

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA BIOMASSE DE TROIS
ESSENCES DE BOIS PAR DES APPROCHES CONVENTIONNELLES NORMALISÉES
ET PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PROCHE

Mémoire
présenté
comme exigence partielle
de la maîtrise en ingénierie

Par

Bilel Bouaziz

Mars 2024

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier et adresser ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, Professeur Ahmed Koubaa pour la confiance qu'il m'a témoigné en me donnant la chance de réaliser ce projet, ainsi que ses commentaires et ses encouragements. Je le remercie aussi de m'avoir amenée à découvrir la vie à Rouyn Noranda. De plus, je remercie le Docteur Cyriac Serge Mvolo de Ressource Naturel Canada (RNCan) et la Maître de conférences Sana Koubaa de l'École National d'Ingénieurs de Sfax (ENIS), mes co-directeurs de recherche pour la supervision de mes travaux de recherche et les conseils. Je remercie également les membres du jury pour la lecture et les commentaires apportés à l'endroit de ce mémoire.

Je suis reconnaissant et remercie toute l'équipe de l'Institut de Recherche sur les Forêts (IRF) et en particulier à Simon Filiatrault, pour son aide et soutien lors de mes travaux de laboratoire. Un gros merci à Richard Krygier du Service Canadien des Forêts (CFS) qui nous a fourni les échantillons de saule, et aux techniciens Jared Salvail et Martin Blank, du CFS, qui ont préparés les échantillons. Le projet n'aurait pas pu être réalisé sans leur contribution.

Un merci spécial aux étudiants Youssef ben Slim et Melek ben Halima pour leur soutien et conseils lors de mon séjour à l'UQAT. Je remercie toute ma famille : mes parents et mes sœurs pour leur soutien moral et leur grande patience. Et finalement, un grand merci à toutes mes collègues et toute l'équipe de recherche du Laboratoire des Biomatériaux pour leur patience, leurs soutiens et leurs conseils durant mes études à l'UQAT

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xi
RÉSUMÉ	xii
ABSTRACT	xiii
CHAPITRE I: INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE II: REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
2.1 Cadre théorique	4
2.2. Composition chimique du bois	6
2.2.1. Les composants structurels de la paroi cellulaire.....	7
2.2.1.1. La Cellulose	7
2.2.1.2. Les hémicelluloses	11
2.2.1.3. Les Lignines	13
2.2.2. Les extractibles.....	16
2.3 Liaisons entre les différentes composantes structurelles des biomasses.....	17
2.4. Variation de la composition chimique	18
2.5. Relation composition chimique-qualité du bois.....	20
2.6. Description botanique et propriétés chimiques des espèces étudiées	22
2.6.1. Épinette blanche	22
2.6.1.1 Arbre	22

2.6.1.2. Composition chimique des biomasses de l'épinette blanche	24
2.6.2 Le pin tordu	25
2.6.2.1. Arbre	25
2.6.2.2. Composition chimique des biomasses du Pin tordu.....	27
2.6.3. Le saule	28
2.6.3.1. Arbre	28
2.6.3.2. Composition chimique des biomasses de saule	29
2.7. Spectroscopie dans l'infrarouge proche pour l'analyse chimique du bois.....	30
2.7.1. Les Fondamentaux de la Calibration en Spectrométrie IRP.....	31
2.7.1.1. Sélection des ensembles d'études	31
2.7.1.2. Développement du modèle de calibration.....	34
2.7.1.3. Prédiction de l'ensemble de validation par rapport au modèle de calibration.....	36
2.7.2. État de l'art.....	37
2.8. Contexte et Problématiques.....	41
CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES	43
3.1. Échantillons étudiés	43
3.2. Caractérisation chimique des échantillons.....	45
3.2.1. Analyses chimiques conventionnelles	45
3.2.1.1. Mesure de teneur en extractibles des biomasses	45
3.2.1.2. Mesure de teneur en lignine Klason.....	46
3.2.1.3. Mesure de teneur en cellulose	47
3.3. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	47

3.3.1 Principe de la méthode et équipements	47
3.3.2. Mise en œuvre	48
3.3.3. Calibration.....	50
3.3.4. Détecteur d'indice de réfraction (DIR)	50
3.4. Analyses par Spectroscopie infrarouge proche	52
3.4.1. Principe de la méthode et équipements	52
3.4.2. Analyses statistiques	54
3.4.2.1. L'analyse en composantes principales (ACP).....	55
3.4.2.2. Identification des valeurs aberrantes à l'aide du test T2 d'Hotelling.	56
3.4.2.3. Analyse de moindres carrés partiels (PLS)	58
3.4.2.4. Validation des modèles quantitatifs	59
3.4.2.4.1 : La Validation Croisée	59
3.4.2.4.2 : La validation par Prédiction (Test-Set).....	60
CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	62
4.1 Composition chimique de biomasses	62
4.2. Analyse qualitative des spectres infrarouges proches	68
4.2.1. Spectres Infrarouges proches des échantillons de saules	68
4.2.2 Spectres Infrarouges proche des échantillons des conifères étudiés	72
4.2.2.1 Spectres Infrarouges proches des échantillons de pin.....	72
4.2.2.2 Spectres Infrarouges proches des échantillons d'épinettes	75
4.2.2.3. Interprétation des résultats	78
4.3. Modèles de prédictions de la composition chimique des biomasses	80
4.3.1. Modèle de prédiction des propriétés chimiques des biomasses de saule ..	80

4.3.1.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses de saule.....	80
4.3.1.2. Validation avec des échantillons tests de saule.....	84
4.3.2. Modèle de prédiction des propriétés chimique des biomasses de Pin tordu	85
4.3.2.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses de pin tordu.....	85
4.3.2.2. Validation avec des échantillons tests de pin tordu	88
4.3.3. Modèles de prédiction des propriétés chimique des biomasses d'épinette blanche	89
4.3.3.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses d'épinette blanche	89
4.3.3.2. Validation avec des échantillons tests d'épinette blanche	92
CHAPITRE V : CONCLUSIONS ET RETOMBÉES	94
5.1. Conclusions	94
5.2. Retombées	95
RÉFÉRENCES.....	99
ANNEXE I : Modèles de calibration de la machine HPLC.....	109
ANNEXE II : Analyse de la variance des facteurs étudiés sur les propriétés chimiques	111
ANNEXE III : Composition Chimiques détaillée des biomasses forestières	113
ANNEXE IV : Choix des composants principales des modèles de prédiction développées	116
ANNEXE V : Résultat statistiques de la calibration des modèles de prédiction	122
ANNEXE VI : Résultats de prédiction des échantillons tests.....	125

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Représentation de molécule de cellulose (adapté de Barnette et Jeronimidis, 2003))	8
Figure 2.2 : Schéma représentatif de l'organisation des molécules de cellulose en feuilles parallèles (Harmsen, 2010)	9
Figure 2.3 : Modèles représentatifs des sections longitudinales et radiales d'une microfibrille de cellulose (Adapté de Barnette et Jeronimidis, 2003)	10
Figure 2.4 : les formules chimiques des principaux monosaccharides de l'hémicellulose (Adapté de Barnette et Jeronimidis, 2003).....	12
Figure 2.5 : les structures chimiques des monomères de lignine (Adapté de Barnette et Jeronimidis, 2003).....	14
Figure 2.6 : représentation schématique de l'organisation des composants de bois dans la paroi cellulaire (adapté de Fengel et Wegener, 1989).....	15
Figure 2.7: Répartition de l'épinette blanche en Amérique du Nord (Zhang et Koubaa, 2009)	24
Figure 2.8 : Répartition du Pin tordu en Amérique du Nord (Resource Naturelle Canada https://www.rncan.gc.ca/cartes-outils-et-publications).....	26
Figure 2.9 : Répartition du Pin tordu en Amérique du Nord (Resource Naturelle Canada https://www.rncan.gc.ca/cartes-outils-et-publications).....	29
Figure 2.10 : Étapes fondamentaux de la Calibration en Spectrométrie NIR.....	33
Figure 2.11 : Flux de calcul dans une calibration par la méthode des moindres carrés partiels.....	35
Figure 2.12 : Nombre de recherche des mots clés Biomasses et NIR dans « <i>Google Scholar</i> » et « <i>Web of knowledge</i> » (adapté de Skvaril et al., 2017).....	38
Figure 3.1 : Montage Soxhlet utilisé pour l'extraction	46
Figure 3.2 : Exemple d'un montage de CLHP (Arous et al., 2021).....	48

Figure 3.3 : Appareil de CLHP équipée d'une colonne Aminex HPX-87P (Shimadzu HPLC 10 AVP, Colombie, MD).....	49
Figure 3.4 : Principe d'un détecteur RID (adapté de https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/refractive_index_detection.html).....	52
Figure 3.5 : Spectrophotomètre infrarouge SHIMADZU IRTracer-100 (Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue, laboratoire de chimie, microscopie et rhéologie des matériaux)	53
Figure 3.6 : Exemple d'un spectre obtenu en proche infrarouge sur de la poudre de bois de Saule	53
Figure 3.7 : Spectre obtenu en proche infrarouge après traitement (dérivée seconde).....	55
Figure 3.8 : Représentation graphique d'une distribution multivariée et de cercle de confiance de Hotelling (Hägglom, 2018).....	58
Figure 4.1 : Composition chimique des biomasses de saule.....	64
Figure 4.2 : Composition chimiques des biomasses de pin tordu.....	64
Figure 4.3 : Composition chimiques des biomasses d'épinette blanche	65
Figure 4.4 : Teneur en principaux sucres dans les biomasses de Saule	65
Figure 4.5 : Teneur en principaux sucres dans les biomasses de a) Épinette blanche b) Pin tordu.....	67
Figure 4.6 : Spectres infrarouges proches des différentes biomasses de saule	69
Figure 4.7 : Spectre infrarouge proche des différents clones de saule.....	70
Figure 4.8 : Analyse des composantes principales des clones de Saule PCA des clones de Saule basé sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivée seconde dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} : (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tous les composants principales.....	72
Figure 4.9 : Spectres infrarouges proches de différentes biomasses de Pin tordu	73
Figure 4.10 : Spectres infrarouges proches des biomasses de Pin tordu cultivées de différents sites	74

Figure 4.11 : Analyse des composantes principales de biomasse de pin tordu basé sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivé seconde dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tout le composant principaux	75
Figure 4.12 : Spectres infrarouges proches des différentes biomasses (bois et écorce) d'épinette blanche	76
Figure 4.13 : Spectres infrarouges proches des biomasses d'épinette cultivée de différents sites	77
Figure 4.14 : Analyse des composantes principales des biomasses d'épinette blanche basée sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivé second dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tout le composant principaux	78
Figure 4.15 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structurels de saule	82
Figure 4.16 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides de saule.....	83
Figure 4.17 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structurels de pin tordu.....	86
Figure 4.18 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides de pin tordu	87
Figure 4.19 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structurels d'épinette blanche	90
Figure 4.20 : Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides d'épinette blanche	91

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Aperçu des liaisons entre les unités monomères qui forment les polymères individuels de lignine, cellulose et hémicellulose, ainsi qu'entre les polymères pour former la lignocellulose.(Harmsen, 2010)	18
Tableau 2.2 : Propriétés chimiques des biomasses de l'épinette blanche	25
Tableau 2.3 : Propriétés chimiques des biomasses de Pin tordu.....	27
Tableau 2.4 : Propriétés chimiques des biomasses de saule	30
Tableau 2.5 : Résumé des quelques travaux de recherche menée sur la prédiction des propriétés des biomasses en utilisant le NIR.....	39
Tableau 2.6 : Coefficients de régression R^2 des modèles de prédiction de quelques travaux de recherche	40
Tableau 3.1 : Clones de saule étudiés et ses filiations	43
Tableau 3.2 : les échantillons d'épinette blanche étudiés	44
Tableau 3.3 : Paramètres utilisés dans la machine HPLC.....	49
Tableau 3.4 : Résumé des indicateurs de qualité du modèle et des domaines d'application suggérés du modèle (Sandak et al., 2016).....	61
Tableau 4.1 : Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasses de saule.....	81
Tableau 4.2 : Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasses de pin tordu	88
Tableau 4.3 : Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasses d'épinette blanche.....	92

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACP: Analyse des composantes principales

ASTM: American Society for Testing and Materials

CLHP : Chromatographie liquide à haute performance

CP : Composante principale

CV: Cross-Validation

DIR : Détecteur d'indice de réfraction

FT-NIR: Fourier transform near-infrared spectroscopy.

NIR: Near infrared

PLS: Partial least squares

RMSEC: Root means square error of calibration.

RMSECV : Root mean square error of cross validation

RMSE Adjcv: adjusted Root mean square error of cross validation.

RPD: Relative percent difference

SEP: Standard error of prediction

SIRP: Spectroscopies Infrarouge Proche

TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

RÉSUMÉ

Les conifères (épinette et pin) ainsi que le saule, ont toujours représenté une part importante de la biomasse exploitée par les industries canadiennes du bois. Cependant, certains tissus du bois ne sont pas utilisés ou sont peu valorisés. Les cultures de biomasse de taillis de saule à courte rotation sur les terrains miniers récupérés répondent à de nombreux besoins environnementaux et économiques et représentent une importante matière première que les industries du bois solide et de papiers n'utilisent pas. De plus, les rémanents, branches et restes de troncs des conifères naturels représentent une source de bois non valorisée. Même s'ils doivent en partie rester en forêt pour régénérer les sols, une partie pourrait être utilisée en chimie verte ou en bioénergie. Ainsi, l'objectif de cette recherche est de caractériser les propriétés chimiques des différentes biomasses de ces essences pour des fins de valorisation dans des applications chimiques et énergétiques. Des tests de laboratoire destructifs par des méthodes standards normalisées (ASTM et TAPPI) et non destructives par la spectroscopie proche infrarouge ont été réalisés pour déterminer les teneurs des différents composants chimiques (extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignines) et la chimie de surface de tissus d'épinette blanche, de pin tordu et variétés sélectionnées de saule. Des modèles de régression par moindres carrés partiels pour la prédiction quantitative des composants chimiques du bois ont été développés. Les coefficients de détermination ($R^2_{\text{calibration}}$, $R^2_{\text{validation croisée}}$ et $R^2_{\text{prédiction}}$) obtenus allant de 0,75 à 0,99 dans les teneurs en extractibles, lignine, cellulose et hémicelluloses confirment l'applicabilité des modèles de prédiction pour déterminer les propriétés chimiques des biomasses d'une manière non destructive. Ces résultats donnent la possibilité à caractériser les biomasses et à étudier la qualité du bois sur site en utilisant des équipements portatifs.

Mots Clés : Caractérisation chimique, biomasses, Saule, Pin tordu, Épinette blanche, Méthodes conventionnelles normalisées, Spectroscopie infrarouge proche.

ABSTRACT

Conifers (spruce and pine) as well as willow have always represented a significant portion of the biomass utilized by Canadian wood industries. However, some wood tissues remain unused or underutilized. Short rotation willow biomass plantations on reclaimed mining lands address various environmental and economic needs and constitute a significant raw material that solid wood and paper industries do not currently tap into. Furthermore, the residues, branches, and remnants from natural conifer trees represent an underutilized source of wood. While some must remain in the forest to regenerate soils, a portion could be employed in green chemistry or bioenergy applications. Thus, the objective of this research is to characterize the chemical properties of different biomass types from these species for utilization in chemical and energy applications. Destructive laboratory tests using standardized methods (ASTM and TAPPI) and non-destructive near-infrared spectroscopy were conducted to determine the content of various chemical components (extractives, cellulose, hemicelluloses, and lignin) and the surface chemistry of white spruce, lodgepole pine, and selected willow varieties. Partial least squares regression models for the quantitative prediction of wood chemical components were developed. The determination coefficients ($R^2_{\text{calibration}}$, $R^2_{\text{cross-validation}}$, and $R^2_{\text{prediction}}$) ranging from 0.75 to 0.99 for extractive, lignin, cellulose, and hemicellulose content confirm the applicability of prediction models for determining the chemical properties of biomasses in a non-destructive manner. These results provide the possibility to characterize biomasses and assess wood quality on-site using portables equipment.

Keywords: Chemical characterization, biomass, Willow, Lodgepole pine, White spruce, Standardized conventional methods, Near-infrared spectroscopy.

CHAPITRE I: INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le terme biomasse est employé pour désigner la matière organique renouvelable provenant des arbres et qui découle de la croissance des organismes. Toutes les plantes ligneuses en produisent donc naturellement (Demirbas, 2005). Il va sans dire que la biomasse ligneuse se produit principalement en milieu forestier. Cependant, comme le bois est à la base de nombreuses activités économiques au Québec et ailleurs, une partie importante de cette matière ligneuse est délocalisée des forêts, ce qui la rend donc disponible dans plusieurs autres lieux d'exploitation. D'un point de vue global, la présence de la biomasse ligneuse à la surface de la Terre est colossale. D'ailleurs, il s'agit de la matière organique renouvelable la plus abondante à l'échelle mondiale, au Canada par exemple, les forêts sont capables de produire de 10 à 15 tonnes de biomasses anhydres par hectare annuellement (Ressources Naturelles Canada, 2020). Cette biomasse lignocellulosique est essentiellement constituée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. L'agencement de ces trois macromolécules fait en sorte que sa structure est caractérisée par une grande complexité et une forte résistance. (Harmsen, 2010; Kpogbemabou, 2011; Ben Cheikh, 2018).

Dans le cadre de la Loi sur l'aménagement durable du territoire forestier, le gouvernement du Québec propose une définition conventionnelle de la biomasse forestière. Il s'agit de la loi habilitante de plusieurs règlements relatifs à l'exploitation de la forêt au Québec (par exemple le règlement sur la protection des forêts et le règlement sur l'exploitation durable des forêts du domaine de l'État). Entrée en vigueur en 2013, cette loi concrétise les ambitions du gouvernement en matière de gestion durable de la forêt québécoise. Elle répond d'ailleurs aux critères établis par le Conseil canadien des forêts en la matière, en favorisant, entre autres, l'aménagement écosystémique de même que la gestion intégrée et régionalisée des ressources et du territoire (Pothier et Auger, 2011). La définition proposée est donc la suivante : *« matière ligneuse non marchande issue des activités d'aménagement forestier ou issu*

de plantations à courtes rotations réalisées à des fins de production d'énergie, excluant les souches et les racines ». En d'autres termes, la biomasse forestière désigne tous les arbres ou parties d'arbres compris dans la possibilité forestière (volume maximal des récoltes annuelles de bois par essence ou groupe d'essences que l'on peut prélever tout en assurant le renouvellement et l'évolution de la forêt) et ayant un potentiel de valorisation pour la production d'énergie (électrique et/ou calorifique), mais n'étant pas utilisés par l'industrie traditionnelle du bois (Pothier et Auger, 2011). Par exemple, les feuilles, branches, houppiers, écorces, arbres de petit diamètre et essences non commerciales ou de faible qualité présentes en forêt publique ou privée (Pothier et Auger, 2011). Ainsi, dans un contexte bioénergétique, ce sont principalement des résidus d'activités de récolte et d'aménagement forestier laissés sur le sol ou en marge des chemins forestiers, qu'on appelle plus spécifiquement la biomasse forestière résiduelle (Pothier et Auger, 2011). Dans une vision plus large, on y inclut également les résidus de l'industrie de la transformation, les produits forestiers postconsommation (résidus de construction, rénovation ou démolition [CRD]) et la matière ligneuse issue des plantations énergétiques d'essences comme le saule (*Salix spp.*) et le peuplier hybride (Swift et al., 2013). D'ailleurs, la biomasse forestière est en soi intéressante pour la production de bioénergie au Québec et au Canada, du fait de la prédominance de la zone boréale et tempérée dans l'hémisphère nord. Ceci fait en sorte que la ressource est présente en abondance et pas circonscrite uniquement à une petite partie du territoire (Thiffault, 2019).

La biomasse peut être convertie en formes d'énergie plus raffinées par diverses voies de conversion énergétique, telles que les procédés physiques (par exemple granulation et briquetage), les procédés thermochimiques (combustion, gazéification, pyrolyse et torréfaction), les procédés biochimiques (par exemple, la digestion anaérobie et la fermentation) et les procédés physico-chimiques (par exemple, la production de biodiesel). Ces procédés sont confrontés à de nombreux défis, notamment une grande variabilité des propriétés des matières premières, ce qui peut entraîner une production

plus importante d'émissions, de fortes instabilités du processus, une qualité faible ou variable du produit final, une efficacité de conversion moindre, etc. Par conséquent, il est important de caractériser ces biomasses et déterminer leurs propriétés chimiques.

Une méthode de mesure rapide et non destructive pour la caractérisation des propriétés des matériaux de la matière première et du produit, ainsi que pour la surveillance du processus est nécessaire afin de déterminer les mesures appropriées pour améliorer le fonctionnement des processus (Bakeev, 2010). Des mesures précises peuvent être obtenues en introduisant la technique de spectroscopie infrarouge proche (SIRP), une méthode optique qui permet une caractérisation qualitative et quantitative rapide des matériaux solides et liquides dans les flux de matériaux et les réacteurs dans divers processus (Skvaril et al., 2017a).

Ce travail de recherche vise à élargir les connaissances sur les caractéristiques chimiques des résidus forestiers issus de ces trois essences, dans un but d'évaluer et d'optimiser les voies de conversion et de valorisation de ces biomasses.

CHAPITRE II: REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Cadre théorique

Le bois est un matériau composé de fibres naturelles présentant des caractéristiques différentes en termes de forme et de composition chimique. En effet, les propriétés de bois résultent de la combinaison de :

- (i) La morphologie macroscopique : présence et emplacements des différents tissus du bois (aubier, duramen, écorce, etc.)
- (ii) L'anatomie : le type des cellules et ses proportions
- (iii) La composition chimique : les composants de la paroi cellulaire et les matières externes

Les caractéristiques anatomiques et chimiques sont les facteurs ultimes qui déterminent les propriétés générales du bois en tant que matériau et le distinguent des autres produits (polymères, céramiques, etc.). Des combinaisons différentes de structure cellulaire et de la composition chimique, résultant des effets de l'environnement ou de la génétique, sont également responsables des différences entre les espèces de bois et au sein d'une même espèce. L'anatomie et la composition chimique aussi permettent de distinguer les différents types de bois dans une tige. Le bois de réaction (bois de compression ou de tension) possède des caractéristiques spécifiques du point de vue de la structure cellulaire et de la composition chimique qui diffèrent d'une manière remarquable de celles du bois normal. Le duramen diffère chimiquement de l'aubier, surtout en ce qui concerne les composants extractifs. Les tissus traumatiques ont une organisation anatomique différente et accumulent des substances chimiques protectrices. Les nœuds contiennent du bois de réaction et du bois blessé. Le bois juvénile diffère du bois mature par certaines caractéristiques anatomiques, chimiques et physico-mécaniques.

Une grande partie de la variation observée entre des échantillons du bois est à cause des caractéristiques morphologiques macroscopiques, qui influent largement sur l'utilisation finale et la qualité du bois, par exemple, la proportion de duramen est liée à la quantité de matières extractibles, qui peuvent augmenter la durabilité du bois (un facteur positif pour l'utilisation du bois), mais diminuer le rendement en pâte (un facteur négatif pour la production de pâte à papier). Cependant, les facteurs sous-jacents qui contrôlent les propriétés du bois sont essentiellement les résultats de sa composition chimique à trois niveaux (Barnette et Jeronimidis, 2003) :

- (i) Les caractéristiques chimiques des molécules qui constituent les parois cellulaires (les composants structuraux) et celles contenues dans la structure cellulaire (les extractibles), en termes de composition chimique des monomères, de structures moléculaires et d'organisation intermoléculaire,
- (ii) La distribution des composants chimiques dans la paroi cellulaire et
- (iii) La proportion relative des différents composants chimiques dans les cellules de bois.

Les propriétés chimiques du bois peuvent être attribuées à une combinaison de ces aspects, et l'utilisation du bois et la qualité des produits finis devraient être ainsi directement liées à sa composition chimique. Cependant, la complexité de l'organisation microscopique et macroscopique du bois et l'influence conflictuelle de différents facteurs ne permettent pas, dans la plupart des cas, de séparer les effets individuels. Dans la plupart des cas, les propriétés mesurées sont le résultat combiné de la chimie, de l'anatomie et de la morphologie.

Dans ce qui suit, nous abordons les aspects chimiques du bois : les principaux composants chimiques qui constituent la paroi cellulaire (cellulose, hémicellulose et lignine) et les composants extractibles seront caractérisés, ainsi que leur distribution dans la paroi cellulaire, en attirant l'attention sur les caractéristiques qui ont un impact sur les propriétés. Ensuite nous nous concentrons sur la pertinence de la composition

chimique et son effet sur l'utilisation finale, ainsi que sur les facteurs de qualité liée à la chimie.

2.2. *Composition chimique du bois*

Les composants chimiques du bois peuvent être classifiés ainsi qu'il suit. :

- (i) Les composants structurels : ces composants constituent la structure des parois cellulaires et sont responsables de la forme des cellules et de la plupart des propriétés physiques et chimiques du bois. Il s'agit de macromolécules polymériques insolubles. L'élimination d'un composant structurel de la paroi cellulaire nécessite des traitements chimiques ou mécaniques pour le dépolymériser, partiellement ou totalement. Les caractéristiques cellulaires et les propriétés du bois sont considérablement modifiées au cours de ce processus. Les composants structurels du bois sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.
- (ii) Les composants extractibles : Il s'agit de composants non structurels qui sont contenus dans le lumen, les ponctuations et les trachéides. Les extractibles organique sont en grande partie solubles et peuvent être éliminée du bois à l'aide des solvants de polarité adéquate, sans que les caractéristiques structurelles cellulaires soient modifiées de façon remarquable. Les extractibles comprennent une grande variété de composés chimiques, en général de faible masse moléculaire et seule quelques-uns sont des polymères. Des composants inorganiques sont également présents, généralement à faible pourcentage (<1 %), communément appelé les cendres (Barnett et Jeronimidis, 2003).

La composition chimique du bois varie largement entre 40 et 50 % de cellulose, 20 et 30 % d'hémicelluloses, 20 et 35 % de lignines, 0 et 10 % d'extractibles. La variation

de la composition chimique est importante entre les différentes espèces et de façon moindre, au sein d'une même espèce, en raison de facteurs environnementaux et génétiques.

Au sein d'un arbre, l'âge, la croissance et les facteurs de stress influencent également la composition chimique. Bien que les composants structurels puissent varier en quantité et, dans certains cas, en composition (par exemple la lignine et l'hémicellulose), la plus grande partie de la variabilité chimique, tant au niveau de la structure que de la concentration, se trouve dans les matières extractibles. La chimie de bois fait l'objet de recherche au fil des ans, et la littérature contient de nombreuses publications spécifiques et diverses revues (Fengel et Wegener, 1989 ; Barnett et Jeronimidis, 2003 ; Sjostrom, 1993).

2.2.1. Les composants structurels de la paroi cellulaire

2.2.1.1. La Cellulose

Est le principal composant du bois et le polysaccharide squelettique des parois cellulaires. Il s'agit d'une longue chaîne polymère de molécules de β D-glucose sous la forme parano reliées entre elles par des liaisons glycosidiques (Argyropoulos, 2001) . Deux molécules de glucose adjacentes se lient par l'élimination d'une molécule d'eau, ce qui donne les unités anhydroglucose qui constituent les entités chimiques répétitives (les monomères) de la cellulose. En raison de la conformation β de la molécule de glucose, la liaison glycosidique entre les deux molécules nécessite une rotation de celles-ci de 180° (retournées verticalement) tout en conservant le même plan équatorial, constituant ainsi une unité de cellobiose (Fengel et Wegener, 1989) (Figure 2.1).

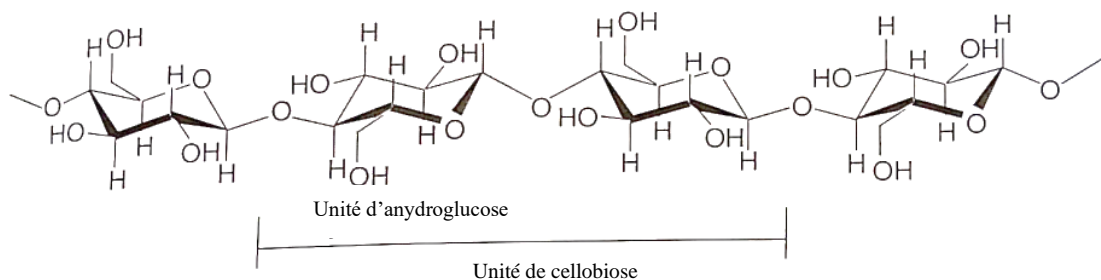


Figure 2.1

Représentation de molécule de cellulose

Source : adapté de (Barnette et Jeronimidis, 2003)).

La molécule de cellulose est construite par la répétition des unités de cellobiose en une longue chaîne contenant plusieurs milliers d'unités d'androglyucose, dont la formule moléculaire est $(C_6H_{10}O_5)_n$. Dans le bois, le degré de polymérisation de la cellulose est d'environ 10 000. Les dimensions d'une seule molécule de cellulose ont été estimées à 5 μm de longueur et 0,5 à 1 nm de diamètre de section transversale, respectivement (Barnett et Jeronimidis, 2003).

La structure supramoléculaire de la cellulose est caractérisée par un arrangement très ordonné avec des molécules extrêmement compactes, formant une structure fibreuse en bâtonnets appelée microfibrille. Cette structure est basée sur l'alignement de chaînes de cellulose parallèles les unes aux autres et dans la même direction, formant ainsi des couches planes. Les liaisons H intramoléculaires entre les unités monomères adjacentes et intermoléculaires entre les chaînes adjacentes agissent comme un support structurel resserrant la structure (Rowell, 1986) (Figure 2.2). Les différentes couches sont disposées parallèlement les unes aux autres et liées par des liaisons de Van der Waals.

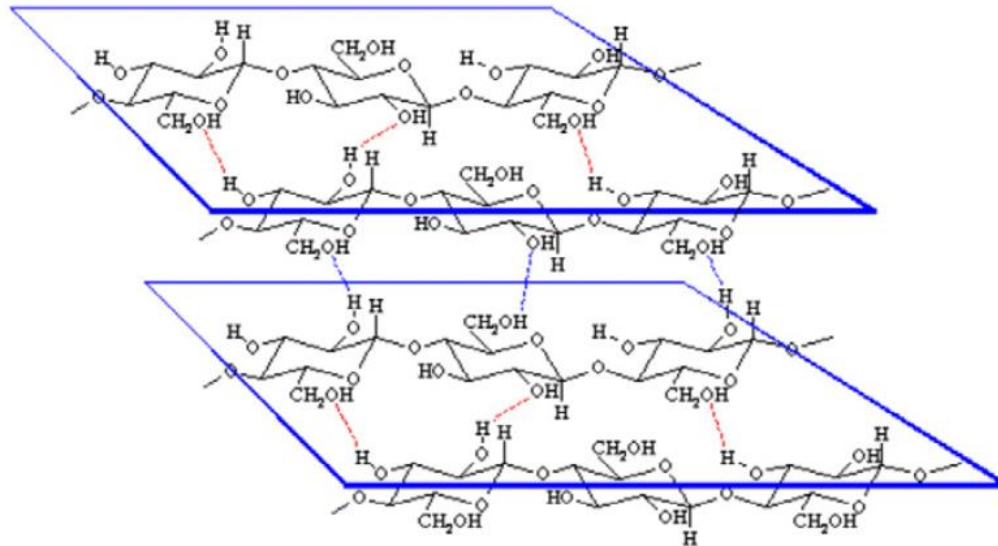


Figure 2.2

Schéma représentatif de l'organisation des molécules de cellulose en feuilles parallèles.

Source : (Harmsen, 2010).

Les microfibrilles de cellulose ne sont pas totalement cristallines, des régions de molécules de cellulose moins ordonnées se produisent le long des chaînes ainsi qu'à travers les chaînes. Dans le bois, on estime qu'environ 70 % de la cellulose est cristalline. Les dimensions des microfibrilles, des éventuelles unités des sous microfibrilles (microfibrilles élémentaires) et les régions cristallines ont été l'objet d'un débat par les chercheurs. Il est actuellement accepté que la microfibrille est d'une longueur indéfinie et que l'on estime qu'elle comprend des régions cristallines dont les dimensions en section transversale sont d'environ 2-4 nm, plutôt carrées, séparées par des hémicelluloses et qui pourraient être associées dans des systèmes supérieurs (Rowell, 1986). Les régions cristallines ont une longueur d'environ 30 à 60 m. Cela signifie qu'une seule chaîne traversera par des régions de haute cristallinité ainsi que des régions de structure cristalline faible ou amorphe (Figure 2.3). Le noyau cristallin

fibrillaire est entouré immédiatement d'une zone de faible cristallinité comprenant de la cellulose et des hémicelluloses non cristallines (Fengel et Wegener, 1989).

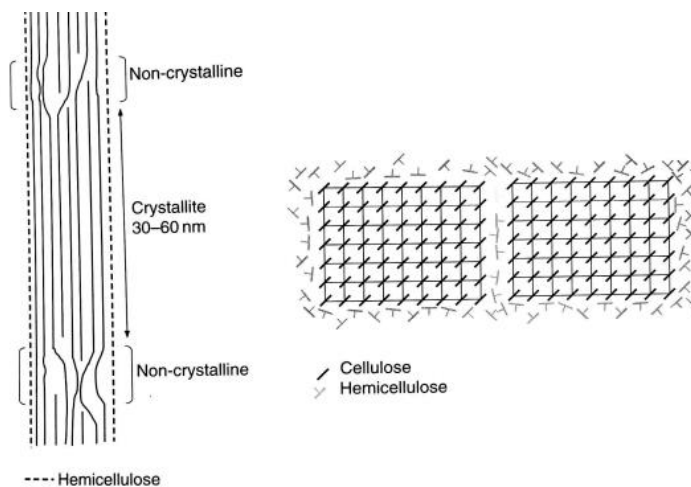


Figure 2.3

Modèles représentatifs des sections longitudinales et radiales d'une microfibrille de cellulose

Source : Adapté de (Barnett et Jeronimidis, 2003).

Malgré les groupes hydroxyle présents dans les monomères constituant des unités d'anhydroglucose, l'établissement d'une liaison H et le réseau cristallin très compact rendent la cellulose insoluble. La structure de cellulose est celle d'un polymère linéaire, tant au niveau moléculaire que supramoléculaire, fortement anisotrope, le sens longitudinal de la chaîne étant plus rigide et plus résistant mécaniquement. En plus du fait que la plupart des liaisons covalentes des molécules de cellulose sont situées le long de la chaîne, la plus grande résistance à la traction des fibrilles de cellulose lorsqu'elles sont sollicitées dans le sens de la chaîne est donnée par : (a) les liaisons H des chaînes polymères à l'intérieur des cristallites, (b) l'interconnexion probable des cristallites adjacentes par le partage des chaînes polymériques à l'intérieur d'une fibrille, (c) l'immobilisation des extrémités de chaîne dans les régions cristallines et amorphes par les liaisons H et les enchevêtrements physiques (Tsoumis, 1991). La

flexibilité de la cellulose dans les directions perpendiculaires à la longueur de la chaîne est permise par le glissement des couches de feuilles orientées parallèlement des molécules de cellulose (Argyropoulos, 2001). La réaction sur les groupes hydroxyle et les liaisons glycosidiques ne se produit que dans des régions amorphes de cellulose ou après la rupture du réseau cristallin. Ceci s'applique également à la sorption des molécules d'eau.

2.2.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques qui comprennent divers composés de composition chimique et de structure moléculaire différentes. Ils sont hétéropolymères, généralement classés selon les principaux types de polysaccharides présents. Les hémicelluloses les plus importantes dans les parois cellulaires sont les xylanes et les glucomannanes. D'autres hémicelluloses peuvent-être présentes, généralement dans de faibles proportions, bien que de quantité plus importante dans certaines espèces, par exemple, l'arabinogalactane dans le mélèze (Sjostrom, 1993).

