de 20 se caractérise par la production d'acide acétique avec un rendement élevé [60].

Taille de particules : La taille des particules de biomasse affecte de manière significative la cinétique apparente de décomposition de la biomasse et la composition des pyrolysats. Une taille de particule plus grande provoque un faible taux de transfert de chaleur à travers le diamètre des particules ce qui entraîne une réduction du rendement maximal en phase aqueuse tandis qu'une taille plus petite chauffe uniformément et optimise le temps de séjour [61]. Une augmentation du rendement d'acide acétique provenant de particules plus grosses est due au

clivage de l'unité C3 dans la lignine et aux réactions secondaires de matières volatiles primaires [62].

Bridgeman et al. [63] ont montré qu'une proportion plus élevée de molécules organiques plus grosses et plus tenaces telles que la cellulose s'accumulait dans la fraction granulométrique plus grande tandis que les autres petites molécules organiques solubles ont tendance à se concentrer avec la matière inorganique dans les fractions de plus petites tailles de particules. Le résultat est que la pyrolyse des particules de taille plus grande donne une plus grande teneur en acide acétique.

Température : Mabrouki et al. [64] ont montré que l'augmentation de la température a un effet positif sur le rendement en acide acétique mais l'effet inverse à haute température est valable car il y a un craquage secondaire des volatiles entraînant un rendement en gaz plus élevé. En outre, les vapeurs de pyrolyse avec un poids moléculaire lourd deviennent actives à des températures supérieures à 500 °C pour donner des réactions secondaires [65].

Le rendement en phase huileuse augmente à des températures supérieures à 276,85 °C, atteint un maximum à 426,85 °C puis diminue lorsque la température dépasse 426,85 °C en raison des réactions secondaires alors que le rendement en phase aqueuse est inversement proportionnel à la température [35].

La collecte d'acides pyrolytiques à différentes plages de température est un moyen efficace de pré fractionner et développer différents produits chimiques. Le rendement en vinaigre du bois (%) diffère selon les températures ; Il est de 11,44, 31,49 et 1,45 respectivement pour les trois plages de température 90 à 230 °C, 230 à 370 °C et 370 à 450 °C. La teneur en acides organiques dans le vinaigre du bois collecté à 230-370 °C représente 30,78 % dont l'acide acétique était le principal acide représentant 22,62 % [66].

Humidité affecte les propriétés physiques et la qualité du liquide de pyrolyse. Le rendement liquide le plus élevé de la pyrolyse du bois d'épicéa (39,7 %) a été obtenu pour une teneur en humidité initiale de la biomasse de 60,5 % et une température du réacteur de 415,85 °C ; condition qui a également donné la viscosité la plus faible [67].

Gaz vecteur : Le débit est l'un des facteurs qui influencent la distribution du produit dans la pyrolyse rapide de la biomasse et influence plus significativement la phase huileuse que la phase aqueuse [35].

L'azote est utilisé dans le procédé comme gaz de carrière pour créer une atmosphère inerte et faciliter le transport des gaz de pyrolyse et éviter les réactions secondaires et la repolymérisation des vapeurs [68]. En particulier, un faible taux du débit d'azote entraîne le transport lent des vapeurs dans le réacteur conduisant aux réactions secondaires [69]. Dans le même temps, un

débit plus élevé réduit le rendement en phase aqueuse car certaines vapeurs condensables quittent également l'unité de refroidissement sans se condenser [70].

Temps de séjour : Dans des conditions de chauffage lent (3600 secondes), le rendement en acide acétique ne change pas avec l'augmentation de la température contrairement aux conditions de chauffage rapide (1-2 secondes) ou la teneur en acide acétique diminue continuellement en augmentant la température de pyrolyse [55].

La coque de pistache pyrolysée à 500 °C a montré qu'un faible débit de N₂ et des temps de réaction élevés entraînent une diminution du rendement en phase aqueuse en raison des réactions secondaires des vapeurs de pyrolyse produisant des produits gazeux non condensables [71].

Vitesse de chauffage : L'analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de sciure de cèdre et des résidus de grains de café a montré que la perte de masse d'hémicellulose à des températures entre 550-650 K augmente en parallèle avec l'augmentation des vitesses de chauffage (1 - 10 K/min) et par conséquent une diminution du rendement acide acétique [35] [55].

Réacteurs : Le type de réacteur affecte la composition des bio-huiles. Les réacteurs pour la pyrolyse rapide de la biomasse comprennent le réacteur à lit fluidisé bouillonnant, le réacteur à lit fluidisé circulant, le réacteur à chute libre, le réacteur à vis sans fin et le réacteur ablatif (Figure 3).

Dans la pyrolyse ablative, la biomasse subit des réactions de fusion et/ou de sublimation lorsqu'elle entre directement en contact avec une surface solide chaude [72]. La pyrolyse rapide de copeaux de bois entier dans le réacteur ablatif a montré un rendement en acide acétique légèrement inférieur par rapport au rendement obtenu par la pyrolyse rapide de particules de bois < 1 mm dans un réacteur à lit fluidisé en raison de la température des vapeurs dans la chambre du réacteur à lit fluidisé qui était plus élevée (500 °C) que celle dans la chambre du réacteur ablatif (300 °C) et par conséquent le réacteur à lit fluidisé a une sélectivité croissante pour l'acide acétique [73].

La pyrolyse de la sciure de bois d'Acacia dans un système de réacteur de pyrolyse à vis sans fin a donné un rendement en acide organique de 25 % à 400 °C dont l'acide acétique est le composé majoritaire [74].

La pyrolyse des coques de graines de cerises a montré que la quantité d'acide acétique (mg/g) en phases aqueuses dans des réacteurs à lit fixe est de 80,82, 78,88 respectivement pour les températures 300 °C, 500 °C. Cependant, elle est de 73,32, 80,57, 96,25 mg/g respectivement pour les températures 400 °C, 500 °C, 600 °C lors de la pyrolyse dans des réacteurs à lit fluidisé [55].

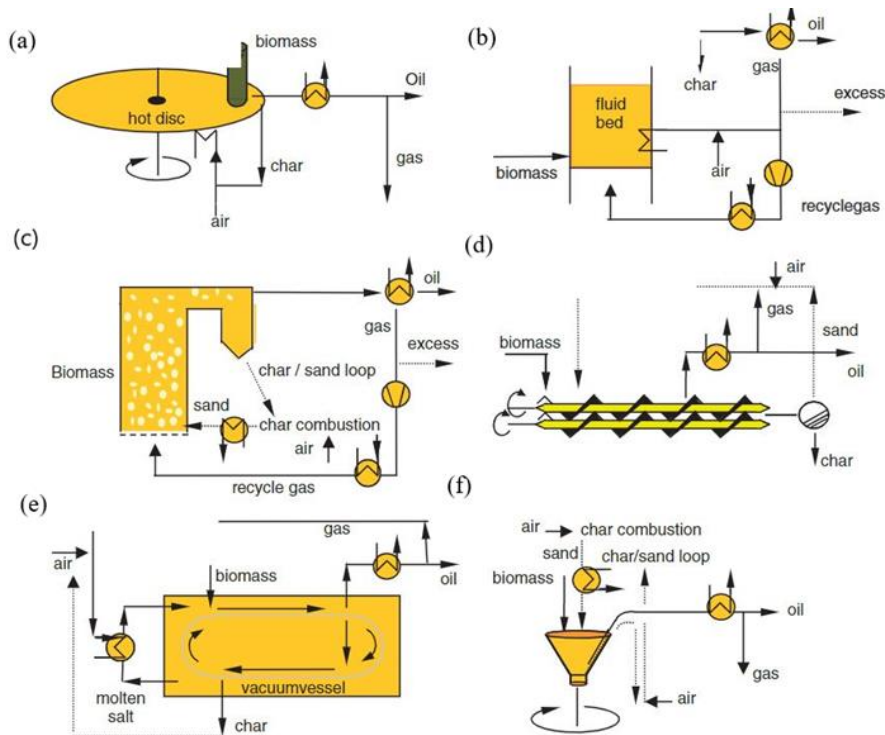


Figure 3: (a) Ablatif (b) Lit fluidisé (c) Lit fluidisé circulant (d) Vis (e) Vide (f) Cône rotatif
Technologies [8]

1.1.3.2. Optimisation des paramètres de pyrolyse pour l'amélioration de la production des composés phénoliques dans la fraction aqueuse

Composition des matières premières : La composition des matières premières influence les produits obtenus lors de la pyrolyse. Par exemple, la lignine du bois feuillu, qui contient beaucoup de sous-unités syringyle formant des radicaux plus stables [75], génère des grandes quantités de phénol alcoxy cétones [76]. La pyrolyse de la lignine du bois feuillu produit des diméthoxy-phénols tels que le 2,6-diméthoxy-4-méthyl-phénol et le 2,6-diméthoxy-4-propényl-phénol et le 2,6-diméthoxy-phénol alors que le bois résineux génère principalement du gâïacol et du 4-méthyl-2-méthoxyphénol [77].

La pyrolyse rapide de trois déchets agricoles à 500 °C dans un réacteur à lit fluidisé donne lieu à une fraction soluble dans l'eau avec des teneurs en phénols totaux (% en poids) de 0,66, 12,54 et 13,5 respectivement pour l'épi de maïs, la tige d'origan et la paille d'origan [78]. La pyrolyse du péricarpe des fruits du palmier blanc et les résidus de l'extraction de l'huile des graines du palmier blanc à 550 °C dans un réacteur à lit fixe donnent des rendements de bio-huile de 35 à 44 % en poids contenant 23-35 et 67-77 % en poids de phénols respectivement [79]

Prétraitement : Le prétraitement de la lignine Kraft au chlorure d'hydrogène augmente la production des phénols en raison du clivage des liaisons éther dans la matrice de lignine par des

réactions d'hydrolyse [80]. Pakdel et al., [81] ont montré que le trempage d'un mélange d'écorce d'épicéa, de sapin et d'écorce de pin dans l'eau pendant 48 h réduit le contenu phénolique global après la pyrolyse par rapport à la biomasse non traitée en raison de la réduction du contenu en cendres connues pour son rôle de catalyseur des réactions de décomposition de la lignine. Cependant, la fraction hydrophile contient de grandes quantités de flavonoïdes. Ce prétraitement donne lieu à un mécanisme de pyrolyse sélective et facilite également la diffusion rapide des produits dégradés formés à l'intérieur de la structure du bois [81].

Catalyseurs : En présence d'une zéolite, les phénols alcoxy subissent une dialcoxylation (dissociation des groupes contenant de l'oxygène) pour former des aromatiques et des phénols intermédiaires qui ne sont pas facilement désoxygénés. Par conséquent, une fraction élevée des sites acides de la zéolite à larges pores (FAU) avec un rapport Silicium/Aluminium optimal d'environ 15 catalyse la réaction de désoxygénation pour former des phénols plus stables [80]. La pyrolyse catalytique par micro-ondes du sapin de douglas en présence du charbon actif (AC) a montré que la teneur en phénol des bio-huiles (34 à 39 % en poids) est plus élevée que celle produite sans ajout d'AC (moins de 1% en poids) tandis que la teneur en gâïacol des bio-huiles est remplacée par les composés phénoliques et a diminué de 52 % (sans AC) à 3,5 % (avec ajout d'AC). Ceci est dû à l'hémolyse des liaisons O-CH par les produits volatils dérivés de la cellulose et les produits dérivés de la lignine qui agissent comme des donneurs/accepteurs de H ce et donc la stabilisation des gâïacols en tant que composés phénoliques par un don d'alkyle ou de H saturé provenant d'autres produits [82].

Température : En raison de différentes liaisons chimiques et la structure complexe de la lignine, la pyrolyse s'effectue à différentes températures pour les produits à valeur ajoutée voulus. La teneur en phénols augmente avec l'augmentation de la température en raison de la rupture des liaisons chimiques et elle diminue à une température de pyrolyse supérieure à 650 °C [80].

La pyrolyse des coques de palmiste constitué de 45,59 % en poids de lignine dans un réacteur à lit fluidisé à 475 °C a donné un rendement total en phénol et en composés phénoliques de 70 % en poids de la bio-huile. Ce rendement diminue avec l'augmentation de la température (512-533 °C) à cause de la décomposition du phénol ou de réactions vigoureuses avec d'autres composés dans les vapeurs de pyrolyse [83]. La pyrolyse de la lignine à des températures inférieures à 450 °C génère principalement des phénols alcoxy cétones notamment la vanilline et le diméthoxy-hydroxy-benzaldéhyde. Avec l'augmentation de la température, la quantité de ces pro-

duits diminue et plus d'alcoxy phénols se forme. Au-dessus de 550 °C, des composés phénoliques apparaissent et leur quantité augmente avec la température au détriment des alcoxy phénols [77].

Temps de séjour : Lors de la pyrolyse, un temps de séjour de 2,5 secondes est nécessaire pour que la réaction se termine en raison d'une limitation du transfert de chaleur. Le rendement en phénol augmente à un temps de pyrolyse plus long et atteint 52,6 % à 20 secondes [80].

Gaz vecteur : L'introduction de l'oxygène dans le gaz vecteur favorise la dépolymérisation et la formation de radicaux libres et il peut se comporter lui-même comme un radical libre. La pyrolyse rapide du pin radiata dans un réacteur à lit fluidisé à 290- 295 °C a montré que le rendement phénolique passe de 0,02 % en absence d'oxygène à 0,64 % lorsque la concentration d'oxygène est de 20 % [84].

Vitesse de chauffage : Une vitesse de chauffage rapide (10 °C/min) produit un rendement phénolique plus élevé, car elle facilite le transfert de chaleur entre les parois du réacteur et les particules et empêche les réactions de décomposition secondaires des composés phénoliques lorsque les vapeurs primaires sont rapidement évacuées du réacteur [81].

Taille des particules : L'utilisation des particules de taille fine contribue à la diminution du rendement en composés phénoliques, car elles ont tendance à accélérer les réactions d'échange de chaleur et elles forment un lit compact qui ne permet pas l'élimination de la vapeur [81].

Tableau 1: Récapitulatif des conditions optimales pour la production d'acide acétique et de composés phénoliques par pyrolyse

Facteur	Acide Acétique	Composés phénoliques
Type de biomasse	Résidus agricoles riches en hémicellulose [51].	Résidus agricoles [78] et biomasse ligneuse [76][77]
Prétraitement	Prétraitement fongique (pourriture blanche) [57]	Prétraitement au chlorure d'hydrogène [80]
Catalyseurs	Utilisation de ZnCl ₂ [58], zéolithe de type NaY [59], Al-MCM-41 [60].	Utilisation de zéolite FAU avec un rapport Silicium/Aluminium d'environ 15 [80]. Utilisation du charbon actif [82].
Taille de particules	Particules de taille plus grande [63]	Particules de taille plus grande [81]
Température	230-370 °C [66]	475 °C-650 °C [80] [83] [77]
Humidité	Biomasse avec une teneur en humidité de 60,5 % [67]	-
Gaz vecteur	Débit modéré d'azote [69][70]	Utilisation de l'oxygène pour favoriser la dépolymérisation et la formation de radicaux libres [84]
Temps de séjour	Chauffage rapide (1-2 secondes) [55]	Temps de séjour de 2,5 secondes à 20secondes pour maximiser le rendement en phénol [80]
Vitesse de chauffage	Vitesses de chauffage modérées (1-10 K/min) [35, 55]	Vitesse de chauffage rapide (10 °C/min) [81]
Type de réacteur	Réacteur à lit fluidisé, réacteur ablatif, réacteur à vis sans fin [73, 74]	Réacteur à lit fluidisé [83]

1.2. Filtration membranaire

1.2.1. Généralités sur les procédés membranaires

En fonction de la pression transmembranaire, les membranes de filtration peuvent être classées en membranes basse pression généralement inférieures à 100-200 kPa notamment les membranes de microfiltration (0,1 à 10 μm), d'ultrafiltration (2-100 nm) et en membranes haute pression fonctionnant à des pressions transmembranaires supérieures à 200 kPa telles que les membranes de nanofiltration (0,5-2 nm) et à osmose inverse.

La variation de la pression transmembranaire permet aux systèmes membranaires de fonctionner à flux de perméat constant [85].

La loi de Darcy qui décrit la circulation en régime laminaire à travers les pores de la membrane poreuse et la proportionnalité entre la densité de flux obtenue et la différence de pression appliquée (pression transmembranaire) et permet de calculer le flux en utilisant l'équation (1) [86] :

$$J_p = \frac{L_p \Delta P}{\mu} \quad \text{Équation (1)}$$

Avec J_p = le flux de la membrane (m/s), L_p = la perméabilité hydrodynamique du solvant ($\text{m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$), μ = la viscosité de la solution ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) et ΔP = Pression transmembranaire (Pa).

La différence de concentration entre le perméat et le rétentat entraîne l'apparition de la pression osmotique (transfert des composés du compartiment le moins concentré (perméat) vers le plus concentré (rétentat)) qui s'oppose en partie à la pression appliquée. Le modèle osmotique permet de calculer le flux de perméation selon l'équation 2 [87] :

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_m} \quad \text{Équation (2)}$$

Avec J_p = le flux de la membrane (m/s), $\Delta \pi$ = la pression osmotique (Pa), ΔP = Pression transmembranaire (Pa), R_m = la résistance hydraulique de la membrane ($\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$) et μ = la viscosité dynamique ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

Etant donné que le transport de masse se fait par convection dans les membranes d'ultrafiltration (UF) et par diffusion dans les membranes d'osmose inverse (RO) et que la nanofiltration (NF) se situe entre les deux procédés, le transfert des solutés dans les membranes de NF peut être convectif et diffusif [88].

Lors d'une filtration membranaire et avant d'atteindre un état stable, les composants sont transférés avec un flux convectif vers la surface de la membrane qui est plus important que le reflux de diffusion vers la solution ce qui engendre l'effet de la polarisation de concentration (Figure 4) [89].