Les hémicelluloses se différencient de la cellulose par de nombreux aspects qui peuvent être résumés comme suit :

- Ce sont des hétéropolymères constitués de 2-3 monomères;
- La structure moléculaire est constituée d'une chaîne linéaire avec de courtes ramifications latérales, généralement d'une unité monomère (dans le mélèze, trois unités latérales d'arabinogalactane), avec possibilité de ramification de la chaîne principale (1-2 ramifications);
- Les groupements OH des unités de sucre peuvent être partiellement substitués par des groupements acétyles;
- Le degré de polymérisation est beaucoup plus faible que celui de la cellulose, jusqu'à environ 200;
- Elles ne sont pas cristallines;

- Les hémicelluloses n'ont pas une composition moléculaire uniforme et, dans un même type d'hémicellulose, la composition du monomère, le degré de polymérisation et les caractéristiques de substitution et de ramification peuvent varier selon l'espèce et le type de bois.

Les monosaccharides que l'on trouve dans les hémicelluloses comprennent les pentoses (β -D-xylose, α -L-arabinose), les hexoses (β -D-mannose, β -D-glucose, α -D-galactose) et les acides uroniques (acide α -D-4-O-méthylglucuronique et acide α -D-méthylglucuronique) (Figure 2.4). Le α -L-Rhamnose et le α -L-fucose peuvent être présents en petites quantités (Barnett et Jeronimidis, 2003) .

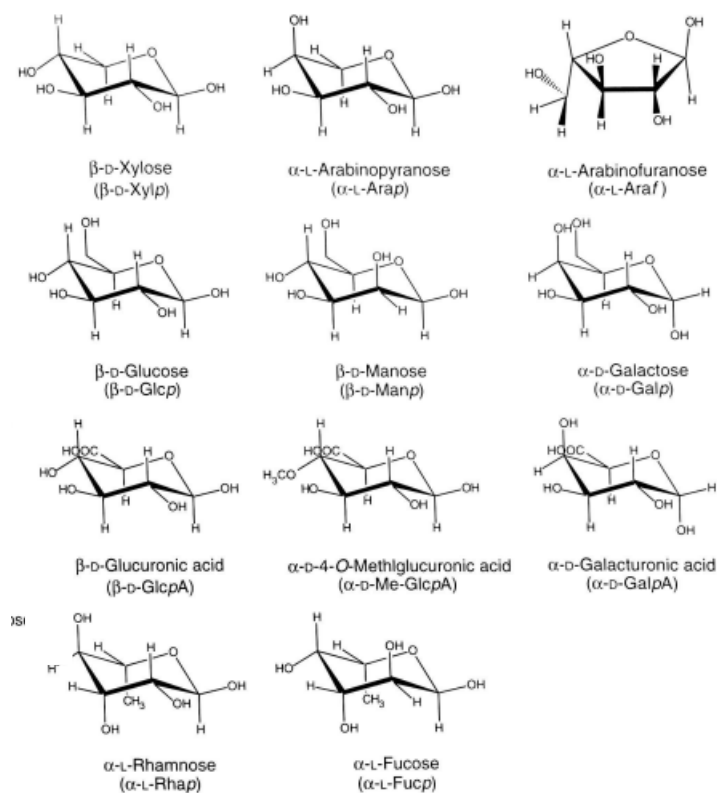


Figure 2.4

Les formules chimiques des principaux monosaccharides de l'hémicellulose.

Source : Adapté de (Barnett et Jeronimidis, 2003)

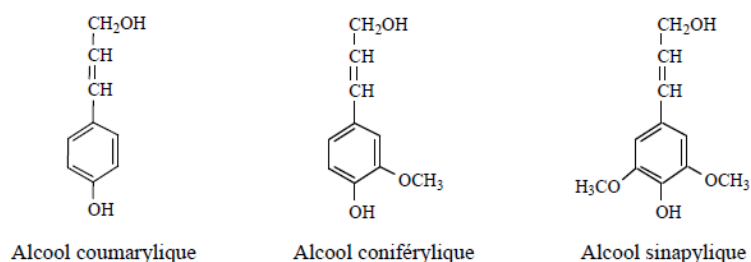
Les feuillus et les résineux diffèrent par la quantité et le type d'hémicelluloses. Dans les feuillus, les hémicelluloses prédominantes sont les xylanes (O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylanes) accompagnés en quantités plus faibles de glucomannanes. Chez les résineux, les principales hémicelluloses sont les galactoglucomannanes (O-acétyl-galactoglucomannanes) avec quelques xylanes (arabino-4-O-méthylglucuronoxylanes).

La réactivité chimique et enzymatique des hémicelluloses est élevée en raison de la présence de nombreux groupes hydroxyles et de liaisons glycosidiques ainsi que de liaisons ester dans les groupes acétyles du xylane. Les hémicelluloses sont solubles dans les alcalis et les glucomannanes à forte teneur en galactose et dans l'eau. Les arabinogalactanes hautement ramifiés sont également un exemple d'hémicelluloses solubles dans l'eau.

2.2.1.3. Les Lignines

La lignine est un polymère aromatique qui correspond à environ 20-30 % de la paroi cellulaire du bois et est le composant structurel le plus complexe. La lignine est très hétérogène et, malgré les recherches continues, plusieurs caractéristiques chimiques de la structure de la lignine sont encore en discussion, car la composition et la structure diffèrent selon l'espèce, le type de bois et la localisation dans la paroi cellulaire. (Barnette et Jeronimidis, 2003).

Les lignines sont des macromolécules formées par la polymérisation de trois monomères phénylpropanes (unités C9), les alcools parahydroxycinnamyliques p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique, qui ne diffèrent que par le degré de substitution méthoxylique en C3 et C5 (Figure 2.5). Les cycles aromatiques de ces alcools sont nommés respectivement para-hydroxyphényle (H) (n'ayant aucun groupe méthoxy), guaiacyle (G) (ayant un groupe méthoxy) et syringyle (S) (ayant deux groupes méthoxy) sur lesquels repose la désignation des différents types de lignines.

**Figure 2.5****Les structures chimiques des monomères de lignine**

Source : Adapté de (Barnett et Jeronimidis, 2003)

La proportion de monomères participant à la construction de la macromolécule dépend donc du type de bois : les feuillus présentent une lignine composée principalement d'alcools coniférylique et sinapylique (lignine GS) et les résineux de l'alcool coniférylique (lignine G).

Différents groupes fonctionnels sont présents dans la macromolécule : hydroxyyles aromatiques et aliphatiques, groupes benzyle, alcool et éther, groupes carbonyle et méthoxyle. Ces dernières représentent une fonction caractéristique des lignines, car ils dérivent des unités de construction initiales : les lignines des résineux en contiennent environ 12 à 18 % et les lignines de feuillus, environ 15-22 %. Des formules moléculaires moyennes ont été calculées pour la lignine à partir de l'analyse élémentaire et de la détermination des groupes fonctionnels tels que $C_9H_7O_{2.88} (OCH_3)_{0.96}$ dans le bois d'épinette, et $C_9H_{7.93} O_{2.95} (OCH_3)_{1.46}$, dans le bois de hêtre. (Fengel et Wegener, 1989).

Des liaisons chimiques existent entre la lignine et les hémicelluloses, principalement sous forme de liaisons benzyle ester et éther ainsi que des liaisons phénylglycosidiques. La taille de la macromolécule est un sujet de discussion, et les déterminations dépendent en grande partie de la méthode d'isolement. Les lignines sont des polymères polydispersés et ont des poids moléculaires moyens (m_w) de quelques milliers à plus

de 80 000, correspondant à des molécules variant de 20 unités seulement à plus de 400 unités.

La lignine est amorphe et ne présente pas de structure supramoléculaire organisée. Au microscope, les lignines présentent un aspect plus ou moins sphérique, avec des particules globulaires de l'ordre de 10-100 nm (Fengel et Przyklenk, 1976). Les cycles aromatiques donnent du volume et de la rigidité à la structure, alors que les chaînes aliphatiques permettent la flexibilité dans diverses conformations et arrangements entre les hémicelluloses dans l'espace disponible dans la paroi cellulaire. La lignine est le dernier composant structurel à être incorporée dans la paroi cellulaire et, par conséquent, l'espace restreint entre les chaînes de polysaccharides peut entraîner une orientation préférentielle des unités phénylpropanoïdes parallèlement aux microfibrilles. En raison de sa structure chimique, la lignine est un polymère rigide et dur avec des liaisons covalentes fortes distribuées en réseau 3D, responsable de la rigidité de la paroi cellulaire et de la résistance du bois à la compression. Elle est principalement hydrophobe et son absorption d'eau est faible.

La figure 2.6 présente schématiquement l'organisation de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans la paroi cellulaire.

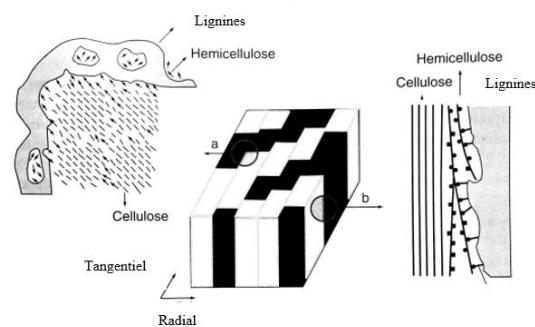


Figure 2.6

Représentation schématique de l'organisation des composants de bois dans la paroi cellulaire

Source : Adapté de (Fengel et Wegener, 1989)

2.2.2. Les extractibles

Le bois contient une variété de composés de masse moléculaire faible et moyenne qui peuvent être éliminés par extraction par solvant et qui sont, par conséquent, appelés matières extractibles. La plupart des matières extractibles sont des métabolites secondaires, des composés qui jouent d'autres rôles dans l'arbre, en plus de ceux impliqués dans la croissance et le développement cellulaire, à savoir la protection de l'arbre contre les pathogènes ou d'autres attaques biotiques. Leur présence est responsable de la durabilité naturelle du bois massif (Barnette et Jeronimidis, 2003).

Dans l'arbre vivant, les métabolites secondaires sont préférentiellement déposés à l'intérieur de la tige, dans le duramen qui ne participe plus à la conduction de l'eau et ne remplit qu'un rôle structural. La synthèse et le dépôt de ces composés protecteurs sont réalisés par les cellules vivantes du parenchyme, principalement le parenchyme des rayons, au moment de la formation du bois de cœur. Plusieurs de ces composants sont colorés, donnant une couleur différente et parfois remarquable au duramen. Le duramen est souvent la région la plus riche en extractibles, dans la partie extérieure de la tige, l'aubier comprend des couches cellulaires récemment divisées, ou les molécules utilisées dans la synthèse métabolique de paroi cellulaire sont présentes comme des extractibles. Ils sont généralement des unités monomériques ou des carbohydrates oligomériques et les matières grasses. Certains arbres ont une structure défensive spéciale pour se protéger contre les attaques, qu'elles soient physiques ou biologiques, c'est le cas des canaux de résine dans l'aubier, particulièrement chez les pins, qui produisent des composants terpénoïdes qui représentent les extractibles les plus importants dans le bois de cette famille.

Comme règle générale, les extractibles sont présents par de faibles pourcentages dans le bois (<10 %), à l'exception de certains bois tropicaux, où, les pourcentages peuvent être plus grands. Malgré la faible quantité des extractibles dans le bois, ces derniers comprennent différents types de molécules. Ils peuvent être classés de plusieurs façons,

par exemple en fonction de leur polarité, des solvants dans lesquels ils sont solubles, ou encore en familles ayant les mêmes voies biosynthétiques ou la même structure chimique.

2.3 Liaisons entre les différentes composantes structurelles des biomasses

La caractérisation précise de la composition chimique des différentes biomasses revêt une importance primordiale dans divers domaines scientifiques et industriels. Afin d'atteindre cet objectif, une compréhension approfondie des liaisons inter-polymères et intra-polymères au sein de la paroi cellulaire est indispensable. Ces liaisons jouent un rôle crucial dans la structure des polymères constituant la biomasse, et elles influencent directement leurs propriétés physico-chimiques.

Une connaissance précise des liaisons chimiques permettra de développer des méthodes de séparation plus efficaces pour isoler les différents composants de la biomasse. En utilisant des traitements chimiques soigneusement déterminés, il sera possible d'extraire spécifiquement chaque composant, facilitant ainsi l'analyse et l'utilisation ultérieure des constituants individuels. Il existe quatre principaux types de liaisons identifiées dans le complexe lignocellulosique. Il s'agit des liaisons éther, des liaisons ester, des liaisons carbone-carbone et des liaisons hydrogène. Ces quatre types de liaisons sont les principales formes d'interactions présentes au sein des composants individuels de la lignocellulose (liaisons intrapolymères) et qui relient les différents composants pour former le complexe (liaisons interpolymères). La position et la fonction de ces dernières liaisons sont résumées dans le Tableau 2.1 (Faulon et al., 1994).

En conclusion, l'étude des liaisons interpolymères et intrapolymères dans la paroi cellulaire des biomasses revêt un rôle fondamental dans la caractérisation de leur composition chimique. Cette démarche permettra de mettre en place des protocoles de séparation optimisés, ouvrant la voie à de nombreuses applications potentielles dans

les domaines de la recherche, de la production d'énergie, et de l'industrie des matériaux, entre autres.

Tableau 2.1

Aperçu des liaisons entre les unités monomères qui forment les polymères individuels de lignine, cellulose et hémicellulose, ainsi qu'entre les polymères pour former la lignocellulose.

Liaisons dans les composants chimiques (liaisons interpolymères)	
Liaisons Éther	Lignine (hémi)Cellulose
Liaisons Carbon-Carbon	Lignine
Liaisons hydrogène	Cellulose
Liaisons Ester	Hémicellulose
Liaisons entre les composants chimiques (liaisons intrapolymères)	
Liaisons Éther	Cellulose-Lignine
	Hémicellulose- Lignine
Liaisons Ester	Hémicellulose-Lignine
	Cellulose-Hémicellulose
Liaisons hydrogène	Hémicellulose-Lignine
	Cellulose-Lignine

Source : (Harmsen, 2010)

2.4. Variation de la composition chimique

La composition chimique du bois varie selon l'origine géographique, le genre et l'espèce. En général, les résineux ont une teneur plus élevée en lignine (25-35 %) et leurs hémicelluloses contiennent du galactoglucomannane (15-23 %) et de l'arabinoglucuronoxylane (7-10 %), tandis que les feuillus ont moins de lignine (18-30 %) et leurs hémicelluloses contiennent de l'acétylglucuronoxylane (15-30 %) et du glucomannane (2-5 %). Cependant, les différences dans les procédures analytiques et l'historique des échantillons, en plus de la complexité de l'analyse chimique impliquée,

imposent la prudence lorsque des comparaisons sont faites. (Barnette et Jeronimidis, 2003).

Une variation importante de la composition se trouve dans l'hétérogénéité de la lignine qui a un impact important dans l'industrie de la pâte à papier. Les conifères ont essentiellement une lignine de type G avec quelques unités H ou S et présentent moins de variations dans la composition de la lignine que les feuillus. Les feuillus ont une lignine plus complexe composée d'unités syringyl (S) et gâiacol (G) dans des rapports variables avec un pourcentage mineur d'unités H. Le rapport S/G peut varier considérablement, allant de 0,51 pour l'érable à grandes feuilles (Chang et Sarkanen, 1973) à 5,2 pour l'eucalyptus maculé (Rowell, 1986). Les espèces du même genre peuvent également présenter une grande variation du rapport S/G : chez les eucalyptus, un rapport de 5,2 a été trouvé pour *E. macula* et *E. diversicolor* (Fengel et Wegener, 1989) et de 0,7 pour *E. tereticornis* (Rowell, 1986), et chez les érables (*Acer*) 0,4 pour *A. négundo* et 3,3 pour *A. rubrum* (Chang et Sarkanen, 1973).

Les composants montrant la plus grande variation sont les matières extractibles, la quantité et les types de matières extractibles variant largement entre les espèces, dans différents sites pour la même espèce et au sein du même arbre. Les feuillus ont généralement plus d'extractibles que les résineux, en plus d'avoir des modèles différents de composition extractive. La quantité totale d'extractibles, en pourcentage du poids sec du bois, peut être inférieure à 1 %, comme dans le cas du peuplier, supérieur à 10 %, comme dans le cas du séquoia, et supérieur à 15 %, comme dans certains bois tropicaux tels que l'iroko. Pour la plupart des bois des zones tempérées, la quantité totale de matières extractibles est d'environ 5 % (Tsoumis, 1991). Les effets du site, des conditions environnementales et de la variation génétique sur le type et le contenu des matières extractibles dans le bois sont mixtes et souvent difficiles à distinguer (Sjostrom, 1993).

L'apparition de blessures physiques, de contraintes mécaniques ou d'attaques par des organismes biotiques incite de nombreux arbres à produire des tissus traumatiques, synthétisant et déposant des composés protecteurs dans les zones affectées. La plupart de ces composés sont des extractibles et apparaissent comme tels en grande quantité dans les parties du bois concernées. C'est le cas des canaux résinifères traumatiques des conifères à bois tendre.

De même, les résineux et les feuillus, en particulier dans les régions tropicales et subtropicales, produisent des gommés en réponse aux blessures, qui sont de nature glucidique ou polyphénolique, comme le kino chez l'*Eucalyptus*. Ces gommés apparaissent sous forme d'extraits dans les parties affectées du bois.

2.5. Relation composition chimique-qualité du bois

Les composants chimiques et leur assemblage dans la paroi cellulaire sont directement liés aux propriétés du bois, et leur effet peut être positif ou négatif, selon l'utilisation finale. Dans le bois d'œuvre, le rôle de la lignine est associé à la résistance à la compression et celui de la cellulose à la résistance à la traction et à la flexion, et des modifications de leur contenu ou de leur composition chimique affecteront forcément ces propriétés. Pour le bois massif, les facteurs chimiques les plus importants affectant la qualité sont les matières extractibles, car leur présence affecte la transformation et l'utilisation du bois. La principale contribution des matières extractibles à l'utilisation du bois massif réside certainement dans la durabilité naturelle qu'elles confèrent. Exposé lors de son utilisation, que ce soit dans le sol, au-dessus du sol ou immergé dans l'eau, le bois est susceptible d'être attaqué par un certain nombre de champignons, d'insectes et d'organismes marins (Barnette et Jeronimidis, 2003). Ces organismes xylophages sont, du moins en partie, dissuadés de dégrader le bois principalement par la toxicité et la répulsion des extractibles terpénoïdes et phénoliques. Comme ces substances extractives protectrices sont principalement accumulées dans le bois de cœur, la durabilité naturelle de ce dernier est supérieure à celle de l'aubier de la même

espèce. Il existe de grandes variations dans la durabilité naturelle des bois de différentes espèces, mais le duramen de certaines d'entre elles peut être très durable, survivant plus de 25 ans sans attaques (Barnette et Jeronimidis, 2003).

De grandes quantités d'extractibles, en particulier lorsqu'ils sont situés à l'intérieur des parois cellulaires, peuvent augmenter la densité et diminuer le retrait et le gonflement, au moins du bois de cœur, avec des conséquences bénéfiques pour l'utilisation du bois (Tsoumis, 1991). L'effet combiné d'une plus grande durabilité et d'une plus faible variation dimensionnelle fait du bois de cœur un matériau précieux pour les applications structurelles (Sjostrom, 1993). En revanche, la présence de poches de résine et de gomme traumatiques produit des concentrations localement élevées de ces matières extractibles, rendant ces parties du bois inutilisable. Les bois résineux riches en résine, comme les pins, les épinettes et les mélèzes, peuvent exsuder de la résine à la surface du bois sous l'effet des températures élevées du séchage au four et affectent les opérations de finition, comme le ponçage ou l'application de peinture et de vernis (Sjostrom, 1993). Les extractibles peuvent affecter la mouillabilité des surfaces du bois et donc l'application de peintures et d'adhésifs. La polymérisation de certains adhésifs peut être inhibée par les matières extractibles, telles que les hydrocarbures non polaires ou les tanins hydrolysables, ce qui entraîne des problèmes lors des opérations de collage (Wienhaus, 1992).

La composition chimique du bois a un impact majeur sur son utilisation pour la fabrication de pâte à papier, tant en ce qui concerne les composants structurels que les matières extractibles. Les extractibles et le bois de cœur sont définitivement un obstacle à la fabrication de pâte. Cependant, en ce qui concerne les composants structurels, la quantité de cellulose est positivement liée au rendement de la pâte alors que la lignine est négativement corrélée. (Barnette et Jeronimidis, 2003)

2.6. Description botanique et propriétés chimiques des espèces étudiées

La partie qui suit fournira une étude bibliographique détaillée des essences examinées, ainsi qu'une revue de la littérature concernant les propriétés chimiques de chaque essence.

2.6.1. Épinette blanche

2.6.1.1 Arbre

L'épinette blanche est un résineux de taille moyenne à feuilles persistantes, caractérisé par un tronc long et droit et une cime étroite et effilée en forme de flèche. Dans la plupart des régions du Canada, elle peut atteindre jusqu'à 25 mètres de hauteur et un diamètre de 60 centimètres, avec une durée de vie dépassant les 200 ans. Les arbres forestiers plus anciens ont généralement peu de branches sur la partie inférieure de leur tronc. Bien que certains conservent des branches basses, dans les peuplements denses, ces branches disparaissent progressivement, laissant la cime occuper la moitié de la hauteur de l'arbre. La forme de la cime est généralement conique, mais elle peut être inégale et irrégulière, dense en feuillage, et prend une forme plus effilée dans le nord de son aire de répartition. L'écorce des arbres adultes est fine, mesurant entre 6 et 13 millimètres, de couleur gris-brun clair, et elle est écailleuse ou se déchire lorsque l'arbre est jeune. Avec le temps, elle devient plus foncée et se couvre d'écailles. Les branches sont épaisses et peuvent être étalées ou pendantes. Les rameaux sont nombreux, solides, et lisses, avec des nuances de gris clair à orange-brun (Zhang et Koubaa, 2009).

Les aiguilles de l'épinette blanche sont linéaires et ressemblent à des aiguilles, se trouvant principalement dans la moitié supérieure des rameaux. Elles sont souvent courbées vers l'intérieur et mesurent de 15 à 22 millimètres de long. Ces aiguilles sont bleu-vert, rigides, quadrangulaires, avec une extrémité arrondie et dégagent une odeur âcre lorsqu'on les écrase. Les rameaux sont brillants, d'un gris-vert clair, parfois teintés d'orange ou de violet, et lisses. Les coussinets des feuilles sont arrondis, et les rainures

sont ouvertes. Les jeunes rameaux peuvent être légèrement pubescents. De nombreux cônes mâles jaunes, étroits et cylindriques, dotés d'une tige, mesurent de 1,5 à 2 centimètres de long. Les fruits sont des cônes pendants, cylindriques et minces, de 5 à 7 centimètres de long. Leur couleur verte devient brun clair à maturité. Les écailles des cônes sont nombreuses, minces, souples, et leur bord extérieur est arrondi. Elles tombent peu de temps après la dispersion des graines en automne (Zhang et Koubaa, 2009).

Les graines sont longues, de couleur marron clair, avec des ailes environ deux fois plus longues que la graine, et elles ont une extrémité arrondie. Le système racinaire est peu profond, composé de nombreuses racines fasciculées, robustes, flexibles et étalées. Généralement, les racines se trouvent à une profondeur de 90 à 120 centimètres, bien que la racine principale et les racines secondaires puissent atteindre une profondeur de jusqu'à 3 mètres (Zhang et Koubaa, 2009).

L'épinette blanche est une espèce abondante largement répandue sur tout le continent nord-américain. De Terre-Neuve et du nord du Québec, elle s'étend vers l'ouest le long de la limite nord des arbres jusqu'au nord-ouest de l'Alaska, puis vers le sud jusqu'au sud-ouest de l'Alaska, au sud de la Colombie-Britannique, au sud de l'Alberta, au nord-ouest et au sud-est du Manitoba, au centre du Minnesota et du Michigan, au sud de l'Ontario, au nord de New York et au Maine comme montre la Figure 2.7 (Zhang et Koubaa, 2009).

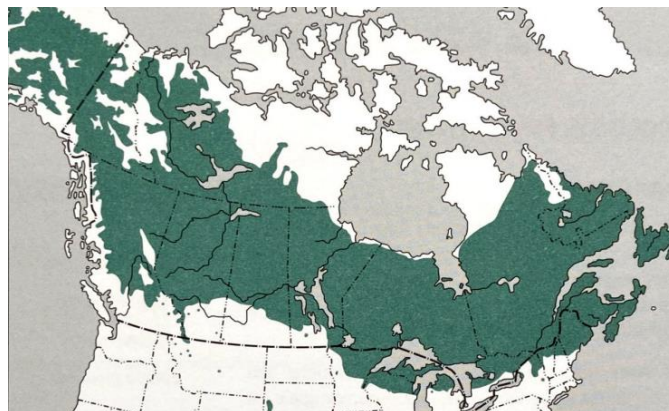


Figure 2.7

Répartition de l'épinette blanche en Amérique du Nord

Source : (Zhang et Koubaa, 2009)

2.6.1.2. Composition chimique des biomasses de l'épinette blanche

Les informations disponibles sur la composition chimique de la biomasse de l'épinette blanche sont résumées dans le tableau 2.2. Le bois d'épinette blanche contient des traces d'acides gras (0,01 %), de graisses (0,41 %) et de résine (0,12 %), mais elles diminuent après un an de stockage (Rowell et al., 2012).

L'écorce d'épinette blanche a une composition aromatique élevée et une faible teneur en cellulose (Steiner, 1981). Elle contient 72,5 % de carbone volatile, 24 % de carbone fixe (Isenberg 1980), 21,2 % de polyphénols (Clermont et Manery, 1978) et 46,3 % d'extractibles totaux (Levitin, 1977). Les extractibles de l'éthanol, de l'eau chaude et du carbonate de sodium étaient respectivement de 29,7 %, 27,2 % et 32,5 % (Clermont et Manery, 1978). Les polyphénols représentaient 65,1 % des matières solides de l'extrait. La teneur en cendres variait de 3,5 à 4,2 %, contre 0,22 à 0,3 % dans le bois. L'écorce d'épinette blanche contient également du calcium (1,2 %) et de la silice (0,14 %) (Tsoumis, 1991).

Tableau 2.2**Propriétés chimiques des biomasses de l'épinette blanche**

Biomasse	Extractibles (%)	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Références
Écorce	32,1	11,8	26,6	9,2	(Räisänen et
	28,3	10,9	25,3	8,1	Athanassiadis,
	35,9	12,7	27,3	10,3	2013)
	23,3	24,5	29	21,7	(Duret et al., 2012)
Bois	2	27,4	42	27,3	(Räisänen et
	2,6	28,1	43,2	28,9	Athanassiadis,
	1,4	27,3	40,8	25,7	2013)
	2,7	29,4	42,6	27,8	(Chidester et Billington., 1937)
	2,1	27	50,2	16,4	(Clermont et Schwartz., 1951)
	1,8	27,1	48,5	27,2	(Timell, 1957)
	2,1	27,5	39,5	30,6	(Sjöström, 1981)
Branches	16,4	22,8	29	30	(Räisänen et
	19	24,5	29	30	Athanassiadis,
	13,8	21,1	29	30	2013)
Racines	15,7	25,5	29,5	19,2	

2.6.2 Le pin tordu**2.6.2.1. Arbre**

Ce résineux peut atteindre 30 m de hauteur et 60 cm de diamètre avec un fût propre et élancé. Les feuilles persistantes en forme d'aiguilles tordues et raides, d'une longueur de 3 à 7 cm, vivent en paires. Leur couleur varie de vert foncé à vert jaune et elles forment des grappes denses dans les extrémités des branches. Les cônes, mesurant entre 3 et 6 cm de longueur, recourbés vers l'arrière, vers la base des branches, restent fermés pendant plusieurs années. Les extrémités des écailles sont dotées d'une épine. L'écorce est mince, écailleuse et d'un brun jaunâtre. Cet arbre n'est pas notoirement connu

comme plante ornementale même s'il peuple la forêt urbaine de nombreuses communautés de l'Alberta et de l'intérieur de la Colombie-Britannique (Association forestière des Cantons de l'Est., 2008).

Le bois du Pin tordu est de blanc à brun jaunâtre, plus ou moins léger, c'est un bois mou à grain droit et d'une texture uniforme. Le bois scié sur dosse révèle souvent un grain alvéolé. Il convient parfaitement aux gros projets de construction après avoir été traité sous pression et à la fabrication de traverse de chemin de fer, de poteaux et de bois de mine. Également utilisé pour fabriquer des boîtes et des caisses, et comme bois à pâte.

Couramment répandu dans l'ouest de l'Amérique du Nord, le pin tordu est l'arbre le plus courant et le plus abondant des Rocheuses ou du piémont de l'Alberta (Figure 2.8). Après un incendie, il forme des peuplements denses et réguliers et s'intègre au pin gris lorsque les deux espèces se côtoient. Son nom courant en anglais (*Lodgepole Pine*) est dérivé de l'utilisation qu'en faisaient les Autochtones dans la construction de leurs habitations.

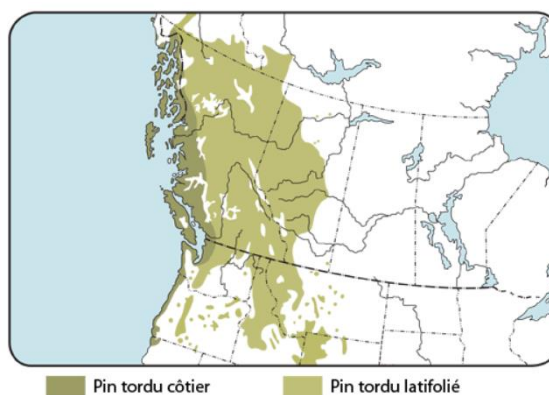


Figure 2.8

Répartition du Pin tordu en Amérique du Nord

Source : Resource Naturelle Canada <https://www.rncan.gc.ca/cartes-outils-et-publications>.

2.6.2.2. Composition chimique des biomasses du Pin tordu

Chimiquement, la famille des *Pinaceae* dont les pins font partie se caractérise principalement par la présence de résines, de tanins, de terpènes, de lignines et de quelques stilbènes (Sirois, 2008). Le xylème du pin a une constitution chimique assez complexe. La composition chimique de la biomasse du pin est résumée dans le tableau 2.3. L'écorce du pin tordu est également caractérisée par une forte teneur en aromatiques et une faible teneur en cellulose. L'écorce contient 74,3 % de substances volatiles et 23,6 % de carbone fixe (Fradinho et al., 2002). La teneur en cendres de l'écorce est de 1,7 % et 0,16 % pour le bois (Esteban et al., 2022).

Tableau 2.3

Propriétés chimiques des biomasses de Pin tordu

Biomasses	Extractives (%)	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Références
Écorce	18,3	27,28	32,58	17,02	
	9,34	49,2	33,05	10,65	(Hamad et al., 2019)
	18,8	32,9	30,27	12,55	
	16,6	33,2	24	19,4	(Fradinho et al., 2002)
	18,6	44,9	25,4	14,7	(Valentín et al., 2010)
	25,2	13,1	22,2	8,1	
	30,4	18,5	25,4	8,5	(Räisänen et Athanassiadis, 2013)
	20	7,7	19	7,7	
Bois	3,2	27,6	59,5	12,8	(Berzins, 1966)
	4,2	27,4	47,5	16,2	(Clermont et Schwartz., 1951)
	4	28,6	45	27,3	(Timell, 1957)
	2,4	27,9	39,8	20,5	(Hatton et Hunt., 1995)
	5	27	40,7	26,9	
	4	27	40	26,3	
	6	27	41,4	27,5	
	16,6	21,5	32	32	
Branches	9,5	15,6	32	32	(Räisänen et Athanassiadis, 2013)
	23,7	27,4	32	32	
Racines	13,3	29,8	28,6	18,9	

2.6.3. Le saule

2.6.3.1. Arbre

Le saule est le nom commun de tous les arbres à feuilles caduques du genre *Salix* de la famille « *Salicaceae* », caractérisés par des fleurs portées par des chatons, de minuscules graines avec de longs poils soyeux et des feuilles alternes. Il existe environ 400 espèces de saules. Ils se trouvent principalement sur les sols humides des régions froides et tempérées de l'hémisphère nord. Certains saules (en particulier les espèces arctiques et alpines) sont des arbustes à faible croissance ou rampants ; par exemple, le saule herbacé (*Salix herbacea*) dépasse rarement six centimètres de hauteur, mais s'étend largement sur le sol. Les saules sont très fertiles et de nombreux hybrides apparaissent, tant à l'état naturel qu'en culture. Un exemple bien connu est le saule pleureur (*Salix sepulchral*), très largement planté comme arbre d'ornement, qui est un hybride d'une espèce chinoise et d'une espèce européenne - le saule de Pékin et le saule blanc (Newsholme, 1992).

Les saules sont répartis de la côte Atlantique à la Colombie-Britannique (Figure 2.9). Ils remplissent des fonctions écologiques importantes : ils permettent de contrôler l'érosion le long des cours d'eau et constituent un habitat et une source de nourriture pour les animaux. Pour l'homme, outre les utilisations esthétiques et d'ombrage, le bois constitue une source importante de bois d'œuvre et la plante a une longue histoire d'utilisation médicinale comme source d'acide salicylique, le précurseur de l'aspirine (Dou et al., 2016).

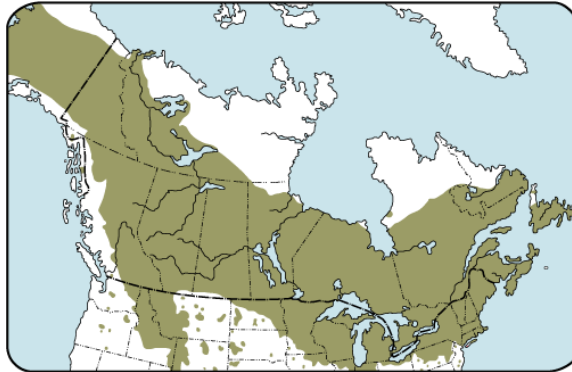


Figure 2.9
Répartition du Saule en Amérique du Nord

Source : Resource Naturelle Canada <https://www.rncan.gc.ca/cartes-outils-et-publications>

2.6.3.2. Composition chimique des biomasses de saule

Plusieurs études sur la composition chimique du bois et de l'écorce des espèces de saule ont été réalisées afin de développer des utilisations innovantes de cette source de biomasse (Dou et al., 2016). Des analyses sur des échantillons de saule et d'hybrides d'origine et de provenance différentes, âgés de 4 ans, ont été réalisées pour mettre en évidence la variabilité des propriétés du bois des clones de saule Sharma et al., (2005). Les résultats montrent que les pourcentages de lignine varient dans les 21 échantillons entre 19,10 % et 26,33 %, entre 64,27 % et 79,33 % pour l'holocellulose (cellulose et hémicellulose) et entre 2,73 % et 7,10 % pour les extractibles alcools-benzène. Han et Shin, (2014) et Sharma et al. (2005) ont analysé la composition chimique du saule. Les résultats ont été résumés dans le tableau 2.4. Le pourcentage de lignine varie entre 22,5 et 29,4 et le pourcentage d'holocellulose varie entre 44,5 et 44,4.

Tableau 2.4**Propriétés chimiques des biomasses de saule**

Biomasses	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Reference
Écorces	22,5	27,5	16,8	(Han et Shin, 2014)
	24,1	31,3	16,2	
	23,1	28,5	15,7	
	29,4	27,8	16,6	
Bois	16,7	45,8	20,8	(Han et Shin, 2014)
	17,2	43,9	18,9	
	18,1	49,2	19,8	
	17,4	50,9	19,7	
	19,1		64,27	(Sharma et al., 2005)
	26,33		79,33	

2.7. Spectroscopie dans l'infrarouge proche pour l'analyse chimique du bois

La spectroscopie infrarouge proche (SIRP) est l'une des plus importantes des technologies analytiques actuelles à la suite de la découverte de la région infrarouge proche (IRP) du spectre électromagnétique en 1800. Cette technique rapide et non destructive convient à tous les matériaux organiques, même dans des conditions de chaîne de production, et ne nécessite pratiquement aucune préparation de l'échantillon (Pasquini, 2003). L'analyse est basée sur la spectroscopie vibrationnelle, qui est utilisée pour mesurer l'interaction entre la lumière et le matériau. De plus, en s'appuyant sur des outils informatiques et la statique multivariée, cette technique peut fournir des informations non seulement quantitatives, mais aussi qualitatives (Tsuchikawa et Kobori, 2015).