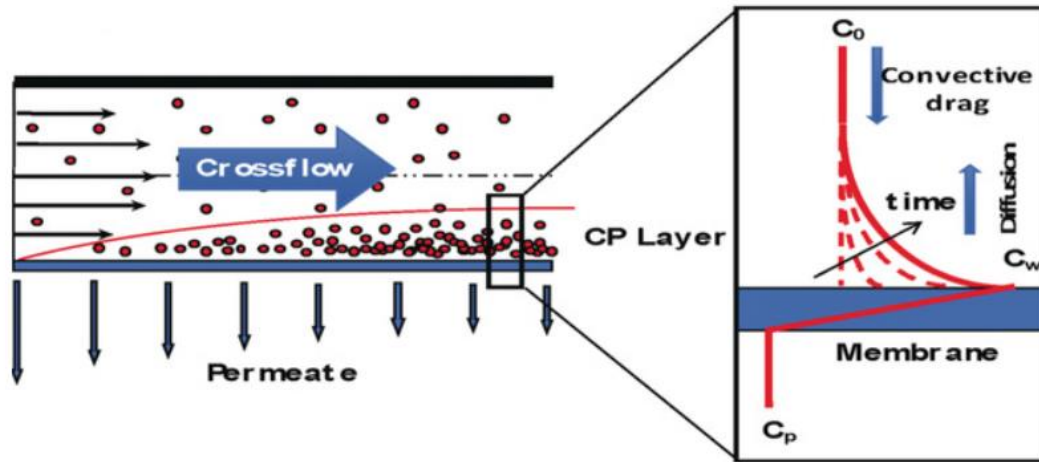


Figure 4: Représentation schématique de la concentration de polarisation [89].

Dans la couche de polarisation, plus le gradient de concentration est grand, plus le transport rétrodiffusif est important et par conséquent le flux de perméation est décrit par le modèle du film (l'équation 3) [90] :

$$J_p = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p}\right) \quad \text{Équation (3)}$$

Avec J_p = flux de perméation (m/s), D = coefficient de diffusion des espèces considérées (m^2/s), δ = épaisseur de la couche de polarisation (m), c_m = concentration à la surface de la membrane (g/l), c_p = concentration dans le perméat (g/l) et c_b = concentration dans la solution d'alimentation (g/l).

1.2.2. Conditions opératoires

1.2.2.1. Acide acétique

Pression transmembranaire : En général, le flux et la rétention de soluté augmentent en parallèle avec l'augmentation de la pression transmembranaire. L'effet à haute pression transmembranaire se traduisant par la diminution du flux de perméation est aussi valable, car la taille moyenne des pores de la couche active de la membrane diminue ce qui génère l'effet de compression de la membrane [91].

Des expériences réalisées avec des solutions de soluté unique d'acide acétique (7 % en poids) en utilisant quatre types de membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (RO) commerciales (GE Osmonics Desal DK, Koch MPF 34, GE Osmonics RO SA, et GE Osmonics RO CE) ont montré que le flux de solution d'acide acétique à travers les membranes a diminué dans

la séquence Desal DK > RO CE > Koch MPF 34 > RO AG alors que la rétention d'acide acétique suivait l'ordre inverse [92]. Ces résultats peuvent être expliqués par le modèle de diffusion de solution qui se base sur l'équilibre thermodynamique et considère que la matrice de la membrane est homogène et essentiellement non poreuse [88]. Selon le modèle de diffusion, l'augmentation de la pression transmembranaire est responsable de l'augmentation du flux de solvant (l'eau) plus rapidement que le flux de soluté (acide acétique) ce qui engendre la rétention de l'acide acétique [92].

Outre la pression transmembranaire, la pression osmotique est une force qui doit également être contrôlée pour permettre au perméat de se déplacer à travers la membrane du côté du rétentat au côté du perméat. Lorsque la concentration d'acide acétique est élevée dans une solution d'hydrolysate d'érable, la pression osmotique est nettement plus importante et il faut donc appliquer une pression plus élevée pour maintenir le même débit de perméat [93].

Interactions intermoléculaires : Lors de la filtration membranaire, la rétention d'acide acétique pouvait être altérée en présence d'autres composés organiques en raison des interactions intermoléculaires. Teella et al. [92] ont évalué la variation des rétentions d'acide acétique et de glucose pour une solution binaire (7 % en poids d'acide acétique et 15 % en poids de glucose). Ils ont montré que la rétention d'acide acétique en présence de glucose a diminué par rapport à sa rétention dans une solution de soluté unique. La rétention d'acide acétique est négative en présence de xylose alors qu'elle peut atteindre 6,6 % en l'absence de xylose. Ceci est attribué aux interactions intermoléculaires et spécifiquement à la couche de polarisation de concentration formée en raison de la rétention élevée de xylose. La formation de cette couche dynamique à la surface de la membrane facilite le transport d'acide acétique [25].

Étant donné que la rétention d'acide acétique est faible en raison des interactions intermoléculaires et que le vinaigre du bois utilisé dans ce présent travail contient divers composés organiques (des sucres, des phénols, des furanes), la récupération de l'acide acétique dans le perméat sera efficace.

Membrane : Une membrane idéale pour le fractionnement du vinaigre du bois en acide acétique (perméat) et en phénols (rétentat) se caractérise à la fois par un flux de perméabilité élevé et par un taux de rétention faible de l'acide acétique.

La membrane TFN modifiée par SiO₂ peut améliorer les propriétés, à savoir l'augmentation du flux de perméat qui est devenu deux fois plus élevé que celui de la membrane NF pure et la résistance à l'acide et par conséquent augmenter la durée de vie de la membrane. Ce phénomène peut être attribué à la conversion des groupes —Si—OH de HGPN-SiO₂ en état d'hydratation

[Si(OH₂)⁺] en capturant les ions hydrogène pour affaiblir leurs attaques sur les groupes carbonyles d'une part et la formation de molécules d'acide organique après l'hydrolyse des liaisons ester d'autre part qui inhiberaient l'hydrolyse des liaisons amide [94]. Par ailleurs, une étude a montré que la membrane NF composite CD-polysulfone est peu affectée par la concentration élevée en acide acétique [91] et par conséquent l'utilisation de ces membranes pour la séparation de l'acide acétique du vinaigre du bois peut être efficace.

Solution d'alimentation : Les performances de séparation des membranes NF sont influencées par la concentration de la solution d'alimentation qui conduit à la diminution du flux de perméation lorsqu'elle augmente [91] [25]. Lors des expériences menées avec une fraction aqueuse modèle de bio-huile contenant des concentrations allant jusqu'à 34 % en poids de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'hydroxyacétone, du furfural, du gaiacol, du catéchol et du glucose, toutes les membranes de nanofiltration et osmose inverse ont été irréversiblement endommagées en raison de la présence du gaiacol [92].

Couche limite : La couche limite se situe à l'interface de la membrane et du fluide et se caractérise par un écoulement laminaire et un coefficient de transfert des composants faible. Pour réduire l'épaisseur de la couche limite des solutions avec une viscosité élevée et la résistance de transfert de masse, un débit d'alimentation élevé augmente la vitesse tangentielle des fluides et apporte un écoulement turbulent qui brise la couche limite et par conséquent il permet l'augmentation du flux de perméation [91].

Caractéristiques de charge : Le pH de la solution d'alimentation est un facteur important régissant les performances de la filtration membranaire pour la séparation de l'acide acétique. Même si le diamètre de l'acide acétique (0,38 nm) représente environ un tiers de la taille des pores de la membrane NF (~ 1 nm), l'exclusion stérique à elle seule ne peut pas assurer la perméation (passage), c'est-à-dire une faible rétention des molécules d'acide acétique à travers la membrane [25]. Le degré de dissociation de l'acide acétique peut être obtenu en fonction du pH par exemple lorsque le pH de la solution d'alimentation est égal à 3, 98,3 % d'acide acétique est sous sa forme neutre et 1,7 % est déprotoné sous forme d'acétate alors que lorsqu'à pH = 9, l'acétate chargé négativement augmente à 99,99 % [90]. Lorsque le point isoélectrique de la membrane est inférieur au pH de la solution, la membrane devient chargée négativement ce qui génère l'effet Donnan provenant des interactions électriques et qui se traduit par la répulsion des molécules chargées négativement en solution (acétate) par la membrane chargée négativement [90]. À titre d'exemple, la rétention d'acide acétique passée de -3 % à pH 2,9 à plus de 90 % à pH 9,1 avec la membrane Desal-5 DK [25]. Dans notre étude, le pH du vinaigre du bois est 2,83 ce qui engendre l'augmentation de la teneur en acide acétique sous forme neutre et par

conséquent il faut choisir une membrane dont le pH isoélectrique est inférieur au pH de la solution (charge globale négative) pour permettre une attraction électrique.

1.2.2.2. Composés phénoliques

Effet de la température : La rétention de la membrane Desal DK GE Osmonics vis-à-vis des composés phénoliques de la saumure d'artichaut révèle une augmentation du flux de perméat de 0,99 kg/m²h à 9,46 kg/m²h lorsque la température passe de 15 à 30 °C, due à la réduction de la viscosité de la solution d'alimentation, sans affecter la composition du concentré final [95]. Pour la séparation de l'acide acétique du 2,6-diméthoxyphénol, le facteur de séparation le plus élevé de l'acide acétique sur le 2,6-diméthoxyphénol s'est avéré être de 29,9 à 25 °C (20 bars) avec la membrane NF Desal DK et de 26,0 à 25 °C (30 bars) avec une membrane RO SE [96].

Effet du pH de la solution : La répulsion électrostatique des ions à l'interface membrane-solution est un critère déterminant dans la séparation des phénols.

La séparation des phénols (Phénol (9,4 to 108 ppm), P-cresol (108 ppm), P-chlorophenol (129 ppm)) par osmose inverse à 34 atm est rendue possible grâce à la dissociation des molécules en augmentant le pH de la solution d'alimentation. Étant donné que le pKa du phénol à 25 °C est 10,08 et que le phénol est non dissocié à pH = 6,3, des séparations négatives de solutés atteignent -5 % (un enrichissement du perméat en phénol) tandis que lorsque le phénol est dissocié 100 % à pH = 12,3, la séparation est positive (92 %). Cette séparation peut être meilleure sans l'hydrolyse du matériau de la membrane causée par le pH élevé (>11) des solutions d'alimentation. L'ordre de séparation des solutés dans l'osmose inverse correspond à l'ordre de dissociation des solutés. Par exemple à un pH d'alimentation de 10,5, le degré de dissociation du p-chlorophénol (91 %) est plus élevé que celui du phénol (66,96 %) et du p-crésol (60 %) et par conséquent les séparations étaient respectivement de 78 %, 55 % et 28 % [97].

Membranes : Conidi et *al.*, [98] a montré que la membrane NF270, dotée d'une couche active en polyamide, est la plus performante pour la concentration des composés phénoliques en raison de sa sélectivité et sa résistance au colmatage contrairement aux membranes NFPE5 10 et N30F, dont la couche active est en polyéthersulfone (PES), présentant un indice de colmatage plus élevé en raison de leur nature hydrophobe.

Les performances de séparation des membranes NF90 et BW30XFR dont la couche active est composée de polyamide entièrement aromatique ont été altérées ; ces membranes en polyamide sont sensibles à des concentrations élevées en composés phénoliques (gaiacol (~1,5 % en poids) et phénol (~5 % en poids) en raison de la déprotonation des composés phénoliques

(pKa ~ 10) en ions phénoxydes notamment C₆H₅O⁻ qui pourraient réagir avec un groupe amide sur la membrane et le convertir en un ester [92].

Pression transmembranaire : Une filtration membranaire des hydrolysats issus de la liquéfaction hydrothermale a été réalisée pour séparer les monophénols des acides. En utilisant la membrane SE RO à une pression transmembranaire de 20 bars, les taux de rétention obtenus pour les phénols, 2-méthoxyphénol et 2,6-diméthoxyphénol étaient respectivement de 76,54 %, 82,23 % et 76,19 % et par conséquent les concentrations dans le rétentat étaient 5,4, 4,4 et 5,0 fois supérieures à celles de la concentration initiale des hydrolysats [96].

En synthèse, en s'appuyant sur les conclusions des études précédemment citées, les conditions optimales préconisées pour la séparation membranaire du vinaigre du bois en acide acétique (perméat) et en composés phénoliques (rétentat) sont présentées dans le tableau 2.

Dans ce contexte, un article de revue 'Ghita Bennani, Patrick Brassard, Adama Ndao, Etienne Leroux, Stéphane Godbout, Kokou Adjallé. Acetic acid production from lignocellulosic biomass pyrolysis and recovery via membrane process' est en cours de révision et pourrait apporter des éclairages supplémentaires sur la production d'acide acétique à partir de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique et de sa récupération par les procédés membranaires.

Tableau 2: Conditions optimales pour la séparation membranaire de l'acide acétique et des composés phénoliques dans le vinaigre du bois

Conditions opératoires	Acide acétique	Composés phénoliques
Pression transmembranaire	Les membranes Desal DK a démontré de bons résultats en termes de flux d'acide acétique [92].	L'utilisation d'une pression relativement faible (10 bars pour la DK NF et de 20 bars pour la SE RO) peut garantir la performance de séparation de l'acide acétique des phénols et une récupération élevée de l'acide acétique [96]
Interactions intermoléculaires	Les interactions intermoléculaires avec d'autres composés organiques tels que le glucose ou la xylose favorisent une faible rétention d'acide acétique et une récupération efficace dans le perméat [92].	-
Membrane	Les membranes NF composite CD-polysulfone et Desal-5 DK ont montré une résistance satisfaisante à la concentration élevée d'acide acétique [91] [25].	Les membranes NF90 et BW30XFR dont la couche active est composée de polyamide entièrement aromatique sont sensibles à des concentrations élevées en composés phénoliques [92]
Solution d'alimentation	Les concentrations élevées d'acide acétique et de composés phénoliques peuvent endommager les membranes, il est donc important de maintenir la concentration dans une plage appropriée pour assurer une séparation efficace [92].	
Caractéristiques de charge	Le pH de la solution d'alimentation ne doit pas dépasser le pKa de l'acide acétique (environ 4,76) pour favoriser la dissociation des phénols en ions chargés négativement et leur rétention par une membrane chargée négativement. Par ailleurs, l'acide acétique reste principalement neutre, facilitant sa perméation à travers la membrane [25][90] [97].	

2. Problématiques, Hypothèses et objectifs

2.1. Problématique et but du projet

- Il est estimé que 19 % de la production mondiale de canneberge provient du Canada. Au Québec, la production de canneberge a augmenté d'environ 35,3 % entre 2008 et 2011 générant environ 23 000 tonnes par an de résidus de canneberge au centre du Québec, selon l'association des Producteurs de Canneberges du Québec (APCQ) [99]. Ces résidus sont souvent entreposés dans la ferme, constituant ainsi une problématique environnementale qui peut aussi affecter des canneberges produites. C'est dans ce contexte que le ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (MDDELCC) étudie la possibilité d'interdire l'entreposage de ces résidus pour une durée de plus de 12 mois. En effet, la production des canneberges se fait sur des sols à nappe phréatique élevée et ils reçoivent de faibles quantités d'engrais générant des processus biogéochimiques qui mènent à la production de gaz à effet de serre [100]. C'est pour cette raison que l'APCQ cherche donc activement des voies de valorisation possible pour leurs résidus (**Problématique 1**).
- Une autre problématique est la prise de conscience du secteur agricole québécois sur les effets négatifs des produits phytosanitaires conventionnels sur l'écosystème, les espèces non ciblées, la santé humaine et l'apparition d'individus résistants chez les insectes et/ou les microorganismes. Ainsi, l'APCQ est à la recherche de nouveaux produits à valeur ajoutée ayant des potentiels herbicides, biocides et biostimulants (**Problématique 2**).

C'est dans ce contexte qu'intervient ce projet dont le but est de faire de la problématique 1, une solution à la problématique 2. Il s'agit d'abord de produire du vinaigre du bois par pyrolyse des résidus de canneberges (actuellement entreposés) ; ensuite de fractionner le vinaigre de bois par un procédé de séparation membranaire en ses principaux composants (acide acétique et composés phénoliques), qui seront utilisés séparément comme herbicide et biostimulant/biocide dans le domaine agricole.

2.2. Hypothèse

Hypothèse générale : La pyrolyse des résidus de canneberge produit une phase aqueuse qui peut être séparée au moyen des procédés de filtration membranaire en deux fractions (composés phénoliques et l'acide acétique) afin de les valoriser séparément (acide acétique comme herbicide et les composés phénoliques comme biostimulant/biocide).

Hypothèse spécifique :

- La pyrolyse des résidus de canneberges peut générer un rendement élevé en vinaigre de bois (VB) avec une haute teneur en acide acétique et composés phénoliques ;
- L'optimisation des conditions opératoires de la filtration membranaire peut permettre de concentrer les composés phénoliques dans le rétentat et de récupérer l'acide acétique dans le filtrat appelé « perméat ».
- L'acide acétique a des propriétés herbicides et les composés phénoliques ont un effet germicide, biostimulation/biocide.

2.3.Objectifs

Objectif 1 : Caractérisation des résidus de canneberges et optimisation des conditions de pyrolyse pour l'obtention d'une phase aqueuse du vinaigre de bois contenant une concentration élevée d'acide acétique, et des composés phénoliques d'intérêt pour l'agriculture.

Objectif 2 : Optimisation des procédés de séparation/filtration membranaire (nanofiltration et osmose inverse) pour le fractionnement du vinaigre en acide acétique et en composés phénoliques

Objectif 3 : Évaluation de l'activité herbicide de l'acide acétique et celle de biostimulation/biocide des composés phénoliques.

3. Méthodologie

3.1. Caractérisation des principaux composants des résidus de canneberges

La composition des résidus de canneberge est dominée par les tiges ligneuses et fines et les feuilles recueillies après la récolte des fruits de canneberge. Une petite quantité de baies endommagées sont également présentes dans ces résidus (Figure 5). Toutefois, leurs proportions exactes restent indéfinies.



Figure 5 : Composition des résidus de canneberge

3.1.1. Analyse élémentaire

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un analyseur élémentaire, modèle Truspec Micro développé par Leco. Le principe de l'appareil se fait en 2 étapes : combustion à 1000 °C et ensuite, analyse de différents gaz à l'aide de détecteurs infrarouges (carbone, hydrogène et soufre) et d'un détecteur à conductivité thermique (azote).

3.1.2. Teneur en fibres (hémicellulose, cellulose et lignine)

La méthode d'analyse globale de Van Soest et al., [101] permet des mesures globales et directes des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine insoluble dans l'acide. Cette méthode implique une étape de solubilisation de l'hémicellulose dans une solution de solvant « fibre détergente acide (ADF) » contenant un réactif bromure de cétyl triméthylammonium (2 % p/v) et de l'acide sulfurique concentré (2,8 % v/v) et une étape de solubilisation de la cellulose dans une solution d'acide sulfurique (72 % p/p) pendant 3 h. Cette étape détermine la lignine insoluble, souvent appelée « lignine détergente acide (ADL) », avec correction par détermination des cendres en chauffant la biomasse finale (ADL) à 550 °C pendant 5 h pour obtenir les cendres.

Les valeurs d'hémicelluloses, de cellulose et d'ADL sont obtenues par gravité via une pesée après chaque étape :

$$\begin{aligned}\% \text{extraits} &= 100 (\%) - \text{NDF} (\%) \\ \% \text{Hémicelluloses} &= \text{NDF} (\%) - \text{ADF} (\%) \\ \% \text{Cellulose} &= \text{ADF} (\%) - \text{ADL} (\%) \\ \% \text{Lignine} &= \text{ADL} (\%) - \text{cendres} (\%)\end{aligned}$$

3.2. Conditions opératoires de la pyrolyse

Environ 650 g de résidus de canneberge sont broyés et tamisés pour avoir une taille de particules de 2-5 mm, et ensuite placés dans la trémie d'alimentation du pyrolyseur. Deux taux d'humidité (10 % et 20 %) ont été utilisés pour l'optimisation des paramètres opératoires. Le débit d'azote injecté dans la trémie est de 5 l/min. L'azote assure que la réaction de pyrolyse se produise dans un environnement sans oxygène.

Le matériel arrive dans la chambre de réaction à vis verticale. Ce dernier est un tube en acier de 2,54 cm de diamètre constitué d'un bloc de cuivre de 254 mm de long chauffé par deux éléments chauffants (2 x 1 500 Watts). La température de pyrolyse varie entre 400- 550 °C.

La vitesse de rotation des vis peut être commandée individuellement par des moteurs réducteurs contrôlant ainsi le débit d'alimentation (3,5 g/min).

Le temps de résidence du matériel dans la chambre de réaction est 100 secondes. La température du réservoir (31,4 cm de haut et 16,8 cm de diamètre) contenant le charbon est 200 °C. De plus, les particules fines sont séparées du gaz par un déflecteur intérieur (10,2 cm de diamètre et 10,5 cm de long) placé à la sortie du réacteur. Le gaz est alors évacué par une ouverture dans la partie supérieure du réservoir et il est dirigé vers le système de condensation à contre-courant. Ce dernier est composé de trois condenseurs : (1) un premier condenseur : La puissance thermique est fournie par un élément chauffant à une température de 180 °C et permet de récupérer l'huile pyrolytique dans le réservoir en acier inoxydable ; (2) un deuxième tube de condensation : La température est fixée à 120 °C. Le glycol est combiné avec de l'eau dans le circuit de refroidissement. Une phase aqueuse est récupérée dans le deuxième réservoir ; (3) un troisième condenseur : Le refroidissement est effectué avec l'eau et la glace à une température de 4 °C.

Les rendements rapportés sont définis comme suit :

$$\begin{aligned}Y\% \text{ biochar} &= \text{masse char} / \text{masse biomasse} ; \\ Y\% \text{ phase aqueuse} &= \text{masse phase aqueuse} / \text{masse biomasse} ; \\ Y\% \text{ phase organique} &= \text{masse phase organique} / \text{masse biomasse}.\end{aligned}$$

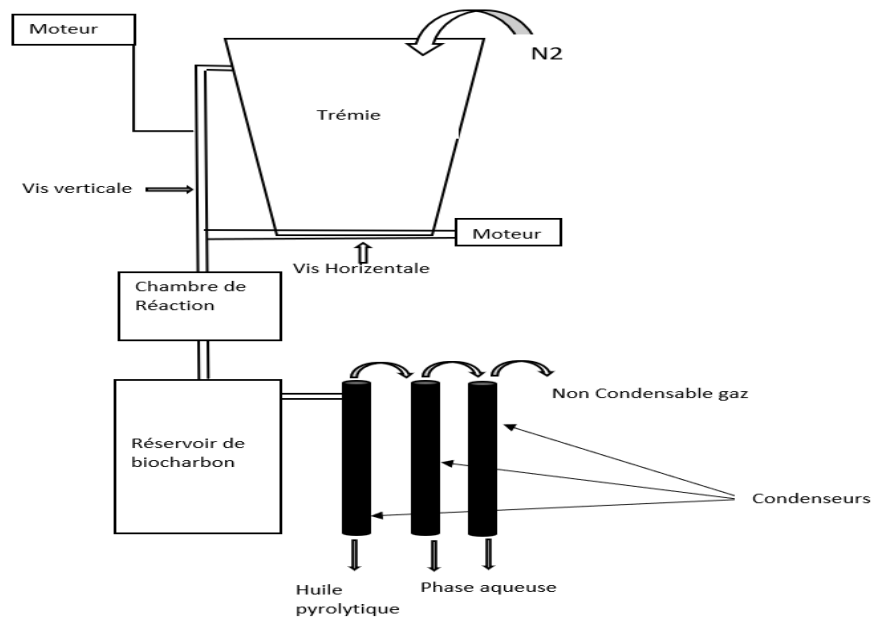


Figure 6: Dispositif expérimental du réacteur à vis verticale

3.3.Filtration membranaire

L'unité de filtration est composée d'un module à membrane (Sepa CF II, GE Osmonics, Fairfield CT, USA), une pompe hydraulique manuelle (Spx Power team), un réservoir d'alimentation avec des volumes de traitement de 1 à 4 L, une pompe à haute pression 600 psi (Hydra-Cell (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN)), des manomètres et une éprouvette pour la mesure du débit (figure 7).

Après avoir inséré la plaque de membrane entre le toit en acier et la plaque de base de l'unité de membrane, le port hydraulique de l'unité de membrane a été soulevé avec une pompe à main hydraulique. Cette procédure a été effectuée jusqu'à ce que la pression atteigne la pression de fonctionnement pour comprimer la cellule à membrane et l'empêcher de s'ouvrir à haute pression. Ensuite, 800 ml du vinaigre du bois placés dans le réservoir d'alimentation.

Avant chaque expérience, de l'eau distillée a été utilisée pour mesurer la perméabilité de la membrane. Ensuite, les membranes d'une surface de 150 cm² conservées dans une solution de métabisulfite 1 % ont été placées dans le module à membrane.

Ainsi, un taux d'alimentation de 3 L/min a été accordé dans toutes les expériences menées à une température de 20 °C.

La pression appliquée à la membrane a été augmentée en baissant la vanne jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur souhaitée. Des expériences ont été réalisées à des pressions de 200, 400 et 600 psis (Pression d'opération pouvant aller jusqu'à 600 psis). Le flux a été mesuré pour chaque condition expérimentale.

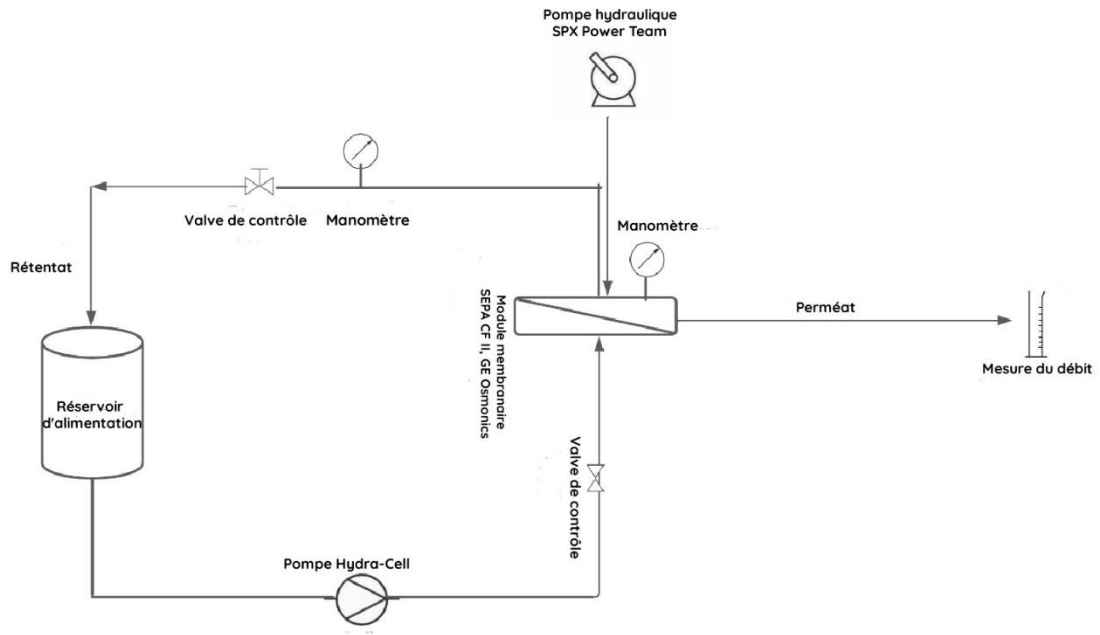


Figure 7: Représentation schématique de l'unité membranaire.

3.3.1. Sélection des membranes (types et tailles) et conditions opératoires

Les couches actives de la membrane NF et d'osmose inverse dont la coupure de poids moléculaire est supérieure à 100 g/mol ont été utilisées (Tableau 3). Par conséquent, l'acide acétique ayant un poids moléculaire 60 g/mol inférieurs à la valeur seuil de la membrane NF serait récupéré dans le perméat et les phénols vont se trouver dans le rétentat.

Tableau 3: Caractéristiques des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse utilisées

	NF-90	DESAL DL	BW30
Fabricant	Dow Filmtec	GE Osmonics DK	Dow Filmtec
Matériau	Une couche active à base de polypyrrolidone et benzotriazinamide et benzotriazinamide (Polyamide entièrement aromatique)	Polypyrrolidone-amide semi-aromatique	Polyamide
MWCO (fabricant)	200	150–300 Dalton	~100
Rejet de NaCl (%)	95	<50	99,5% NaCl
Pression d'essai	70 psi	40 bar	600 psig
Plage de pH recommandée (fabricant)	4–11	2–11	2-11
Charge de la membrane (pH 7)	Negative	-	-
Perméabilité à l'eau pure	2,49 (L/ (m ² jour kPa) à 25 °C)	8,3 L/ h m ² bar à 30°C	-

- : Non identifié

3.4.Méthodes analytiques et traitement des données

3.4.1. Analyse des pyrolysats/ Rétentats/ Perméats avec la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS)

Une colonne cp-wax 57 cb a été utilisée pour la caractérisation des pyrolysats, des perméats et des rétentats. La température d'injection a été maintenue à 250 °C. Le gaz vecteur est l'hélium et le débit de la colonne était maintenu à 1,0 ml min⁻¹. Le spectromètre de masse fonctionne en mode ionisation électronique à 70 eV. Les composés ont ensuite été identifiés en comparant les résultats aux valeurs de la bibliothèque informatique.

La quantification de l'acide acétique a été réalisable en utilisant l'étalon interne. Pour les autres composés organiques, la quantification est basée sur des pourcentages de surface de pic relative de chaque composé par rapport aux surfaces de pic totales obtenues à partir du chromatogramme (rendement relatif). Ces aires de pic relatives sont ensuite additionnées en fonction de leurs catégories associées.

$$\text{Rendement relatif (\%)} = \frac{P_s}{P_{\text{total}}} * 100$$

Avec P_s est la surface du pic de certains produits identifiés, P_{total} est la surface totale du pic des produits détectés.

3.4.2. Détermination des paramètres de filtration

3.4.2.1. Perméabilité intrinsèque à l'eau pure

La perméabilité (A_{ipw}) est une caractéristique intrinsèque de la structure membranaire. Elle est calculée en fonction de la viscosité (μ), du flux de perméat d'eau (J_p) et de la pression transmembranaire (ΔP) et correspond à la pente de la droite dont l'origine passe par (0, 0). La perméabilité de l'eau pure a été mesurée avant et après la filtration membranaire du vinaigre du bois afin d'évaluer l'intégrité de la membrane en termes de perméabilité.

3.4.2.2. Flux de perméat

Pour la détermination du flux de perméat J_p (m/s), l'équation suivante a été utilisée :

$$J_p = \frac{Q}{A}$$

Où Q est le débit volumétrique ($\frac{m^3}{s}$), A est la surface de la membrane (m^2)

3.4.2.3. Taux de la rétention

Un échantillon de chaque perméat et de concentrat généré durant les essais seront récoltés et analysés. Le taux de rétention (TR) de l'acide acétique sera calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{TR (\%)} = (1 - \frac{C_p}{C_0}) * 100$$

Où C_0 = concentration de l'acide acétique dans la solution d'alimentation (mg/L) ; C_p = concentration de l'acide acétique dans le perméat (mg/L).

3.5. Tests de biostimulation/biocide et d'herbicide

3.5.1. Tests de Biostimulation avec le rétentat (phénols)

Un test de germination a été conduit dans le but d'évaluer le potentiel des phénols récupérés dans le rétentat après filtration membranaire du vinaigre du bois en tant que substrat horticole. Des graines de basilic, de persil et de sauge de taille et de poids égaux ont été plantées dans des pots (6,8 x 7,87 cm) remplis de terreau et placés dans notre laboratoire où la température était

maintenue entre 20 °C et 25 °C. Pour atteindre 65 % d'humidité relative, le terreau a été humidifié avec 7,6 ml d'eau distillée en prenant en considération le pourcentage du rétentat à différentes concentrations (0,5, 1, 1,5, 2 et 2,5 %) avant le remplissage.

Neuf graines ont été semées par pot jusqu'à une profondeur de plantation d'environ 1 cm et avec un espacement entre les semences de 2,5 cm. Enfin, les pots ont été recouverts d'un film plastique pour conserver l'humidité.

Les semis ont été considérés comme émergés lorsque les cotylédons étaient libres du sol. Les graines ont été comptées en continu toutes les 24 heures au moment où les premières plantules ont émergé (après 48 h) jusqu'à ce que le pourcentage d'émergence soit constant sur une période de 48 heures.

Les traitements ont été réalisés en triplicata afin de veiller à la répétitivité des résultats.

3.5.2. Test d'herbicide avec le perméat

Des expériences en laboratoire ont été menées pour déterminer l'effet herbicide du perméat du vinaigre du bois.

3.5.2.1. Site d'échantillonnage

Les coordonnées géographiques du site d'échantillonnage (les jardins VMO) sont - 72.40189830 ° (longitude) et 45.86137170 ° (latitude).

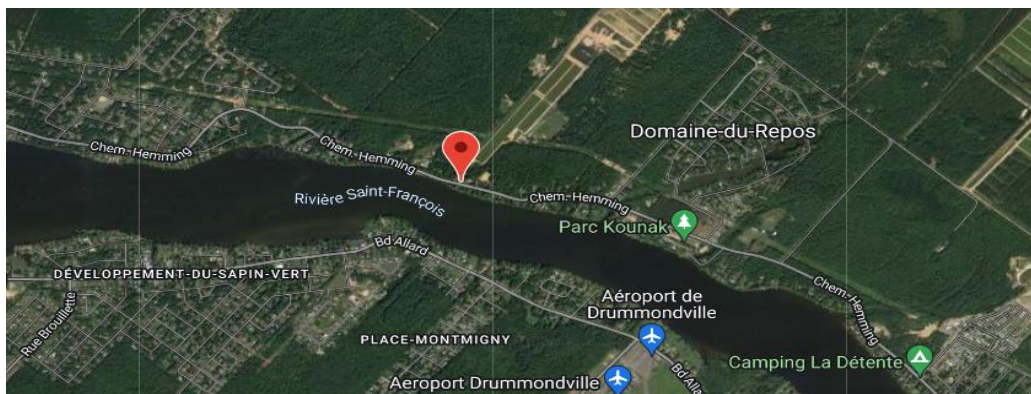


Figure 8: Site d'échantillonnage des mauvaises herbes

3.5.2.2. Identification morphologique des mauvaises herbes

A. Trèfle blanc (*Trifolium repens*) :

Les plantes sont de petite taille à tiges couchées stolonifères radicales aux nœuds. Les feuilles sont trifoliolées à long pétiole. Les folioles sont non denticulées, vertes et présentent une tache centrale blanchâtre en forme de V. Les fleurs sont blanches à rosées et caractérisées par une

inflorescence globuleuse à long pédoncule. Cette espèce est très envahissante dans notre site d'échantillonnage et difficile à contrôler (Figure 9).



Figure 9: Trèfle blanc (*Trifolium repens* L.)

B. Chientent (*Agropyron repens*, (L.) Beauv.)

Les rhizomes se caractérisent par la présence de nœuds et d'entrenœuds qui donnent naissance à des racines et des ramifications. Ces dernières se tournent vers le haut et se transforment en tiges feuillues dressées d'une hauteur d'environ 30 cm. Les feuilles sont plates et presque lisses (Figure 10).



Figure 10: Chientent (*Agropyron repens*, (L.) Beauv.)