Sandak et al., (2017) ont développé un modèle pour prédire la composition chimique de 17 clones de bois de saule à partir de données IRP. Ils ont utilisé des outils statistiques pour l'extraction des données. Le prétraitement des spectres et l'analyse en composantes principales (ACP) et l'algorithme des moindres carrés partiels ont été utilisés pour analyser les spectres et développer des modèles chimiométriques.

2.7.1. Les Fondamentaux de la Calibration en Spectrométrie IRP

Le but de cette partie est de fournir une revue de littérature en spectrométrie proche infrarouge (SIRP) sur les aspects importants des étapes de calibration quantitative, comme illustré par le schéma dans la Figure 2.10. Un document officiel de l'ASTM (*American Society for Testing and Materials*), publié en 2017 et intitulé "*Standard Practices for Infrared, Multivariate, Quantitative Analyses*", a été publié et initialement désigné E1655-94, puis E1655-17 dans sa version révisée (American Society for Testing and Materials ASTM, 2017). Le document comprend "un guide pour l'étalonnage multivarié des spectromètres infrarouges utilisés pour déterminer les caractéristiques physiques ou chimiques des matériaux". La pratique s'applique à "la région spectrale NIR (environ 4000 à 10000 cm^{-1}) à la région spectrale du moyen infrarouge (MIR) (environ 400 à 4000 cm^{-1})". De plus, le guide inclut également des procédures pour la collecte et le traitement des données pour le développement des étalonnages IR, des définitions pour les termes et les techniques de calibration et des critères pour valider les performances d'un modèle de calibration (Burns et Schultz, 2007). Ces techniques de calibration sont utilisées pour produire un modèle mathématique et d'autre pour la validation. Pour cela les différents ensembles d'échantillons sont divisé en un ensemble de calibration et un ensemble de validation.

2.7.1.1. Sélection des ensembles d'études

La sélection ou la préparation d'un ensemble de calibration implique de suivre certaines considérations importantes. Des échantillons comprenant l'ensemble complet des concentrations des composants aussi uniformément que possible doivent être préparés. Une sélection aléatoire des échantillons fera en sorte que le modèle mathématique s'ajuste le mieux possible aux échantillons de concentration moyenne, tandis que les échantillons à concentration extrêmement élevée ou basse influenceront de manière disproportionnée la pente et l'interception. Une distribution uniforme des

concentrations permettra au modèle de minimiser les résidus aux extrêmes et au centre avec un poids relativement égal. (Burns et Schultz, 2007).

La conception expérimentale peut aider l'utilisateur à composer un ensemble de calibration lorsque le nombre total de composants ou de variables dans l'échantillon a été estimé. Cela peut être fait en utilisant l'analyse en composantes principales ou en consultant la littérature spécialisée pour l'expérience des chercheurs précédents. Pour les échantillons en poudre, la taille des particules et l'humidité (étirement des groupement O-H) constituent les deux premiers composants majeurs. Les concepts de plan de mélanges peuvent être utiles pour comprendre le concept du modèle de calibration (Burns et Schultz, 2007) .

Pour les applications où il est généralement connu qu'une méthode SIRP adéquate peut être développée, la calibration doit contenir au moins 24 échantillons après la détection des valeurs aberrantes, si le nombre de composantes principales est de 3 ou moins (Burns et Schultz, 2007). Le terme « composantes principales » sera expliqué davantage dans le chapitre 3 « Méthodes et Matériels ». Pour des applications complexes tel que la nôtre avec plus de trois composantes principales, l'ASTM recommande d'utiliser au moins 6 fois (le nombre de composantes principales + 1) échantillons. Dans un cas idéal, la plage de l'analyse devrait être plus large que la plage attendue dans l'application finale (American Society for Testing and Materials ASTM, 2017).

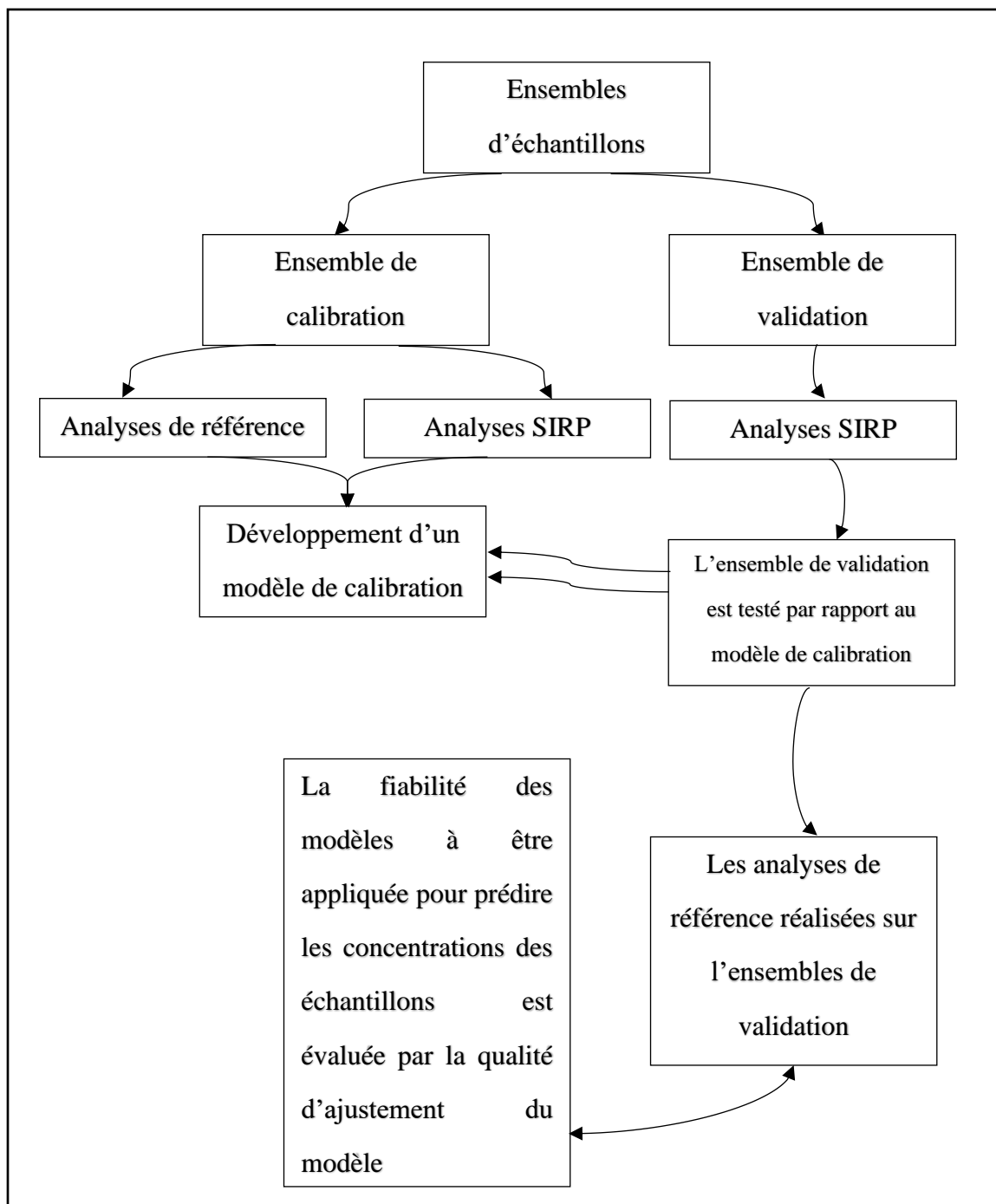


Figure 2.10

Étapes fondamentales de la Calibration en Spectrométrie NIR

2.7.1.2. Développement du modèle de calibration

La Figure 2.11 illustre le flux de calcul nécessaire pour effectuer une calibration des composantes principales à l'aide de la méthode des moindres carrés partiels. À partir d'une matrice de données composée de n spectres, chacun ayant m longueurs d'onde, ainsi que de l'ensemble des valeurs analytiques de laboratoire pour le constituant d'intérêt dans chaque échantillon, les spectres sont séparés des valeurs des constituants et la matrice de produits vectoriels $m \times m$ est calculée comme décrit dans l'Équation (2.1). Ceci se produit de sorte que le membre $i, j^{\text{ème}}$ de la matrice est le produit de la valeur du spectre à la $i^{\text{ème}}$ longueur d'onde par la valeur du spectre à la $j^{\text{ème}}$ longueur d'onde après la soustraction des valeurs des spectres moyennes. Mathématiquement, cela peut s'exprimer comme suit :

$$X_{i,j}^{Prod} = \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)(X_{j,k} - \bar{X}_j) \quad 2.1$$

Les composantes principales sont calculées à partir de la matrice des produits vectoriels, pour des raisons mathématiques, le nombre de composantes ne peut pas être supérieur au plus petit entre n ou m , et il peut être restreint à un nombre encore plus petit, en fonction des données. Ainsi, le nombre de composantes principales calculées peut varier entre une et le nombre maximum autorisé pour l'ensemble de données . Nous appellerons le nombre de composantes principales calculées p . Les composantes principales forment alors une matrice qui contient p lignes et m colonnes, chaque composante principale a une valeur correspondant à chaque longueur d'onde dans les spectres originaux (Burns et Schultz, 2007).

La prochaine étape consiste à calculer les scores pour chaque composante principale avec chaque spectre de données, en d'autres termes, à calculer la transformation des composantes principales pour chaque spectre. Ainsi, p scores sont calculés pour chaque

échantillon, ce qui donne une matrice de scores de dimensions $n \times p$; l'ensemble des scores de chaque échantillon est ensuite combiné avec la valeur de laboratoire de référence de cet échantillon. Le résultat est un ensemble de coefficients qui multiplient les scores, de sorte que les prédictions peuvent être effectuées en utilisant le même formalisme que pour les méthodes de calibration normales :

2.2

$$\hat{C} = b_0 + b_1S_1 + b_2S_2 + \dots$$

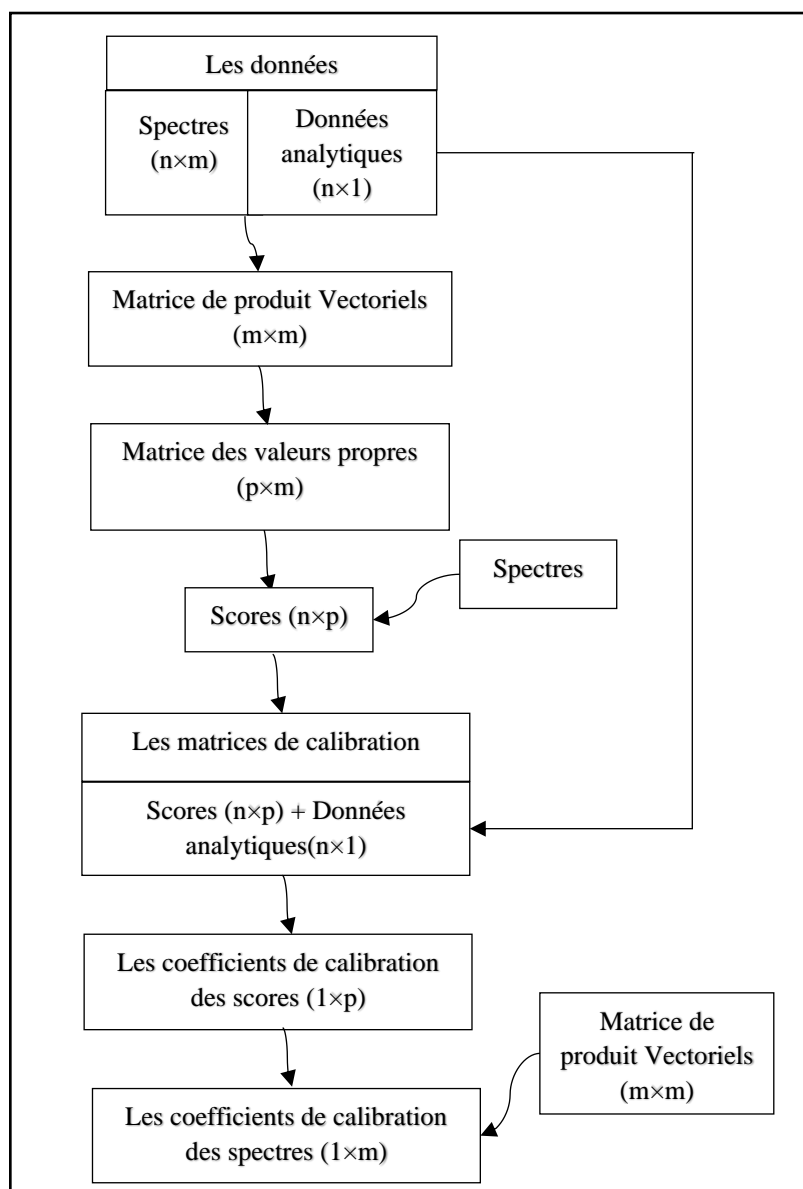


Figure 2.11

Flux de calcul dans une calibration par la méthode des moindres carrés partiels

2.7.1.3. Prédiction de l'ensemble de validation par rapport au modèle de calibration

Pour effectuer des prédictions en utilisant l'approche décrit ci-dessus, il est nécessaire de conserver non seulement les coefficients de calibration et les listes de valeurs représentant les composantes principales qui ont été utilisées pour créer la calibration, de sorte que lorsque des inconnus sont mesurés à l'avenir, les scores peuvent être calculés. Cela est nécessaire car ce sont les scores sur lesquels les coefficients de calibration opèrent.

Cependant, chaque score de composante principale est calculé à partir des données spectrales en fonction des valeurs de la composante principale correspondante comme suit :

$$S_i = b_0 + P_{1i}X_1 + b_{2i}X_2 + \dots \quad 2.3$$

où X_j sont les données spectrales pour la $j^{\text{ème}}$ longueur d'onde et $P_{j,i}$ est la valeur de la $i^{\text{ème}}$ composante principale à la $j^{\text{ème}}$ longueur d'onde.

Ensuite, en substituant l'expression appropriée de l'Équation (2.2) pour les différents S_i dans l'Équation (2.3), et en réarrangeant, nous trouvons que :

$$\hat{C} = b_0 + (b_1P_{11} + b_2P_{21} + \dots)X_1 + (b_1P_{12} + b_2P_{22} + \dots)X_2 + \dots \quad 2.4$$

Chaque élément entre parenthèses dans l'Équation (2.4) est une constante ; par conséquent, chaque expression entre parenthèses est une constante et elles peuvent être remplacées par des constantes individuelles, conduisant à une équation de la forme :

$$\hat{C} = b_0 + K_1X_1 + K_2X_2 + \dots \quad 2.5$$

Il s'agit maintenant d'une équation dans laquelle les coefficients K_i sont désormais des coefficients des données spectrales plutôt que des coefficients des scores des composantes principales.

En adoptant cette approche, il est possible de déterminer les concentrations des

échantillons sélectionnés dans l'ensemble de validation, tout en respectant les directives énoncées dans la norme ASTM E1655. Conformément à cette norme, les échantillons de validation distincts doivent couvrir 95% de la plage de calibration pour chaque paramètre, et ils doivent être répartis de manière uniforme sur l'ensemble de la plage de concentration. De plus, le nombre d'échantillons de validation doit être d'au moins 10 lorsque le nombre de facteurs est de 5 ou moins. Si le nombre de facteurs est supérieur à 5, le nombre d'échantillons requis devrait être égal à 4 fois (le nombre de facteurs + 1). Il est également essentiel que l'ensemble d'échantillons de validation reflète toutes les variations anticipées dans l'analyse (American Society for Testing and Materials ASTM, 2017).

Lors de la validation, l'efficacité du modèle dans la prédiction des concentrations est déterminée en fonction de la manière dont il s'adapte aux données observées. Plus l'ajustement du modèle est étroit et précis par rapport aux données réelles, plus la fiabilité du modèle est élevée. Cela implique que le modèle est capable de fournir des prédictions cohérentes et précises, ce qui le rend approprié pour son application prévue.

2.7.2. État de l'art

Afin de repérer la tendance actuelle dans la littérature scientifique traitant de l'application de la SPIR dans les processus de conversion énergétique la biomasse, Skvaril et al., (2017a) ont mené une recherche statistique sur Google scholar basée sur les mots clés "NIR Et biomasse", afin de répertorier les articles scientifiques abordant ces thèmes au cours des années 2000 a 2015. De plus, la même statistique a été effectuée dans « *Web of Knowledge* » en utilisant les mêmes mots-clés (recherchant des articles liés au sujet). La Figure 2.12 illustre les deux recherches, montrant une augmentation massive et constante de l'intérêt dans ce domaine, avec une augmentation d'environ huit fois du nombre de recherches publiées au cours des 15 années étudiées.

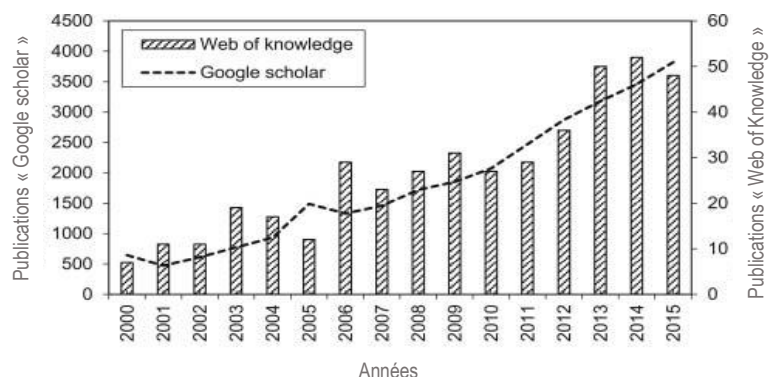


Figure 2.12

Nombre de recherche des mots clés Biomasses et NIR dans « *Google Scholar* » et « *Web of knowledge* »

Source : adapté de (Skvaril et al., 2017)

Lors du développement initial de cet outil, l'accent a été mis sur la caractérisation chimique du bois. Par exemple, Birkett et Gambino (1989) ont été les premiers à publier des spectres SPIR associés aux propriétés chimiques du bois, principalement la teneur en cellulose. Les progrès de cette technique ont conduit à son utilisation même pour la caractérisation des propriétés mécaniques, physiques et anatomiques du bois. En effet, Thygesen (1994) a réussi à relier le spectre SPIR à la densité du bois. Cela a ensuite permis de prédire la densité du bois ainsi que la résistance à la compression et à la flexion du bois sec (Hoffmeyer et Pedersen, 1995 ; Hein et al., 2018).

Plusieurs études ont ensuite développé des modèles pour prédire les propriétés du bois. Ruan et al. (2019) ont développé des modèles de prédiction pour déterminer la teneur en humidité et la densité du bois de peuplier en utilisant des données IRP. De même, Hodge et al. (2018) ont construit des modèles basés sur le IRP pour prédire les caractéristiques chimiques du bois d'*Eucalyptus* tels que le rapport syringyl-gaiacol (S/G), le glucose, le xylose, le galactose, l'arabinose et le mannose. Rials et al., (2002) et Yu et al., (2020) ont développé des modèles pour les propriétés mécaniques. Le tableau 2.5 résume quelques travaux de recherche menée en utilisant cet outil.

Tableau 2.5**Résumé des quelques travaux de recherche menée sur la prédiction des propriétés des biomasses en utilisant le NIR**

Année	Objectifs de recherche	Références
2004	L'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge (NIR) sur le bois vert d'échantillons radiaux (carottes d'accroissement simulées) et l'élaboration de calibrations pour la prédiction de diverses caractéristiques morphologiques des trachéïdes.	(Schimleck et al., 2004)
2005	<p>Développer des calibrations pour :</p> <p>1- la densité de base, la cellulose et le rendement en pâte pour des clones de peupliers (âgés de 3 et 6 ans) en utilisant des spectres NIR provenant de copeaux composites de l'ensemble de l'arbre broyé</p> <p>2- la cellulose pour des clones de peupliers (âgés de 6 ans) en utilisant des spectres NIR provenant de carottes d'accroissement broyées</p> <p>3- la densité de base, la cellulose et le rendement en pâte pour des clones de peupliers (âgés de 6 ans) en utilisant des spectres NIR provenant de carottes d'accroissement broyées</p> <p>4- La densité de base, la cellulose et le rendement en pâte pour des clones de peupliers en utilisant des spectres NIR provenant de copeaux composites de l'ensemble de l'arbre broyé (âgés de 3 ans) et des données provenant de clones âgés de 6 ans.</p>	(Schimleck et al., 2005)
2022	Démonstration que les données spectroscopiques NIR, combinées à des outils statistiques multivariés, peuvent permettre des évaluations rapides, en ligne et fiables des propriétés du bois ou de la qualité des fibres, aidant ainsi les gestionnaires dans leur processus de prise de décision.	(Costa et al., 2022)

Du point de vue chimique, les travaux de recherche menés sur la caractérisation des propriétés chimiques des biomasses ont souvent été axés sur la prédiction de la composition du bois, et il y a eu relativement peu de recherches sur la prédiction des propriétés chimiques d'autres types de biomasse. Le tableau 2.6 ci-dessous présente les coefficients de régression issus de quelques travaux de recherche menés sur la prédiction des propriétés chimiques des biomasses.

Tableau 2.6

Coefficients de régression R^2 des modèles de prédiction de quelques travaux de recherche

Référence	(A. Sandak et al., 2017a)	(Jones et al., 2006)	(Elaine Cristina Lengoweski et al., 2018)	(Schwanninger et al., 2011)
Essence	Saule	Pin	Pin	Épinette
Type de biomasse	Bois	Bois	Bois d'aubier traité	Bois
Composant	Coefficient de régression R^2			
Cellulose	0.89	0.84	0.92	n/a
Hémicelluloses	0.62	0.54		n/a
Lignines	0.85	0.57	0.92	0.92
Extractibles	0.95	n/a	0.89	n/a
Glucose	n/a	0.80	n/a	n/a
Xyloses	n/a	0.95	n/a	n/a
Mannose	n/a	0.93	n/a	n/a
Arabinose	n/a	0.72	n/a	n/a

Il est important de noter que la qualité des prédictions peut varier en fonction du type de biomasse étudié et des méthodes de caractérisation utilisées. En effet, en proposant des modèles de prédiction pour plusieurs types d'essences et de biomasses, cette approche représente une contribution scientifique significative. En développant des

modèles de prédiction pour un large éventail de biomasses, on offre une solution précieuse pour diverses applications industrielles et environnementales

2.8. Contexte et Problématiques

Les conifères naturels (épinette et pin) ainsi que le saule, ont toujours représenté une part importante de la biomasse utilisée par les industries canadiennes du bois. Cependant, certains tissus du bois tel que l'écorce, Les branches et les feuillages ne sont pas ou peu valorisés. Une compréhension approfondie de la composition chimique de ces biomasses revêt une importance significative pour leur intégration dans les procédés industriels existants ou en développement

D'autre part, la revue bibliographique révèle clairement que les recherches axées sur la prédiction des propriétés, notamment les propriétés chimiques, à travers l'utilisation de la spectroscopie infrarouge proche, accordent une attention prépondérante au domaine du bois. Cependant, il est crucial de souligner que les efforts entrepris pour étudier d'autres types de biomasses forestières comme les résidus forestiers demeurent largement restreints. Le projet se concentre sur l'atteinte d'un objectif principal qui est la détermination des attributs chimiques de qualité du bois pour trois essences spécifiques : le saule, le pin tordu et l'épinette blanche. Dans cette optique, les objectifs précis ont été définis comme suit :

Premièrement, ce projet vise à établir la composition chimique des diverses biomasses issues des trois essences en utilisant des méthodes conventionnelles normalisées. Deuxièmement, à quantifier les pourcentages de sucres présents dans les biomasses à travers l'application de la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Troisièmement, le projet cherche à élaborer des modèles de prédiction destinés à prédire la composition chimique des biomasses en utilisant une méthode non destructive basée sur la technique de SPIR.

Pour atteindre ces objectifs, plusieurs hypothèses ont été examinées et testées. Tout d'abord, l'hypothèse principale est que les propriétés chimiques sont des paramètres primordiaux dans la qualité des biomasses et dans le choix des voies de conversion optimales pour la transformation des biomasses. Les hypothèses sous-jacentes sont : Premièrement que des variations dans la composition chimique existent entre les diverses biomasses issues des différentes essences étudiées. Deuxièmement, l'étude considère l'hypothèse qu'il existe des variations dans les niveaux de polysaccharides au sein des différentes biomasses évaluées. Troisièmement, le projet explore l'idée que les modèles de prédiction mis en place démontreront des coefficients de corrélation satisfaisants. Cette démonstration de corrélation solide serait un indicateur que la spectroscopie infrarouge proche pourrait être employée avec succès comme un outil puissant pour caractériser les propriétés chimiques des biomasses forestières.

En somme, ce projet vise à dévoiler les aspects clés des propriétés chimiques du bois et d'autres tissus ligneux en se concentrant sur trois essences spécifiques. Les méthodes et les hypothèses explorées dans cette recherche visent à approfondir notre compréhension de la composition des biomasses et à ouvrir la voie à des avancées significatives dans le domaine de la caractérisation des ressources forestières.

CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1. Échantillons étudiés

Les échantillons étudiés ont été classifiés, broyés et envoyés par Ressources Naturelles Canada (RNCan). Ils s'agissaient de 197 échantillons de trois essences de bois : 67 échantillons de pin tordu, 70 échantillons d'épinette blanche et 60 échantillons de saule.

Des saules âgés de deux et trois ans représentant six clones différents et 3 types de biomasse (bois, écorce et brindilles) ont été collectés. Les filiations de ces clones sont exposées dans le tableau 3.1.

Les échantillons de pin tordu et de l'épinette blanche ont été extraits chacun de 4 sites différents (8 sites au total) des tissus ligneux : bois, écorce, feuillage, aubier, duramen, branches et racines (tableau 3.2).

Tableau 3.1

Clones de saule étudiés et ses filiations

Clone	Filiation
Otisco	<i>S. viminalis</i> × <i>S. miyabeana</i> (Abrahamson, 2007)
Preble	<i>Salix viminalis</i> × (<i>S. sachalinensis</i> × <i>S. miyabeana</i>) (Abrahamson, 2014)
Jorr	<i>S. viminalis</i> × <i>S. viminalis</i> (J.G. Isebrands et J. Richardson, 2014)
Olof	(<i>S. viminalis</i> × (<i>S. schwerinii</i> × <i>S. viminalis</i>)) (J.G. Isebrands et J. Richardson, 2014)
Tora	<i>S. viminalis</i> × <i>S. schwerinii</i> (J.G. Isebrands et J. Richardson, 2014)
India	<i>S. tetrasperma</i> (J.G. Isebrands et J. Richardson, 2014)

Tableau 3.2
Les échantillons d'épinette blanche étudiés

Site	Type de biomasses
Épinette blanche	
386	
53 HO EM	Bois, écorce, aubier, duramen, feuillage, racine et branches
Pin tordu	
245	
176	Bois, écorce, aubier, duramen, feuillage, racine et branches
29	
606	

3.2. *Caractérisation chimique des échantillons*

La prochaine section abordera la description des techniques et équipements employés dans la caractérisation chimique des fibres de biomasse. Nous débuterons par une explication détaillée de la caractérisation selon les méthodes conventionnelles normalisées, pour ensuite aborder les méthodes avancées, à savoir la chromatographie en phase liquide à haute performance et la spectroscopie infrarouge proche.

3.2.1. Analyses chimiques conventionnelles

3.2.1.1. Mesure de teneur en extractibles des biomasses

La granulométrie des échantillons de bois broyés a été prise conformément aux normes TAPPI T264 (1989) (préparation des échantillons), TAPPI T204 (1988) (la solubilité du bois dans les solvants organiques) et TPPI T207 (1988) (la solubilité du bois dans l'eau chaude) (Tappi, 1988b, 1988a, 1989). En bref, La granulométrie des échantillons a été mesurée à l'aide de tamiseur, pour s'assurer que la granulométrie soit inférieure à 0.4 mm, puis 5g en ont été prélevés et introduits dans une cartouche d'extraction. La cartouche a ensuite été placée dans un extracteur de Soxhlet (Figure 3.1). Il s'agit d'un dispositif monté verticalement sur un ballon à col de 500 ml permettant le recyclage continu du solvant d'extraction à travers les phénomènes physiques de chauffage et condensation. Une première extraction est faite à une température ajustée afin de fournir un taux d'ébullition qui cyclera les échantillons pendant au moins 24 extractions. Ensuite, l'échantillon est filtré et lavé avec 200 ml d'eau distillée chaude. Puis, il est transféré dans le même dispositif tout en ajoutant 300 ml d'eau distillée chaude. L'échantillon a subi une deuxième extraction pendant 24h à une température de 100 °C. Par la suite, il est filtré et lavé avec 200 ml d'eau distillée. Après les deux étapes d'extraction, le reste de l'échantillon constitue les biomasses extraites. Après chaque extraction, le résidu est séché dans l'étuve à 60 C pendant 24h,

puis pesé. Le pourcentage des extractibles pour chaque fraction est déduit par rapport à la masse initiale de l'échantillon (équation 2.1) :

$$E (\%) = ((m_1 - m_2) / m_1) \times 100 \quad (3.1)$$

Avec m_1 la masse de la poudre de bois avant extraction et m_2 la masse après extraction.



Figure 3.1

Montage Soxhlet utilisé pour l'extraction

3.2.1.2. Mesure de teneur en lignine Klason

La proportion de la lignine de Klason a été déterminée à base sèche selon la norme TAPPI T222 (1988) (Schwanninger et Hinterstoisser, 2002). Un échantillon de 350 mg de poudre de bois préalablement extraite (m_{ext}) est placé dans un ballon de 100 ml avec 10 ml d'acide sulfurique à 72 % dans l'eau et laissés au repos pendant 4 heures à température ambiante. Ensuite, le mélange est dilué avec 60 ml d'eau distillée et chauffée à reflux pendant 4 heures avant d'être filtré sur un entonnoir Büchner Buchner. Le résidu de lignine de Klason est lavé avec 30 ml d'eau distillée avant d'être séché à 60 °C pendant 2h (Candelier, 2018).

Ainsi, le pourcentage de lignine Klason est déterminé à l'aide de l'équation 3.2 :

$$Lignine\ Klason (\%) = \frac{Masse\ de\ lignine\ klason}{Masse\ initiale\ de\ l'échantillon} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.1.3. Mesure de teneur en cellulose

La teneur en cellulose est calculée selon la norme TAPPI T429 cm-10 et la méthode de Kurschner-Hoffner (Wang et al., 2016). Il s'agit d'attaquer un échantillon avec un mélange d'acide nitrique (HNO_3) et d'éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), suivi d'eau chaude. En conséquence, la lignine est transformée en produits nitrophénoliques solubles dans l'alcool. Les hémicelluloses sont majoritairement dégradées et passent en solution par hydrolyse, tandis que la cellulose est censée rester intacte. Pour ce faire, 2 g de poudre de bois ont été traités avec 125 ml d'une solution 1:4 (v/v) d'acide nitrique (65 %) et d'éthanol (96 %) sous reflux à 90 °C pendant une heure, en répétant le traitement quatre fois. À la fin du quatrième cycle, la solution est filtrée sous vide et le résidu, la cellulose est lavée, d'abord à l'éthanol, puis à l'eau froide, et enfin à l'eau chaude. Le résidu est ensuite séché à 80 °C et pesé au 0,01 mg près. La teneur en cellulose est calculée en utilisant la même formule que celle de la lignine Klason.

3.3. *Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)*

La CLHP a été utilisée pour déterminer la composition des polysaccharides en glucane, xylane, galactane, arabinane et mannane, conformément à la méthode normalisée TAPPI T249 cm-85 (TAPPI, 1989).

3.3.1 Principe de la méthode et équipements

Il s'agit d'une méthode de séparation, identification, et quantification des composants d'un mélange. Le principe de base de la séparation est de faire passer le liquide haute pression (phase mobile) contenant l'échantillon à travers la colonne chromatographique (phase stationnaire). En raison de l'environnement chimique des composants, la polarité de la colonne chromatographique et le type de solvant affecteront la séparation des molécules. L'éluant peut être mélangé avec différents solvants (eau, alcool, acétonitrile, dichlorométhane, acide acétique, etc.) pour donner une solution miscible. Généralement, la composition de la phase mobile change au

cours du processus d'analyse. Il s'agit du mode d'élution dit gradient ou élution graduée. Contrairement au mode isocratique, la composition de la phase mobile reste inchangée pendant tout le processus d'analyse. À la sortie de la colonne, le détecteur affiche chaque composant.

L'instrument HPLC se compose de plusieurs éléments : pompe, seringue, colonne de chromatographie et détecteur. En ce qui concerne le détecteur, il existe deux détecteurs largement utilisés, le détecteur à barrette de diodes (PDA) et la spectrométrie de masse. Au cours des dernières années, l'utilisation du détecteur évaporatif à diffusion de lumière (ELSD pour Evaporative Light Scattering Detector) a permis l'analyse des composés non volatils qui peuvent ou non absorber la lumière ultraviolette. L'utilisation de la CLHP (Figure 3.2) a grandement favorisé les connaissances actuelles dans le domaine de la chimie du bois.

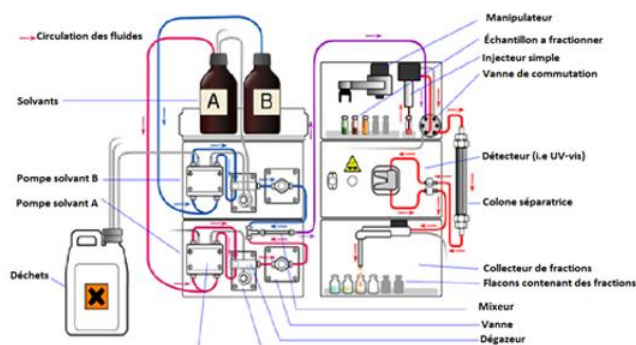


Figure 3.2

Exemple d'un montage de CLHP

Source : (Arous et al., 2021)

3.3.2. Mise en œuvre

Pour notre étude, nous avons utilisé un instrument CHPL de type Shimadzu10 AVP (Columbia, Maryland), équipée d'une colonne de type Aminex HPX-87P, 300 mm x 7,8 mm de bio-Rad laboratoire, É.-U., et d'un détecteur d'indice de réfraction (DIR)

(Figure 3.3), pour déterminer la composition des polysaccharides. Le Tableau 3.3 présente les paramètres de la machine de CLHP utilisés.



Figure 3.3

Appareil de CLHP équipée d'une colonne Aminex HPX-87P (Shimadzu HPLC 10 AVP, Columbia, MD)

Tableau 3.3

Paramètres utilisés dans la machine HPLC

Mode opératoire	
Volume d'échantillonnage	20 μ L
Phase mobile (éluant)	Eau désionisée
Débit de la pompe	0.6 ml/min
Température de la colonne	85 °C
Température de la porte-échantillon	27 °C
Type de détecteur	Indice de réfraction (RID)
Durée de cycle	25 min

3.3.3. Calibration

Les sucres standards (D-Glucose, D (+) -Xylose, D (+) Galactose, D (+) Arabinose, D (+) Mannose) ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich (Saint-Louis, MO). Les solutions à base des sucres standards ont été préparées à différentes concentrations (0,2; 2; 4; 8; 16 et 20 mg/ml) afin de tracer les spectres de référence pour chaque polysaccharide. Environ 1 ml de chaque solution des sucres standards a été filtré à l'aide d'un filtre seringue avec une taille de pore de 0,22 μm , et est transféré dans un flacon à prélèvement automatique pour faire l'analyse. Après la lecture des différentes solutions décrites dans le tableau 10, une courbe d'étalonnage à cinq points des concentrations (0,2; 2; 4; 8 et 16 mg/ml) a été développée pour chacun des sucres (glucose, xylose, galactose, arabinose et mannose) (voir Annexe I).

3.3.4. Détecteur d'indice de réfraction (DIR)

Le détecteur d'indice de réfraction (DIR) est peut-être le plus proche de l'idéal d'un détecteur universel par rapport à tout autre, car l'indice de réfraction de la phase mobile sera altéré par la présence de tout soluté ayant un indice de réfraction différent de celui de la phase mobile (Scott, 1986). Ainsi, la comparaison de l'indice de réfraction de la phase mobile pure avec l'effluent de la colonne indiquera la présence d'un soluté élué. Étant donné que les détecteurs RI fonctionnent de cette manière, ils sont parfois appelés réfractomètres différentiels (Scott, 1986). En effet, la lumière émise par la lampe traverse la fente et se propage dans la cellule d'écoulement sous forme d'un faisceau parallèle. La lumière transmise par la cellule d'écoulement forme une image de fente sur la photodiode. Le côté de l'échantillon est appelé la cellule d'échantillon, à travers laquelle la phase mobile contenant l'analyte passe en continu. Le côté de référence est appelé la cellule de référence et elle est remplie de la phase mobile. Lorsque seule la phase mobile s'écoule du côté de l'échantillon, le rayon lumineux se déplace droit sans réfraction, et les deux cellules sont remplies de la même phase mobile. Lorsqu'une substance autre que la phase mobile, c'est-à-dire un analyte, traverse la cellule

d'échantillon, l'indice de réfraction de la lumière change. Étant donné que les rayons lumineux ne se déplacent pas en ligne droite, mais sont réfractés, l'image de fente sur la photodiode se déplace légèrement (Figure 3.4). Le DIR peut détecter ce changement d'indice de réfraction. (Frei et Zech, 1989).

Dans l'analyse avec le DIR, la cellule d'échantillon et la cellule de référence doivent toujours être remplies de la même phase mobile afin de maintenir une ligne de base stable. Il est essentiel de sélectionner une élution isocratique comme mode de distribution du solvant lors de l'utilisation du DIR en tant que détecteur. La température aussi a un effet particulièrement profond sur les détecteurs d'indice de réfraction (IR), avec un changement de 0,001°C provoquant un changement de 10^{-6} unités d'indice de réfraction (UIR). En raison de cette dépendance à la température, la plupart des détecteurs RI commerciaux sont équipés soit d'un dissipateur thermique, soit de dispositifs de contrôle de la température, mais l'incorporation de ces dispositifs peut entraîner une augmentation du volume mort. En revanche, les détecteurs DIR ne sont pas sensibles aux variations de pression, de sorte que les pulsations de la pompe ne représentent pas un problème majeur. Un des principaux inconvénients de tous les détecteurs DIR est qu'ils sont généralement inadaptés à l'utilisation de techniques d'élution par gradient, sauf si le gradient d'indice de réfraction entre les différentes phases mobiles constituantes est très faible (Anderson, 1991).

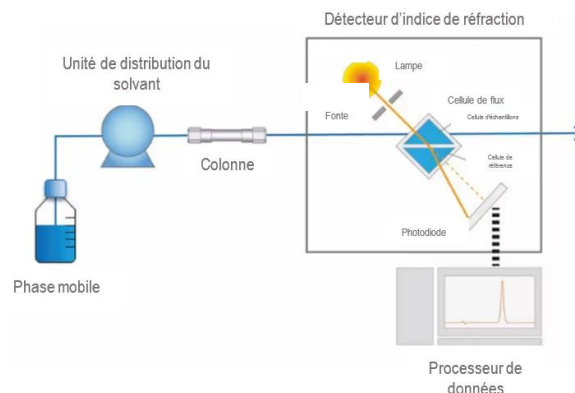


Figure 3.4

Principe d'un détecteur RID

Source : Adapté de https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/refractive_index_detection.html

3.4. Analyses par Spectroscopie infrarouge proche

3.4.1. Principe de la méthode et équipements

Le laboratoire de biomatériaux à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue est équipé d'un spectromètre proche infrarouge (SPIR) SHIMADZU IRTracer-100 (Figure 3.5). Il s'agit d'un appareil d'analyse, qui par une méthode basée sur l'absorption énergétique du rayonnement proche infrarouge par la matière organique selon les liaisons chimiques qui la constituent, permet de donner des résultats quantitatifs (intensité des bandes d'absorption) et qualitatifs (absorbance à une longueur d'onde spécifique d'un matériau) sur la composition de la matière analysée. Les principales liaisons moléculaires pouvant être mises en évidence suite à leur entrée en vibration sont les liaisons C-H, N-H, O-H, C-N. la gamme de balayage pour tous les échantillons était de 8000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} ($1000\text{-}2500\text{ nm}^{-1}$) avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1} et un facteur de remplissage du zéro de 4 résultants en un nombre de points de données tous les 2 cm^{-1} . Pour chaque type de biomasse, 64 balayages ont été acquis et la moyenne a été calculée. Le "background" (ou correction de fond) fait référence à la soustraction des signaux indésirables provenant de diverses sources,

telles que la lumière ambiante, les variations dans l'instrument lui-même, ou les interférences dues à des facteurs environnementaux. Pour accomplir cette tâche, le "spercalon" est souvent utilisé comme matériau de référence.



Figure 3.5

Spectrophotomètre infrarouge SHIMADZU IRTracer-100 (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, laboratoire de chimie, microscopie et rhéologie des matériaux)

Les résultats donnés par l'appareil se présentent sous forme de spectres NIR sur lesquels on retrouve des bandes dites harmoniques et des bandes traduisant la combinaison des vibrations fondamentales au niveau des liaisons (Figure 3.6). Ils nécessitent cependant l'établissement préalable d'un modèle de calibration.



Figure 3.6

Exemple d'un spectre obtenu en proche infrarouge sur de la poudre de bois de Saule

3.4.2. Analyses statistiques

Plusieurs analyses statistiques ont été menées dans notre étude. Une méthodologie d'analyse de la variance (ANOVA) a été soigneusement élaborée et implémentée en utilisant le logiciel R. Les résultats de teneur en extractibles et les résultats de teneur en un des composants structurels (Cellulose) (voir Annexe II) ont été employée pour étudier avec précision l'influence des variables à l'étude ainsi que leurs interactions sur les proportions de chaque composé chimique, ouvrant ainsi la voie à une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents régissant ces relations complexes.

Les spectres obtenus par la spectroscopie infrarouge proche présentent aussi des variations indépendantes de la variabilité des échantillons liées à l'environnement (température et humidité de l'air, tassement de la poudre, homogénéité de la taille des particules...) (Dou et al., 2016). Il convient donc de les traiter mathématiquement pour supprimer l'influence de ces variations externes. À cet effet, en utilisant le logiciel R, les données ont subi deux calculs de dérivées successives permettant de rendre les spectres interprétables et comparables pour en ressortir les différences entre les spectres (Figure 3.7). Ainsi, huit combinaisons différentes de traitement sont utilisées pour la construction des modèles, seules les combinaisons qui donnent les meilleures qualités de modèle sont conservées. Les spectres ainsi traités sont mis en corrélation avec les résultats chimiques (obtenus par le biais des dosages) grâce à la méthode de régression des moindres carrés partiels (PLS = Partial Least Squares) pour obtenir des modèles de corrélation et de prédiction (Dou et al., 2016). La recherche de valeurs aberrantes « outliers » permet d'améliorer les modèles. La qualité des modèles est déterminée grâce au coefficient de régression en validation croisée R^2 qui doit être proche de 1 et au nombre de composantes du modèle de régression utilisées (PLS) qui doit être le plus faible possible.

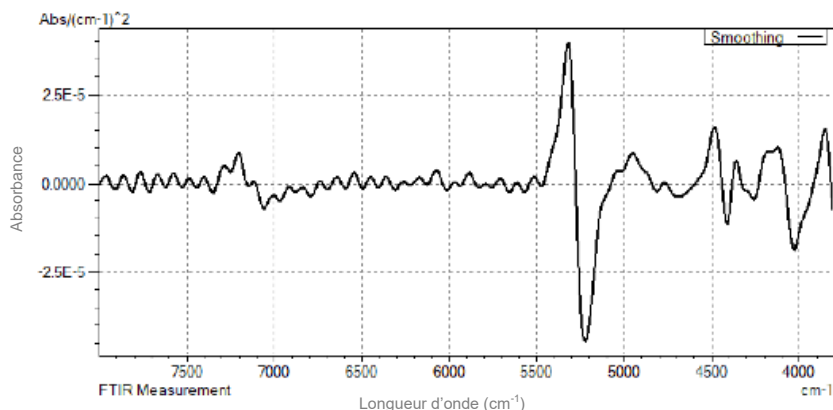


Figure 3.7

Spectre obtenu en proche infrarouge après traitement (dérivée seconde)

3.4.2.1. L'analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est un outil extrêmement puissant de synthèse des données, très utile lorsque l'on est en présence d'une somme importante de données quantitatives à traiter et interpréter. L'intérêt majeur de l'ACP est d'offrir la meilleure visualisation possible des données multivariées. L'ACP consiste à remplacer une famille de variables par de nouvelles variables de variance maximale non corrélées deux à deux. Les nouvelles variables sont des combinaisons linéaires des variables originelles. Elles sont appelées composantes principales (CPs). Ainsi, elles définissent des plans factoriels qui servent de base à une représentation graphique plane de ces variables originelles (Metrohm Monograph, 2013).

Dans notre étude, nous avons effectué une analyse en composantes principales (ACP) sur des données prétraitées par normalisation (avec mise à l'échelle de la variance unitaire) et par dérivation seconde, afin d'identifier les facteurs nécessaires pour développer les modèles. L'ACP elle-même ne dépend pas des résultats des méthodes analytiques de référence. L'idée est de décomposer mathématiquement les variables initialement corrélées (absorptions à de nombreuses longueurs d'onde) en un ensemble

beaucoup plus petit de variables latentes non corrélées (composantes principales, facteurs). Chacune des composantes principales nouvellement calculées contient des informations sur l'ensemble du spectre mesuré, car elle est une combinaison linéaire des variables originales. Pour chaque variable originale (absorption à une longueur d'onde), on obtient un score qui décrit l'orientation de cette variable par rapport à la composante principale. L'orientation d'un vecteur de composante principale est caractérisée par ce que l'on appelle les scores (loadings). Les graphiques de score aident à interpréter les données NIR soumises à l'ACP. Par exemple, les valeurs aberrantes peuvent être facilement identifiées.

3.4.2.2. Identification des valeurs aberrantes à l'aide du test T² d'Hotelling

Le T² de Hotelling, publié en 1931 suite aux travaux d'Harold Hotelling, est une approche paramétrique qui permet de tester si plusieurs variables continues distinctes $\mathbf{X} = (X^1, \dots, X^P)$ sont liées à une variable qualitative binaire Y, en tenant compte de leurs interactions multivariées.

Les hypothèses nécessaires pour utiliser ce test sont les suivantes : les variables $X_{Y=1}, X_{Y=2}$ suivent une distribution normale et leurs matrices de covariance respectives sont égales (homoscédasticité).

Le T² de Hotelling peut être considéré comme une généralisation du « test de Student », et il partage les mêmes avantages. Il est robuste lorsque l'hypothèse de normalité des données n'est pas respectée, mais il perd en performance lorsque l'hypothèse d'homoscédasticité n'est pas vérifiée. (Hotelling, 1992).

La méthode du T² de Hotelling peut être utilisée pour détecter les valeurs aberrantes (outliers) dans un ensemble de données multivariées. Voici les étapes générales pour effectuer cette détection :

- Estimation des composantes principales : Tout d'abord, les paramètres du modèle sont estimés à partir des données, notamment les moyennes et les matrices de covariance des variables.
- Calcul de la statistique T^2 de Hotelling : Ensuite, la statistique T^2 de Hotelling est calculée pour chaque observation de l'ensemble de données. Cette statistique mesure la distance de Mahalanobis de chaque observation (une mesure de distance utilisée en statistique multivariée pour quantifier la différence entre un point de données et un centre de distribution multivariée) par rapport à la moyenne du groupe. Elle tient compte à la fois des valeurs individuelles des variables et de leurs interdépendances.
- Établissement d'une limite de tolérance : Une limite de tolérance est établie pour la statistique T^2 de Hotelling, généralement basée sur une distribution de référence telle que la distribution de Hotelling. Cette limite détermine le seuil au-delà duquel une observation est considérée comme un outlier potentiel.
- Identification des outliers : Les observations dont la statistique T^2 de Hotelling dépasse la limite de tolérance sont identifiées comme des outliers potentiels. Ces observations présentent des comportements atypiques par rapport à la structure générale des données (Figure 13.87).

Il est important de noter que la détection des valeurs aberrantes à l'aide de la méthode du T^2 de Hotelling dépend de plusieurs facteurs, tels que la taille de l'échantillon, la distribution des données et les hypothèses sous-jacentes (par exemple, l'hypothèse de normalité des données). Par conséquent, il est recommandé d'utiliser cette méthode en conjonction avec d'autres techniques et de considérer les particularités du contexte d'application.

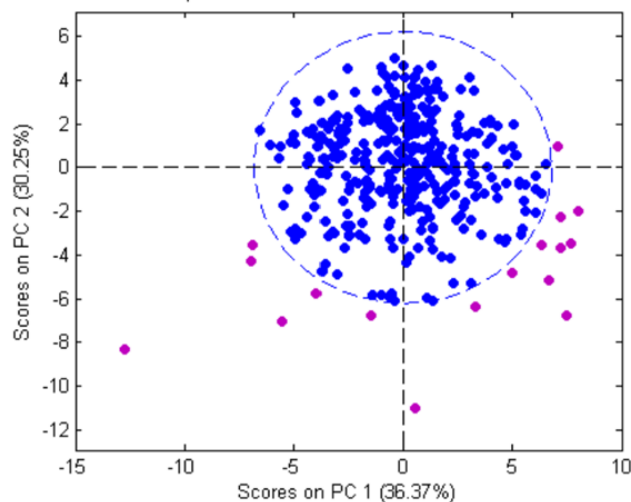


Figure 3.8

Représentation graphique d'une distribution multivariée et de cercle de confiance de Hotelling

Source : (Hägglom, 2018)

3.4.2.3. Analyse de moindres carrés partiels (PLS)

Les calibrations ont été développées en utilisant la régression des moindres carrés partiels (PLS). La régression PLS est une technique de décomposition des données qui extrait la variation systématique présente dans un seul ensemble de données (X). Elle implique une décomposition simultanée et interdépendante par analyse en composantes principales (PCA) à la fois de la matrice X et de la matrice Y. La matrice X est composée de n objets (lignes, échantillons testés) et de p variables (colonnes, absorbances aux longueurs d'onde dans les spectres proches infrarouges) ; c'est une matrice $n \times p$. La matrice Y est composée de n objets (définis comme précédemment) et de q variables (dans cette étude, la composition chimique des biomasses de bois) ; c'est une matrice $n \times q$. la régression PLS utilise la structure des données de la matrice Y (variance y) pour guider la décomposition de la matrice X (Schimleck et al., 2002).

Les calibrations ont été développées à l'aide du logiciel R (en utilisant l'algorithme PLS Kernel (Lindgren et Rännar, 1998)). La sélection du nombre de facteurs à utiliser

est importante, et pour toutes les calibrations, le nombre final de facteurs utilisés a été choisi en utilisant les courbes RMSEC en fonction du nombre des composantes principales. Les calibrations ont été développées en utilisant environ les deux tiers des échantillons disponibles, tandis que le tiers restant a été utilisé pour tester les performances prédictives des calibrations. Les échantillons ont été sélectionnés au hasard pour chaque ensemble.

3.4.2.4. Validation des modèles quantitatifs

La validation des modèles chimiométriques tels que la régression PLS est essentielle dans le développement de modèles robustes capables d'être appliqués dans des scénarios réels. Deux stratégies de validation ont été utilisées dans notre étude.

3.4.2.4.1 : La Validation Croisée

La première méthode d'évaluation de nos modèles de prédiction utilisée est la validation croisée ; un ensemble défini d'échantillons (peut contenir un seul échantillon) est exclu de l'ensemble de calibration. Une fois que le modèle de calibration est développé avec les échantillons restants, l'échantillon de validation est prédit. Des itérations successives sont effectuées, en excluant à chaque fois un ensemble différent d'échantillons de validation, jusqu'à ce que chaque échantillon ait été exclu une fois. La validation croisée est efficace uniquement comme preuve de concept ou pour des applications de d'échantillonnage, car elle présente l'avantage de réduire le temps de calcul si plusieurs algorithmes de prétraitement doivent être comparés (Skvaril et al., 2017). Les statistiques rapportables pour décrire le modèle de calibration résultant sont les coefficients de détermination respectifs R^2_{cal} , R^2_{CV} et les erreurs quadratiques moyennes, RMSEC et RMSECV pour la calibration et la validation croisée, respectivement.

3.4.2.4.2 : La validation par Prédiction (Test-Set)

L'évaluation de la qualité des modèles par prédiction a été aussi réalisée dans notre étude ; il s'agit du test ultime des performances d'une calibration et peut être réalisé lorsque le nombre d'échantillons est limité, l'ensemble de données initial est divisé en ensembles distincts de calibration (aussi appelé entraînement) et de validation (aussi appelé test), avec environ les deux tiers des échantillons attribués à l'ensemble de calibration et un tiers à l'ensemble de validation. Seuls les échantillons de l'ensemble d'entraînement sont utilisés pour la calibration du modèle PLS et aucun des échantillons de l'ensemble de tests n'est impliqué dans le développement de la calibration. Les échantillons séparés de l'ensemble de validation sont ensuite utilisés pour la prédiction des variables sur la base des modèles PLS ajustés avec l'ensemble de données de calibration. Les valeurs prédites calculées à partir des échantillons de l'ensemble de validation sont corrélées par rapport aux valeurs de référence. Les mesures du coefficient de détermination R^2_{pred} et de l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RMSEP) sont obtenues. L'approche de validation avec l'ensemble de tests est plus fiable à la validation croisée et permet d'obtenir des modèles PLS plus fiables et généralisés (Skvaril et al., 2017).

La sélection des échantillons pour l'ensemble d'entraînement et l'ensemble de tests peut être effectuée de différentes manières, une attribution aléatoire a été utilisée dans notre cas. Cependant, il existe quelques avertissements prudents, décrits en détail par Esbensen et al. (2013) et Fearn (2015) Il est important de mentionner que chaque fois que des répétitions sont effectuées, il est préférable de faire la moyenne des spectres répliqués et d'attribuer une seule valeur de référence à l'échantillon.

L'objectif global du développement des modèles de prédiction est de générer des calibrations avec des valeurs élevées de R^2 tout en ayant des valeurs faibles de RMSEP, un faible biais et une pente approchant l'unité. Williams et Sobering (1993) ont proposé la statistique de l'écart de prédiction résiduelle (EPR) (ou en anglais "Residual

Prediction Deviation" RPD). C'est le rapport entre l'écart type des données de référence utilisées dans la validation et l'erreur standard de prédiction SEP ou SECV. Cet indicateur est utilisé pour évaluer l'utilité des calibrations PLS.

Le tableau 3.4 résume les exigences pour des modèles chimiométriques exceptionnels. Les valeurs seuil des indicateurs de qualité peuvent varier d'un cas à l'autre, mais la conclusion générale est que la capacité du modèle à prédire avec une erreur la plus faible possible est la plus importante. D'autre part, du point de vue pratique, l'utilisation de modèles de calibration avec $RPD < 2.0$ n'est pas recommandée pour des applications agricoles ou forestières.

Tableau 3.4

Résumé des indicateurs de qualité du modèle et des domaines d'application suggérés du modèle

Domaine d'application des modèles	Indicateur de qualité de modèle				
	RPD	R^2_{cal}	R^2_{CV}	RMSEC	RMSECV
Sélection	>2,0	>0,85	>0,80	<0,05	<0.1
Contrôle qualité	>5,0	>0.90	$\sim R^2_{cal}$	<0,02	<0,05
Recherche appliquée	>8,0	>0,95	$\sim R^2_{cal}$	~ 0	$\sim RMSEC$
Commentaire	Influencé par R^2_{CV} et R^2_{cal}	Fortement influencée par l'étendue des variables de référence	Fortement influencée par l'étendue des variables de référence		Paramètre le plus significatif : une valeur faible indique le plus grand potentiel d'application

Source : (Sandak et al., 2016)

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Composition chimique de biomasses

Les propriétés chimiques de 60 échantillons de saule, 60 échantillons de pin tordu et 69 échantillons d'épinette blanche ont été déterminées. Les résultats ont été classifiés selon les clones, les sites et les types de biomasses représentés dans les figures 4.1, 4.2 et 4.3 et d'une façon plus détaillée dans l'annexe III. La caractérisation chimique de biomasses de saule montre des variations des propriétés chimiques entre les différents types biomasses et entre les clones. On trouve pour cette essence que les teneurs en extractibles dans le bois de saule varient entre 4,43 % et 7,92 % et dans les brindilles varient entre 3,78 % et 6,50 %. Par contre, la teneur en extractibles peuvent atteindre 30,36 % dans l'écorce. Cette teneur importante en extractibles dans l'écorce est liée principalement à la présence des salicylates, des composants phénoliques et des tanins qui sont très utilisés dans le domaine pharmaceutique et cosmétique (Sandak et al., 2017). Du point de vue énergétique, l'effet des composants extractibles sur la conversion de la biomasse est très complexe, les extractibles augmentent le pouvoir calorifique de la biomasse, mais réduisent le rendement des biocarburants. Cela s'explique par le fait que le pouvoir calorifique des polysaccharides du bois (par exemple, l'holocellulose) est d'environ 16 MJ kg⁻¹, tandis que celui de la lignine est d'environ 25 MJ kg⁻¹ et que certains extractibles peuvent atteindre environ 32 MJ kg⁻¹ (Sandak et al., 2017).

Pour les applications énergétiques, les composés phénoliques issus de la dégradation de la lignine ralentissent la digestion enzymatique et la fermentation des polysaccharides, et réduisent le rendement en bioéthanol. Une teneur élevée en lignine est également problématique si la biomasse est utilisée comme matière première pour la production de bioéthanol, ce qui signifie que davantage de matière doit être éliminée au cours du processus de délignification, ce qui réduit le rendement en bioéthanol.

Les résultats présentés mettent en évidence l'importance de la composition chimique de la biomasse de saule et ses implications potentielles pour diverses applications industrielles. En particulier, la teneur en lignine apparaît comme un facteur clé dans la valorisation de cette ressource. Une teneur élevée en lignine, telle que celle observée dans certains clones de saule, peut être bénéfique pour la production d'énergie par combustion, en augmentant le pouvoir calorifique de la biomasse. Cela suggère que ces clones pourraient être des candidats prometteurs pour la production d'énergie à partir de biomasse.

De plus, la lignine présente dans le saule peut être utilisée comme matière première pour la fabrication de produits à haute valeur ajoutée, tels que la vanilline, les biopolymères, les pesticides, et d'autres produits chimiques. Cette diversité d'applications potentielles souligne l'importance de la lignine dans l'industrie chimique et la chimie verte (Warmiński et al., 2021).

Cependant, la teneur en holocelluloses, qui est plus élevée dans le clone "olof" de saule, suggère que ce dernier est particulièrement adapté à la production de bioéthanol. Cette information est cruciale pour le développement de biocarburants à partir de ressources renouvelables, contribuant ainsi à la réduction de l'empreinte carbone (Sandak et al., 2017).

De plus, la cellulose isolée de la biomasse de saule offre un potentiel significatif pour la production de divers produits, notamment le papier, les panneaux de fibres, la cellophane, le carton, le papier, les éthers de cellulose, les cosmétiques, les textiles, les médicaments, l'acide lévulinique, les plastifiants et les biocarburants. Cette polyvalence met en évidence la valeur de la biomasse de saule comme une ressource précieuse pour des applications industrielles variées (Holladay et al., 2007).

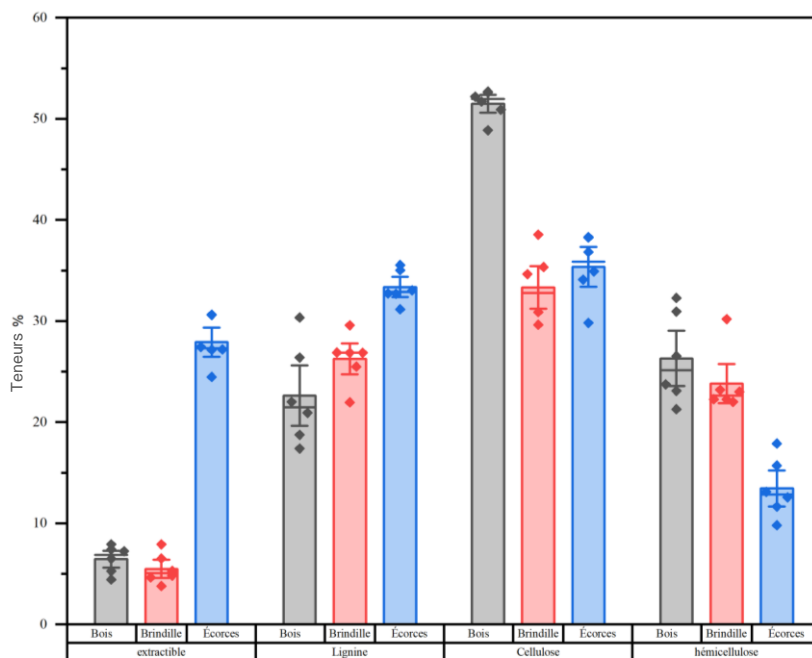


Figure 4.1
Composition chimique des biomasses de saule

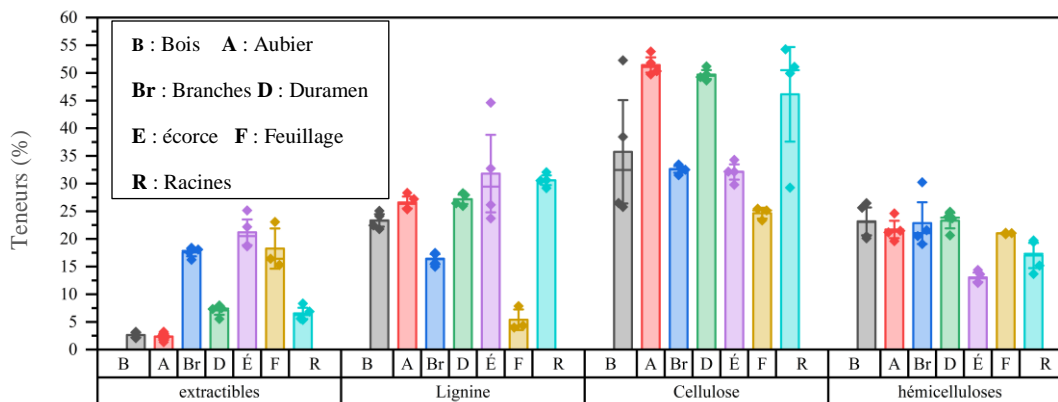


Figure 4.2
Composition chimique des biomasses de pin tordu

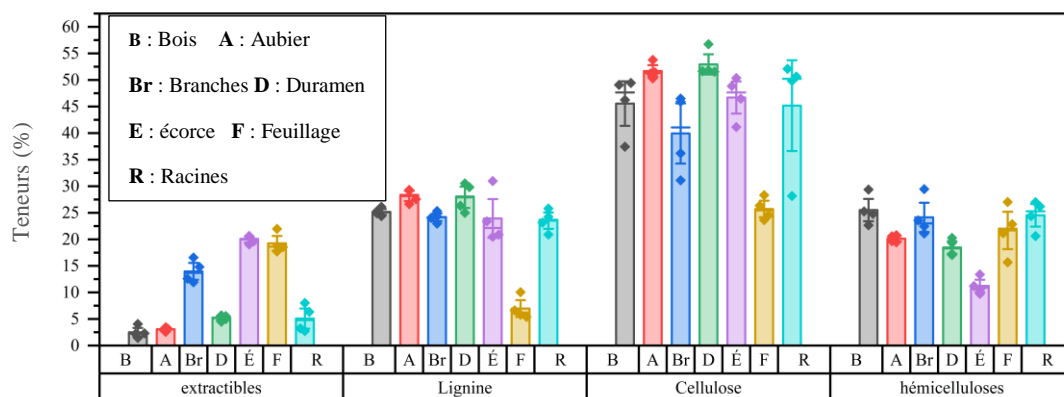


Figure 4.3
Composition chimique des biomasses d'épinette blanche

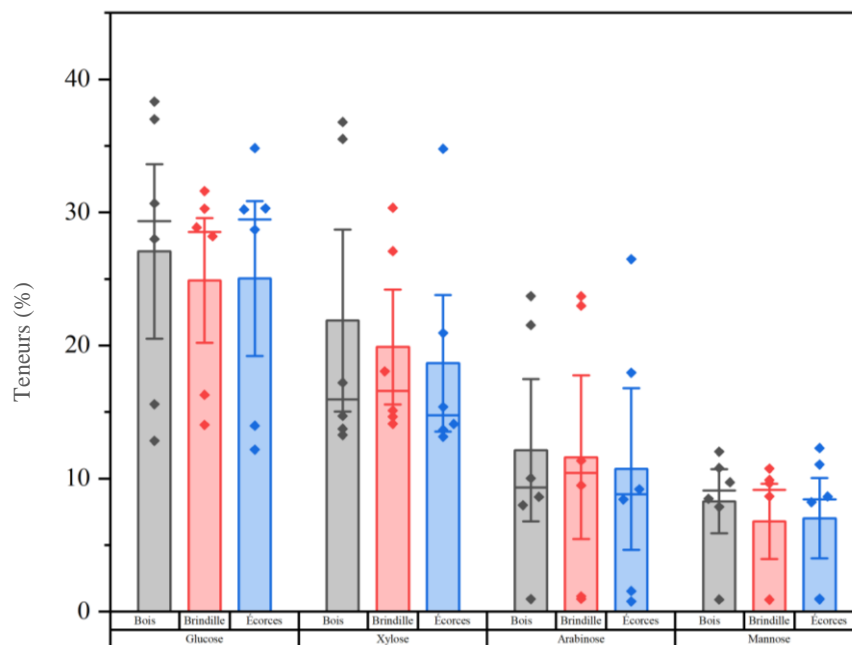


Figure 4.4
Teneur en principaux sucres dans les biomasses de Saule

La composition chimique des polysaccharides dans l'hémicellulose de saule varie selon le type de biomasse comme montre la figure 4.4. Les hémicellulose présentes dans le bois et l'écorce de saule se composent principalement de glucomannanes et d'arabinoglucuronoxylane. En revanche, dans le cas des brindilles, on observe une prédominance de xylane (glucuronoxylane). Par ailleurs, on note une variation minime dans les niveaux de divers hétéropolymères en fonction des clones de saule. En particulier, le clone "India" affiche une teneur en glucose faible et une teneur en xylose demeure élevée.

La caractérisation chimique des biomasses de Pin tordu et de l'épinette blanche montre une variation des propriétés chimiques entre les biomasses et montre aussi un léger effet de site sur les résultats. La teneur en extractibles varie dans les biomasses de pin entre 1,53 % dans l'aubier et 26,15 % dans l'écorce et dans les biomasses de l'épinette entre 2,03 % dans l'aubier et 20,38 % dans l'écorce. On remarque des valeurs importantes d'extractibles dans l'écorce et les feuillages de ces deux résineux, il s'agit des extractibles terpénoïdes et de quantité moindre des extractibles phénolique (Barnette et Jeronimidis, 2003).

Les teneurs en lignine varient dans le pin entre 3,45 % dans les feuillages et 32,91% dans l'écorce et dans l'épinette entre 9,05 % dans les feuillages et 29,03 % dans l'aubier. Cette lignine est de type G avec quelques unités H ou S. (Barnette et Jeronimidis, 2003).

La teneur en holocellulose varie dans le pin entre 67 % dans l'écorce et 92 % dans les feuillages et dans l'épinette entre 67 % dans l'aubier et 95 % dans les feuillages. Le pourcentage important des holocelluloses est dû essentiellement à la présence des arabinoses et des xyloses en quantité importants dans les hémicelluloses des feuillages. (Fengel et Wegener, 1989).

Afin d'analyser en profondeur les impacts des variables examinées sur les concentrations spécifiques de chaque composant chimique présent au sein des

biomasses. Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) (voir Annexe III) nous ont démontré que le type de biomasse, le clone (dans le cas de saule) et le site ont un effet fortement significatif, on constate aussi un effet relativement significatif de quelque interaction tel que l'effet de l'interaction biomasse-site et biomasse-clone.

Les figures 4.5-a et 4.5-b résument la composition en polysaccharides des biomasses de pin tordu et d'épinette blanche examinés. Une observation révèle que ces deux types d'arbres résineux présentent une similitude quasi totale dans la répartition des sucres au sein de chaque biomasse. De la même manière, les échantillons d'écorce de saule révèlent une prédominance de glucomannanes et d'arabinoglucuronoxylane. Les feuillages et les racines révèlent une proportion significative de xylose, mais cette quantité diminue notablement dans les échantillons de bois, d'aubier et de duramen. Les branches, en revanche, riches en glucose, montrent des quantités moindres de xylose.

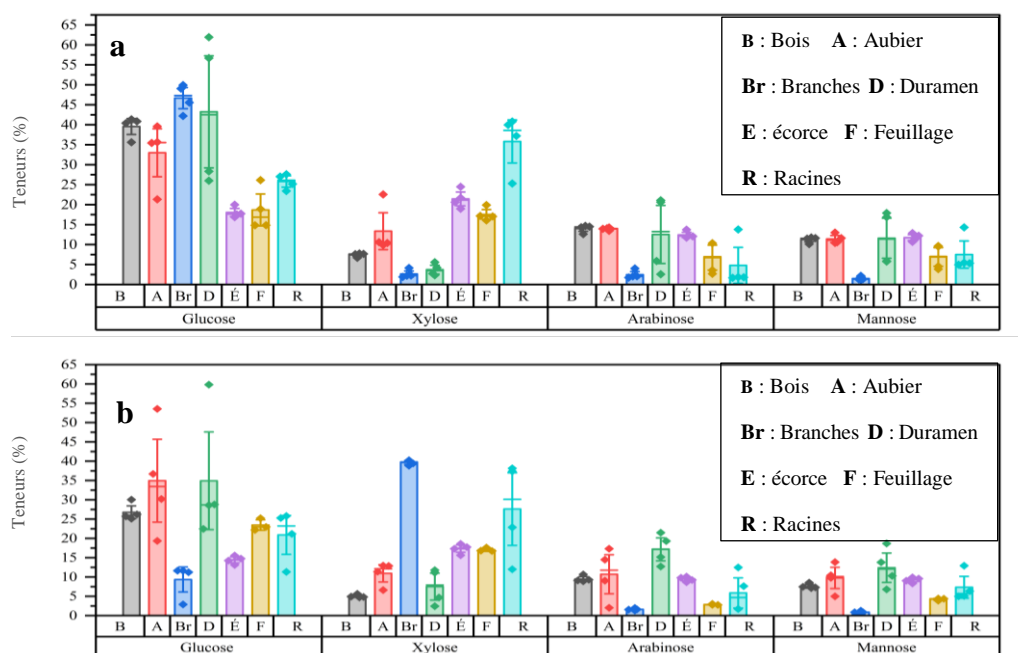


Figure 4.5

Teneur en principaux sucres dans les biomasses de a) Épinette blanche b) Pin tordu

4.2. Analyse qualitative des spectres infrarouges proches

4.2.1. Spectres Infrarouges proches des échantillons de saules

Le spectre infrarouge proche moyen de chaque biomasse de saule ainsi que les spectres des différents clones ont été calculées et traités par raffinage, normalisation et dérivée seconde et superposée (Figures 4.6 et 4.7) et pour montrer la variation des propriétés chimiques en fonction de ces deux facteurs (type de biomasse et clones).

Toutes les courbes dans la figure 4.6 ont, en général, des formes très similaires. Cependant, de nettes variations peuvent être observées dans certaines bandes. Plusieurs pics ont une absorbance plus intense, pour le bois de saule. Ceci est expliqué par la présence de plus de groupement -OH liée à la différence des teneurs en holocelluloses.