3.5.3. Analyse des paramètres

3.5.3.1. Pourcentage de germination

$$G (\%) = \frac{n}{N} \times 100$$

Avec G est le pourcentage de germination, n est le nombre de graines germées, N est le nombre total de graines.

3.5.3.2. Chlorophylle totale

L'étude de la teneur en chlorophylle est réalisée en prélevant des feuilles fraîches pesant 250 mg, puis en les écrasant dans un mortier et en ajoutant ensuite 10 ml d'acétone à 80 % à température ambiante. Après une forte agitation, la solution est filtrée à l'aide du papier filtre Whatman 41. Le perméat est transféré dans une fiole jaugée et complété à 25 ml avec de l'acétone. Les mesures de la densité optique (DO) ont été effectuées par un spectrophotomètre à des longueurs d'onde d'environ 663 nm pour la chlorophylle (a) et à 645 nm pour la chlorophylle (b). Les concentrations de chlorophylle (en g/L) sont calculées selon les formules suivantes [102] :

$$\text{Chlorophylle a} = (0,0127 \text{ DO } 663) - (0,00269 \text{ DO } 645),$$

$$\text{Chlorophylle b} = (0,0229 \text{ DO } 645) - (0,00468 \text{ DO } 663),$$

$$\text{Chlorophylle totale} = (0,0202 \text{ DO } 645) + (0,00802 \text{ DO } 663).$$

3.5.3.3. Mesure la hauteur des plantes (cm)

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une règle graduée à partir du collet de la plante sur 2 plantes échantillonnées les plus longues.

3.5.3.4. Détermination de la concentration de l'acide acétique dans le perméat du vinaigre du bois et du vinaigre blanc

Une dilution de 10x a été effectuée pour le perméat et de 100x pour le Vinaigre blanc. Le volume injecté dans la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est de 0,7 µl. Les concentrations finales sont 120 000 mg/L et 4 400 000 mg/L respectivement pour le perméat du vinaigre du bois et le vinaigre blanc.

La concentration du perméat du vinaigre de bois représente une densité de 12 % et par conséquent une application sans dilution a été effectuée. Le choix de cette concentration vient du fait que son efficacité a été vérifiée sur le contrôle de trois mauvaises herbes retrouvées dans la culture de canneberges (graminée, jonc (*Juncus* spp) et scirpe (*Cyperaceae* spp)) [103].

3.5.3.5. Évaluation du Phytotoxicité du perméat

a) Dans les erlenmeyers

La phytotoxicité a été déterminée dans une expérience préliminaire en trempant 0,07 g des feuilles prélevées sur le trèfle blanc et le chiendent dans 10 ml du perméat à 12,0 % (v/v) pendant 10 min. Un témoin d'eau et du vinaigre blanc dilué à 12 % ont également été utilisés. Les feuilles ont été placées dans un bocal en verre contenant de l'eau pour maintenir une humidité

élevée pendant 1 heure. Les feuilles ont été ensuite placées dans des erlenmeyers contenant 15 ml d'eau désionisée et laissées à l'équilibre pendant 18 h sous agitation (250 tr/min). La conductivité des solutions contenant les feuilles a été mesurée et une estimation visuelle des dommages a été effectuée à ce moment-là.

L'évaluation des dommages comprend trois catégories : 0 indiquait peu ou pas de dommages (nécrose et apparence imbibée d'eau) ; + indiquait des dommages à presque la moitié de la feuille ; et ++ indiquait des dommages sévères à la plupart du disque foliaire.

Les solutions contenant les feuilles ont été autoclavées pendant 1 h et ont été équilibrées par agitation pendant 4 h avant que la conductivité ne soit à nouveau mesurée.

Les lésions foliaires causées par les traitements ont été calculées pour chaque feuille avec la conductivité avant autoclavage (fuite d'électrolyte causée par le traitement) divisée par la conductivité après autoclavage (fuite d'électrolyte maximale d'un disque foliaire tué). Les lésions foliaires causées par le traitement ont été exprimées en pourcentage de la conductivité maximale. Chaque traitement a été répliqué deux fois [104].

$$\text{Lésion foliaire (\%)} = \frac{\text{Conductivité avant autoclavage}}{\text{Conductivité après autoclavage}} * 100$$

b) Dans les pots

Les plantes sélectionnées ont le même état de maturité ; le chiendent portant entre deux et cinq tiges et le trèfle blanc portant entre deux et cinq fleurs. Elles ont été repotées dans des pots remplis avec 1005±2 g du sol sableux sec (plante (talle) /pot). Les pots ont été placés sur des bancs exposés à une photopériode naturelle et à température ambiante (15 à 20 °C).

Une injection localisée d'une quantité de 30 ml du perméat a été effectuée tout près du collet des mauvaises herbes à 6,5 cm de profondeur dans le sol, afin d'atteindre la zone racinaire et une quantité d'environ 10 ml a été pulvérisée pour assurer une couverture complète.

Un témoin d'eau et du vinaigre blanc dilué à 12 % ont également été utilisés. Chaque traitement a été répliqué deux fois.

- La Phytotoxicité des plantes a été observée visuellement en comparant la couleur des feuilles des plantes traitées à celle des plantes saines (contrôle), qui a été exprimée sur une échelle [105] :

0 = pas de poison,

0-5 % de la forme et la couleur des jeunes feuilles ne sont pas normales 1 = légèrement empoisonné,

> 5-20 % de la forme et la couleur des jeunes feuilles ne sont pas normales 2 = modérément empoisonné,

> 20-50 % de la forme et la couleur des jeunes feuilles ne sont pas normales 3 = sévèrement empoisonné,

> 50-75 % de la forme et de la couleur des jeunes feuilles ne sont pas normales 4 = empoisonnement très sévère,

> 75 % de la forme et de la couleur des jeunes feuilles ne sont pas normales, elles sèchent et tombent, la plante meurt.

- La phytotoxicité a été également évaluée par la mesure de la conductivité exprimant la fuite des électrolytes. 0.07 g prélevé sur le trèfle blanc et le chiendent ont été placés dans des erlenmeyers contenant 15 ml d'eau désionisée et laissés à l'équilibre pendant 18 h sous agitation (250 tr/min). La conductivité des solutions contenant les feuilles a été mesurée avant et après l'autoclavage pendant 1 h et l'agitation pendant 4 h.

Les lésions foliaires causées par le traitement ont été exprimées en pourcentage de la conductivité maximale. Chaque traitement a été répliqué deux fois [104].

4. Résultats et Discussion

4.1. Caractérisation des résidus de canneberges

Les résidus de canneberge sont principalement composés de lignine avec une teneur de 43,9 % (tableau 4). La teneur élevée en lignine confère une résistance au transfert de masse, rendant difficile l'extraction efficace des composés à valeur ajoutée [106]. De ce fait, certaines méthodes de valorisation, comme la délignification chimique, se trouvent être moins performantes pour les biomasses à forte teneur en lignine [107] telles que les résidus de canneberge. Par conséquent, malgré la difficulté inhérente à la valorisation de biomasses riches en lignine, la pyrolyse apparaît comme une voie prometteuse pour transformer les résidus de canneberge en produits à valeur ajoutée. Ceci est soutenu par l'exemple de la pyrolyse de l'endocarpe du fruit du chañar (*Geoffroea decorticans*), qui malgré une teneur en lignine de 48,7 %, a révélé une relation positive entre la teneur en lignine et le rendement en bio-huile. Cette bio-huile est riche en composés phénoliques et autres composés organiques, ce qui témoigne de son potentiel en tant que source de produits à valeur ajoutée [79].

Comme la lignine contient une grande quantité de carbone et que les résidus de canneberge sont riches en lignine (43,9 %), l'analyse élémentaire montre un niveau élevé de carbone (46,8 %).

Tableau 4: Analyses chimiques et élémentaires des résidus de canneberge

Résidus de canneberges	Compositions lignocellulosiques			
	Extractibles [%]	Cellulose [%]	Hémicelluloses [%]	Lignine [%]
	23,9	22,3	9,9	43,9
Éléments simples				
N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	
1,2	46,8	4,4	0,1	

4.2. Pyrolyse des résidus de canneberges

4.2.1. Rendement en co-produits de la pyrolyse

La température de pyrolyse est un paramètre important qui influe sur le rendement en co-produits et la composition (annexe 1). Le biochar est le produit majoritaire obtenu lors de la pyrolyse lente des résidus de la canneberge. Ces résultats sont dus à la teneur élevée en lignine présente dans les résidus de canneberge responsable de la production du biochar lors de la dégradation thermique [108]. Dans les conditions étudiées, un taux d'humidité de 20 % diminue

la viscosité et permet l'obtention du rendement en vinaigre du bois le plus élevé (35,42 % en poids) tandis qu'un rendement plus faible (28,83 % en poids) a été obtenu à un taux d'humidité de 10 %. Ces résultats sont similaires à la pyrolyse du bois d'épicéa qui a donné le rendement liquide le plus élevé (39,7 %) à une teneur en humidité initiale de 60,5 % [67].

La sélection de la plage de température de 450 à 550 °C pour la pyrolyse des résidus de canneberges s'appuie sur des considérations expérimentales et des conclusions tirées de la littérature pour maximiser le rendement en phase aqueuse [80] [83] [77]. Dans cette plage de température, 475 °C a été identifiée comme la température optimale car elle permet d'avoir le rendement le plus élevé en vinaigre du bois (26,84 % en poids). Au-dessus de cette température (500 °C), le rendement a diminué (22,23 % en poids) (Figure 11). Mabrouki et al. [64] ont montré que l'augmentation de la température a un effet positif sur le rendement en vinaigre du bois, mais l'effet inverse à haute température est valable, car il y a un craquage secondaire des composés volatils entraînant un rendement en gaz plus élevé. En outre, les vapeurs de pyrolyse avec un poids moléculaire lourd deviennent actives à des températures supérieures à 500 °C pour donner des réactions secondaires [65]. Ces résultats ont été obtenus lors de la pyrolyse lente des déchets agroalimentaires qui ont montré que l'augmentation de la température à 600 °C favorise la réaction de craquage secondaire et améliore le rendement du produit gazeux [109].

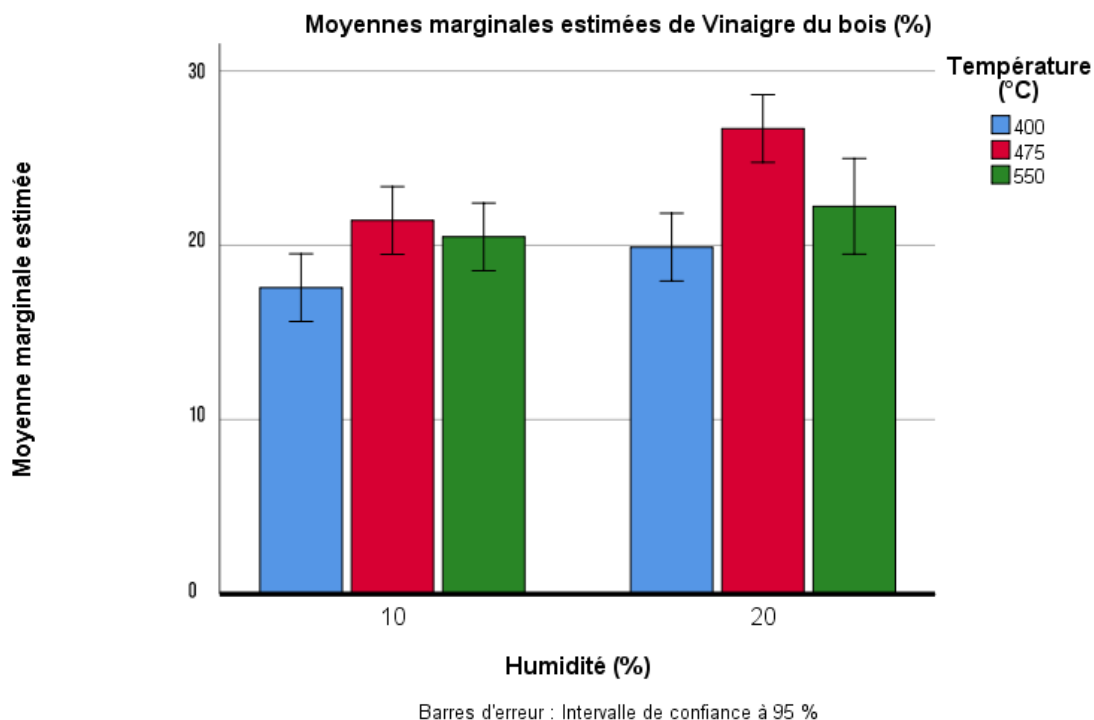


Figure 11: Rendements en vinaigre du bois obtenu à partir des résidus de canneberges en fonction de la variation de la température et l'humidité

4.2.2. Caractérisation du vinaigre du bois

La température affecte le rendement relatif (%) des composés organiques présents dans les vinaigres du bois sans avoir un effet important sur la composition (annexe2). Les vinaigres du bois obtenus avec différentes températures sont connus pour avoir une structure acide dont l'acide acétique est le principal composé. Les rendements relatifs de l'acide acétique ont été calculés comme étant de 23,03, 33,25 et 33,02 % respectivement pour les températures 400, 475 et 500 °C.

D'autres composés importants se trouvant dans les vinaigres de bois sont les phénols. Ils sont présents sous forme d'unités monomères dérivées de la lignine. Ces composés ont été déterminés comme étant 15,05, 22, 18,46 % respectivement pour les températures 400, 475 et 500 °C. Les principaux composés phénoliques obtenus à partir des vinaigres de bois sont le phénol, le catéchol (1,2-Benzenediol) et le 1,2-Benzenediol, 4-méthyl-.

Ces résultats obtenus ont été observés dans d'autres études montrant que les phénols et les acides carboxyliques sont les principaux composés de la phase aqueuse du vinaigre de bois [110] [111]. Hoektra et al., [112] a montré que les réactions en phase vapeur ont moins d'importance à des températures inférieures à ~450 °C et que la cinétique de réaction est relativement lente par rapport au transfert de chaleur. Par ailleurs, le transfert de chaleur vers les particules de

biomasse est beaucoup plus lent que les réactions chimiques et le vapocraquage des composées sera important à des températures supérieures à 475 °C [113].

4.3.Filtration membranaire

4.3.1. Perméabilité à l'eau (A_{ipw})

La perméabilité à l'eau initiale et finale des membranes (Desal DL, NF90, BW30) correspond aux pentes du graphique de J_p en fonction de ΔP_a (Figure 12). Pour toutes les membranes, le flux de perméat a augmenté linéairement avec la pression appliquée et la perméabilité des membranes a diminué selon la séquence suivante : NF90 > BW30 > Desal DL.

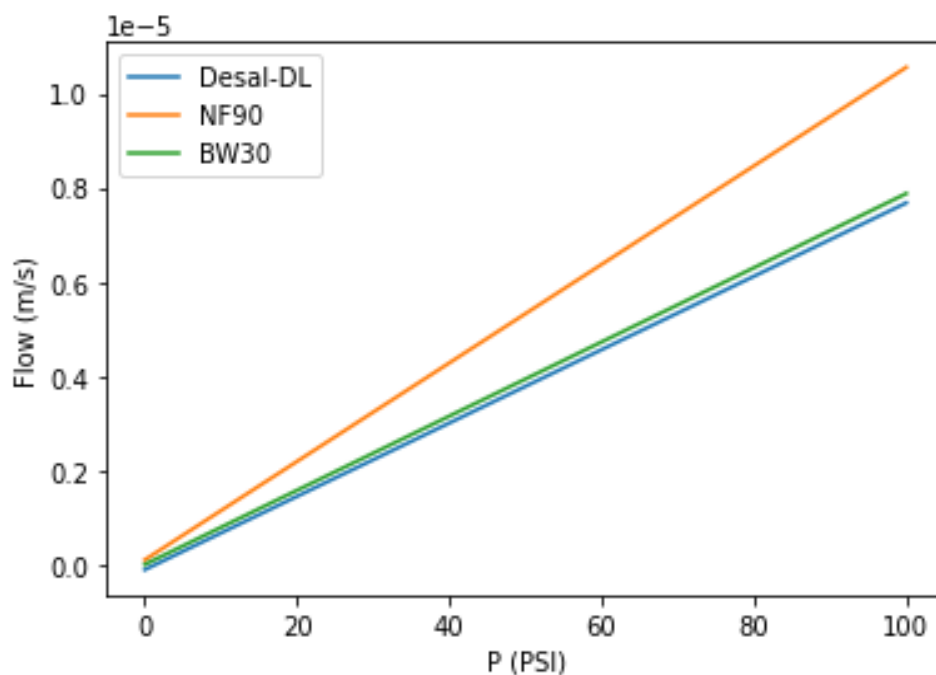


Figure 12: Flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour l'eau pure

En comparant la perméabilité à l'eau initiale et finale (tableau 5), la perte de perméabilité était plus prononcée pour NF90 ce qui a entraîné une réduction de 61,69, 52,30 et 27,41 % respectivement pour la membrane NF90, BW30 et Desal DL. Cette réduction de perméabilité suggère que les membranes ont subi un phénomène irréversible d'encrassement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats obtenus par Tanninen et al. [114] montrant que la membrane Desal est conçue pour résister aux acides et conserve son efficacité de séparation après plusieurs utilisations et par conséquent elle a été sélectionnée pour la suite des analyses.

Tableau 5: Valeurs de la perméabilité à l'eau initiale et finale (Aipw) des membranes

Membrane	Aipw initiale (m)	Aipw finale (m)
Desal-DL	7,78E-08	5,65E-08
NF90	1,04E-07	4,00E-08
BW30	7,86E-08	3,75E-08

4.3.2. Flux et taux de rétention

La pression de fonctionnement est un facteur important affectant le flux de perméat et les performances de rétention. Le flux a été presque une fonction linéaire de la pression dans toutes les expériences (Figure 13). Les flux de séparation du vinaigre du bois obtenu à 600 psis étaient de 2,22E-06, 5E-7, 5,55E-7 m/s respectivement pour les membranes Desal DL, NF90 et BW30.