Des tendances opposées peuvent être remarquées dans la bande 4286 cm^{-1} liée à l'étirement C-H et à la déformation C-H dans les hémicelluloses. Le pic 4404 cm^{-1} (CH_2), l'intervalle $4560\text{-}4850\text{ cm}^{-1}$ lié aux polysaccharides (cellulose et hémicellulose) et les pics 5464 cm^{-1} et 5587 cm^{-1} liés aux liaisons O-H et C-H dans la région cristalline et semi-cristalline de la cellulose sont également différents pour ces échantillons. Un signal spectral attribué aux hémicelluloses (furanose et pyranose) à 5800 cm^{-1} est décalé à 5805 cm^{-1} . Les pics 5890 cm^{-1} (C-H aromatique dû à la lignine), 6295 cm^{-1} et 7315 cm^{-1} liés aux groupes hydroxyles de la cellulose sont également plus intenses.

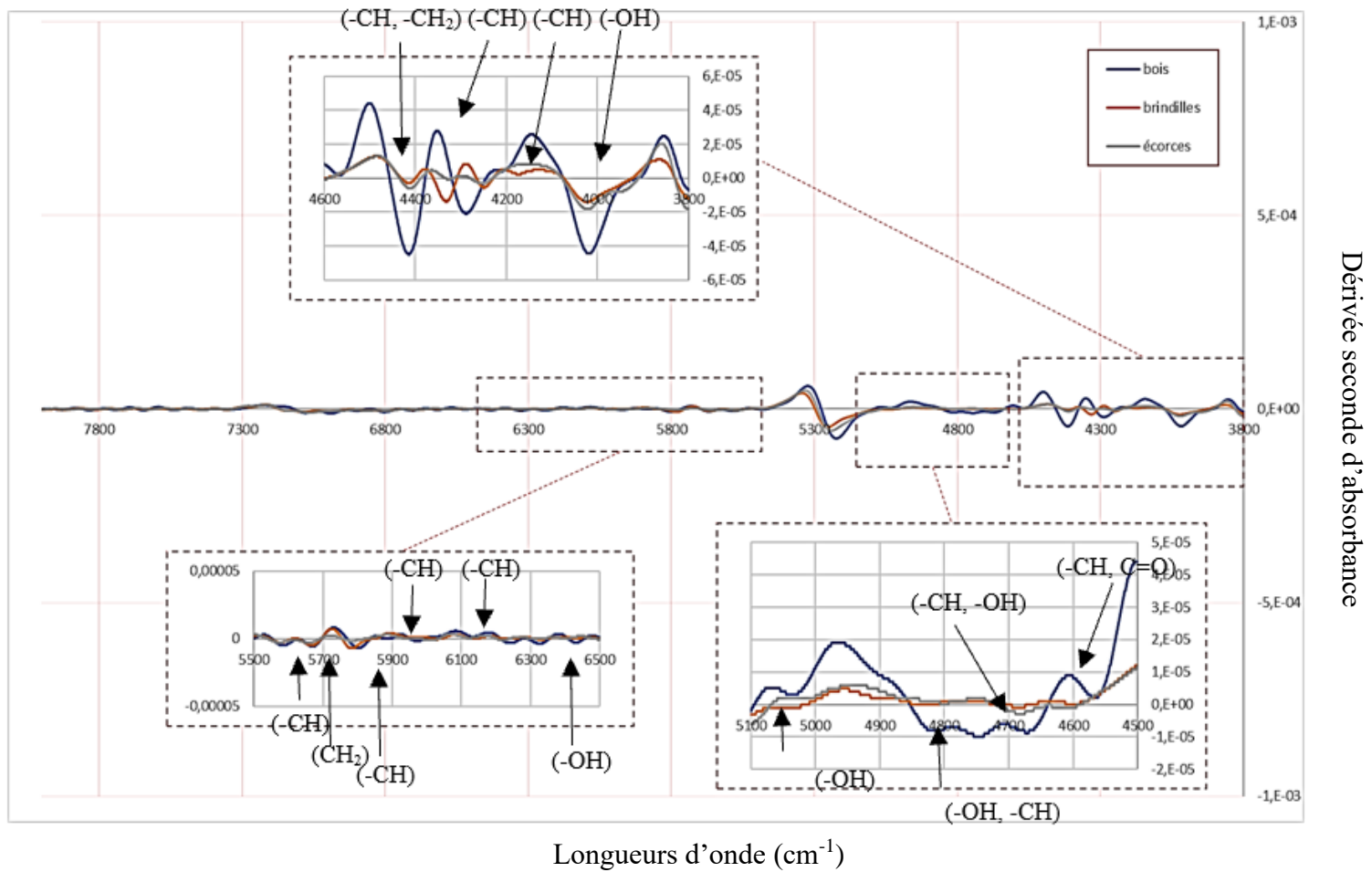


Figure 4.6

Spectres infrarouges proches des différentes biomasses de saule

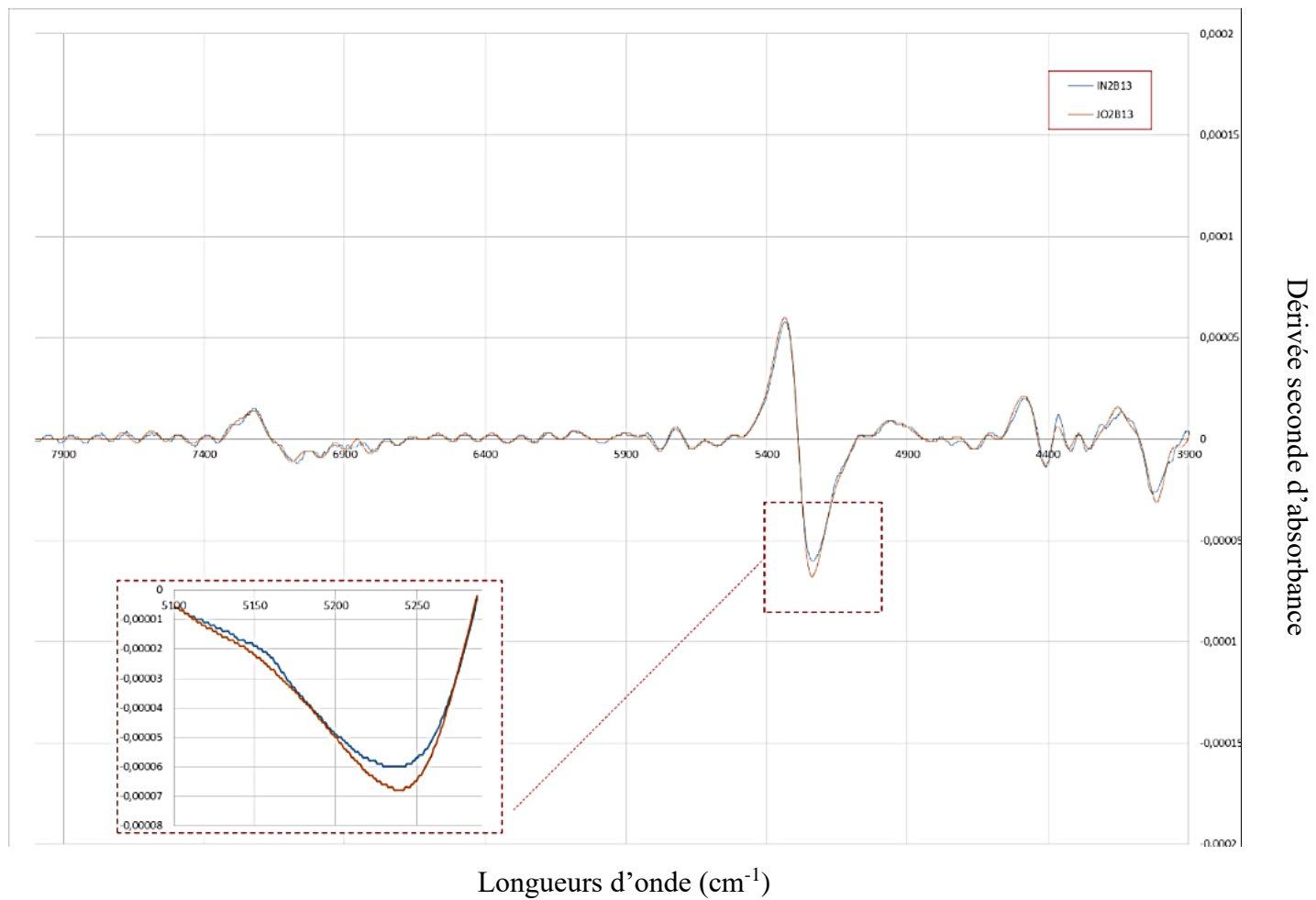


Figure 4.7

Spectre infrarouge proche d'écorce provenant de différents clones de saule

La figure 4.7 montre que l'effet du clone peut être interprété qualitativement à partir de l'absorbance. On remarque que le pic du clone « Jorr » est plus intense que celui du clone « India ». En fait, selon Sandak et al., (2017), la variation de la teneur en cellulose dans la tige est contrôlée, entre autres, par des facteurs génétiques et environnementaux.

L'analyse en composantes principales (ACP) a été utilisée pour interpréter les observations multivariées (les absorbances des spectres infrarouges des échantillons de saule) afin de transformer les variables originales qui peuvent intervenir dans l'analyse (type de biomasse, clones, épaisseurs, température et humidité de l'air, tassement de la poudre, homogénéité de la taille des particules, etc.) en un même nombre de composantes principales qui sont ordonnées par la quantité de variation prise en compte. Les composantes principales (CP) qui représentaient les plus grandes proportions de la variation dans l'ensemble des données ont été utilisées pour construire les modèles de prédiction. Les autres composantes principales, qui représentent une proportion relativement faible de la variation des données, n'ont pas été utilisées pour l'interprétation des résultats. Cette méthode est plus efficace lorsque les variables originales sont fortement corrélées, positivement ou négativement.

Chaque composante principale consistait en une combinaison linéaire des variables entrées dans l'analyse. L'algorithme de calcul extrait les valeurs propres et les vecteurs propres (scores) de la matrice des données de la spectroscopie IR proche. La Figure 4.8 illustre les "scores" de chaque échantillon, d'abord en fonction des deux premières composantes principales qui capturent la plus grande part de la variance, puis en référence à l'ensemble de l'espace défini par les composantes principales de tous les échantillons. Dans les deux graphiques, les coefficients T^2 de Hotelling sont représentés avec deux niveaux de confiance (95 % et 99 %). L'étude démontre qu'à un niveau de confiance de 99 %, trois échantillons peuvent être identifiés comme aberrants, susceptibles d'exercer une influence négative sur le développement des modèles de prédiction et donc pouvant être exclus de l'analyse.

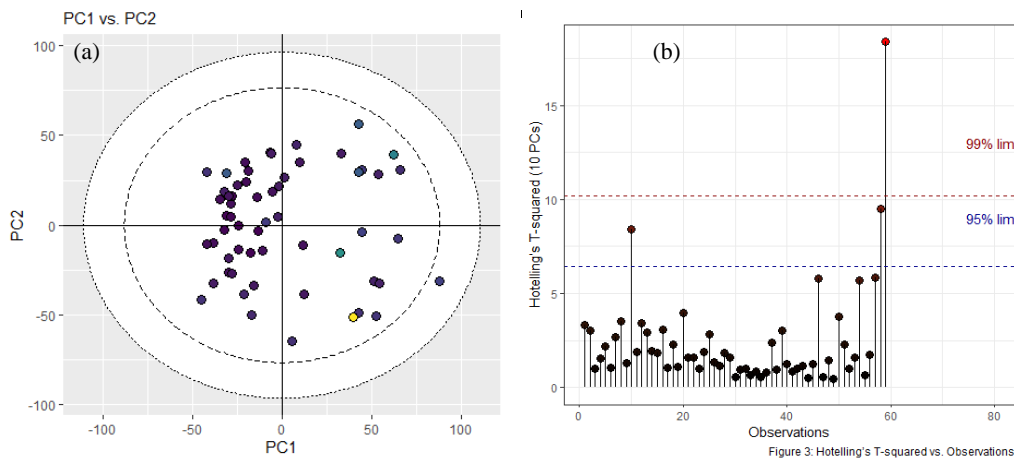


Figure 4.8

Analyse des composantes principales des clones de Saule PCA des clones de Saule basé sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivée seconde dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} : (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tous les composants principaux

4.2.2 Spectres Infrarouges proche des échantillons des conifères étudiés

4.2.2.1 Spectres Infrarouges proches des échantillons de pin

Le spectre infrarouge proche moyen de chaque biomasse de pin ainsi que les spectres des différents sites ont été calculées et traités par raffinage, normalisation et dérivée seconde et superposée comme montre les figures 4.9 et 4.10 pour montrer la variation des propriétés chimiques en fonction de ces deux facteurs (type de biomasse et sites).

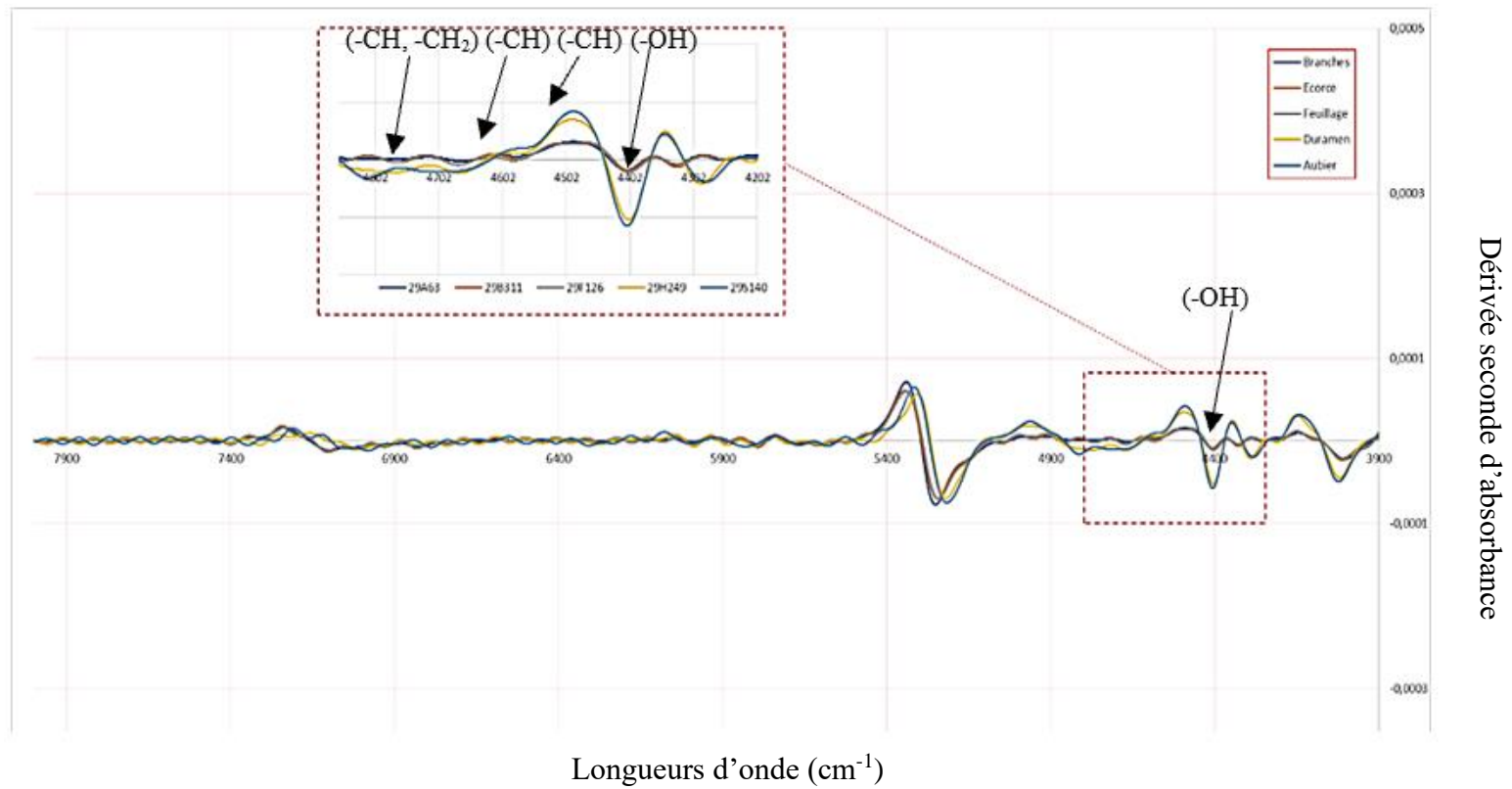


Figure 4.9

Spectres infrarouges proches de différentes biomasses de Pin tordu

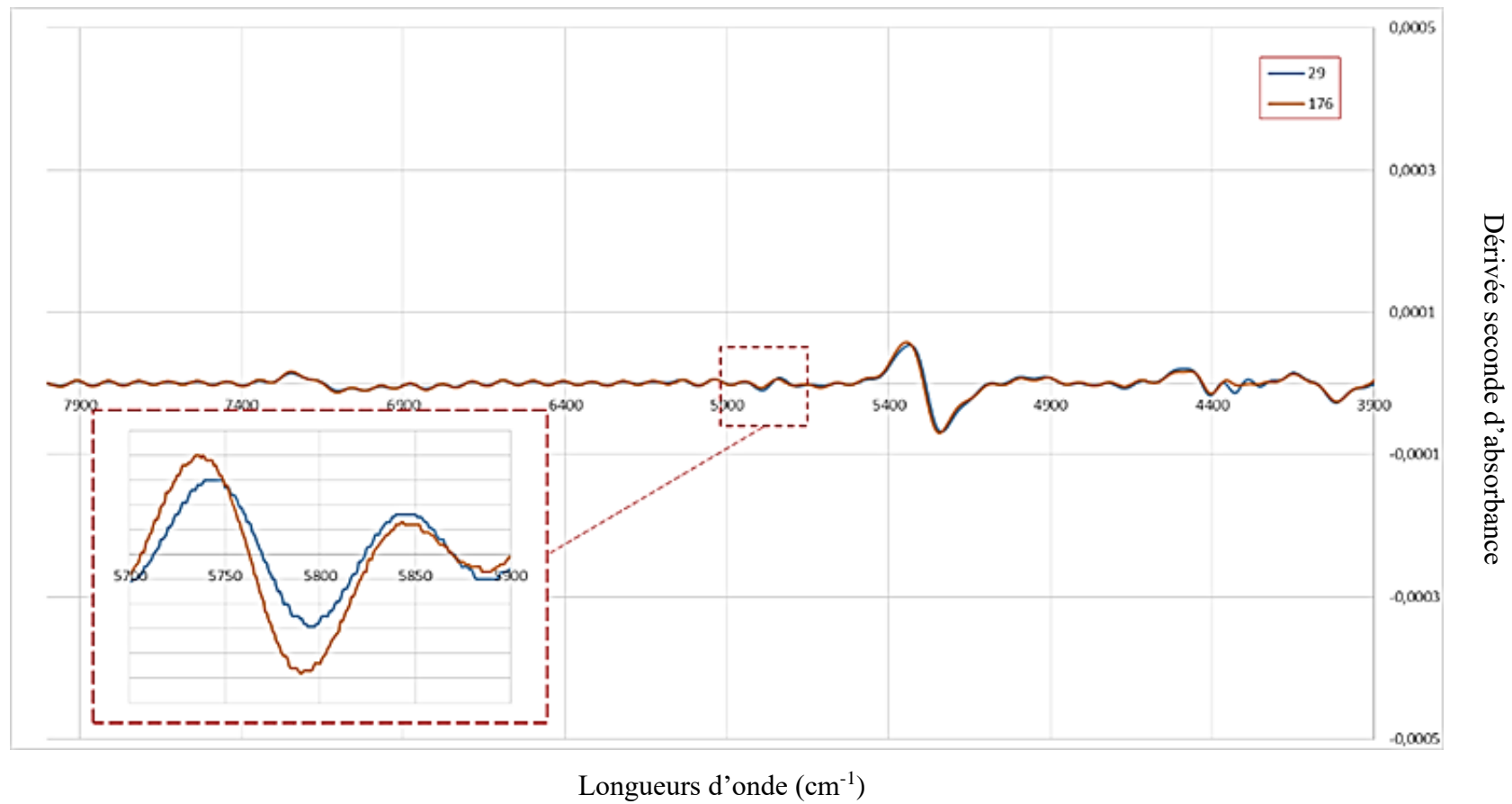


Figure 4.10

Spectres infrarouges proches des biomasses de Pin tordu cultivées de différents sites

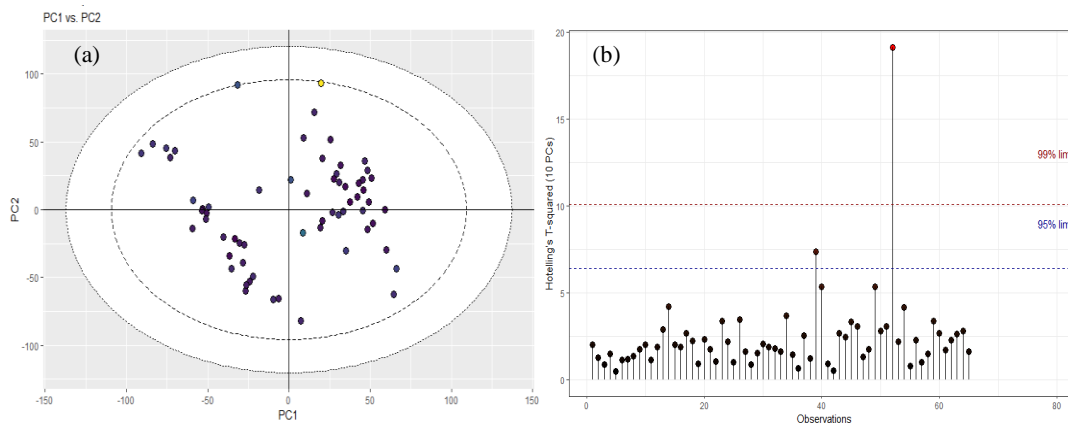


Figure 4.11

Analyse des composantes principales de biomasse de pin tordu basé sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivé seconde dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tout le composant principaux

4.2.2.2 Spectres Infrarouges proches des échantillons d'épinettes

Le spectre infrarouge proche moyen de chaque biomasse d'épinette ainsi que les spectres des différents sites ont été calculés et traités par raffinement, normalisation et dérivée seconde et superposés comme montre les figures 4.12 et 4.13 pour montrer la variation des propriétés chimiques en fonction de ces deux facteurs (type de biomasse et clones).

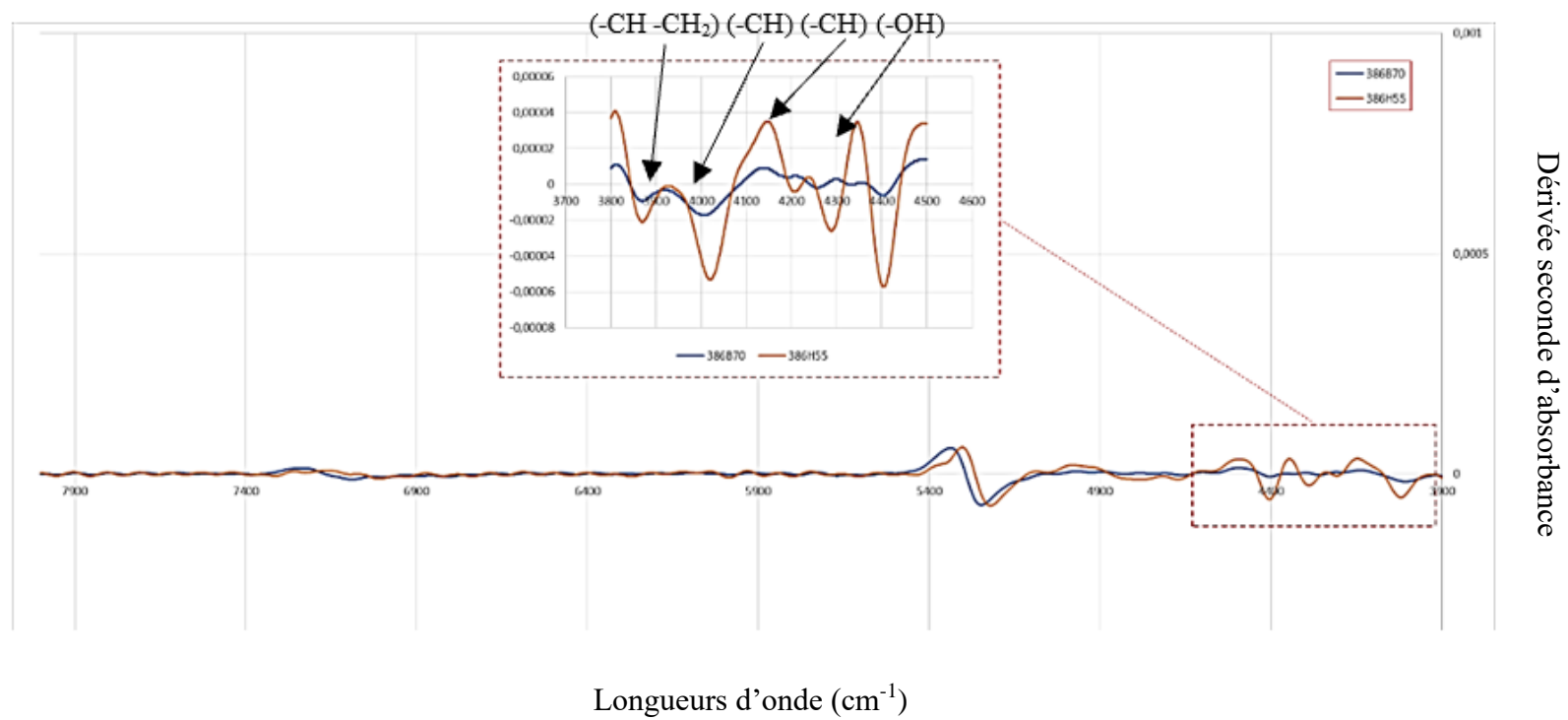


Figure 4.12

Spectres infrarouges proches des différentes biomasses (bois et écorce) d'épinette blanche

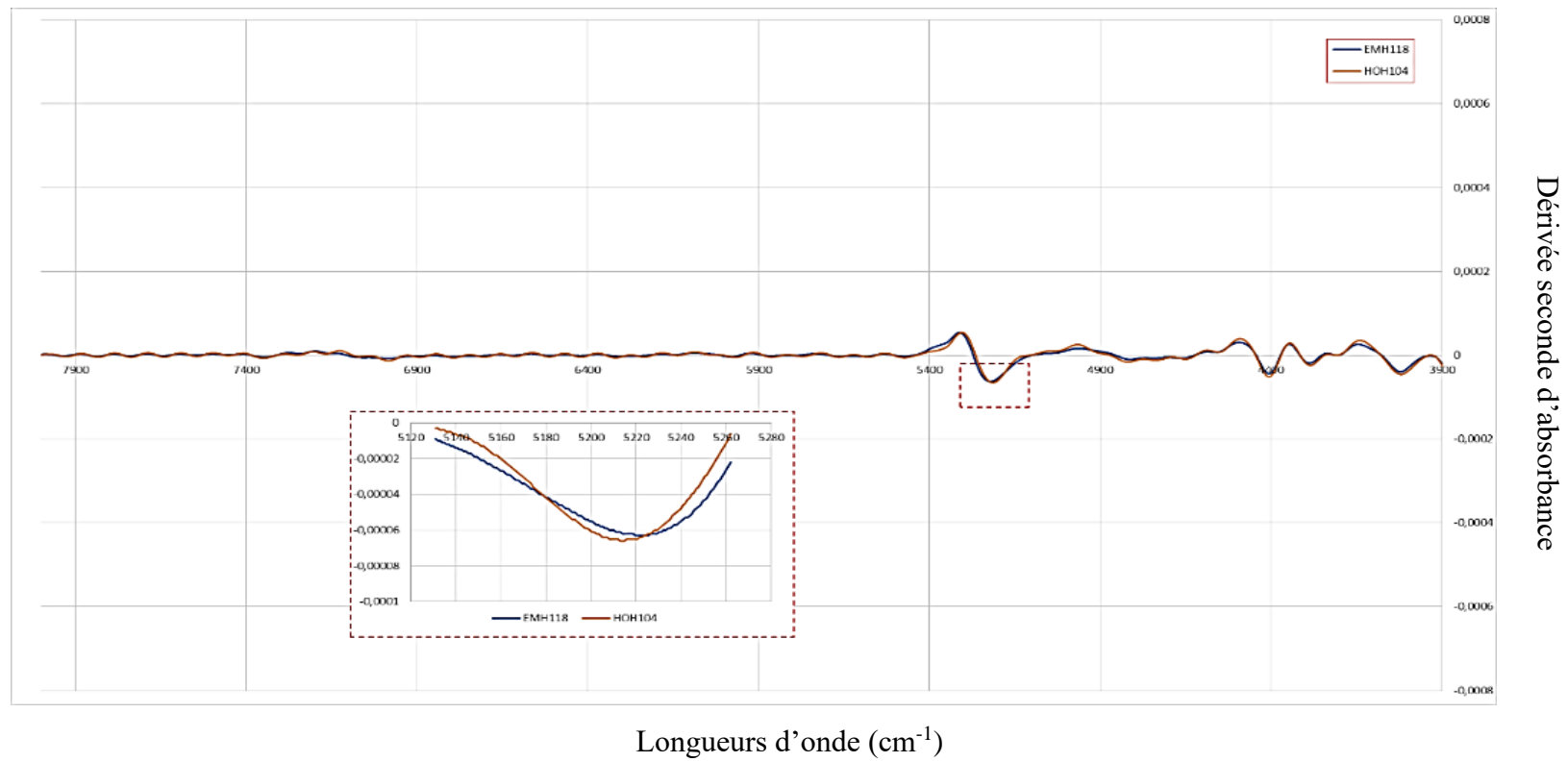


Figure 4.13

Spectres infrarouges proches des biomasses d'épinette cultivée de différents sites

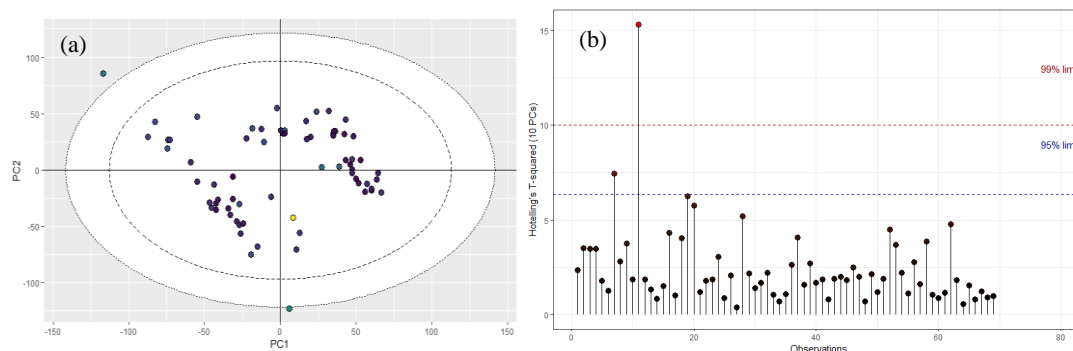


Figure 4.14

Analyse des composantes principales des biomasses d'épinette blanche basée sur les Spectres bruts raffinés, normalisés et traités par dérivé second dans la gamme 8000-3900 cm^{-1} (a) graphes des « scores » en 2D (PC1-PC2) (b) graphes des « scores » sur tout le composant principaux

4.2.2.3. Interprétation des résultats

De la même manière que dans le cas des spectres de saule, on peut observer des courbes ayant la même allure. Cependant, il y a des variations qui peuvent être observées dans certaines bandes.

La bande d'absorption à 4202 cm^{-1} est attribuée à la deuxième harmonique de la déformation -OH de l'holocellulose. Une diminution de l'absorbance s'est produite dans les spectres de feuillage et de l'écorce. Les hémicelluloses sont des polysaccharides dont le degré de polymérisation est inférieur à celui de la cellulose. Les bandes d'absorption présentes aux longueurs d'onde 4403 cm^{-1} , 5882 cm^{-1} et 5802 cm^{-1} attribuées aux furanes/paranos sont dues à l'étirement et à la déformation de -CH₂ et à l'étirement de -CH. Un déplacement de la position de ces pics vers la région des longueurs d'onde supérieures s'est produit avec le changement de site dont l'échantillon est pris. Ceci confirme l'effet du site et des effets environnementaux sur les propriétés chimiques des biomasses (Sandak et al., 2017).

Dans le bois, la cellulose a une forte interaction avec l'eau en raison des trois groupes hydroxyles attachés au cycle glucopyranose. Les bandes d'absorption attribuées au

premier harmonique du mode fondamental d'étirement -OH ont été identifiées. Le mode fondamental d'étirement -OH ont été identifiées au nombre d'onde 4403 cm^{-1} , 4748 cm^{-1} , 6140 cm^{-1} , 6490 cm^{-1} , 6622 cm^{-1} , 6789 cm^{-1} . La bande d'absorption au nombre d'onde 7005 cm^{-1} , attribué aux groupes hydroxyles (-OH) des régions amorphes de la cellulose et de l'eau montrent des tendances claires de sa diminution dans les spectres de l'écorce. Une variation plus faible a été observée pour les zones semi-cristallins (4806 cm^{-1} , 5463 cm^{-1} , 5590 cm^{-1}) et cristalline (6290 cm^{-1}) de la cellulose.

La lignine dans le bois est chimiquement et physiquement liée à la cellulose et aux hémicelluloses formant un complexe polymère tridimensionnel qui contient des liaisons acétal, α -phényl, β -éther, phényl, β -glucosidique et hydrogène. L'absorbance des groupes fonctionnels à la lignine et aux extractibles à 4679 cm^{-1} a été réduite dans les spectres de feuillage indiquant une faible teneur en lignine dans cette biomasse.

De manière similaire aux échantillons de saule, l'étude des composantes principales du pin tordu et de l'épinette blanche (Figures 4.11 et 4.15) révèle qu'à un niveau de confiance de 99 %, deux échantillons de pin tordu ainsi que deux échantillons d'épinette blanche sont discernés comme étant aberrants. Ces échantillons pourraient potentiellement impacter négativement l'élaboration des modèles de prédiction, justifiant ainsi leur exclusion de l'analyse.

Une fois que nous avons appliqué des prétraitements à nos spectres infrarouges, identifié les propriétés chimiques spécifiques de chaque échantillon et éliminé ceux qui pourraient potentiellement être des valeurs aberrantes, nous pouvons maintenant procéder à la description du processus de développement des modèles de prédiction. Cette phase implique la création et la calibration de modèles basés sur les caractéristiques chimiques extraites des échantillons puis la validation de ces modèles par deux méthodes de validation pour tester la robustesse, la précision et l'applicabilité des modèles développés.

4.3. Modèles de prédictions de la composition chimique des biomasses

Après traitement mathématique et analyse statistique, seules trois combinaisons ont permis l'établissement de modèles de calibrations. Ces combinaisons sont la dérivée primaire, la normalisation et la dérivée seconde à partir des spectres bruts obtenus de 8000 à 4000 cm^{-1} . Les modèles ont été obtenus à partir d'une normalisation, de la dérivée première et de la dérivée seconde des spectres pour les dosages des extractibles, des lignines insolubles « Klason », de la cellulose, des hémicelluloses et des polysaccharides des trois essences de bois.