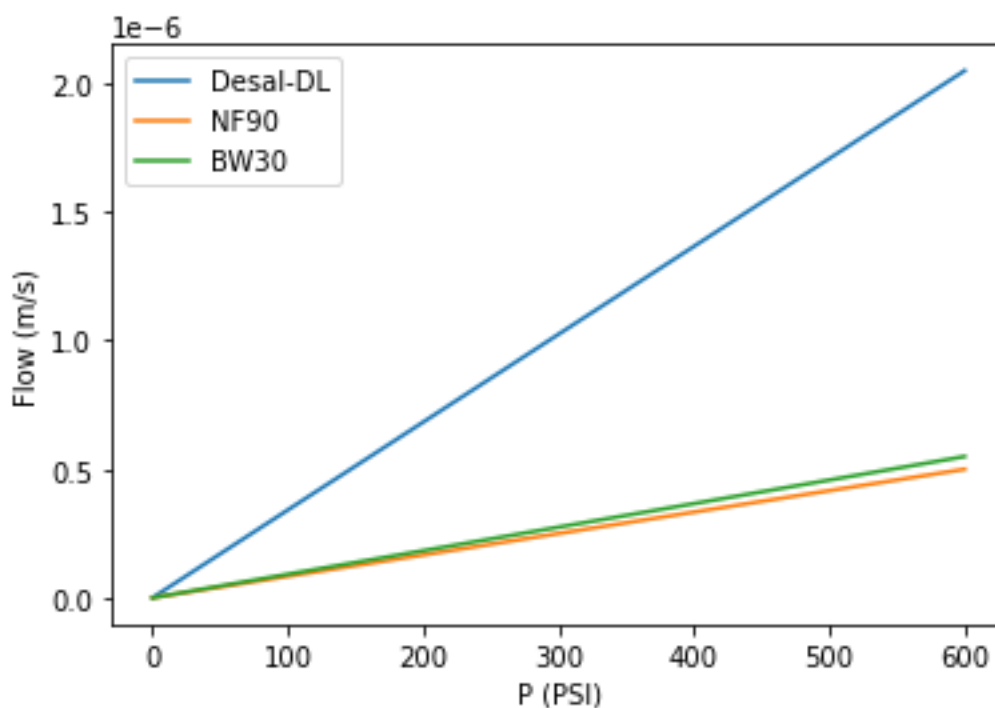


Figure 13: Influence des membranes et des pressions appliquées sur le flux de perméat

Le tableau 6 présente une analyse comparative du comportement de rétention de l'acide acétique et du catéchol par différents types de membranes (Desal DL, NF90 et BW30) et de leur réponse à des pressions transmembranaires variables (200, 400 et 600 psis).

Avec les membranes de nanofiltration, la rétention de l'acide acétique diminue légèrement avec

l'augmentation de la pression. La membrane Desal DL a un taux de rétention très faible pour l'acide acétique à 600 psis (28,87 %) par rapport aux membranes NF90 (71,73 %) et BW30 (89,35 %) ce qui entraîne une concentration plus élevée d'acide acétique dans le perméat obtenu avec la membrane Desal DL. Les rejets du catéchol augmentent avec l'augmentation de la pression pour la membrane Desal DL, mais diminuent pour les membranes NF90 et BW30. Les rejets élevés du catéchol obtenus avec la membrane Desal DL sont dus à des effets stériques et électriques qui perturbent le transport des solutés. En revanche, la diminution des rejets du catéchol pour les membranes NF90 et BW30 est due à l'effet de la polarisation de la concentration résultant de l'augmentation de la pression, qui transporte plus de solutés à la surface de la membrane. Cela réduit l'efficacité de la charge, ce qui entraîne une réduction du taux de rejet [25].

Tableau 6 : Taux de rétention de l'acide acétique et du catéchol obtenus avec les membranes Desal DL, NF90 et bw30 en fonction de la pression

Membrane	Pression (psi)	Taux de rétention %	
		Catéchol	Acide acétique
Desal DI	200	31,06	36,09
	400	39,67	30,92
	600	52,12	28,80
NF90	400	97,96	97,37
	600	88,67	71,73
BW30	400	98,20	78,33
	600	95,13	89,35

4.3.3. Qualité du perméat et du rétentat

En plus des performances du flux et du taux de rétention de l'acide acétique, l'analyse GC-MS a montré qu'aucun composé polycyclique aromatique résiduel susceptible de nuire à l'environnement n'a été détecté. L'acide acétique est le composé majoritaire présent dans le perméat avec un rendement relatif de 45 % (Tableau 7). D'autres composés organiques se trouvent dans le perméat tels que l'acide butanoïque 3-methyl- (14,701 %), 2-Propanone, 1-hydroxy- (11,69 %), Furfural (10,132 %) en raison de l'effet de tamisage. Des études ont montré que la rétention

d'acide acétique pouvait être altérée en présence d'autres acides organiques en raison des interactions intermoléculaires entre l'acide acétique et d'autres composants [92] et par conséquent l'évaluation de l'effet des interactions intermoléculaires sur les changements observés dans la rétention sera importante. Par ailleurs, le rétentat présente un rendement relatif en acide acétique trop faible (7,54 %) et se caractérise principalement par la présence des phénols (Catéchol (31 %), 1,2-Benzenediol, 4-methyl-(8,35 %) et 1,2-Benzenediol, 3-methyl- (5,36 %)).

Tableau 7: Rendements relatifs % des composés organiques présents dans le perméat et le rétentat obtenus avec la membrane Desal DL à 600 psis

Perméat		Rétentat	
Composés organiques	Surface du pic (%)	Composés organiques	Surface du pic (%)
Acide acétique	45	Acide acétique	7,54
Butanoic acid, 3-methyl-	14,70	Butanoic acid, 3-methyl-	23,9
Propanoic acid	1,68	(2S,13S)-12,13-Dihydroxy-1,4,7,10-tetraoxacyclotetradecane	1,17
Phenol	1,35	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	8,35
Catéchol	3	Catechol (1,2-Benzendiol)	31
Furfural	10,13	Furfural	4,24
2-Propanone, 1-hydroxy-	11,69	2-Propanone, 1-hydroxy-	1,97
2-Cyclopenten-1-one	1,02	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	5,36
		Paromomycin	1,48

4.4. Test de biostimulation et d'herbicide

4.4.1. Taux de germination

Un test de germination a été conduit dans le but d'évaluer le potentiel des phénols récupérés dans le rentrait après filtration membranaire du vinaigre du bois en tant que substrat horticole.

a) Taux de germination du basilic

Il n'y a pas une différence évidente dans le pourcentage de germination entre les traitements et le contrôle le deuxième jour (Fig. 14). La figure 14 montre qu'il y a une augmentation linéaire du pourcentage de germination avec l'augmentation des concentrations du rétentat entre le 2-ème et le 4-ème jour. Lors du 3^e jour, les pourcentages de germination de traitement 0,50, 1 et 2,5 % sont supérieurs à celui des graines témoins non traitées de 3,7, 11,1 et 11,1 % respectivement. Cependant, le pourcentage de germination du traitement 1,50 % est inférieure de 3,7 % par rapport à celui du témoin. Ces résultats sont en concordance avec les résultats obtenus par Reigosa et al., [115] qui ont montré que de faibles concentrations des composés phénoliques de faible poids moléculaire peuvent être sans effet ou être stimulantes de la germination. Ceci se traduit dans notre étude par les pourcentages de germination élevés du traitement 0,50 et 1 %. Après 28 jours, les pourcentages de germination obtenus après le traitement du terreau avec les concentrations 0,5, 1, 1,5, 2 et 2,5 % ont atteint 88,92, 96, 85, 88 et 92 % respectivement.

Le traitement du terreau agit également sur la cinétique de la germination. Les pourcentages de germination du troisième jour des tests 0,50, 1, 2 % sont supérieurs de 17,39, 20 et 18,18 % respectivement par rapport aux pourcentages de germination du deuxième jour contrairement à celui du témoin qui augmente progressivement avec un taux de 9,09 % par rapport au pourcentage du deuxième jour.

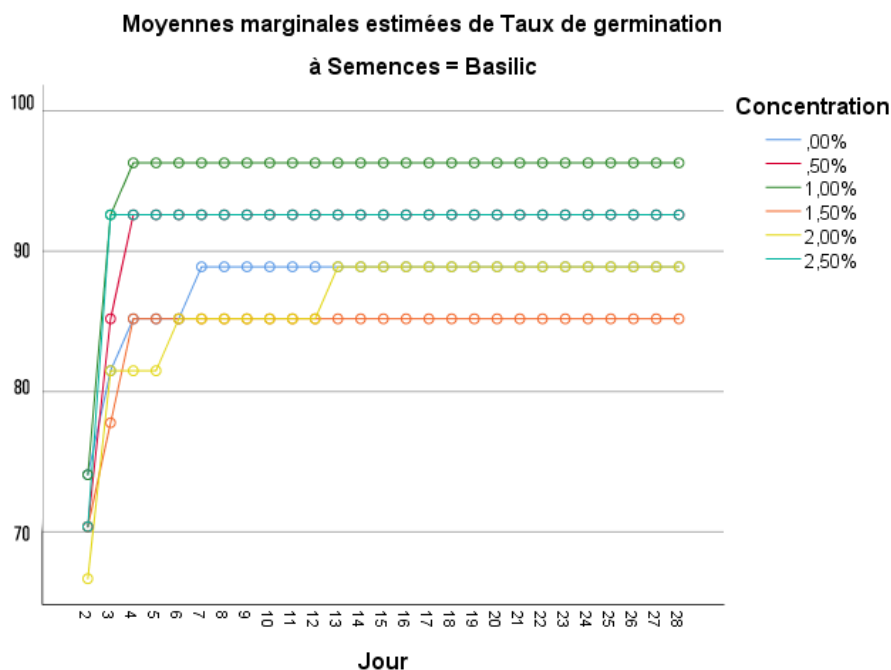


Figure 14 : Taux de Germination du basilic

b) Taux de germination du persil

Les concentrations 1,5 et 2 % avaient des effets positifs sur la germination des graines de Persil (Figure 15). Les taux de germination des tests 1,5 et 2 % sont supérieurs à celui du témoin (0%) de 22 et 29 % respectivement. Cependant, le taux de germination a été inhibé par la concentration 0,5, 1 et 2,5 % avec une réduction de 14,81, 18,51 et 7,41 % respectivement après 28 jours. L'effet inhibiteur de traitement du terreau avec 2,5 % peut être expliqué par le fait que la concentration 2 % est la concentration minimale inhibitrice de la germination.

L'inhibition de la germination par les faibles concentrations peut être due aux difficultés de la pénétration de notre produit dans les graines. Par ailleurs, le potentiel de l'eau libre pure est considéré comme égal à 0 Joule/kg et par conséquent le traitement du terreau par les solutés abaisse le potentiel de l'eau ce qui applique une pression osmotique [116] qui se traduit dans notre étude par une difficulté d'hydratation des tissus et qui se répercute sur le processus d'élongation de la tige et l'ajustement osmotique. En revanche, la germination importante des concentrations 1,5 et 2 % peuvent être dues à la pénétration des solutés dans les graines et leur accumulation qui provoquent la diminution du potentiel hydrique des graines et donc l'imbibition de la graine. Cette réponse physiologique a été observée chez la tomate qui conserve sa capacité à germer lorsque le potentiel hydrique est inférieur à $-0,3$ MPa [117].

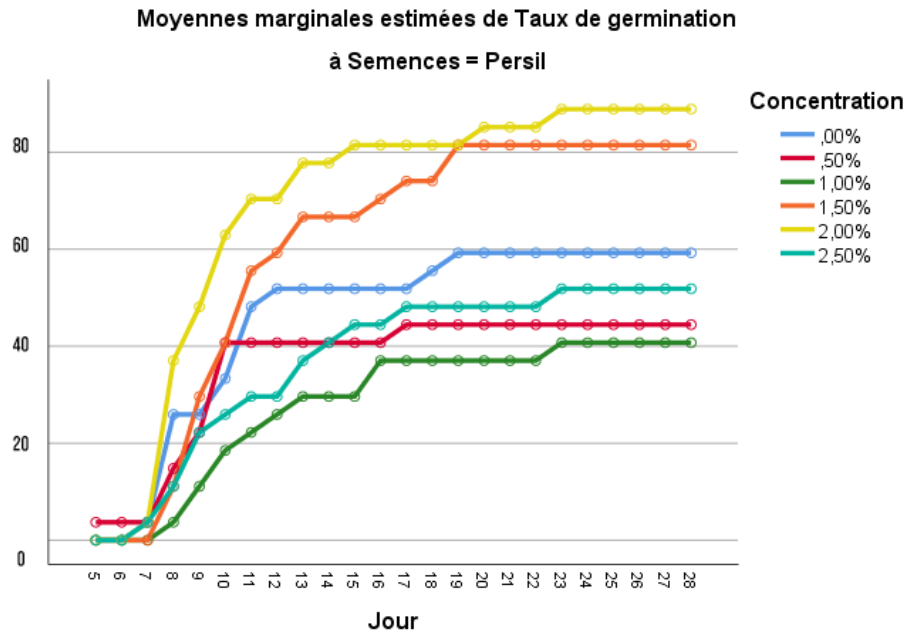


Figure 15: Taux de germination du persil

c) Taux de germination de la sauge

La germination des graines de la sauge a été inhibée par les différentes concentrations du rétentat (Figure 16). Les taux de germination des traitements 0,5, 1, 1,5, 2 et 2,5 % sont inférieurs à celui du témoin de 22, 18, 22, 3,7 et 14 % respectivement. L'inhibition de la germination des graines de la sauge peut être expliquée par l'activité allélochimique des solutés présente dans le rétentat à savoir le catéchol qui représente 31 % de la composition du rétentat. Des études ont montré que le catéchol a une activité moyenne qui inhibe la germination de 30 à 70 % [118]. Les mécanismes allélopathiques dans les bioessais de germination des graines peuvent impliquer soit une altération de la membrane, entraînant une perte de métabolites et la capacité d'établir le potentiel osmotique nécessaire à l'élongation cellulaire [119]. L'inhibition de germination peut être causée également par des interactions de concentration, de combinaison de composés et de sensibilité de l'espèce testée [120].

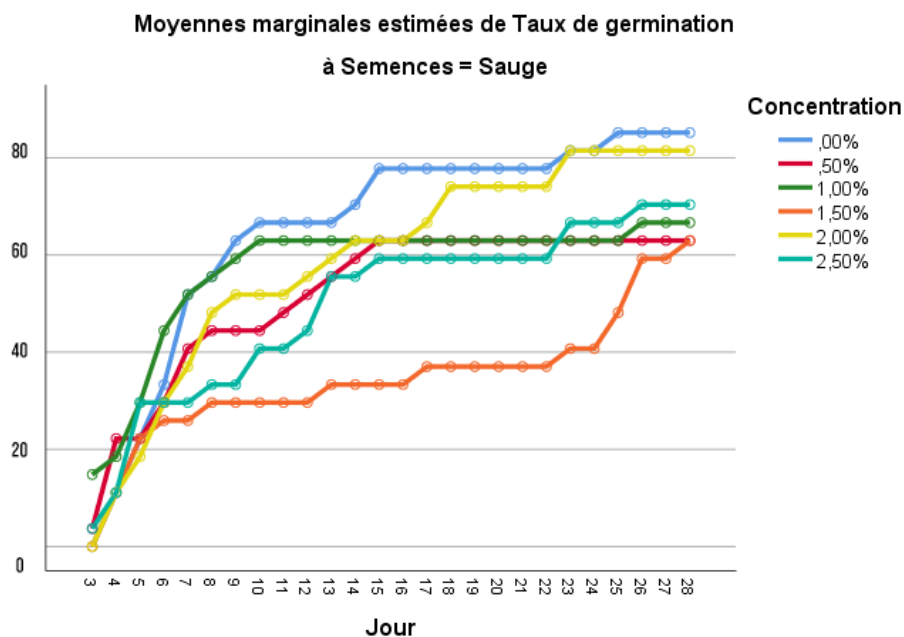


Figure 16 : Taux de Germination de la sauge

4.4.2. Teneur en chlorophylle

a) Basilic

Les teneurs estimées en pigments chlorophylliens montrent que les traitements avec le rétentat à différentes concentrations donnent des teneurs élevées en chlorophylle totale (chlorophylle a (Chl a) + chlorophylle b (Chl b)) qui est légèrement plus élevée (30 %) chez les plantes traitées avec la concentration 2,5 % (0,7 mg/g de la matière fraîche (MF)) que chez les plantes non traitées (0,479 mg/g MF) (Figure 17). Ces résultats sont en concordance avec les résultats du taux de germination qui ont montré que les faibles concentrations (0,5 %) ont un effet stimulant ce qui se traduit par la teneur élevée en chlorophylle (0,664 mg/g MF) qui dépasse la teneur des du traitement 1 % (0,61 mg/g MF) et 1,5 % (0,580 mg/g MF).

Étant donné que la chlorophylle a joue un double rôle dans la photosynthèse oxygénée notamment dans la collecte de la lumière et dans la conversion de l'énergie des photons absorbés en énergie chimique [121] et que la chlorophylle b assure une fonction dans l'assemblage du complexe collecteur de la lumière (LHC) ainsi que la stabilité bien connue des complexes de collecte de lumière [122], nos résultats montrant des teneurs plus élevées en chlorophylle prouvent que nos traitements stimulent la photosynthèse qui peut être liée à une augmentation de la surface foliaire ou associée à une hydratation accrue des feuilles ou en améliorant la nutrition en phosphore nécessaire aux réactions d'assimilation du CO₂ chez les plantes [123].