4.3.1. Modèle de prédiction des propriétés chimiques des biomasses de saule

4.3.1.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses de saule

Cinquante échantillons de saule constitués de trois types de biomasse représentant quatre clones de saule, ont été sélectionnés au hasard pour le développement de l'étalonnage. Le nombre de facteurs optimaux choisis pour un modèle d'étalonnage a un impact significatif sur sa capacité de prédiction. Lorsque le nombre de facteurs est trop faible, le modèle ne reflète pas entièrement les caractéristiques de la substance, ce qui entraîne une précision de prédiction plus faible. Trop de facteurs conduisent à un surajustement et donnent une précision de prédiction apparemment élevée. Cependant, lorsque le modèle est appliqué à des échantillons inconnus, l'effet de prédiction est faible, car le modèle n'est pas robuste. La validation croisée a été appliquée aux modèles d'étalonnage avec le plus petit nombre optimal de facteurs. Pour la teneur en extractible, Lignine Klason, Cellulose et hémicellulose, les nombres optimaux de facteurs sont respectivement de 10, 10, 11, 10, 5, 6, 5, 6 comme montré dans l'annexe IV représentant les graphiques du RMSEC et du RMSECV en fonction du nombre de facteurs. Les erreurs indiquent le choix final du nombre optimal de facteurs pour le paramètre individuel. Les paramètres d'étalonnage pour les différentes composantes sont résumés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1**Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasse de saule**

Paramètre statistique	Composition chimique (%)		
	R ² calibration	R ² Validation croisée	R ² prédiction
Extractibles	0,98	0,70	0,96
Lignines	0,98	0,62	0,78
Cellulose	0,98	0,79	0,82
Hémicelluloses	0,75	0,84	0,66
Glucose	0,99	0,98	0,96
Xylose	0,99	0,98	0,83
Arabinose	0,99	0,99	0,98
Mannose	0,97	0,99	0,99

Les résultats statistiques reflètent une performance de calibration généralement élevée (sauf dans le cas de l'hémicellulose). Les valeurs de R² et R²cv sont entre 0,99 et 0,62 (sauf dans le cas de l'hémicellulose), et les RMSEC et RMSECV correspondants sont entre 0,21 % et 1,74 % et entre 0,37 % et 6,03 %, respectivement. Les valeurs élevées de R² et les faibles valeurs de RMSE sont caractéristiques d'une bonne capacité de prédiction. De plus, les valeurs de R² et de RMSE pour la calibration et la validation croisée sont généralement similaires, ce qui indique que le modèle de calibration est robuste. Cependant, la robustesse n'est pas aussi bonne pour les modèles de la calibration des hémicelluloses, en raison de la plus grande différence entre les paramètres statistiques de la calibration et de la validation croisée.

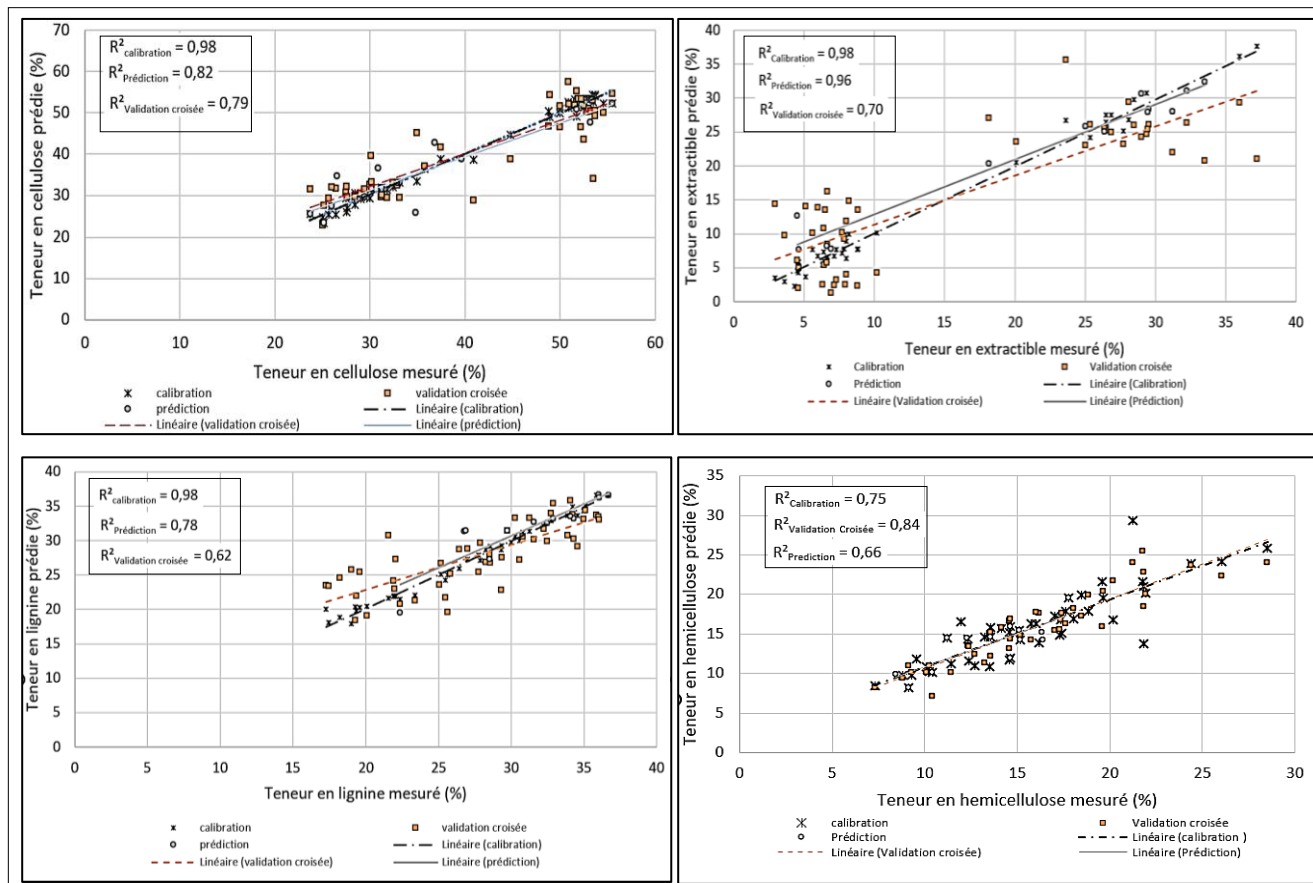


Figure 4.15

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structuraux de saule

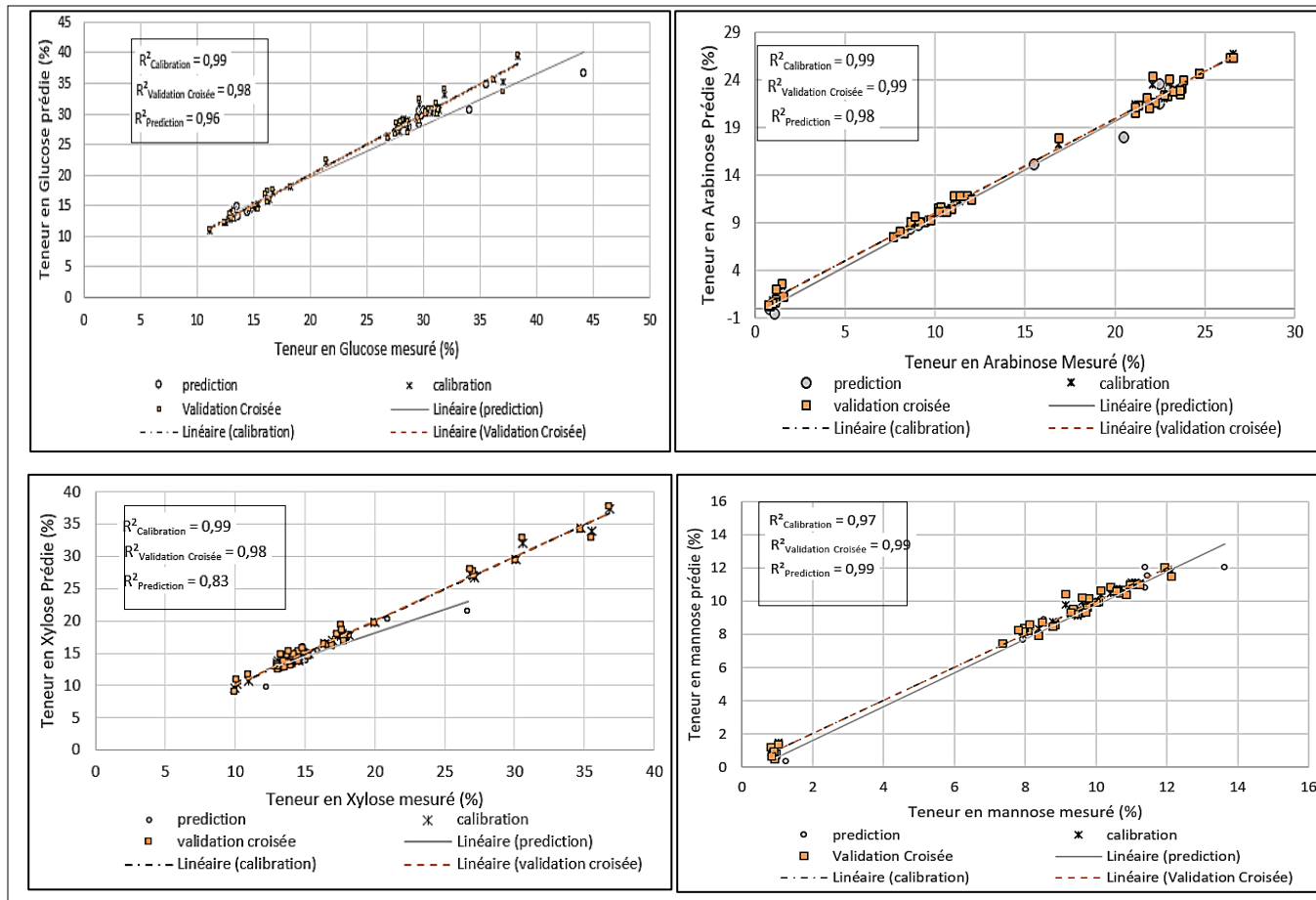


Figure 4.16

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides de saule

Les courbes de dispersion des propriétés mesurées par rapport aux propriétés prédites sont présentées dans les figures 4.15 et 4.16. En accord avec les résultats statistiques de calibration discutés précédemment, les distances des points de dispersion par rapport aux lignes de régression reflètent également que des calibrations appropriées ont été développées pour la teneur en cellulose, en lignine, en extractible et en polysaccharides, tandis qu'une performance de calibration relativement plus faible a été obtenue pour l'hémicellulose et la lignine.

4.3.1.2. Validation avec des échantillons tests de saule

Afin de tester la performance des étalonnages, une série d'échantillons de test (définis comme "inconnus" malgré la disponibilité de valeurs de référence) a été utilisée pour valider la précision des prédictions. Les valeurs R_p^2 pour la teneur en cellulose, extractible, lignine et hémicelluloses ainsi que pour la teneur en glucose, xylose, arabinose et mannose sont respectivement de 0,82, 0,96, 0,78 et 0,66, 0,96, 0,83, 0,98 et 0,97 tandis que les RMSEPs correspondant sont respectivement de 0,77%, 5,29%, 2,96%, 3,30%, 2,62%, 1,83%, 1,02% et 0,65%. La similarité de précision entre l'ensemble d'étalonnage et l'ensemble de validation croisée suggère que les étalonnages sont robustes. Une comparaison détaillée des résultats de prédiction et des références est fournie dans l'annexe VI. En général, pour tous les composants chimiques, les erreurs standards de prédiction sont faibles, ce qui répond aux exigences d'application. Les modèles PLS sont appropriés pour le dépistage si le $RPD \geq 3$, pour le contrôle qualité si le $RPD \geq 5,0$ et pour la recherche appliquée si le $RPD \geq 8,0$ (Sandak et al., 2016). Les valeurs du RPD obtenues dans cette étude indiquent que les modèles pourraient être utiles pour le contrôle de qualité et la recherche appliquée dans les programmes d'agriculture tout en prédisant les teneurs en cellulose, la lignine, les extractibles et les polysaccharides.

4.3.2. Modèle de prédiction des propriétés chimique des biomasses de Pin tordu

4.3.2.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses de pin tordu

55 échantillons de pin tordu, trois par type de biomasse dans 4 sites, ont été sélectionnés au hasard pour le développement de l'étalonnage. Les dix restantes ont été utilisées pour tester la capacité prédictive des étalonnages. Le nombre de composants optimaux pour la calibration des composants chimiques ainsi que pour la validation croisée a été déterminée à partir les graphes de l'erreur RMSE en fonction de nombre de composants présentés dans l'annexe IV. Des résultats statistiques de chaque propriété du bois pour les ensembles d'étalonnage et de validation croisée des biomasses sont présentés dans le Tableau 4.2 et d'une façon plus détaillée dans l'annexe V. les courbes de dispersion de chaque propriété chimique de pin tordu présentées dans les Figures 4.17 et 4.18.

Les étalonnages des composants structurels de la paroi cellulaire et du polysaccharide des différentes biomasses ont donné des corrélations solides avec des coefficients de détermination R^2_C et R^2_{CV} allant de 0,75 à 0,99; des relations plus faibles ($R^2_{CV} \leq 0,7$) ont été observées dans les modèles de validation croisée de lignine.

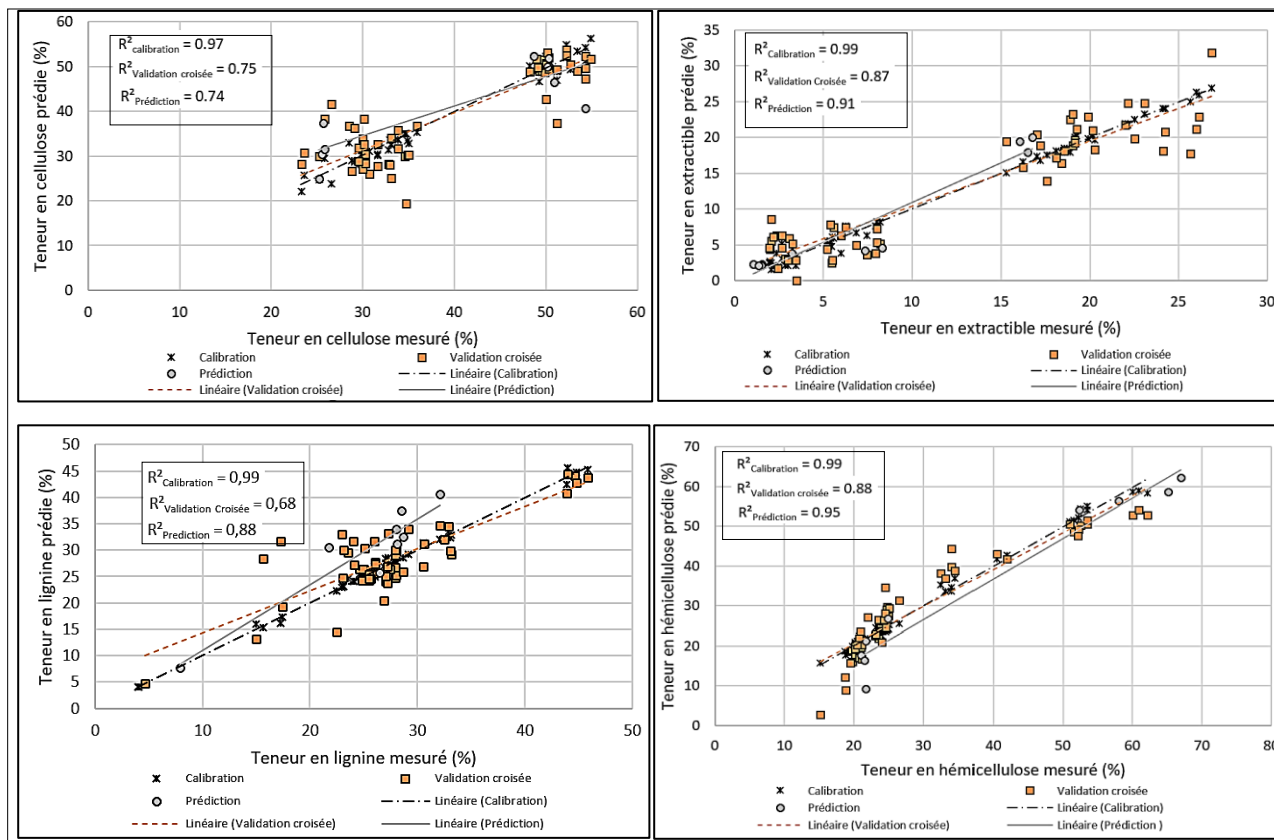


Figure 4.17

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structuraux de pin tordu

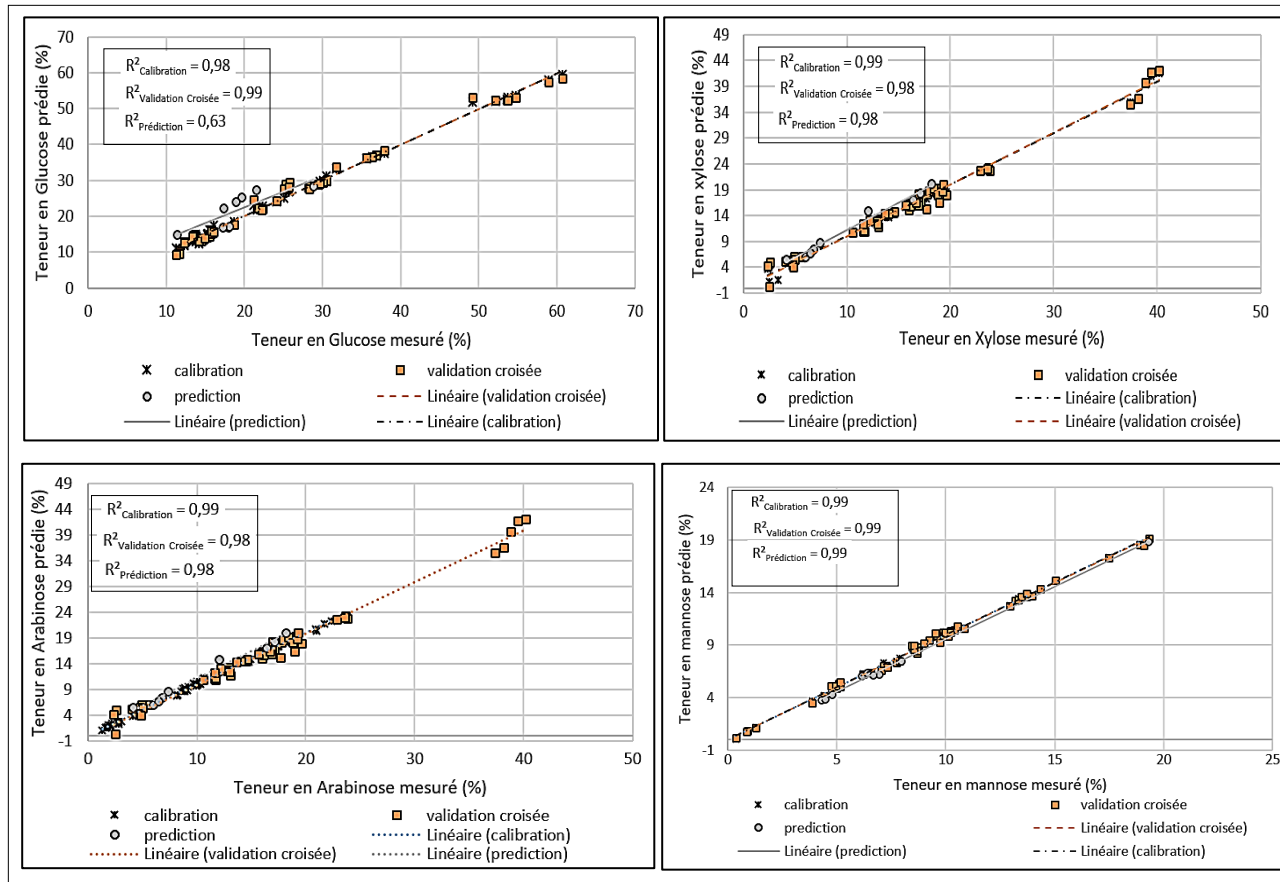


Figure 4.18

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides de pin tordu

Tableau 4.2**Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasses de pin tordu**

Paramètre statistique	Composition chimique (%)		
	R ² calibration	R ² Validation croisée	R ² prédiction
Extractibles	0,99	0,87	0,91
Lignines	0,99	0,68	0,88
Cellulose	0,97	0,75	0,74
Hémicelluloses	0,99	0,88	0,95
Glucose	0,98	0,99	0,63
Xylose	0,99	0,98	0,98
Arabinose	0,99	0,98	0,98
Mannose	0,99	0,99	0,99

4.3.2.2. Validation avec des échantillons tests de pin tordu

Les tableaux dans l'annexe VI représentent les résultats de prédiction de 10 échantillons de pin tordu dont le site est différent des sites utilisés dans la calibration. Les valeurs R_p^2 pour la teneur en cellulose, extractible, lignine et hémicelluloses ainsi que pour la teneur en glucose, xylose, arabinose et mannose sont respectivement de 0,74, 0,91, 0,88 et 0,90, 0,63, 0,98, 0,98 et 0,99 tandis que les RMSEPs correspondant sont respectivement de 6,43% , 2,30% , 2,21% , 6,77%, 1,32% , 1,46%, 0,93% et 0,48520% . La similarité de précision entre l'ensemble d'étalonnage et l'ensemble de validation croisée suggère que les étalonnages sont robustes.

Les valeurs du RPD obtenues dans cette étude indiquent que les modèles pourraient être utiles pour les programmes de contrôle de qualité tout en prédisant les teneurs en cellulose, en lignines, en extractibles et pour les polysaccharides.

4.3.3. Modèles de prédiction des propriétés chimique des biomasses d'épinette blanche

4.3.3.1. Analyse statistique de la calibration des biomasses d'épinette blanche

Cinquante échantillons d'épinette blanche, répartis en trois échantillons par type de biomasse sur quatre sites différents, ont été choisis au hasard pour créer le modèle d'étalonnage. Les 14 échantillons restants ont été réservés pour évaluer la capacité prédictive du modèle. Le nombre optimal de composants pour calibrer les propriétés chimiques a été déterminé en examinant les graphiques montrant l'erreur RMSE en fonction du nombre de composants, comme illustré dans l'annexe IV. Le Tableau 4.3 présente les coefficients de régression de chaque propriété du bois à la fois pour les ensembles de calibration et de prédiction. Les courbe de dispersion de chaque modèle sont présentées dans les figures 4.19 et 4.20.

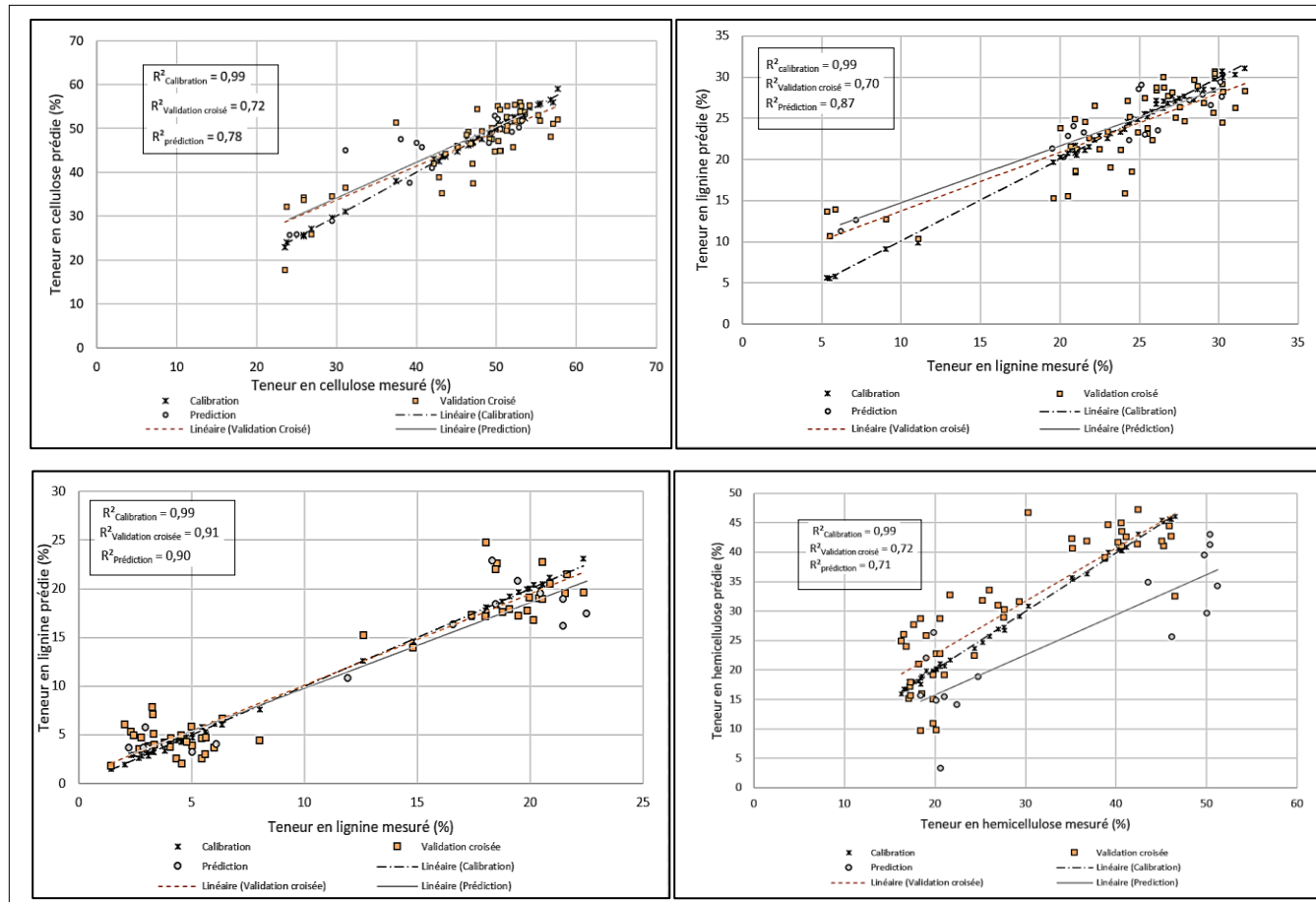


Figure 4.19

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des composants structuraux d'épinette blanche

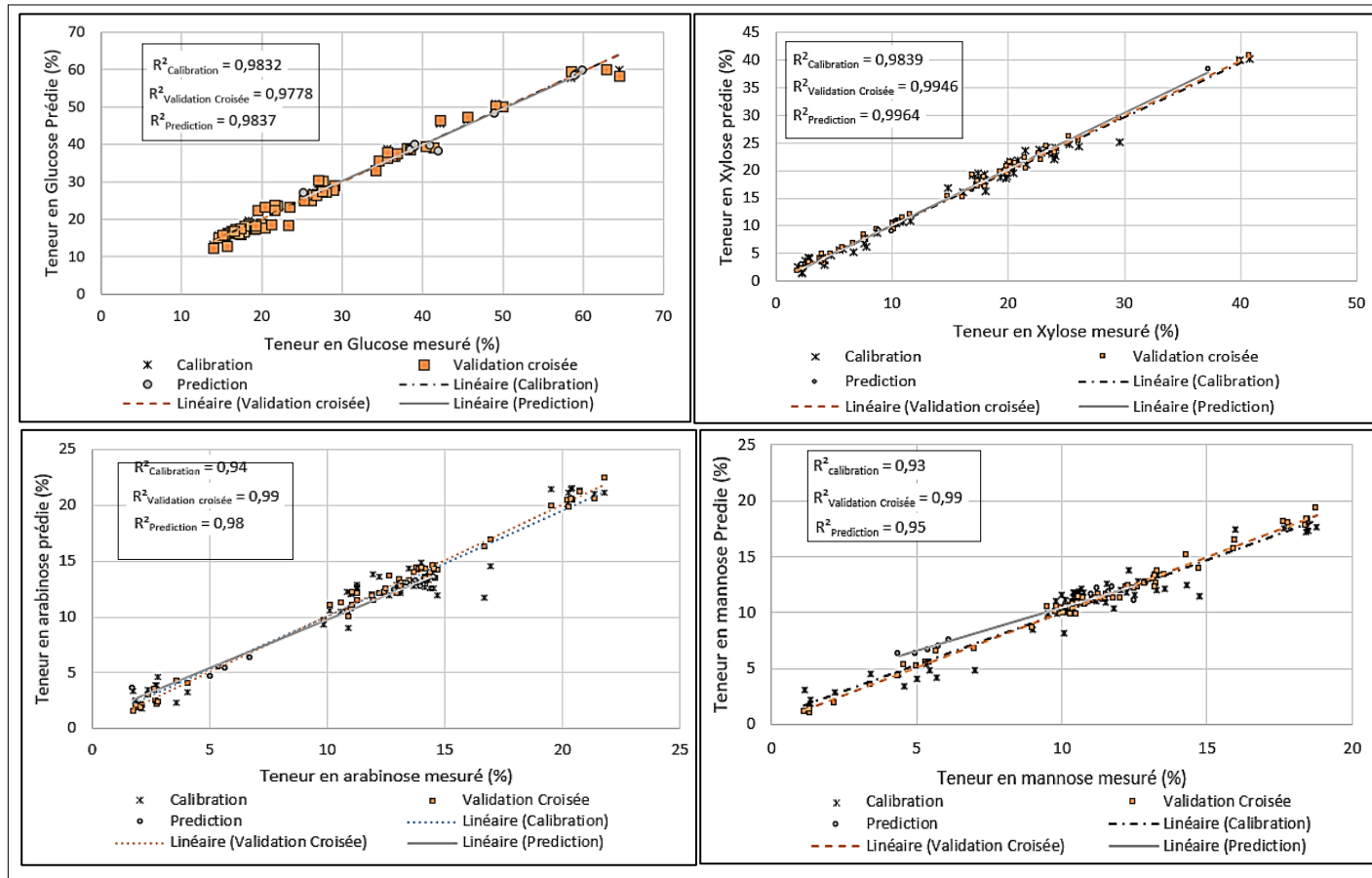


Figure 4.20

Courbes de dispersions des modèles de prédiction des polysaccharides d'épinette blanche

Tableau 4.3**Coefficients de régression des modèles de prédiction des propriétés chimiques des biomasse d'épinette blanche**

Paramètre statistique	Composition chimique (%)		
	R ² calibration	R ² Validation croisée	R ² prédiction
Extractibles	0,99	0,91	0,90
Lignines	0,99	0,70	0,87
Cellulose	0,99	0,72	0,78
Hémicelluloses	0,99	0,72	0,71
Glucose	0,98	0,97	0,98
Xylose	0,98	0,99	0,99
Arabinose	0,94	0,99	0,98
Mannose	0,93	0,99	0,95

4.3.3.2. Validation avec des échantillons tests d'épinette blanche

Les résultats de prédiction pour 14 échantillons d'épinette blanche sont présentés dans les tableaux de l'annexe VI, Ces échantillons proviennent de sites différents de ceux utilisés pour l'étalonnage, Les valeurs de R_p^2 pour les teneurs en cellulose, extractibles, lignine et hémicelluloses, ainsi que pour les teneurs en glucose, xylose, arabinose et mannose, sont respectivement de 0.78, 0.90, 0.87 et 0.71, 0.98, 0.99, 0.98 et 0.95, Les valeurs correspondantes des RMSEP sont respectivement de 1,21%, 2,45%, 2,90%, 3,46%, 1,42%, 0,62%, 0,82% et 1,18 %,

La cohérence de la précision observée entre l'ensemble d'étalonnage et l'ensemble de validation croisée apporte des éléments convaincants quant à la solidité des procédures d'étalonnage mises en place, Cette constance dans les performances des modèles entre

les deux ensembles de données suggère que les étalonnages ont été établis de manière fiable et qu'ils sont capables de généraliser efficacement à de nouvelles données,

En examinant les valeurs du Rapport de Prédiction de la Déviation (RPD) obtenues au cours de cette étude, il est possible de déduire que les modèles développés ont un fort potentiel pour être appliqués de manière bénéfique dans le cadre de contrôle de qualité, Ces modèles démontrent leur aptitude à non seulement prédire avec précision les teneurs en cellulose, lignine, extractibles et polysaccharides, mais également à fournir des informations pertinentes pour le dépistage, Cette double capacité à prédire avec précision et à identifier des caractéristiques clés les rend particulièrement pertinents pour des applications au sein de l'industrie de contrôle de qualité , ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour l'amélioration des processus de sélection et de gestion des biomasses forestières,

CHAPITRE V : CONCLUSIONS ET RETOMBÉES

5.1. Conclusions

Pour l'industrie de la transformation de la biomasse lignocellulosique, la connaissance précise de la composition chimique du bois jouera un rôle important pour son utilisation dans les procédés industriels utilisés ou en cours d'élaboration (Sandak et al., 2017). Dans cette optique, la qualité de la biomasse lignocellulosique devient un critère à prendre en compte à part entière dans le choix des options de conversion de ces biomasses, l'évaluation des caractères qui composent la qualité de la biomasse nécessite l'étude de leur variation sur un très grand nombre d'individus, Pour cela, les méthodes classiques de la chimie et de la biochimie pour l'analyse des constituants structuraux du bois (holocelluloses et lignines) ne sont plus adaptées pour l'analyse d'échantillonnages de grandes tailles, étant trop lourdes à mettre en œuvre, longue et coûteuse. La Spectrométrie proche infrarouge (SPIR) associée au développement des méthodes statistiques de chimiométrie représente une alternative très intéressante et maintenant couramment utilisée dans les laboratoires (Metrohm Monograph, 2013).

Les objectifs de recherche visant à établir la composition chimique des diverses biomasses issues de trois essences différentes et de développer des modèles de prédiction par spectroscopie ont été atteints avec succès. En utilisant des méthodes conventionnelles normalisées, nous avons pu caractériser 197 échantillons provenant de différentes essences, clones, sites et biomasses. Ces analyses ont permis de quantifier précisément les pourcentages de chaque composant structural dans chaque variété étudiée.

De plus, grâce à l'application de la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP), nous avons pu obtenir des données précises sur la teneur en

polysaccharides des biomasses. Les résultats ont confirmé l'hypothèse de recherche selon laquelle des variations significatives existent entre les diverses biomasses issues des différentes essences étudiées.

Le point fort de cette étude réside dans l'élaboration de modèles de prédiction non destructifs. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge proche (SIRP) a permis de créer des modèles de prédiction présentant des coefficients de corrélation satisfaisants, variant entre 0,6 et 0,99. Ces modèles démontrent ainsi leur efficacité pour caractériser chimiquement les biomasses de manière rapide et non destructive.

En résumé, cette recherche a contribué à une meilleure compréhension de la composition chimique des biomasses issues de différentes essences. Les résultats obtenus renforcent l'importance de l'analyse chimique dans le domaine de la biomasse et ouvrent la voie à des applications potentielles dans des secteurs tels que la production d'énergie, la chimie verte et la biotechnologie. Les hypothèses de recherche ont été validées, et les modèles de prédiction se sont révélés prometteurs pour des applications futures.

5.2. Retombées

Retombées industrielles. La caractérisation et la connaissance approfondie des propriétés chimiques des biomasses forestières ont un impact significatif sur l'industrie forestière. D'une part, ces informations permettent aux acteurs de l'industrie d'exploiter ces ressources à leur plein potentiel et d'explorer de nouvelles voies de conversion de cette matière première. Cela ouvre la porte à diverses applications industrielles, notamment dans les secteurs de l'énergie, des produits chimiques et des matériaux d'origine biologique. Par exemple, la biomasse forestière peut être transformée en biocarburants, en produits chimiques d'origine naturelle ou même en matériaux composites respectueux de l'environnement. Cette connaissance approfondie permet aux industries de maximiser l'utilisation de ces ressources renouvelables et de contribuer à la transition vers des méthodes de production plus durables.

D'autre part, le développement d'un outil de caractérisation des propriétés chimiques des biomasses forestières d'une manière rapide et non-destructive permet l'optimisation de la production de bioénergie. Cela inclut la sélection des biomasses appropriées, le réglage des paramètres de combustion et la gestion de la conversion en énergie. Ces améliorations augmentent l'efficacité énergétique et réduisent les coûts de production.

L'identification rapide des propriétés chimiques des biomasses forestières ouvre la voie aussi à la création de nouveaux produits et matériaux à partir de ces ressources. Cela inclut la fabrication de produits chimiques, de bioplastiques, de matériaux de construction et d'autres matériaux d'origine biologique.