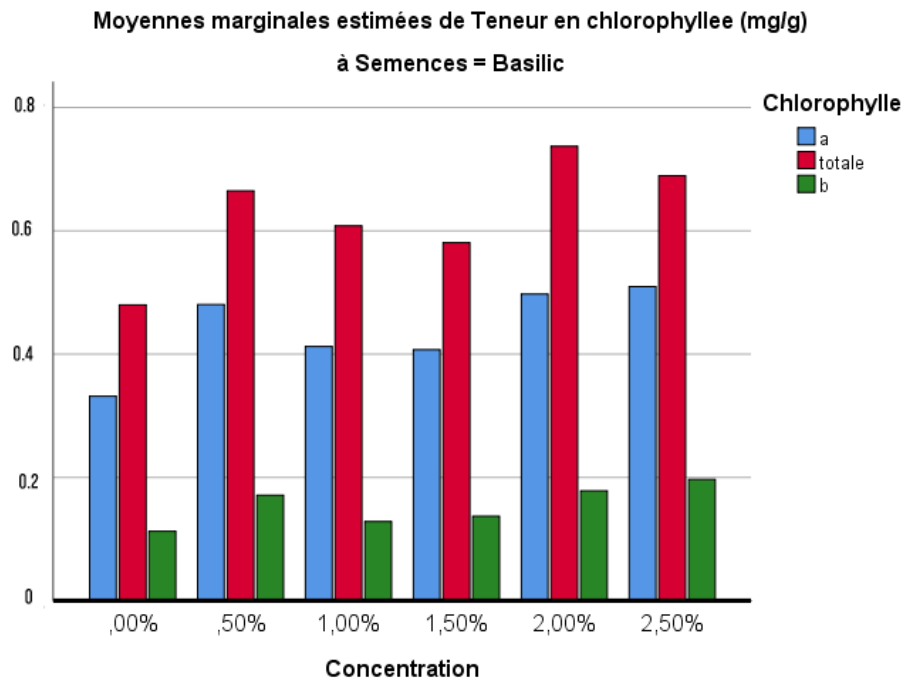


Figure 17: Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez le basilic

b) Persil

Le traitement du terreau avec le rétentat a amélioré la capacité photosynthétique du persil en augmentant la teneur en chlorophylle a, chlorophylle b et chlorophylle totale (Figure 18). Les plantes traitées ont eu une grande augmentation de la chlorophylle totale par rapport au témoin de 10,04, 24,65, 29,68, 12,94 % respectivement pour le traitement 0,5, 1,5, 2 et 2,5 %. Cette augmentation des pigments dans ces plantes peut résulter d'une augmentation de la transpiration, de la photosynthèse, de la conductance stomatique et d'une croissance accrue des plantes. Ces résultats se traduisent également par la couleur vert foncé des feuilles en raison de nombreuses couches de membranes thylakoïdes contenant à la fois chlorophylle a et chlorophylle b.

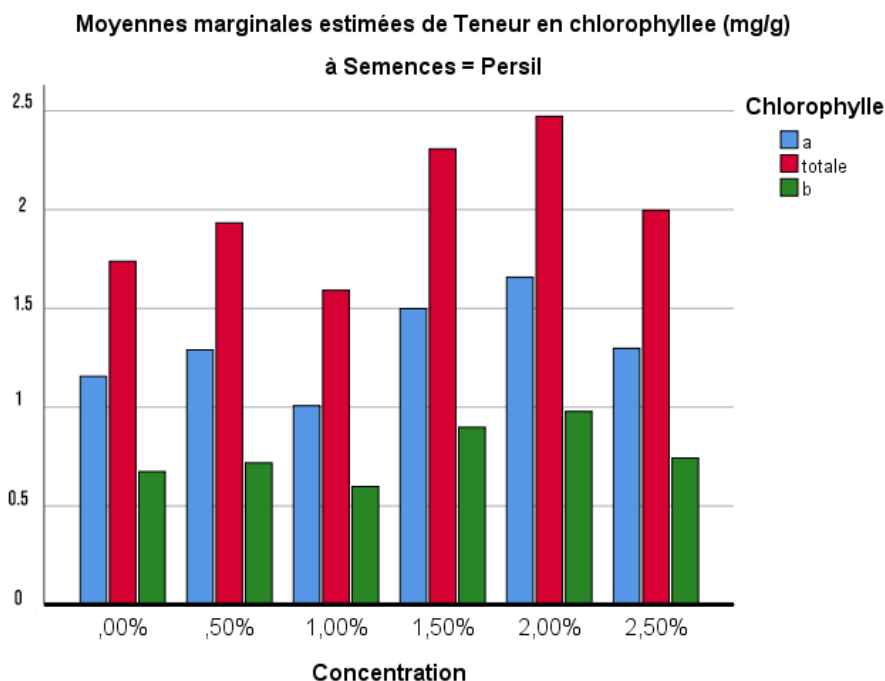


Figure 18 : Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez le persil

c) Sauge

Le traitement du sol avec les différentes concentrations de rétentat a produit des changements dans les pigments et les composants photosynthétiques de la sauge (Figure 19). La concentration de la chlorophylle totale est supérieure par rapport à celui du témoin de 68,04, 60,47, 43,85, 71,93, 52,47 % respectivement pour les concentrations 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 %. Cependant, après le traitement 0,5 %, la teneur en chlorophylle diminue. Ces résultats ont été obtenus par Zhang et al., [124] sur des plants de soja stressés par la sécheresse et par Tofig [125] sur du blé dur et du blé panifiable soumis à un stress hydrique et qui montrent que l'activité du glutamate synthétase, une enzyme impliquée dans la biosynthèse du glutamate qui est un précurseur des pigments chlorophylliens, peut être altérée par un stress hydrique. Par ailleurs, les teneurs élevées en chlorophylle obtenue avec la concentration 2 % peuvent être expliquées par une meilleure absorption de l'eau et des sels biogènes tels que le magnésium nécessaire au renouvellement de la chlorophylle vu que notre produit est riche en minéraux (1810 $\mu\text{S/cm}$). Le Mg permet l'activation des enzymes vitales pour la plante comme les ATPases, la ribulose -1,5-bisphosphate carboxylase (RUBISCO), l'ARN polymérase et les protéines kinases [126].

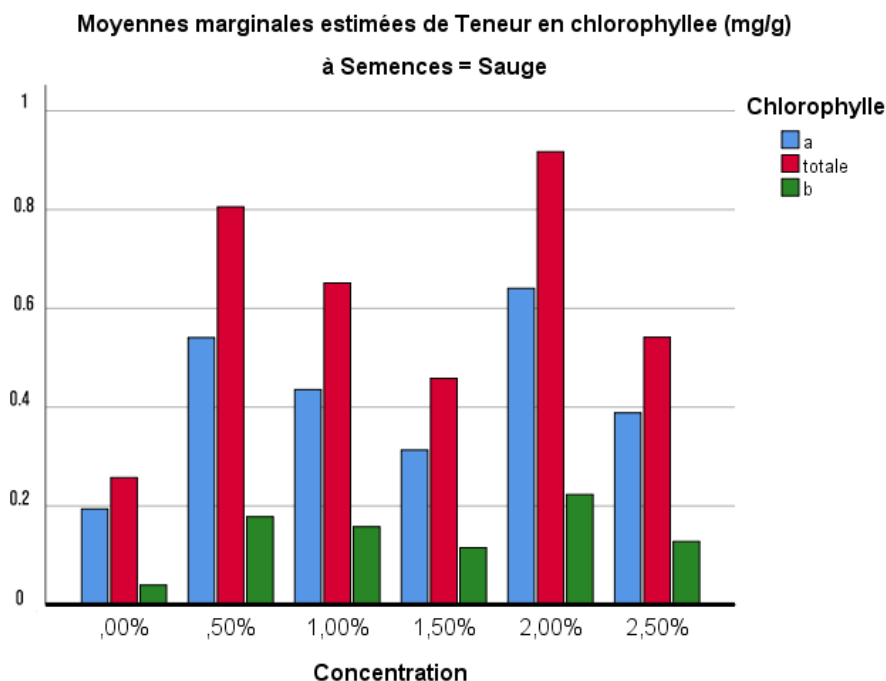


Figure 19 : Teneur en chlorophylle a, b et chlorophylle totale chez la sauge

4.4.3. Croissance des plantes

Le traitement du terreau avec les différentes concentrations du rétentat a stimulé la croissance des plantes (Figure 21). Avec l'augmentation de la concentration du traitement de 0,5 à 2,5 %, la hauteur de la plante a été augmentée de 0,33, 0,83, 6,75, 11, 10,58 % pour le basilic, de 1,16, 1,33, 4,5, 8,33, 7,92% pour le persil et de 1,92, 0,58, 3,33, 6,92, 4,92 % pour la sauge par rapport aux témoins (Figure 20). La croissance des plantes diminue après la concentration 2 % et par conséquent nous pouvons la considérer comme la concentration minimale inhibitrice. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la teneur en chlorophylle qui montrent que la teneur la plus élevée en chlorophylle totale a été obtenue avec le traitement 2 % chez le basilic, le persil et la sauge.

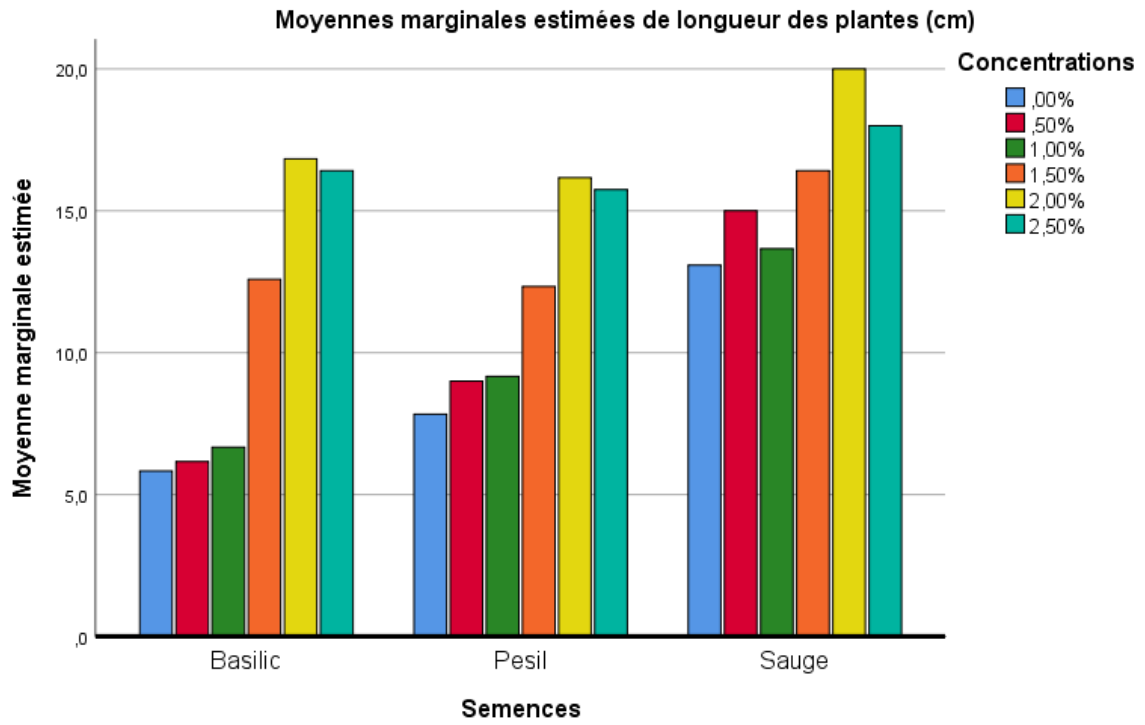


Figure 20: : Croissance des plantes en fonction des concentrations après 28 jours

Basilic

Témoin (0%)



Traitement 0.5%



Traitement 1%



Traitement 1.5%



Traitement 2%



Traitement 2.5%



Persil

Témoin (0%)



Traitement 0.5%



Traitement 1%



Traitement 1.5%



Traitement 2%



Traitement 2.5%



Sauge

Témoin (0%)



Traitement 0.5%



Traitement 1%



Traitement 1.5%



Traitement 2%



Traitement 2.5%



Figure 21: Aspect morphologique des plantes après 28 jours

4.5. Test d'herbicide

Des expériences en laboratoire ont été menées pour déterminer l'effet herbicide du perméat du vinaigre du bois.

a) Évaluation de la phytotoxicité du perméat dans les erlenmeyers

Le perméat du vinaigre du bois a endommagé les feuilles prélevées sur le trèfle blanc et sur le chiendent. Sur la base des mesures de la conductivité électrique (tableau 8), le travail actuel indique que le traitement avec le perméat du vinaigre du bois entraîne une augmentation du pourcentage de lésion foliaire de 94,08 et 84,0 % par rapport à celui du témoin respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc. Les acides entraînent une augmentation du stress oxydatif des cellules végétales en raison de leur toxicité due en grande partie aux molécules non dissociées et aux ions hydrogène [127].

Le perméat du vinaigre du bois a été plus phytotoxique que le vinaigre blanc avec des pourcentages de lésion foliaire supérieure de 5,29 et 7,26 % par rapport à celui du témoin respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc.

Les résultats obtenus indiquent une homogénéité proportionnelle. Cependant, les deux mesures de la conductivité avant l'autoclavage des feuilles de chiendent traitées avec le vinaigre blanc présentent un fort intervalle qui signifie une probabilité de faute dans les mesures ou bien les feuilles sélectionnées au hasard ont été déjà lésées.

Tableau 8: Fuite d'électrolyte et évaluation visuelle de la lésion des feuilles du chiendent et du trèfle blanc traités avec le vinaigre blanc et le perméat du vinaigre du bois dans des erlenmeyers.

Mauvaises herbes	Test	Conductivité avant autoclavage (µS/cm)	Conductivité après autoclavage (µS/cm)	Pourcentage de lésion %	Lésion
Chiendent	Témoin (0%)	8,98	212	3,685	0
Chiendent	Témoin (0%)	9,25	295		
Chiendent	Vinaigre blanc (12%)	56,6	180,2	18,874	0
Chiendent	Vinaigre blanc (12%)	14,01	221		
Chiendent	Perméat du vinaigre du bois (12%)	133,3	207	62,278	++
Chiendent	Perméat du vinaigre du bois (12%)	111,9	186		
Trèfle blanc	Témoin	5,46	154,7	3,272	0
Trèfle blanc	Témoin	4,39	145,6		
Trèfle blanc	Vinaigre blanc (12%)	10,73	157,8	13,766	+
Trèfle blanc	Vinaigre blanc (12%)	35,6	171,7		
Trèfle blanc	Perméat du vinaigre du bois (12%)	27,6	201	20,455	++
Trèfle blanc	Perméat du vinaigre du bois (12%)	44,9	165,2		

b) Évaluation de la phytotoxicité du perméat dans les pots

À la lumière des résultats obtenus avec les erlenmeyers, des essais ont été effectués dans des pots.

La phytotoxicité des traitements a été évaluée par des observations visuelles de l'état des mauvaises herbes. L'action du perméat du vinaigre du bois a causé le flétrissement et la décoloration des feuilles du chiendent et du trèfle blanc.

Le traitement du trèfle blanc et du chiendent avec le perméat du vinaigre du bois a influencé de manière significative la verdeur des feuilles et par conséquent la teneur en chlorophylle et a affecté également la surface foliaire par rapport au contrôle non traité ce qui se traduit par le fanage des tissus et par conséquent la mort des plants (Figure 22).

Le traitement avec le vinaigre blanc a causé un jaunissement du tissu entre les principales veines des feuilles ainsi que du pourtour des feuilles contrairement au traitement avec le perméat du vinaigre du bois qui est responsable du noircissement des feuilles.

Une phytotoxicité supérieure à 75 % a été observée après quatre jours pour les deux espèces traitées avec le perméat du vinaigre du bois alors qu'elle a été observée après 15 jours avec le vinaigre blanc tandis que les témoins ne représentent aucun changement de la forme ou de la couleur des feuilles et donc aucune phytotoxicité n'a été détectée (0 %).

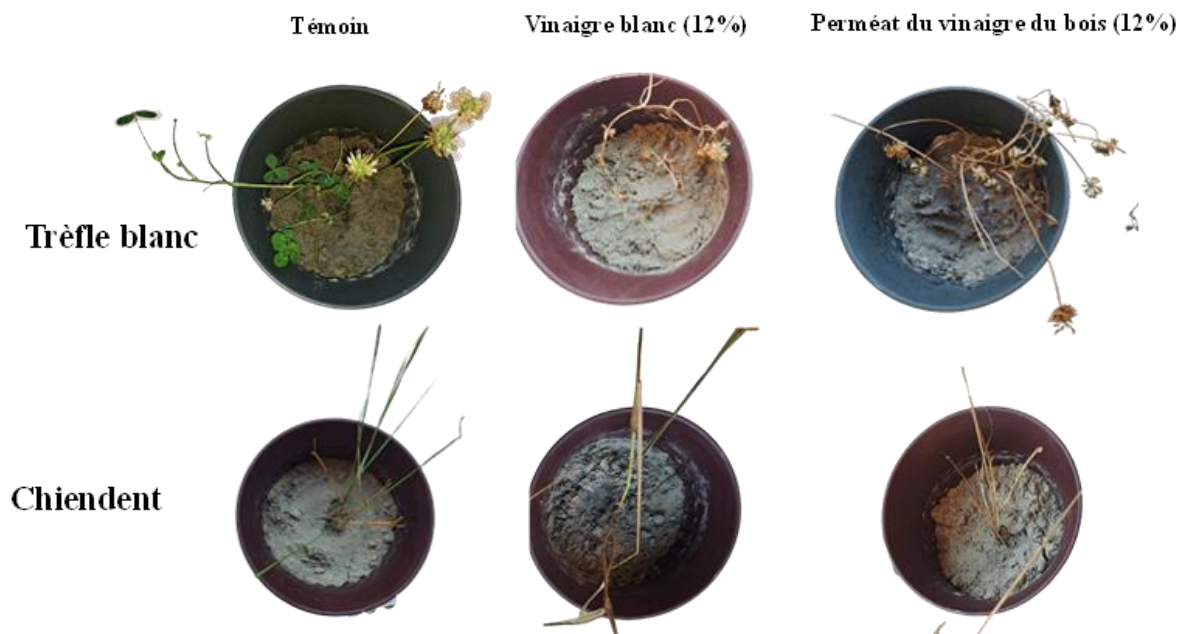


Figure 22: Aspect morphologique du trèfle blanc et du chiendent après 25 jours du traitement avec le perméat du vinaigre de bois et le vinaigre blanc (12%)

L'évaluation de la fuite d'électrolytes par la mesure de la conductivité électrique montre que le pourcentage de lésion foliaire obtenu avec le perméat du vinaigre du bois est supérieur de 94,98 et de 85,93 % à celui du témoin respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc en raison de la dissolution de l'intégrité de la membrane cellulaire (Tableau 9). Le perméat du vinaigre du bois a été plus phytotoxique que le vinaigre blanc avec un pourcentage de lésion foliaire supérieure de 2,72 et 1,32 % respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc. Ces résultats ont été obtenus avec une autre étude [128] qui a montré que le vinaigre de bois présentait une activité herbicide plus élevée que le traitement à l'acide acétique pur.

Par ailleurs, d'autres composés organiques détectés dans le perméat, notamment le catéchol, le phénol et le furfural. Ces molécules peuvent modifier l'activité herbicide à l'exemple des phénols qui permettent aux acides d'adhérer à la surface des feuilles des plantes pour améliorer l'efficacité de la lutte contre les mauvaises herbes [129].

La persistance, la volatilité ou la dégradation de l'acide acétique dans le sol [130] et sa capacité du contrôle adéquat de plusieurs mauvaises herbes attaquant la culture des canneberges à savoir le chénopode blanc, l'herbe à poux et l'amarante lisse [131-132] permettent au perméat du vinaigre du bois de remplacer les produits phytosanitaires conventionnels à savoir le Casoron, le Devrinol, le Venture, le Poast Ultra + Merge et le round-up utilisés dans la production de canneberges.

Tableau 9: Fuite d'électrolyte et évaluation visuelle de la lésion des feuilles du chiendent et du trèfle blanc traités avec le vinaigre blanc et le perméat du vinaigre du bois dans des pots

Mauvaises herbes	Test	Conductivité avant autoclavage ($\mu\text{S/cm}$)	Conductivité après autoclavage ($\mu\text{S/cm}$)	Lésion foliaire (%)	Phytotoxicité des plantes
Chiendent	Témoin (0%)	6,26	118,8	4,902	0%
	Témoin (0%)	6,63	146,2		
	Vinaigre blanc (12%)	639	685	95,040	50-75
	Vinaigre blanc (12%)	717	723		
	Vinaigre blanc (12%)	738	750		
	Vinaigre blanc (12%)	618	692		
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	920	989	97,700	> 75%
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	973	987		
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	846	848		
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	704	708		
Trèfle blanc	Témoin	54,8	326	13,774	0%
	Témoin	40,7	379		
	Vinaigre blanc (12%)	613	652	96,648	75%
	Vinaigre blanc (12%)	551	555		
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	900	912		> 75%
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	522	530	97,943	
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	854	890		
	Perméat du vinaigre du bois (12%)	873	885		

Conclusion

La présente recherche confirme que la pyrolyse pourrait être une approche possible pour la valorisation des résidus de canneberges en produisant du vinaigre de bois contenant une forte proportion des composés organiques, notamment l'acide acétique et les phénols à une température de pyrolyse de 475 °C et un taux d'humidité de 20 %. Pour le procédé de séparation membranaire, parmi plusieurs membranes NF et RO disponibles dans le commerce, le fractionnement du vinaigre du bois avec la membrane NF (Desal DL) permet d'avoir un rendement relatif en phénols de 44,71 % et en acide acétique de 45 %. La membrane de NF Desal DL a été sélectionnée également pour son efficacité de séparation à savoir un taux de rétention du catéchol de 52,12 % et de l'acide acétique de 28,80 % ainsi qu'un flux élevé ($2,22E-6$ m/s).

Les résultats des tests de biostimulation du rétentat ont montré que les pourcentages de germination les plus élevés ont été obtenus après le traitement du terreau avec les concentrations 1% et 2 % respectivement pour le basilic (96 %) et le persil (88,88 %). Par ailleurs, les plantes traitées (2 %) ont eu une grande augmentation de la chlorophylle totale par rapport au témoin de 8,60, 29,68 et 71,93 % respectivement pour le basilic, le persil et la sauge. Par conséquent, le rétentat riche en phénols est un bon amendement du sol contenant des matières de type humique (lignine) restituant le carbone au sol et qui peut substituer les engrais chimiques pour éviter la pollution par les nutriments. Quant à l'activité herbicide, les mesures de la conductivité électrique ont montré que le perméat (12% v/v) a été le plus phytotoxique en provoquant des lésions foliaires (%) de l'ordre de 62,27 et 20,45 % respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc.

Des recherches supplémentaires sur les paramètres de pyrolyse sont nécessaires pour évaluer l'effet de la vitesse de chauffage, le temps de séjour et la conception du réacteur afin d'optimiser la production de vinaigre du bois et les composés d'intérêt tels que l'acide acétique et les phénols. En outre, le projet pourrait évaluer l'efficacité d'autres membranes pour le fractionnement du vinaigre du bois en déterminant l'effet de plusieurs paramètres (pH, température, solution d'alimentation). L'évaluation de l'effet du rétentat sur le microbiote du sol et la teneur en phytohormones de croissance ainsi que la détermination de l'activité herbicide sur d'autres espèces de mauvaises herbes attaquant la culture de canneberge peuvent représenter des perspectives intéressantes pour les recherches futures. Enfin, une analyse économique et environnementale du processus global de valorisation des résidus de canneberge par la pyrolyse et la séparation membranaire peut être envisageable pour soutenir la mise en œuvre d'un projet pilote à l'échelle industrielle.

Références

- [1] Rafione, T. (2014). Développement d'une bioraffinerie forestière intégrée et verte (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- [2] Laurent, P., Roiz, J., Wertz, J. L., Richel, A., & Paquot, M. (2011). Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. BASE.
- [3] Ballerini, D., Lorne, D., & Prieur, A. (2011). Les ressources en biomasse lignocellulosique. Les biocarburants : répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports, 189.
- [4] Orde des technologues professionnels du Québec, O. (2004). RAPPORT ANNUEL 2012-2013. http://www.otpq.qc.ca/publications/documents/Rapport_annuel2012-2013.pdf
- [5] Studer, M., & Poldervaart, P. Nouvelles voies dans le bioraffinage du bois.
- [6] Alauddin, Z. A. B. Z., Lahijani, P., Mohammadi, M., & Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2852-2862.
- [7] Jones, J. M., Pourkashanian, M., Williams, A., & Hainsworth, D. (2000). A comprehensive biomass combustion model. *Renewable energy*, 19(1-2), 229-234.
- [8] Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 4(2), 178-208.
- [9] Preau, A. (2014). *U.S. Patent No. 8,912,376*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [10] Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2782-2801.
- [11] Vidra, A., & Németh, Á. (2018). Bio-produced acetic acid: a review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 62(3), 245-256.
- [12] Ivany, J. A. (2010). Acetic acid for weed control in potato (*Solanum tuberosum* L.). *Canadian Journal of Plant Science*, 90(4), 537-542.
- [13] Chu, CL, Liu, WT et Zhou, T. (2001). Fumigation des cerises douces avec du thymol et de l'acide acétique pour réduire la pourriture brune post-récolte et la pourriture bleue. *Fruits*, 56(2), 123-130.
- [14] Joachim, U. D. M. B., Thaddée, M. N., & Lelo, M. (2020). Inhibition du développement de l'Aspergillus flavus par l'acide acétique : Analyse de trois expériences réalisées à Kinshasa-RD Congo.
- [15] Manivannan, R., & Shopna, R. (2017). Activité antimicrobienne et anti-inflammatoire du nouveau 4-méthoxy-3-(méthoxyméthyl) phénol et (e)-n'-(5-bromo-2-méthoxybenzylidène)-4-

méthoxy benzohydrazide isolés de *Calotropis gigantea* white. *Sciences des produits naturels*, 23 (1), 69-7

- [16] Pannacci, E., Baratta, S., Falcinelli, B., Farneselli, M., & Tei, F. (2022). Mugwort (*Artemisia vulgaris* L.) Aqueous extract: Hormesis and biostimulant activity for seed germination and seedling growth in vegetable crops. *Agriculture*, 12(9), 1329.
- [17] Akshaya, S. B., Krishnamoorthy, A. S., Nakkeeran, S., Poornima, K., & Sivakumar, U. (2021). Inhibitory potential of ethyl acetate extract from mushrooms against root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*).
- [18] Stewart, D. (2008). Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial crops and products*, 27(2), 202-207.
- [19] Huang, H. J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W., & Ramarao, B. V. (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and purification technology*, 62(1), 1-21.
- [20] Chen, K., Hao, S., Lyu, H., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. (2017). Ion exchange separation for recovery of monosaccharides, organic acids and phenolic compounds from hydrolysates of lignocellulosic biomass. *Separation and Purification Technology*, 172, 100-106.
- [21] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption des composés phénoliques par le charbon actif - une revue critique. *Chemosphere*, 58 (8), 1049-1070.
- [22] Zagklis, D. P., & Paraskeva, C. A. (2020). Preliminary design of a phenol's purification plant. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(2), 373-383.
- [23] Weng, Y. H., Wei, H. J., Tsai, T. Y., Lin, T. H., Wei, T. Y., Guo, G. L., & Huang, C. P. (2010). Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolysates by nanofiltration. *Bioresource technology*, 101(13), 4889-4894.
- [24] Pinelo, M., Jonsson, G., & Meyer, A. S. (2009). Membrane technology for purification of enzymatically produced oligosaccharides: molecular and operational features affecting performance. *Separation and Purification Technology*, 70(1), 1-11.
- [25] Weng, Y. H., Wei, H. J., Tsai, T. Y., Chen, W. H., Wei, T. Y., Hwang, W. S., ... & Huang, C. P. (2009). Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 67(1), 95-102.
- [26] Conidi, C., Cassano, A., & Drioli, E. (2012). Recovery of phenolic compounds from orange press liquor by nanofiltration. *Food and bioproducts processing*, 90(4), 867-874.
- [27] Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P., & Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water research*, 38(12), 2795-2809.

- [28] Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [29] Collard, F.-X., Blin, J., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- [30] Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic geochemistry*, 30(12), 1479-1493.
- [31] Morf, P., Hasler, P., & Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7), 843-853.
- [32] Garcia-Perez, M., Wang, S., Shen, J., Rhodes, M., Lee, W. J., & Li, C. Z. (2008). Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of Mallee woody biomass. *Energy & Fuels*, 22(3), 2022-2032.
- [33] Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M. R., Garcia-Perez, M. E., & Garcia-Perez, M. (2016). Pyrolysis oil multiphase behavior and phase stability: a review. *Energy & Fuels*, 30(8), 6179-6200.
- [34] Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- [35] Yang, S. I., Wu, M. S., & Wu, C. Y. (2014). Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 66, 162-171.
- [36] Vitasari, C. R., Meindersma, G. W., & De Haan, A. B. (2011). Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource technology*, 102(14), 7204-7210.
- [37] Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., & Yanik, J. (2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresource technology*, 102(2), 1869-1878.
- [38] Almeida, T. M., Bispo, M. D., Cardoso, A. R., Migliorini, M. V., Schena, T., de Campos, M. C. V., ... & Caramão, E. B. (2013). Preliminary studies of bio-oil from fast pyrolysis of coconut fibers. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(28), 6812-6821.
- [39] Žilnik, L. F., & Jazbinšek, A. (2012). Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and purification technology*, 86, 157-170.
- [40] Lauri, P., Havlík, P., Kindermann, G., Forsell, N., Böttcher, H., & Obersteiner, M. (2014). Woody biomass energy potential in 2050. *Energy policy*, 66, 19-31.
- [41] Bentsen, N. S., Felby, C., & Thorsen, B. J. (2014). Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Progress in energy and combustion science*, 40, 59-73.

- [42] Vorwerk, S., Somerville, S., & Somerville, C. (2004). The role of plant cell wall polysaccharide composition in disease resistance. *Trends in plant science*, 9(4), 203-209.
- [43] Emsley, A. M., & Stevens, G. C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1(1), 26-56.
- [44] Kim, J. S., & Choi, G. G. (2018). Pyrolysis of lignocellulosic biomass for biochemical production. In *Waste Biorefinery* (pp. 323-348). Elsevier.
- [45] ASPINALL, G. O. (1980). Chemistry of cell wall polysaccharides. In *Carbohydrates: Structure and function* (pp. 473-500). Academic Press.
- [46] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- [47] Wang, S. R., Liang, T., Ru, B., & Guo, X. J. (2013). Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS. *Chemical research in Chinese universities*, 29(4), 782-787.
- [48] Brebu, M., & Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353.
- [49] Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Wang, S. R., & Fang, M. X. (2010). The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource technology*, 101(15), 6136-6146.
- [50] Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., & Ranzi, E. (2010). Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and bioenergy*, 34(3), 290-301.
- [51] Jakab, E., Faix, O., & Till, F. (1997). Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 171-186.
- [52] Wang, S., Lin, H., Zhang, L., Dai, G., Zhao, Y., Wang, X., & Ru, B. (2016). Structural characterization and pyrolysis behavior of cellulose and hemicellulose isolated from softwood *Pinus armandii* Franch. *Energy & Fuels*, 30(7), 5721-5728.
- [53] Oasmaa, A., Solantausta, Y., Arpiainen, V., Kuoppala, E., & Sipila, K. (2010). Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. *Energy & Fuels*, 24(2), 1380-1388.
- [54] Zheng, A., Zhao, K., Li, L., Zhao, Z., Jiang, L., Huang, Z., ... & Li, H. (2018). Quantitative comparison of different chemical pretreatment methods on chemical structure and pyrolysis characteristics of corncobs. *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 676-682.
- [55] Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., & Lu, M. (2015). Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, 159, 27-32.

- [56] Stephanidis, S., Nitsos, C., Kalogiannis, K., Iliopoulou, E. F., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2011). Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass. *Catalysis Today*, 167(1), 37-45.
- [57] Yu, Y., Zeng, Y., Zuo, J., Ma, F., Yang, X., Zhang, X., & Wang, Y. (2013). Improving the conversion of biomass in catalytic fast pyrolysis via white-rot fungal pretreatment. *Bioresource technology*, 134, 198-203.
- [58] Oh, S. J., Jung, S. H., & Kim, J. S. (2013). Co-production of furfural and acetic acid from corn cob using ZnCl₂ through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Bioresource technology*, 144, 172-178.
- [59] Qi, W. Y., Hu, C. W., Li, G. Y., Guo, L. H., Yang, Y., Luo, J., ... & Du, Y. (2006). Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY. *Green chemistry*, 8(2), 183-190.
- [60] Adam, J., Blazso, M., Meszaros, E., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., ... & Øye, G. (2005). Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Fuel*, 84(12-13), 1494-1502.
- [61] Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W., Yarmo, M. A., & Hin, T. Y. Y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(8), 5910-5923.
- [62] Suriapparao, D. V., & Vinu, R. (2018). Effects of biomass particle size on slow pyrolysis kinetics and fast pyrolysis product distribution. *Waste and biomass valorization*, 9(3), 465-477.
- [63] Bridgeman, T. G., Darvell, L. I., Jones, J. M., Williams, P. T., Fahmi, R., Bridgwater, A. V., ... & Donnison, I. S. (2007). Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel*, 86(1-2), 60-72.
- [64] Mabrouki, J., Abbassi, M. A., Guedri, K., Omri, A., & Jeguirim, M. (2015). Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues. *Fuel*, 159, 819-827.
- [65] Heo, H. S., Park, H. J., Park, Y. K., Ryu, C., Suh, D. J., Suh, Y. W., ... & Kim, S. S. (2010). Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource technology*, 101(1), S91-S96.
- [66] Wei, Q., Ma, X., & Dong, J. (2010). Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyrolygneous acids from walnut tree branches. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 87(1), 24-28.
- [67] Demirbas, A. (2004). Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71(2), 803-815.
- [68] Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006). Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource technology*, 97(4), 569-576.

- [69] Laougé, Z. B., Çiğgin, A. S., & Merdun, H. (2020). Optimization and characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Pearl Millet and *Sida cordifolia* L. by using response surface methodology. *Fuel*, 274, 117842.
- [70] Gupta, G. K., & Mondal, M. K. (2019). Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology. *Energy*, 170, 423-437.
- [71] Açıklım, K., Karaca, F., & Bolat, E. (2012). Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel*, 95, 169-177.
- [72] Lede, J., Panagopoulos, J., & Villermaux, J. (1983). Experimental Measurement of ablation rate of wood pieces, undergoing fast pyrolysis by contact with a heated wall. *Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.;(United States)*, 38(CONF-830814-).
- [73] Luo, G., Chandler, D. S., Anjos, L. C., Eng, R. J., Jia, P., & Resende, F. L. (2017). Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor. *Fuel*, 194, 229-238.
- [74] Ahmed, A., Bakar, M. S. A., Sukri, R. S., Hussain, M., Farooq, A., Moogi, S., & Park, Y. K. (2020). Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. *Energy Conversion and Management*, 226, 113502.
- [75] Bährle, C., Custodis, V., Jeschke, G., van Bokhoven, J. A., & Vogel, F. (2014). In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis. *ChemSusChem*, 7(7), 2022-2029.
- [76] Custodis, V. B., Hemberger, P., Ma, Z., & van Bokhoven, J. A. (2014). Mechanism of fast pyrolysis of lignin: studying model compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(29), 8524-8531.
- [77] Custodis, V. B., Bährle, C., Vogel, F., & van Bokhoven, J. A. (2015). Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard-and softwoods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 214-223.
- [78] Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., & Yüksel, M. (2007). Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88(10), 942-947.
- [79] Bertero, M., Gorostegui, H. A., Orrabalis, C. J., Guzmán, C. A., Calandri, E. L., & Sedran, U. (2014). Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. *Fuel*, 116, 409-414.
- [80] Ma, Z., Ghosh, A., Asthana, N., & van Bokhoven, J. (2017). Optimization of the reaction conditions for catalytic fast pyrolysis of pretreated lignin over zeolite for the production of phenol. *ChemCatChem*, 9(6), 954-961.