Retombées environnementales. Sur le plan environnemental, l'utilisation de biomasse forestière revêt une importance cruciale, notamment dans le contexte actuel de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) pour lutter contre les changements climatiques. La biomasse forestière offre une solution prometteuse pour produire de la bioénergie et réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Par exemple, de nombreuses industries, telles que les producteurs de pâtes et papiers et de bois d'œuvre, utilisent les déchets ligneux, principalement l'écorce, comme source d'énergie. La chaleur générée par la combustion de ces déchets peut alimenter des turbines pour produire de l'électricité, réduisant ainsi la consommation de combustibles fossiles et les émissions de GES.

Sur le plan chimique, les résidus forestiers, tels que les troncs, l'écorce, les branches, les aiguilles, les feuilles et même les racines, peuvent être convertis en divers types de biocombustibles, solides, liquides ou gazeux. Ces biocombustibles peuvent servir de substituts aux combustibles fossiles, réduisant ainsi l'empreinte carbone des processus industriels et des systèmes de chauffage. Cette approche contribue non seulement à la réduction des émissions de GES, mais elle favorise également une gestion plus durable

des ressources forestières, en transformant les déchets en sources d'énergie renouvelable.

En conclusion, la caractérisation des biomasses forestières et leur utilisation innovante dans l'industrie ou pour la production d'énergie ont des répercussions positives à la fois sur le plan industriel et environnemental. Ces avancées ouvrent la voie à une utilisation plus efficace des ressources forestières tout en contribuant à la lutte contre les changements climatiques et à la réduction de l'empreinte carbone de divers secteurs industriels.

Implications pratiques : Utilisation des appareils NIR portatifs pour la caractérisation sur site et non destructive des propriétés chimiques des arbres.

Les progrès récents dans la miniaturisation des spectromètres NIR portatifs ont tiré parti de nouvelles microtechnologies telles que les MEMS (Micro-Électro-Mécaniques), les MOEMS (Micro-Opto-Électro-Mécaniques), les dispositifs à miroir numérique DMD™ ou les filtres linéaires à variation (LVFs), ce qui a conduit à une réduction drastique de la taille des spectromètres (le poids des spectromètres abordés dans cette communication varie entre 100 et 200 g) tout en permettant d'excellentes performances grâce à la mise en œuvre de haute précision des éléments essentiels dans le dispositif final (Wolfrum et al., 2020). La capacité de fabrication à grande échelle réduira encore les coûts et contribuera ainsi à une diffusion plus large de ces instruments,

Bien que la technique NIR soit généralement utilisée pour une large gamme d'applications industrielles liées à la qualité et au contrôle des matériaux, on peut utiliser ce type de spectre portatif NIR pour des applications pratiques de la vie quotidienne. De nos jours, l'analyse qualitative et quantitative est plus nécessaire que jamais, étant donné que l'échantillonnage du bois et des biomasses en général prend beaucoup du temps et besoin ainsi de ressources humaines et matérielles. Les progrès

réalisés dans la miniaturisation et l'accessibilité croissante des spectromètres NIR portatifs en font un outil attrayant pour lutter efficacement contre ces problèmes,

Par exemple, (Yan et al., 2019) ont utilisé cette technique pour caractériser chimiquement les fruits de murier d'une façon non destructive

RÉFÉRENCES

- Abrahamson, L., Kopp, R., Smart, L., et Volk, T. (2007). U.S. Patent Application No. 11/244,987 (United States).
- Abrahamson, L. P., Kopp, R. F., Smart, L. B., et Volk, T. A. (2014). Willow plant name 'Preble' (No. PP24, 537). Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States).
- Alonso-Esteban, J. I., Carochó, M., Barros, D., Velho, M. V., Heleno, S., & Barros, L. (2022). Chemical composition and industrial applications of Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.) bark and other non-wood parts. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 21, Issue 3, pp. 583–633). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s11157-022-09624-1>
- American Society for Testing and Materials ASTM E1655-17 (2017), Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
- Anderson, G. M. (1991). Signal-to-Noise Optimization of HPLC-Fluorometric Systems and their Application to the Analysis of Indoles (pp. 51–61). https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5952-4_5
- Argyropoulos, D. S. (2001). *Wood and Cellulosic Chemistry*. Second Edition, Revised and Expanded Edited by David N.-S. Hon (Clemson University) and Nubuo Shiraishi (Kyoto University). Marcel Dekker: New York and Basel. 2001. vii + 914 pp. \$250.00. ISBN 0-8247-0024-4. *Journal of the American Chemical Society*, 123(36), 8880–8881. <https://doi.org/10.1021/ja015237p>
- Arous, S., Koubaa, A., Bouafif, H., Bouslimi, B., Braghiroli, F. L., & Bradai, C. (2021). Effect of pyrolysis temperature and wood species on the properties of biochar pellets. *Energies*, 14(20). <https://doi.org/10.3390/en1420652>

- Association forestière des Cantons de l'Est., Canada. Ressources naturelles Canada., & Partenariat innovation forêt. (2008). Les grands pins au Québec : un choix d'avenir. Partenariat innovation forêt.
- Ben Cheikh, S. (2018). Conception de la chaîne logistique des bioraffineries forestières intégrées et vertes. École Polytechnique de Montréal.
- Berzins, V. (1966). Chemical composition of woods . Institut canadien de recherches sur les pâtes et papiers. Note, (61). .
- Birkett M. D ; Gambino, M. J. T. (1989). Estimation of pulp kappa number with near-infrared spectroscopy. *Tappi Journal.*, 72(9), 193–197.
- Burns, D. A., Schultz, T. P. (2007). FT/IR vs. NIR: a study with lignocellulose. In *Handbook of near-infrared analysis* (pp. 497–502). CRC Press.
- Candelier, K. (2013). Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- Chang, H.-M., & Sarkanen, K. V. (1973). Species variation in lignin – Effect of the species on the rate of kraft pulping. *Tappi* 56(3), 132-134.
- Chidester, G. H. , & P.S. Billington. (1937). Effect of varying the concentration of combined sulphur dioxide in soda-base sulphite pulping. *Paper Trade Journal*, 104(6), 39.
- Clermont, L. P., & Schwartz, H. (1951). The chemical composition of Canadian woods. *Pulp Paper Mag. Can.*, 52(13), 102.
- Costa, L. R., Ramalho, F. M. G., & Hein, P. R. G. (2022). Evaluating biofibers' properties and products by NIR spectroscopy. In *Advances in Bio-Based Fiber* (pp. 367–392). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824543-9.00023-2>
- Demirbas, A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental

- issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(2), 171–192.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>
- Dou, J., Galvis, L., Holopainen-Mantila, U., Reza, M., Tamminen, T., & Vuorinen, T. (2016). Morphology and overall chemical characterization of willow (*Salix* sp.) inner bark and wood: Toward controlled deconstruction of willow biomass. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(7), 3871–3876.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00641>
- Duret, X., Gérardin, P., & Masson, E. (2012). Spruce bark hydrolysis to optimize phenolic content. *Cellulose Chemistry and Technology* 46(9-10), 541-550.
- Elaine Cristina Lengoweski, Graciela Ines Bolzon de Muniz, & Umberto Klock. (2018). Potential use of NIR and visible spectroscopy to analyze chemical properties of thermally treated wood. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 627–640.
- Esbensen, K. H., Geladi, P., & Larsen, A. (2013). The Replication Myth 1. *NIR News*, 24(1), 17–20. <https://doi.org/10.1255/nirn.1349>
- Faulon, J.-L., Carlson, G. A., & Hatcher, P. G. (1994). A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood. *Organic Geochemistry*, 21(12), 1169–1179. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90161-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90161-9)
- Fearn, T. (2015). How to Use Replicate Spectra. *NIR News*, 26(4), 18–18.
<https://doi.org/10.1255/nirn.1535>
- Fengel, D., & Przyklenk, M. (1976). Studies on the alkali extract from beech holocellulose. *Wood Science and Technology*, 10(4), 311–320. <https://doi.org/10.1007/BF00350834>
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Elsevier Science.
- Fradinho, D. M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Jorge, F. C., Irle, M. A., Gil, M. H., & Pedrosa De Jesus, J. (2002). Chemical characterisation of bark and of alkaline bark

extracts from maritime pine grown in Portugal. In *Industrial Crops and Products* (Vol. 16). www.elsevier.com/locate/indcrop

Häggbloom, K.-E. (2018). *Basics of Multivariate Modelling and Data Analysis*. Princ. Compon. Anal, 39.

Hamad, A. M. A., Ates, S., Olgun, Ç., & Gür, M. (2019). Barks chemical composition. In *BioResources* (Vol. 14, Issue 3).

Han, S. H., & Shin, S. J. (2014). Investigation of solid energy potential of wood and bark obtained from four clones of a 2-year old goat willow. *Frontiers in Energy Research*, 2(JAN). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00005>

Harmsen, P. F. H. (Paulien). (2010). Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Wageningen UR, Food & Biobased Research.

Hatton, J. V. , & K. Hunt. (1995). Chemical properties of juvenile and mature wood from second-growth jack pine. *Pulping Conference*.

Hein, P. R. G., Pakkanen, H. K., & Dos Santos, A. A. (2018). Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, 26(3), eR03. <https://doi.org/10.5424/fs/2017263-11892>

Hodge, G. R., Acosta, J. J., Unda, F., Woodbridge, W. C., & Mansfield, S. D. (2018). Global near infrared spectroscopy models to predict wood chemical properties of Eucalyptus. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 26(2), 117–132. <https://doi.org/10.1177/0967033518770211>

Hoffmeyer, P., & Pedersen, J. G. (1995). Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 53(1), 165–170. <https://doi.org/10.1007/BF02716418>

- Holladay, J. E., White, J. F., Bozell, J. J., & Johnson, D. (2007). Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. <https://doi.org/10.2172/921839>
- Hotelling, H. (1992). The Generalization of Student's Ratio (pp. 54–65). https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0919-5_4
- J.G. Isebrands, & J. Richardson. (2014). Poplars and Willows: Trees for Society and the Environment (J.G. Isebrands & J. Richardson, Eds.). The Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Jones, P. D., Schimleck, L. R., Peter, G. F., Daniels, R. F., & Clark, A. (2006). Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 40(8), 709–720. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0085-6>
- Bakeev, K. A. (2010). *Process Analytical Technology* (K. A. Bakeev, Ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470689592>
- Kpogbemabou, D. (2011). Procédé de fabrication de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique biologiquement déstructurée. <http://www.theses.fr/2011POIT2267/document>
- Lindgren, F., & Rännar, S. (1998). Alternative partial least-squares (PLS) algorithms. *Perspectives in Drug Discovery and Design*, 12/14, 105–113. <https://doi.org/10.1023/A:1017077804312>
- Metrohm Monograph. (2013). A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes (8.108.5026EN).
- Newsholme, C. (1992). *Willows: the genus Salix*. Timber Press, Inc.

- Pasquini, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(2), 198–219. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>
- Pothier, D. Auger, I. (2011). un modèle de prévision de la croissance à l'échelle du peuplement pour les forêts du Québec (Mémoire de recherche forestière n° 163).
- Rowell, R. M. (1986). The chemistry of solid wood. *British Polymer Journal*, 18(5), 352–352. <https://doi.org/10.1002/pi.4980180524>
- R. W. Frei, & K. Zech. (1989). Selective sample handling and detection in high-performance liquid chromatography. Part B. Elsevier.
- Raisanen, T. and Athanassiadis, D. (2013) Basic Chemical Composition of the Biomass Components of Pine, Spruce and Birch. http://amazingribs.com/tips_and_technique/zen_of_charcoal.html
- R. Barnett, J., & Jeronimidis, G. (2003). *Wood Quality and Its Biological Basis*. Blackwell publishing.
- Rowell, R., Pettersen, R., & Tshabalala, M. (2012). Cell Wall Chemistry. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition* (pp. 33–72). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12487-5>
- Ruan, C., Liu, C., Hu, H., Guo, X.-L., Jiang, B.-P., Liang, H., & Shen, X.-C. (2019). NIR-II light-modulated thermosensitive hydrogel for light-triggered cisplatin release and repeatable chemo-photothermal therapy. *Chemical Science*, 10(17), 4699–4706. <https://doi.org/10.1039/C9SC00375D>
- Sandak, A., Sandak, J., Waliszewska, B., Zborowska, M., & Mleczek, M. (2017). Selection of optimal conversion path for willow biomass assisted by near infrared spectroscopy. *IForest*, 10(2), 506–514. <https://doi.org/10.3832/ifor1987-010>

- Sandak, J., Sandak, A., & Meder, R. (2016). Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: Hints and tips. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 24(6), 485–505. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1255>
- Schimleck, L. R., Evans, R., & Matheson, A. C. (2002). Estimation of *Pinus radiata* D. Don clear wood properties by near-infrared spectroscopy. *Journal of Wood Science*, 48(2), 132–137. <https://doi.org/10.1007/BF00767290>
- Schimleck, L. R., Mora, C., & Daniels, R. F. (2004). Estimation of tracheid morphological characteristics of green *Pinus taeda* L. radial strips by near infrared spectroscopy. *Wood and fiber science*, 527-535.
- Schimleck, L. R., Payne, P., & Wearne, R. H. (2005). Determination of important pulp properties of hybrid poplar by near infrared spectroscopy. *Wood and Fiber Science*, 462-471.
- Schwanninger, M., & Hinterstoisser, B. (2002). Klason Lignin: Modifications to Improve the Precision of the Standardized Determination. *Holzforschung*, 56(2), 161–166. <https://doi.org/10.1515/HF.2002.027>
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Gierlinger, N., & Hinterstoisser, B. (2011). Determination of Lignin Content in Norway Spruce Wood by Fourier Transformed near Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Regression Analysis. Part 2: Development and Evaluation of the Final Model. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(5), 331–341. <https://doi.org/10.1255/jnirs.945>
- Scott, R. P. W. (1986). *Liquid Chromatography Detectors*. Elsevier.
- Sharma, K. R., Kilemwa, A. M., Singh, N. B., & Lekha, C. (2005). Variability in wood properties of promising willow clones. In *International Journal of Lignocellulosic Products* (Vol. 2014, Issue 1). <http://ijlp.gau.ac.ir>

- Sirois, C. (2008). Valorisation des extraits de pin gris (*Pinus banksiana*) par l'étude de leur composition chimique et de leurs activités biologiques . Université du Québec à Chicoutimi. <https://doi.org/10.1522/030024003>
- Sjöström, E. (1981). Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press.
- Sjostrom, E. (1993). Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Elsevier Science.
- Skvaril, J., Kyprianidis, K. G., & Dahlquist, E. (2017). Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes: A review. In Applied Spectroscopy Reviews (Vol. 52, Issue 8, pp. 675–728). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1289471>
- Swift, D. E., Duchesne, I., Ung, C.-H., Wang, X., & Gagné, R. (2013). Impacts of Partial Harvesting on Stand Dynamics and Tree Grades for Northern Hardwoods of the Acadian Forest Region.
- Tappi, T. D. and C. (1988a). 204 om-88: Solvent extractives of wood and pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Tappi, T. D. and C. (1988b). 207 cm-88 : Solubility in hot water. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Tappi, T. D. and C. (1989). 264 cm-97: Preparation of Wood for Chemical Analysis. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Thiffault, E. (2019). Boreal forests and soils In Developments in soil science (Vol. 36, pp. 59-82). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63998-1.00005-7>
- Thygesen, L. G. (1994). Determination of Dry Matter Content and Basic Density of Norway Spruce by near Infrared Reflectance and Transmittance Spectroscopy. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2(3), 127–135. <https://doi.org/10.1255/jnirs.39>
- Timell, T. E. (1957). Carbohydrate composition of ten North American species of wood.

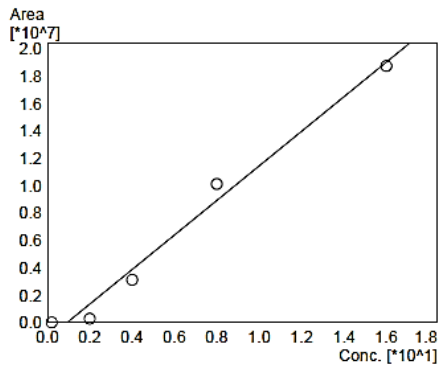
- Rials, T., Kelley, S. S., & So, C. L. (2002). Use of Advanced Spectroscopic Techniques for Predicting the Mechanical Properties of Wood Composites. *Wood and Fiber Science*, 34, 398–407.
- Tsoumis, G. (1991). *Science and technology of wood: structure, properties, utilization* (Vol. 115). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Tsuchikawa, S., & Kobori, H. (2015). A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *Journal of Wood Science*, 61(3), 213–220. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1467-x>
- Valentín, L., Kluczek-Turpeinen, B., Willför, S., Hemming, J., Hatakka, A., Steffen, K., & Tuomela, M. (2010). Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation. *Bioresource Technology*, 101(7), 2203–2209. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.052>
- Wang, X., Li, Y., Deng, Y., Yu, W., Xie, X., & Wang, S. (2016). Contributions of Basic Chemical Components to the Mechanical Behavior of Wood Fiber Cell Walls as Evaluated by Nanoindentation. *BioResources*, 11(3). <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6026-6039>
- Warmiński, K., Stolarski, M. J., Gil, Ł., & Krzyżaniak, M. (2021). Willow bark and wood as a source of bioactive compounds and bioenergy feedstock. *Industrial Crops and Products*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113976>
- Wienhaus, O. (1992). M. Lewin, J.S. Goldstein, *Wood structure and composition*. 512 S., 164 Abb., 32 Tab., Marcel Dekker Inc., New York 1991. (International Fiber Science and Technology). Hardcover, \$ 189,75. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 334(8), 729–729. <https://doi.org/10.1002/prac.19923340821>
- Williams, P. C., & Sobering, D. C. (1993). Comparison of Commercial near Infrared Transmittance and Reflectance Instruments for Analysis of Whole Grains and Seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1(1), 25–32. <https://doi.org/10.1255/jnirs.3>

- Wolfrum, E. J., Payne, C., Schwartz, A., Jacobs, J., & Kressin, R. W. (2020). A Performance Comparison of Low-Cost Near-Infrared (NIR) Spectrometers to a Conventional Laboratory Spectrometer for Rapid Biomass Compositional Analysis. *Bioenergy Research*, 13(4), 1121–1129. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10135-6>
- Yan, H., Xu, Y. C., Siesler, H. W., Han, B. X., & Zhang, G. Z. (2019). Hand-Held Near-Infrared Spectroscopy for Authentication of Fengdous and Quantitative Analysis of Mulberry Fruits. *Frontiers in Plant Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.01548>
- Yu, L., Liang, Y., Zhang, Y., & Cao, J. (2020). Mechanical properties of wood materials using near-infrared spectroscopy based on correlation local embedding and partial least-squares. *Journal of Forestry Research*, 31(3), 1053–1060. <https://doi.org/10.1007/s11676-019-01031-7>
- Zhang, S. Y., & Koubaa, A. (2009). Les résineux de l'Est du Canada: Écologie forestière, caractéristiques, transformation et usages. FPIinnovations.

ANNEXE I : Modèles de calibration de la machine HPLC

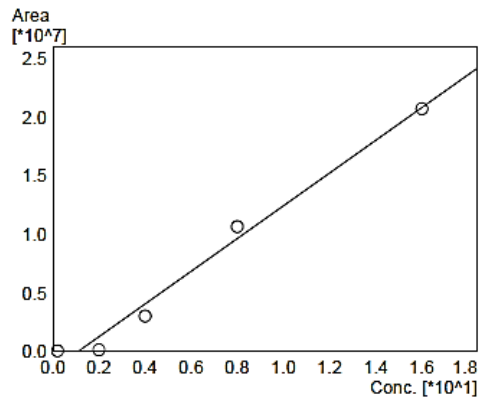
==== Shimadzu LabSolutions Calibration Curve ====

ID# : 1
 Name : Glucose
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=1.26213e+006*x-1.17002e+006$
 Rr1=0.9918639 Rr2=0.9837940 RSS=4.136419e+012
 MeanRF: 6.833897e+005 RFSd: 5.630202e+005 RFRSD: 82.386405
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 Weighted Regression : None
 Detector Name : Detector B



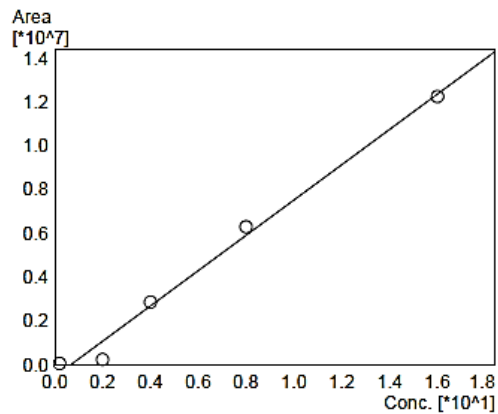
#	Conc.(Ratio)	MeanArea	Area
1	0.2	12915	12915
2	2	273441	273441
3	4	3114821	3114821
4	8	10126147	10126147
5	16	18738867	18738867

ID# : 2
 Name : Xylose
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=1.39743e+006*x-1.50919e+006$
 Rr1=0.9918981 Rr2=0.9838619 RSS=5.049225e+012
 MeanRF: 7.569239e+005 RFSd: 5.652929e+005 RFRSD: 74.682924
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 Weighted Regression : None
 Detector Name : Detector B



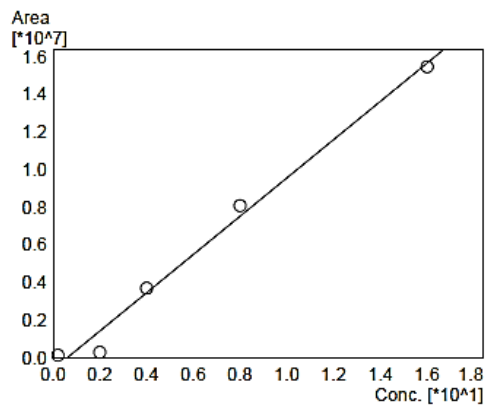
#	Conc.(Ratio)	MeanArea	Area
1	0.2	64130	64130
2	2	149803	149803
3	4	3039332	3039332
4	8	10664540	10664540
5	16	20738693	20738693

ID# : 4
 Name : Arabinose
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=805837x-530788$
 Rr1=0.9947871 Rr2=0.9896013 RSS=1.075615e+012
 MeanRF: 5.364101e+005 RFSD: 3.071520e+005 RFRSD: 57.260654
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 Weighted Regression : None
 Detector Name : Detector B



#	Conc.(Ratio)	MeanArea	Area
1	0.2	59268	59268
2	2	240001	240001
3	4	2859367	2859367
4	8	6290199	6290199
5	16	12233512	12233512

ID# : 5
 Name : Mannose
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=1.01718e+006x-609985$
 Rr1=0.9939942 Rr2=0.9880244 RSS=1.976833e+012
 MeanRF: 7.401932e+005 RFSD: 3.601221e+005 RFRSD: 48.652444
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 Weighted Regression : None
 Detector Name : Detector B



#	Conc.(Ratio)	MeanArea	Area
1	0.2	130486	130486
2	2	292755	292755
3	4	3702383	3702383
4	8	8081694	8081694
5	16	15461629	15461629

ANNEXE II : Analyse de la variance des facteurs étudiés sur les propriétés chimiques

Teneur en Extractibles des biomasses de Saule :

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Clone	5	627	125	18.589	6.61e-07 ***
Biomasse	1	4511	4511	669.098	< 2e-16 ***
hauteur	1	0	0	0.026	0.87399
Clone:Biomasse	4	176	44	6.524	0.00157 **
Clone:hauteur	5	22	4	0.666	0.65338
Biomasse:hauteur	1	1	1	0.139	0.71302
Clone:Biomasse:hauteur	4	24	6	0.908	0.47815
Residuals	20	135	7		

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Teneur en Cellulose des biomasses de Saule

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Clone	5	267.0	53.4	7.120	0.000569 ***
Biomasse	1	2667.2	2667.2	355.651	3.31e-14 ***
hauteur	1	0.9	0.9	0.121	0.732064
Clone:Biomasse	4	135.9	34.0	4.531	0.009082 **
Clone:hauteur	5	5.7	1.1	0.153	0.976684
Biomasse:hauteur	1	0.0	0.0	0.002	0.967822
Clone:Biomasse:hauteur	4	22.6	5.6	0.752	0.568130
Residuals	20	150.0	7.5		

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Teneur en Extractibles des biomasses de pin tordu

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
site	3	73	24.5	18.812	1.21e-07 ***
Biomasse	6	4260	709.9	545.178	< 2e-16 ***
site:Biomasse	17	216	12.7	9.758	3.90e-09 ***
Residuals	38	49	1.3		

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Teneur en Cellulose des biomasses de pin tordu

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
site	3	1821	607.0	357.57	<2e-16 ***
Biomasse	6	3935	655.9	386.36	<2e-16 ***
site:Biomasse	17	2641	155.3	91.51	<2e-16 ***
Residuals	38	65	1.7		

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Teneur en Extractibles des biomasses d'épinette blanche

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
site	3	26	8.7	14.040	1.93e-06	***
Biomasse	6	3986	664.3	1066.856	< 2e-16	***
site:Biomasse	18	57	3.2	5.114	7.58e-06	***
Residuals	41	26	0.6			

 signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Teneur en Cellulose des biomasses d'épinette blanche

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
site	3	123	40.9	25.61	1.70e-09	***
Biomasse	6	5481	913.4	572.54	< 2e-16	***
site:Biomasse	18	319	17.7	11.11	1.52e-10	***
Residuals	41	65	1.6			

 signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

ANNEXE III : Composition Chimiques détaillée des biomasses forestières

Tableau A3.1 : Composition chimique des différents clones de saule,

Clone	Biomasse	Composition chimique de la paroi cellulaire				Teneur en Polysaccharides			
		Extractibles	Lignine	Cellulose	Hémicellulose	Glucose	Xylose	Arabinose	Mannose
Otisco	Écorces	27,14 (2,36)**	31,15 (0,78)	34,91 (0,26)	9,80 (0,74)	12,84 (1,35)	13,74 (0,78)	8,62 (1,02)	7,87 (0,77)
	Brindille	6,50	26,86	30,88	22,26	38,33	36,79	8,00	8,48
	Bois	4,43 (0,08)	18,74 (0,51)	48,86 (0,04)	32,27 (0,44)	30,67 (0,92)	14,71 (0,96)	23,71 (1,29)	12,02 (0,72)
Preble	Écorces	36,60 (0,60)	35,03 (0,83)	36,82 (0,81)	15,71 (0,70)	15,59 (1,05)	17,20 (0,52)	10,02 (0,23)	9,71 (0,11)
	Brindille	7,92 (0,44)	29,57 (0,25)	29,63 (0,31)	23,20 (0,84)	37,00 (0,22)	35,51 (1,24)	0,94 (0,12)	0,90 (0,26)
	Bois	6,49 (0,05)	26,38 (1,35)	52,69 (0,96)	21,27 (1,96)	28,08 (0,7)	13,27 (1,01)	21,53 (0,08)	10,78 (0,53)
Jorr	Écorces	24,47 (1,92)	32,70 (1,27)	38,25 (1,28)	11,65 (0,64)	14,03 (1,42)	15,11 (1,86)	9,49 (1,23)	8,66 (0,57)
	Brindille	3,78 (0,82)	25,49 (0,33)	35,33 (0,41)	22,01 (0,45)	28,21 (0,85)	27,08 (1,24)	1,14 (1,85)	0,89 (0,32)
	Bois	7,40 (0,96)	30,34 (1,20)	51,72 (1,14)	23,73 (1,31)	28,87 (0,79)	14,11 (0,24)	22,98 (1,09)	9,90 (1,23)
Olof	Écorces	27,43 (0,64)	33,03 (1,85)	38,30 (0,87)	17,87 (0,37)	16,28 (1,08)	18,05 (0,86)	11,34 (1,74)	10,75 (0,95)
	Brindille	5,28 (1,91)	26,87 (0,11)	34,64 (1,19)	30,18 (1,31)	31,61 (1,22)	30,34 (0,88)	0,96 (1,76)	0,90 (0,80)
	Bois	7,92 (0,66)	20,92 (1,63)	52,59 (0,57)	23,09 (1,86)	30,28 (1,25)	14,64 (0,80)	23,7 (0,13)	9,64 (0,94)
Tora	Écorces	27,18 (1,82)	35,54 (0,46)	34,09 (0,55)	13,1 (1,9)	13,97 (0,71)	15,38 (1,17)	9,19 (0,97)	8,64 (1,32)
	Brindille	4,64	26,86	30,88	22,26	28,70	20,93	0,76	0,97
	Bois	5,26 (0,7)	22,00 (0,04)	52,19 (0,27)	26,54 (0,78)	34,83 (1,05)	13,66 (0,67)	17,95 (2,51)	12,29 (1,63)
India	Écorces	30,62 (1,00)	32,71 (0,69)	29,82 (1,02)	12,56 (1,55)	12,17 (1,46)	13,14 (3,04)	8,43 (1,06)	8,23 (0,2)
	Brindille	4,83 (0,29)	21,96 (0,40)	38,54 (1,09)	23,01 (0,99)	30,22 (0,52)	34,77 (1,21)	1,54 (0,21)	0,92 (0,09)
	Bois	7,23 (0,08)	17,38 (0,09)	50,90 (0,05)	30,94 (0,80)	30,31 (0,15)	14 (1,10)	26,49 (0,12)	11,05 (0,06)

** Valeur moyenne (écart-type)

Tableau A3.2 : Composition chimique des biomasses de Pin tordu,

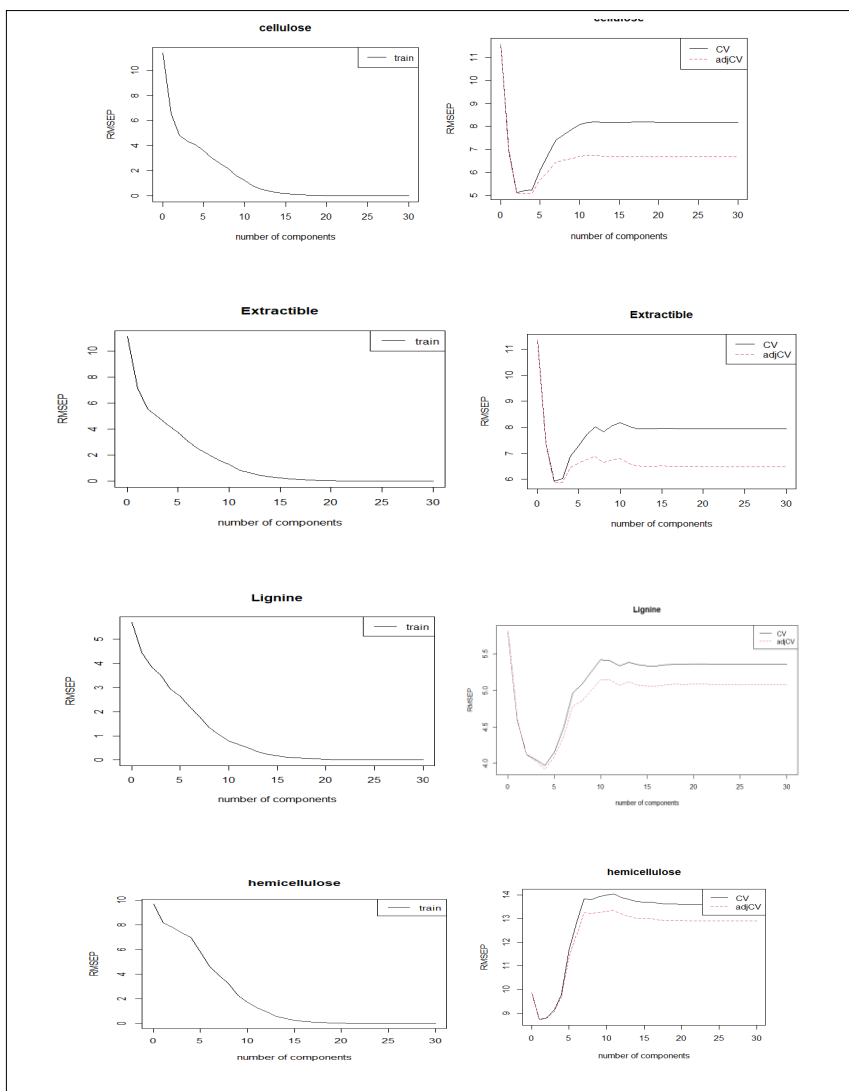
Site	Composition chimique					Teneur en Polysaccharides			
	Biomasse	Extractibles	Lignine	Cellulose	Hémicellulose	Glucose	Xylose	Arabinose	Mannose
245	Bois	2,17	24,11	25,78	20,11	25,10	4,72	8,91	7,14
	Écorce	22,18 (1,74)	32,74 (0,35)	32,15 (1,67)	13,62 (0,65)	13,12 (0,25)	15,64 (1,05)	8,66 (0,23)	8,34 (0,98)
	Aubier	2,33 (0,33)	25,36 (0,25)	49,74(0,31)	24,61 (0,21)	30,20 (0,43)	12,95 (0,61)	17,33 (1,26)	13,86 (0,66)
	Duramen	7,48 (0,62)	27,95(0,03)	49,72(0,44)	23,72 (0,61)	28,59 (1,62)	4,68 (0,03)	21,47 (1,05)	18,69 (0,97)
	Racine	5,38	29,18	51,1	19,72	25,81	38,15	1,74	5,09
	Branches	18,4	15,64	32,78	21,58	11,63	40,18	1,62	0,90
176	Bois	3,08	25,08	38,45	26,47	30,04	5,65	10,66	8,55
	Écorce	18,83 (0,77)	44,62 (0,55)	29,80 (0,54)	14,39 (0,48)	15,56 (0,52)	18,59 (1,18)	10,11 (1,21)	9,92 (0,99)
	Aubier	2,40 (0,24)	25,48 (0,49)	51,83 (1,14)	21,18 (0,40)	36,69 (0,98)	11,38 (0,55)	14,49 (0,86)	10,44 (0,64)
	Duramen	5,54 (0,23)	25,97 (0,97)	49,26 (0,53)	23,96 (0,29)	22,46 (0,04)	11,77 (1,12)	15,16 (0,66)	13,80 (0,93)
	Feuillage	23,07 (1,06)	4,34 (0,29)	23,35 (0,16)	21,12 (0,40)	25,21 (1,02)	17,62 (0,22)	2,80 (1,11)	4,43 (0,05)
	Racine	5,60	30,64	49,92	19,44	25,28	37,37	1,71	4,99
29	Branches	17,58	14,98	31,52	20,52	2,89	40,25	2,00	1,27
	Bois	2,08	22,45	26,49	20,49	25,70	4,83	9,12	7,31
	Écorce	18,66 (0,65)	26,17 (1,18)	32,17 (1,09)	12,05 (1,63)	14,77 (0,38)	17,75 (0,91)	9,81 (0,95)	9,59 (1,11)
	Aubier	3,22 (0,23)	27,21 (0,13)	53,86 (0,86)	19,6 (0,84)	53,55 (0,31)	12,87 (0,09)	2,03 (0,39)	4,99 (0,48)
	Duramen	7,99 (0,04)	28,26 (0,37)	51,19 (0,95)	20,64 (0,23)	59,83 (0,18)	2,45 (0,88)	12,73 (0,06)	6,80 (0,45)
	Feuillage	15,3	3,98	25,16	20,86	22,19	16,83	3,04	3,88
606	Racine	6,87	30,54	29,27	15,19	21,17	22,87	12,47	12,93
	Branches	18,09	17,25	32,51	30,24	11,65	39,42	1,31	0,35
	Bois	3,21	21,78	52,28	25,64	26,21	4,93	9,30	7,46
	Écorce	25,15 (1,42)	23,72 (0,82)	34,29 (0,71)	12,17 (0,56)	14,25 (0,92)	17,33 (1,27)	9,22 (0,21)	9,04 (0,72)
	Aubier	1,35 (0,15)	28,32 (0,25)	50,33 (0,22)	21,48 (0,25)	19,35 (0,37)	6,62 (0,86)	9,05 (1,49)	9,78 (0,64)
	Duramen	7,34	26,44	48,65	24,91	28,79	11,14	19,31	10,30
606	Feuillage	16,42 (0,26)	7,86 (0,02)	25,45 (0,19)	21,04 (0,68)	22,98 (0,7)	16,74 (0,01)	2,78 (0,53)	4,37 (0,31)
	Racine	8,33	32,05	54,27	13,68	11,33	12,01	7,64	6,35
	Branches	16,23	17,46	33,46	19,08	11,24	38,84	1,57	0,87