- [81] Pakdel, H., Roy, C., Amen-Chen, C., & Roy, C. (1997). Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1), 121-126.
- [82] Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Zhang, Q., Tang, J., & Ruan, R. (2012). Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 108, 274-279.
- [83] Kim, S. J., Jung, S. H., & Kim, J. S. (2010). Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource technology*, 101(23), 9294-9300.
- [84] Butt, D. A. (2006). Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*): Part I. Influence of molecular oxygen. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 38-47.
- [85] Guo, W., Ngo, H. H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource technology*, 122, 27-34.
- [86] Giorno, L., Drioli, E., & Strathmann, H. (2016). Characterization of Porous and Dense Membranes. *Encyclopedia of Membranes*, 362-372.
- [87] Espinasse, B. (2003). *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [88] Pontalier, P. Y., Ismail, A., & Ghoul, M. (1997). Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Separation and purification technology*, 12(2), 175-181.
- [89] Belfort, G. (2019). Membrane filtration with liquids: A global approach with prior successes, new developments and unresolved challenges. *Angewandte Chemie*, 131(7), 1908-1918.
- [90] Zhou, F., Wang, C., & Wei, J. (2013). Separation of acetic acid from monosaccharides by NF and RO membranes: Performance comparison. *Journal of Membrane Science*, 429, 243-251.
- [91] Baruah, K., Hazarika, S., 2014. Separation of acetic acid from dilute aqueous solution by nanofiltration membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 131. <https://doi.org/10.1002/app.40537>
- [92] Teella, A., Huber, G. W., & Ford, D. M. (2011). Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 495-502.95-102.

- [93] Liu, S., Amidon, T.E., David Wood, C., 2008. Membrane filtration: concentration and purification of hydrolyzates from biomass. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2, 121–134. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2008.303>
- [94] Wei, X., Xu, X., Wu, J., Li, C., Chen, J., Lv, B., Zhu, B., Xiang, H., 2019. SiO₂-modified nanocomposite nanofiltration membranes with high flux and acid resistance. *Journal of Applied Polymer Science* 136, 47436. <https://doi.org/10.1002/app.47436>
- [95] Cassano, A., Cabri, W., Mombelli, G., Peterlongo, F., & Giorno, L. (2016). Recovery of bioactive compounds from artichoke brines by nanofiltration. *Food and bioproducts processing*, 98, 257-265.
- [96] Lyu, H., Fang, Y., Ren, S., Chen, K., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. (2016). Monophenols separation from monosaccharides and acids by two-stage nanofiltration and reverse osmosis in hydrothermal liquefaction hydrolysates. *Journal of Membrane Science*, 504, 141-152.
- [97] Matsuura, T., & Sourirajan, S. (1972). Reverse osmosis separation of phenols in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes. *Journal of applied polymer science*, 16(10), 2531-2554.
- [98] Conidi, C., & Cassano, A. (2015). Recovery of phenolic compounds from bergamot juice by nanofiltration membranes. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3510-3518. [99] FAOSTAT 2011) FAO, F. (2011). Available online at: <http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>. Food and Agriculture Organization.
- [100] Grant, A. (2014). Greenhouse gas emissions from cranberry fields under irrigation and drainage in Quebec.
- [101] Van Soest, P. V., Robertson, J. B., & Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of dairy science*, 74(10), 3583-3597.
- [102] Mackinney, G. (1941). Absorption of light by chlorophyll solutions. *Journal of biological chemistry*, 140(2), 315-322.
- [103] Club environnemental et technique atocas Québec (CETAQ) (2007). Expérimentation de l'utilisation du vinaigre pour lutter contre les mauvaises herbes dans la production biologique de la canneberge 06-BIO-03
- [104] Tworkoski, T. (2002). Herbicide effects of essential oils. *Weed science*, 50(4), 425
- [105] Pujiswanto, H., Yudono, P., Sulistyarningsih, E., & Sunarminto, B. H. (2013). Effect of acetic acid as pre-plant herbicide on maize germination. *ARNP J Agric Biol Sci*, 8(10), 696-701.

- [106] Patel, R. N., Bandyopadhyay, S., & Ganesh, A. (2011). Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*, 36(3), 1535-1542.
- [107] Chen, Y., Stevens, M.A., Zhu, Y., Holmes, J., Xu, H., 2013. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnology for biofuels*, 6(1), p.8
- [108] Maga, J. A. (1986). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) composition of mesquite (*Prosopis fuliflora*) smoke and grilled beef. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34(2), 249-251.
- [109] Ates, F., & Işıkdag, M. A. (2008). Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS. *Energy & Fuels*, 22(3), 1936-1943.
- [110] Branca, C.; Giudicianni, P.; Blasi, C. D. GC/MS characterization of liquids generated from low temperature pyrolysis of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 3190–3202.
- [111] Pütün, E., Ateş, F., & Pütün, A. E. (2008). Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel*, 87(6), 815-824.
- [112] Hoekstra, E., Westerhof, R. J., Brilman, W., Van Swaaij, W. P., Kersten, S. R., Hogendoorn, K. J., & Windt, M. (2012). Heterogeneous and homogeneous reactions of pyrolysis vapors from pine wood. *AIChE journal*, 58(9), 2830-2842.
- [113] Oudenhoven, S. R. G., Lievens, C., Westerhof, R. J. M., & Kersten, S. R. (2016). Effect of temperature on the fast pyrolysis of organic-acid leached pinewood; the potential of low temperature pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 89, 78-90.
- [114] Tanninen, J., Platt, S., Weis, A., & Nyström, M. (2004). Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions. *Journal of Membrane Science*, 240(1-2), 11-18.
- [115] Reigosa, M. J., & Souto, X. C. (1999). Effect of phenolic compounds on the germination of six weeds species. *Plant Growth Regulation*, 28(2), 83-88.
- [116] Manohar, M. S. (1966). Effect of "osmotic" systems on germination of peas (*Pisum sativum*, L.). *Planta*, 81-86.
- [117] Ni, B. R., & Bradford, K. J. (1992). Quantitative models characterizing seed germination responses to abscisic acid and osmoticum. *Plant Physiology*, 98(3), 1057-1068.
- [118] Khan, M. A., & Ungar, I. A. (1986). Inhibition of germination in *Atriplex triangularis* seeds by application of phenols and reversal of inhibition by growth regulators. *Botanical Gazette*, 147(2), 148-151.

- [119] Koller, D., & Hadas, A. (1982). Water relations in the germination of seeds. In *Physiological Plant Ecology II* (pp. 401-431). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [120] Chung, I. M., Kim, K. H., Ahn, J. K., Chun, S. C., Kim, C. S., Kim, J. T., & Kim, S. H. (2002). Screening of allelochemicals on barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) and identification of potentially allelopathic compounds from rice (*Oryza sativa*) variety hull extracts. *Crop Protection*, 21(10), 913-920.
- [121] Björn, L. O., Papageorgiou, G. C., & Blankenship, R. E. (2009). A viewpoint: why chlorophyll a?. *Photosynthesis research*, 99(2), 85-98.
- [122] Eggink, L. L., Park, H., & Hooper, J. K. (2001). The role of chlorophyll b in photosynthesis: hypothesis. *BMC plant biology*, 1(1), 1-7.
- [123] Osmond, C. B., Winter, K., & Ziegler, H. (1982). Functional significance of different pathways of CO₂ fixation in photosynthesis. In *Physiological plant ecology II* (pp. 479-547). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [124] Zhang, M., Duan, L., Zhai, Z., Li, J., Tian, X., Wang, B., ... & Li, Z. (2004, September). Effects of plant growth regulators on water deficit-induced yield loss in soybean. In *Proceedings of the 4th international crop science congress, Brisbane, Australia* (Vol. 26, pp. 252-256).
- [125] Tofiq, A. (2015). Effect of drought stress on some physiological traits of durum (*Triticum durum* Desf.) and bread (*Triticum aestivum* L.) wheat genotypes. *Journal of Stress Physiology & Biochemistry*, 11(1), 29-38.
- [126] Shaul, O. (2002). Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *Biomaterials*, 15(3), 307-321
- [127] Liu, X., Wang, J., Feng, X., & Yu, J. (2021). Wood vinegar resulting from the pyrolysis of apple tree branches for annual bluegrass control. *Industrial Crops and Products*, 174, 114193.
- [128] Grewal, A., Abbey, L., & Gunupuru, L. R. (2018). Production, prospects and potential application of pyroligneous acid in agriculture. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 135, 152-159.
- [129] Aguirre, J. L., Baena, J., Martín, M. T., González, S., Manjón, J. L., & Peinado, M. (2020). Herbicidal effects of wood vinegar on nitrophilous plant communities. *Food and Energy Security*, 9(4), e253.
- [130] Lynch, J. M. (1978). Production and phytotoxicity of acetic acid in anaerobic soils containing plant residues. *Soil Biology and Biochemistry*, 10(2), 131-135.
- [131] Néron, R., Chauvette, S., Painchaud, J., Drolet, I., & Deland, J. P. (2013). *Guide d'identification des mauvaises herbes de la canneberge*. CRAAQ.

[132] Curran, W. S., Lingenfelter, D. D., & Muse, C. B. (2004). Vinegar and clove oil for non-selective control of annual weeds. In *PROCEEDINGS OF THE ANNUAL MEETING-NORTHEASTERN WEED SCIENCE SOCIETY* (Vol. 58, pp. 21-21). [np]; 1999.

Annexes

Annexe 1

Tableau : Conditions opératoires et rendements en produits de pyrolyse

Conditions de pyrolyse				Produits de la pyrolyse (g)			Rendement %		
Résidus (g)	Temps de séjour (s)	Humidité (%)	Température °C	Vinaigre du bois	Phase organique	Biochar	Vinaigre du bois	Phase organique	Biochar
650	100	20	400	138,8	99,1	297,7	21,35	15,25	45,8
650	100	20	400	119,8	90,4	284,4	18,43	13,91	43,75
650	100	20	475	174,5	87,7	230,4	26,85	13,49	35,45
650	100	20	475	172,5	90	231	26,54	13,85	35,54
650	100	20	550	144,5	87,7	260,8	22,23	13,49	40,12
650	100	10	400	114,1	65,4	329,1	17,55	10,06	50,63
650	100	10	400	114,3	74,4	338,6	17,58	11,45	52,09
650	100	10	475	134	80,3	258,4	20,62	12,35	39,75
650	100	10	475	144,5	87,7	260,8	22,23	13,49	40,12
650	100	10	550	134,4	79,7	246,9	20,68	12,26	37,98
650	100	10	550	131,9	74	242,9	20,29	11,38	37,37

Annexe 2

Tableau : Rendement relatif % des composés organiques dans les vinaigres du bois obtenus avec un taux d'humidité de 20% et à différentes températures

		Acide		Phénols		Sucres		Kétones		Furanes		Autres composés	
475 °C	C2	Acetic acid	39,248	Catéchol (1,2-Benzenediol)	20,673	β-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	22,096	-	-	2-Furanmethanol	2,122	2-Propanone, 1-hydroxy-	5,592
		2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	5,544							2(5H)-Furanone, 5-methyl-	1,628	1,2-Epoxy-3-propyl acetate	1,218
												1,2-Ethanediol	1,158
	C3	Acetic acid	33,31	Phenol	3,741	l-Gala-l-ido-octose	3,594	Ketone, 2,2-dimethyl cyclohexyl methyl	2,942	2(5H)-Furanone	2,96	2-Propanone, 1-hydroxy-Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester)	8,28
		2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	4,15	Catéchol (1,2-Benzenediol)	11,579	L-Glucose	1,693			2(5H)-Furanone, 5-methyl-	1,03	2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	2,64
				Hydroquinone	1,101							2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	4,15
												1,5-Diazocine, octahydro-1,5-dinitroso-	3,75
													7,332
400°C	C2	Acetic acid	26,893	Phenol	3,327	1,4:3,6-Dianhydro-a-d-glucopyranose	1,258			2(5H)-Furanone	2,436	2-Propanone, 1-hydroxy-	6,134
		Guanidinobutyric acid	1,649	4-Methylcatechol	3,327	β-D-Glucopyranose, 4-O-β-D-galactopyranosyl-	2,880					Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester)	1,304
		Acide (2 S)-4-méthyl-2-[3-(phénylméthoxycarbonylamino)propanoylamino]pentanoïque	1,054	Catechol	8,873	d-Mannose	5,396					6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	1,471
						l-Gala-l-ido-octose	2,119					Urea, 1-methylcyclopropyl-	5,059
						Galacto-heptulose	2,321					1-Pyrrolidineethanamine	3,297
												1,2-Cyclohexanedione	6,639
												3-Pyrazolidinone, 1,4-dimethyl	1,762
												Maltol	1,378
												Cyclopropyl carbinol	1,693
												2-Nitrohept-2-en-1-ol	1,261

400°C	C3	Acetic acid	31,710	Phenol	1,349	d-Mannose	1,810	-	-	Furfural	4,014	2-Propanone, 1-hydroxy-	8,530		
				p-Cresol	10,857							2(5H)-Furanone	1,529	Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester)	1,632
				Phenol, 3-methyl-	1,621									1-Hexene, 4-ethyl-	1,184
				Phenol, 4-ethyl-	4,661									Methyl 5-methyl-4H-1,2-oxazole-5-carboxylate	1,026
				Catechol	2,952									2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1,941
														1H-Indole, 7-methyl-	2,115
														l-Gala-l-ido-octose	2,271
400°C	C2	Acetic acid 2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	1,227 4,15	Phenol	3,307	3,4-Anhydro-d-galactosan 1,4:3,6-Dianhydro-a-d-glucopyranose β-D-Glucopyranose, 4-O-β-D-galactopyranosyl-l-Gala-l-ido-octose d-Mannose D-Glucose, 6-O-a-D-galactopyranosyl-Lactose	2,208	-	-	2(5H)-Furanone 2(5H)-Furanone, 5-methyl-	4,071 1,03	2-Propanone, 1-hydroxy-	10,359		
				Catéchol (1,2-Benzenediol)	13,805							Propanal, 2,3-dihydroxy-, (S)-	1,934		
												2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	1,064		
												Pyrrolidine	3,447		
												methyl 5-methyl-4H-1,2-oxazole-5-carboxylate	5,594		
												1,2-Cyclohexanedione	3,174		
												2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	4,577		
												4-Piperidin-1-yl-oxazolidin-2-one	4,028		
												Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	2,201		
												Maltol	3,374		
												Cyclopropyl carbinol	1,496		
												2-Nitrohept-2-en-1-ol	1,477		

400°C	C3	Acetic acid 2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	32,314 1,547	Phenol Catéchol (1,2-Benzenediol)	1,588 4,537	d-Mannose D-Allose	1,538 29,529	-	-	Furfural 2(5H)-Furanone	2,808 1,439	2-Propanone, 1-hydroxy- Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester) Aziridine, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-, trans- 1,2-Cyclohexanedione	6,832 2,082 1,071 1,316
	C2	Acetic acid 2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	30,386 4,15	Phenol Catéchol (1,2-Benzenediol)	2,849 8,189	3,4-Anhydro-d-galactosan	1,158	-	-	2(5H)-Furanone	2,193	2-Propanone, 1-hydroxy- Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester) 1,2-Ethanediol 1-Heptene, 4-methyl- Aziridine, 2-methyl-3-(1-methylethyl)-, trans- 1,2-Cyclohexanedione 1,2-Cyclopentenediol, trans-	6,462 1,881 1,470 4,063 5,656 9,731 2,131
						l-Gala-l-ido-octose β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro- D-Allose	1,502 5,203 15,101						
C 3	Acetic acid	38,104	Phenol Catéchol (1,2-Benzenediol)	2,774 13,485	3,4-Anhydro-d-galactosan	2,092			2(5H)-Furanone	2,48838	2-Propanone, 1-hydroxy- Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester) Urea, 1-methylcyclopropyl- 5-Methyl-4,5-dihydroisoxazole-5-carboxylic acid, methyl ester 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl- 1-Hexanamine, 3,5,5-trimethyl-	15,863 3,248 3,767 3,535 6,857 2,174	
					d-Mannose a-D-Glucopyranoside, O-a-D-glucopyranosyl-(1.fwdarw.3)- β -D-fructofuranosyl	1,453 1,545							

550 °C	C2	Acetic acid Guanidinobutyric acid	31,475 2,114	Catéchol (1,2-Benzenediol) Phenol 1,2-Benzenediol, 4-methyl-	12,710 2,757 6,425	β-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	10,684	-	-	2(5H)-Furanone	2,297	2-Propanone, 1-hydroxy- Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester) Erythritol Urea, 1-methylcyclopropyl- 5-Methyl-4,5-dihydroisoxazole-5-carboxylic acid, methyl ester 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	7,955 2,087 1,578 4,099 3,035 7,1491
	C3	Acetic acid 2-Butenoic acid, 3-amino-, ethyl ester	32,141	Phenol Catéchol (1,2-Benzenediol) 1,2-Benzenediol, 4-methyl-	2,203 13,252 9,234	D-Allose	13,679			2(5H)-Furanone	1,493	2-Propanone, 1-hydroxy- Ethanol, 2-nitro-, propionate (ester) 6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one 1-Heptene, 4-methyl- 5-Methyl-4,5-dihydroisoxazole-5-carboxylic acid, methyl ester 1,2-Cyclohexanedione Cyclohexanone, 3-hydroxy-	10,706 2,460 1,120 2,839 2,136 5,546 1,035