Tableau A3.3 : Composition chimique des biomasses de l'Épinette blanche,

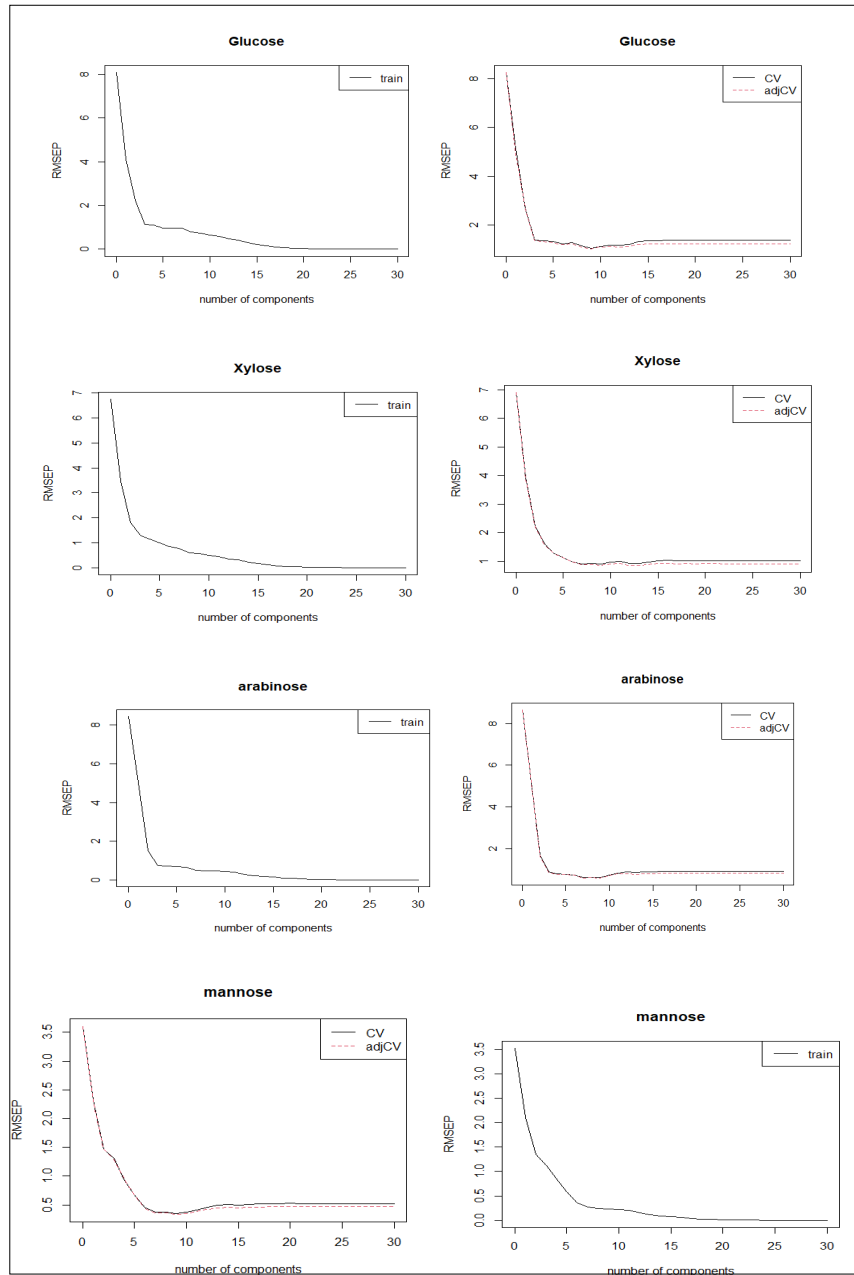
Site	Biomasse	Composition chimique				Teneur en Polysaccharides			
		Extractibles	Lignine	Cellulose	Hémicellulose	Glucose	Xylose	Arabinose	Mannose
386	Bois	4,07	24,38	46,25	29,37	41,36	7,78	14,68	11,78
	Écorce	20,57 (1,14)	30,97 (0,91)	41,14 (1,56)	10,58 (1,53)	17,57 (0,19)	21,70 (0,79)	12,22 (0,32)	11,22 (0,57)
	Aubier	3,17 (0,43)	29,30 (0,62)	51,43 (0,93)	19,45 (0,70)	35,66 (0,07)	10,39 (0,82)	14,29 (0,35)	10,58 (0,28)
	Duramen	4,99 (0,34)	29,82 (0,79)	51,81 (0,90)	19,32 (0,83)	28,35 (0,56)	4,24 (0,71)	20,63 (0,76)	17,91 (0,92)
	Feuillage	18,74	5,81	28,33	22,86	26,14	19,89	3,58	4,56
	Racine	6,35	24,23	28,16	20,61	27,62	40,82	1,86	5,45
	Branches	16,57	24,34	36,21	22,45	49,94	2,27	2,08	1,35
53	Bois	2,21	26,12	49,08	24,8	40,41	7,60	14,34	11,50
	Écorce	19,62 (1,06)	20,48 (0,52)	50,37 (0,36)	9,75 (0,97)	16,88 (0,97)	18,97 (0,55)	11,75 (0,53)	10,70 (0,19)
	Aubier	3,00 (0,09)	29,17 (0,62)	51,24 (1,12)	19,67 (0,93)	35,44 (0,93)	10,61 (0,05)	14,09 (0,94)	10,44 (0,63)
	Duramen	5,56 (0,52)	24,99 (0,08)	51,66 (1,5)	20,27 (0,38)	61,94 (0,48)	2,74 (0,05)	2,58 (0,23)	5,89 (0,93)
	Feuillage	21,97 (0,51)	6,64 (0,48)	24,57 (0,42)	27,02 (1,71)	18,91 (0,14)	16,08 (1,43)	2,71 (,0,55)	3,88 (0,79)
	Racine	2,75	23,16	50,64	26,2	23,42	25,30	13,80	14,31
	Branches	11,93	25,32	31,11	23,57	49,06	2,23	2,05	1,32
HO	Bois	2,31	25,3	49,45	25,25	40,86	7,68	14,50	11,63
	Écorce	19,05 (0,76)	23,39 (0,74)	46,48 (0,70)	11,21 (0,58)	17,75 (0,99)	20,62 (0,86)	12,08 (0,02)	12,22 (0,39)
	Aubier	3,44 (0,19)	27,57 (1,08)	53,79 (0,87)	20,80 (1,61)	39,60 (0,33)	9,90 (0,07)	13,45 (0,91)	11,63 (0,65)
	Duramen	4,49 (0,28)	26,33 (0,57)	56,74 (0,64)	17,05 (0,62)	56,70 (0,23)	2,34 (0,02)	5,89 (1,07)	5,76 (0,42)
	Feuillage	17,73 (0,31)	5,40 (0,07)	23,63 (0,12)	21,16 (0,24)	14,84 (0,49)	17,05 (0,48)	10,36 (0,53)	9,53 (0,98)
	Racine	3,24	20,91	52,1	26,99	25,18	37,22	1,70	4,97
	Branches	12,58	24,05	46,5	29,45	45,56	4,15	4,03	2,19
EM	Bois	1,44	24,89	37,45	22,66	35,61	6,70	12,64	10,14
	Écorce	20,65 (0,42)	20,89 (0,36)	48,84 (1,44)	13,39 (1,62)	19,99 (0,75)	24,48 (0,25)	13,73 (0,46)	12,89 (0,46)
	Aubier	2,58 (0,34)	26,64 (0,88)	50,31 (0,61)	20,58 (0,79)	21,34 (0,94)	22,57 (0,25)	13,96 (0,26)	13,00 (0,39)
	Duramen	5,69 (0,20)	30,53 (0,74)	51,55 (0,91)	17,27 (0,29)	26,01 (0,77)	5,59 (0,68)	21,09 (0,59)	16,89 (0,94)
	Feuillage	18,55 (0,53)	10,06 (1,01)	26,36 (0,47)	15,69 (0,41)	14,85 (0,52)	17,18 (0,99)	10,34 (0,06)	9,66 (0,33)
	Racine	8,03	25,81	49,82	24,37	27,04	39,97	1,83	5,34
	Branches	14,81	22,96	45,93	21,11	42,21	1,92	1,76	1,14

ANNEXE IV : Choix des composants principales des modèles de prédiction développés

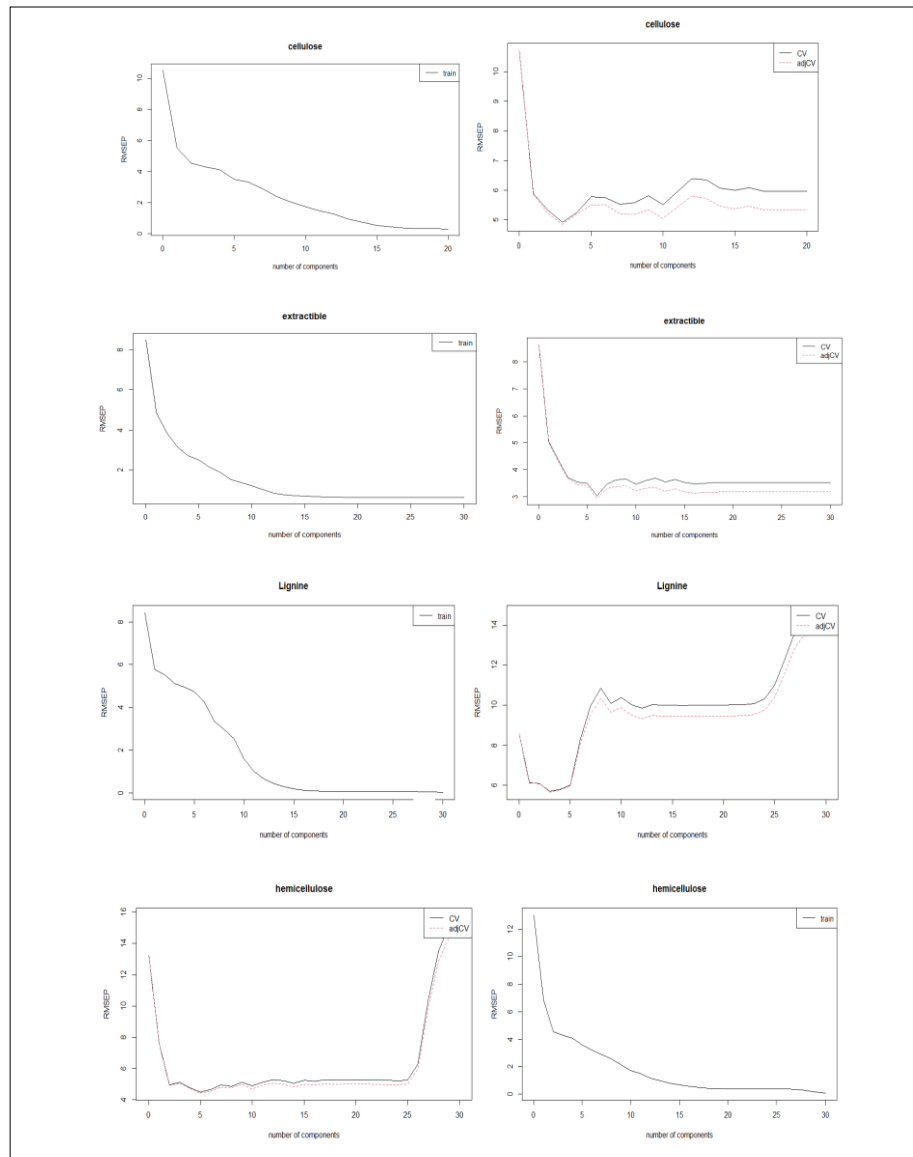
L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des biomasses de Saule



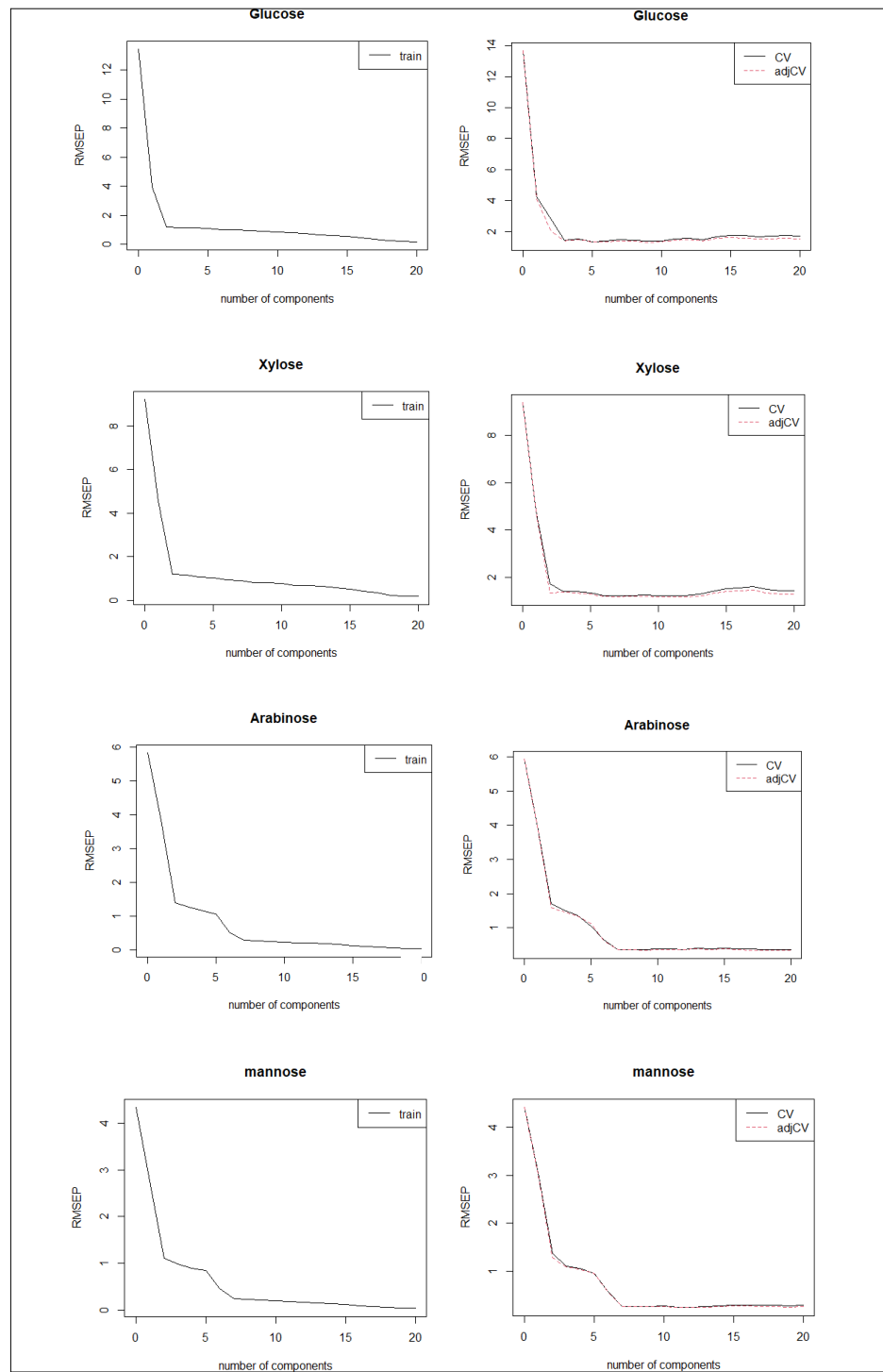
L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des polysaccharides des biomasses de Saule



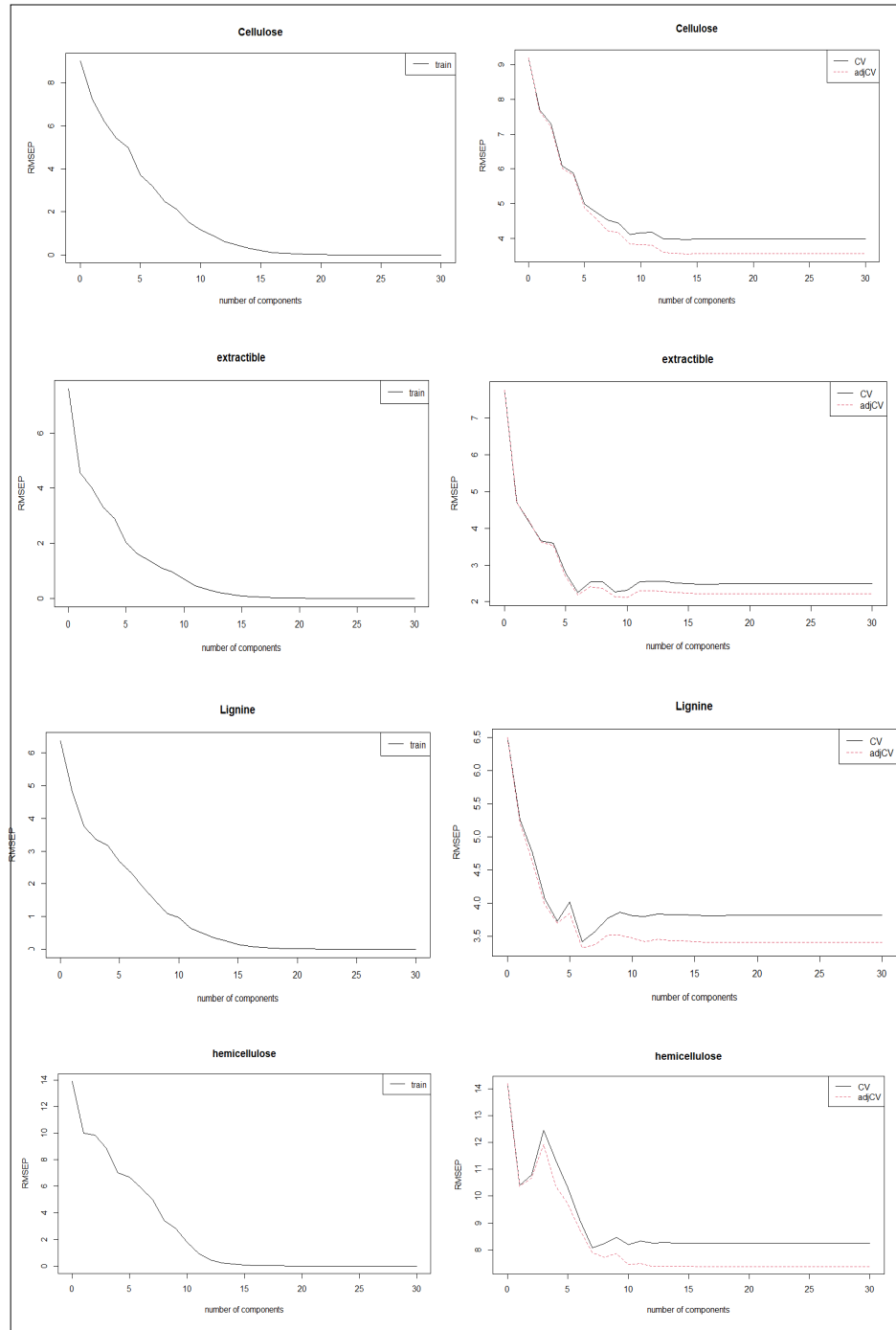
L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des biomasses de Pin tordu



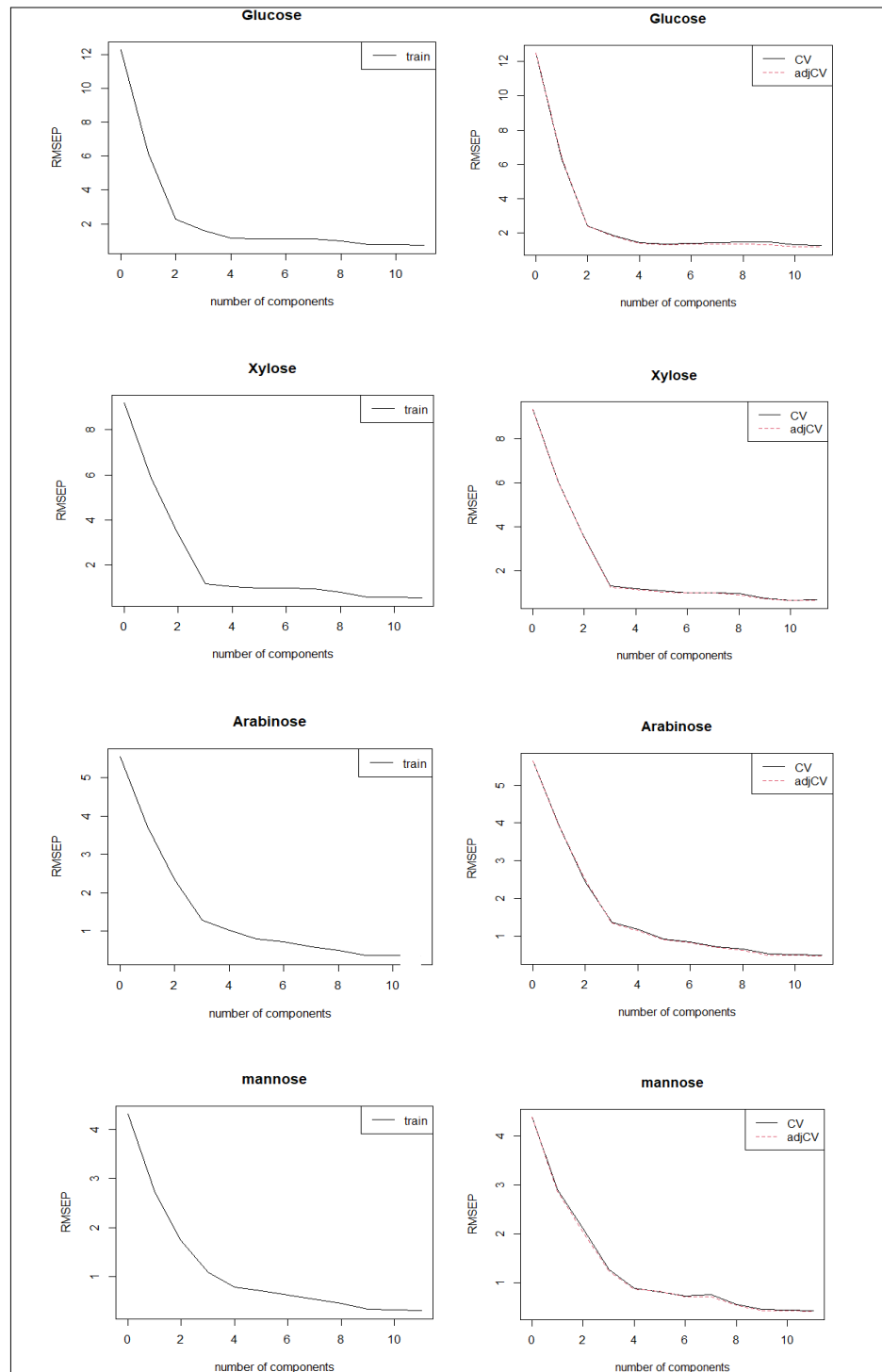
L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des polysaccharides des biomasses de Pin tordu



L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des biomasses d'épinette blanche



L'effet du nombre de facteurs sur le RMSEC et RMSEcv des polysaccharides des biomasses d'épinette blanche



ANNEXE V : Résultat statistiques de la calibration des modèles de prédiction

Tableau A5.1 : Résultats de prédiction détaillées des biomasses de Saule

Cellulose	R ² _c	0,98	Extractible	R ² _c	0,98
	R ² _{cv}	0,70		R ² _{cv}	0,79
	RPD	3,68		RPD	2,29
	Rmsec	0,77		Rmsec	1,29
	RMSE _{cv}	5,02		RMSE _{cv}	6,03
	adjcv	5,02		adjcv	5,87
Lignine	R ² _c	0,98	Hémicellulose	R ² _c	0,75
	R ² _{cv}	0,62		R ² _{cv}	0,84
	RPD	1,64		RPD	2,72
	Rmsec	0,77		Rmsec	1,74
	RMSE _{cv}	3,97		RMSE _{cv}	8,80
	adjcv	3,923		adjcv	8,78
Glucose	R ² _c	0,99	Xylose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,98		R ² _{cv}	0,98
	RPD	4,08		RPD	2,18
	Rmsec	0,65		Rmsec	0,51
	RMSE _{cv}	1,12		RMSE _{cv}	0,96
	adjcv	1,08		adjcv	0,91
Arabinose	R ² _c	0,99	Mannose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,99		R ² _{cv}	0,99
	RPD	8,13		RPD	6,24
	Rmsec	0,42		Rmsec	0,21
	RMSE _{cv}	0,76		RMSE _{cv}	0,37
	adjcv	0,73		adjcv	0,35

Tableau A5.2 : Résultats de Prédiction détaillés des biomasses de pin tordu

Cellulose	R ² _c	0,99	Extractible	R ² _c	0,97
	R ² _{cv}	0,88		R ² _{cv}	0,75
	RPD	2,03		RPD	2,93
	Rmsec	1,71		Rmsec	0,82
	RMSE _{cv}	4,72		RMSE _{cv}	3,02
	adjcv	4,38		adjcv	2,93
Lignine	R ² _c	0,99	Hémicellulose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,87		R ² _{cv}	0,40
	RPD	0,30		RPD	3,91
	Rmsec	0,63		Rmsec	1,15
	RMSE _{cv}	5,68		RMSE _{cv}	4,49
	adjcv	5,65		adjcv	4,44
Glucose	R ² _c	0,99	Xylose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,98		R ² _{cv}	0,98
	RPD	3,86		RPD	3,71
	Rmsec	0,87		Rmsec	0,76
	RMSE _{cv}	1,23		RMSE _{cv}	1,23
	adjcv	1,19		adjcv	1,17
Arabinose	R ² _c	0,99	Mannose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,98		R ² _{cv}	0,99
	RPD	6,34		RPD	9,92
	Rmsec	0,24		Rmsec	0,19
	RMSE _{cv}	0,39		RMSE _{cv}	0,27
	adjcv	0,37		adjcv	0,26

**Tableau A5.3 : Résultats de prédiction détaillées des biomasses d'épinette
blanche**

Cellulose	R ² _c	0,99	Extractible	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,91		R ² _{cv}	0,72
	RPD	8,19		RPD	3,35
	Rmsec	0,61		Rmsec	0,31
	RMSEcv	3,98		RMSEcv	2,24
	adjcv	3,57		adjcv	2,18
Lignine	R ² _c	0,99	Hémicellulose	R ² _c	0,99
	R ² _{cv}	0,70		R ² _{cv}	0,72
	RPD	2,43		RPD	1,30
	Rmsec	0,48		Rmsec	0,47
	RMSEcv	3,46		RMSEcv	8,06
	adjcv	3,15		adjcv	7,89
Glucose	R ² _c	0,98	Xylose	R ² _c	0,98
	R ² _{cv}	0,97		R ² _{cv}	0,99
	RPD	7,98		RPD	16,45
	Rmsec	0,76		Rmsec	0,54
	RMSEcv	1,28		RMSEcv	0,67
	adjcv	1,18		adjcv	0,65
Arabinose	R ² _c	0,94	Mannose	R ² _c	0,93
	R ² _{cv}	0,99		R ² _{cv}	0,99
	RPD	5,87		RPD	2,85
	Rmsec	0,36		Rmsec	0,32
	RMSEcv	0,50		RMSEcv	0,43
	adjcv	0,48		adjcv	0,48

ANNEXE VI : Résultats de prédiction des échantillons tests

Tableau A6.1 : Résultats de prédiction de la composition de la paroi cellulaire pour les "échantillons test" de saule

ID	%	Mesuré	Prédite	SEP*	%	Mesuré	Prédite	SEP		
TA1B03		31,2	31,77352	0,28676		29,01	30,62918	0,809591		
IN1B03		29,45	29,64809	0,099045		31,22	28,06454	1,577728		
IN1B13		33,15	33,17084	0,01042		32,24	31,07476	0,5826195		
IN2B03		32,85	33,08852	0,11926		25,02	25,83722	0,4086095		
IN2B13	Cellulose	25,17	23,4731	0,84845	Extractible	18,18	20,33998	1,079991		
JO303		23,71	25,44585	0,867925		33,52	32,42641	0,546797		
OT3W03		25,98	27,43888	0,72944		9,52	8,33502	0,5924905		
PR2W03		30,15	31,70621	0,778105		6,36	5,07832	0,640842		
PR2W13		31,27	31,78249	0,256245		9,45	7,93055	0,7597275		
TA1Tna		55,539	52,28525	1,626875		6,636	8,187511	0,7757555		
PR2Tna		34,81	25,78732	4,51134		6,92	7,742954	0,411477		
OL2Tna		39,63	38,77465	0,427675		4,64	7,71544	1,53772		
IN1Tna		30,88	36,50254	2,81127		4,54	12,69014	4,075069		
ID		%	Mesuré	Prédite		SEP	%	Mesuré	Prédite	SEP
TA1B03			36	36,7013		0,35065		14,65	11,98006	1,33497
IN1B03			31,57	32,70596		0,56798		8,45	9,91479	0,732395
IN1B13			32,46	32,51962		0,02981		10,41	10,11643	0,146785
IN2B03		32,9	33,21784	0,15892		9,15	8,15775	0,496125		
IN2B13	Lignine	29,73	31,43254	0,85127	Hémicellulose	15,1	15,41994	0,15997		
JO303		28,52	27,2919	0,61405		17,77	19,60728	0,91864		
OT3W03		34,3	33,23882	0,53059		15,14	14,26664	0,43668		
PR2W03		34,08	33,57666	0,25167		13,54	14,66715	0,563575		
PR2W13		36,05	36,23571	0,092855		14,65	15,9453	0,64765		
TA1Tna		36,69	36,63663	0,026685		11,207	14,55185	1,672425		
PR2Tna		26,76	31,39992	2,31996		16,35	15,26732	0,54134		
OL2Tna		26,86	31,48009	2,310045		16,41	14,27075	1,069625		
IN1Tna		22,36	19,51545	1,422275		12,26	14,54585	1,142925		

* SEP : erreur standard de prédiction

**Tableau A6.2 : Résultats de prédiction des polysaccharides pour les
"échantillons test" de Saule**

ID	%	Mesuré	Prédite	SEP	%	Mesuré	Prédite	SEP		
TA1B03		14,409	13,894	0,258		15,883	15,477	0,203		
IN1B03		13,536	14,800	0,632		14,884	16,093	0,604		
IN1B13		28,703	27,725	0,489		20,935	20,285	0,325		
IN2B03		35,592	34,733	0,429		15,058	13,859	0,600		
IN2B13	Glucose	34,076	30,502	1,787	Xylose	12,267	9,785	1,241		
JO303		12,917	12,646	0,136		14,247	13,914	0,167		
OT3W03		13,616	13,114	0,251		14,915	14,626	0,145		
PR2W03		44,185	36,663	3,761		26,653	21,579	2,537		
PR2W13		29,621	30,304	0,342		14,773	14,847	0,037		
TA1Tna		29,621	28,196	0,712		14,773	13,603	0,585		
PR2Tna		29,978	30,488	0,255		14,837	15,347	0,255		
ID		%	Mesuré	Prédite		SEP	%	Mesuré	Prédite	SEP
TA1B03			9,489	9,181		0,154		8,759	8,460	0,149
IN1B03			8,900	9,397		0,248		8,529	8,898	0,184
IN1B13		0,766	-0,032	0,399		0,975	0,472	0,252		
IN2B03	Arabinose	15,469	15,170	0,149	Mannose	10,951	10,858	0,046		
IN2B13		20,446	18,070	1,188		13,631	12,011	0,810		
JO303		8,585	8,421	0,082		7,940	7,677	0,132		
OT3W03		9,040	8,858	0,091		8,349	8,269	0,040		
PR2W03		1,063	-0,565	0,814		1,240	0,372	0,434		
PR2W13		22,450	23,650	0,600		11,384	12,049	0,332		
TA1Tna		22,450	21,608	0,421		11,384	10,807	0,288		
PR2Tna		22,988	23,109	0,060		11,447	11,518	0,036		

Tableau A6.3 : Résultats de prédiction de la composition de la paroi cellulaire pour les "échantillons test" de pin tordu

ID	%	Mesuré	Prédite	SEP	%	Mesuré	Prédite	SEP		
606F98		25,74	31,45283	2,856415		16,02	19,501034	1,740517		
606H195		48,65	52,29053	1,820265		7,34	4,299088	1,520456		
606R49	Cellulose	54,27	40,65325	6,808375	Extractible	8,33	4,591534	1,869233		
606S193		50,24	51,84957	0,804785		1,53	2,405707	0,437854		
606S194		50,22	50,17768	0,02116		1,5	2,247136	0,373568		
606S195		50,09	49,98184	0,05408		1,05	2,352121	0,651061		
606S252		50,79	46,52248	2,13376		1,35	2,175427	0,412714		
606W49		25,64	37,36638	5,86319		3,21	3,825055	0,307528		
ID		%	Mesuré	Prédite		SEP	%	Mesuré	Prédite	SEP
606F98			7,88	7,72232		0,07884		24,91	26,8544949	0,972247
606H195	Lignine	26,44	25,73231	0,353845	Hémicellulose	21,73	21,1918341	0,269083		
606R49		32,05	40,57684	4,26342		21,66	9,1524216	6,253789		
606S193		28,03	34,01014	2,99007		20,98	17,7826757	1,598662		
606S194		28,12	31,1314	1,5057		21,55	16,5198813	2,515059		
606S195		28,7	32,47021	1,885105		22,28	24,1432077	0,931604		
606S252		28,46	37,4484	4,4942		24,63	25,822702	0,596351		
606W49		21,78	30,47999	4,349995		23,54	21,890129	0,824935		

Tableau A6.4 : Résultats de prédiction détaillés des polysaccharides pour les "échantillons test" de pin tordu

ID	%	Mesure	Prédite	SEP	%	Mesure	Prédite	SEP		
606F98		17,964	17,017	0,474		18,122	20,116	0,997		
606H195		18,073	17,092	0,491		17,085	18,404	0,659		
606R49	Glucose	17,174	17,018	0,078	Xylose	16,400	17,092	0,346		
606S193		28,792	28,275	0,258		4,147	5,532	0,693		
606S194		11,337	15,014	1,839		12,011	14,939	1,464		
606S195		21,504	27,485	2,991		5,971	6,033	0,031		
606S252		19,643	25,339	2,848		6,748	7,507	0,379		
606W49		18,902	24,008	2,553		6,415	6,769	0,177		
ID		%	Mesure	Prédite		SEP	%	Mesure	Prédite	SEP
606F98			2,574	1,343		0,615		4,780	4,284	0,248
606H195		2,716	1,803	0,457		4,296	3,789	0,254		
606R49	Arabinose	2,854	1,828	0,513	Mannose	4,451	3,837	0,307		
606S193		21,313	20,813	0,250		19,308	18,854	0,227		
606S194		7,649	6,363	0,643		6,953	6,212	0,370		
606S195		8,353	7,811	0,271		6,142	6,053	0,044		
606S252		8,826	7,788	0,519		6,662	6,159	0,252		
606W49		9,362	8,977	0,192		6,391	6,340	0,026		

Tableau A6.5 : Résultats de prédiction de la composition de la paroi cellulaire pour les "échantillons test" d'épinette blanche

ID	%	Mesuré	Prédite	SEP	%	Mesure	Prédite	SEP
386A14		29,45	28,96895	0,240525		16,57	16,33123	0,119384
386S56		51,77	52,51029	0,370145		3,78	4,025036	0,122518
53W19		49,08	46,65268	1,21366		2,21	3,62775	0,708875
53S76		52,8	50,18919	1,305405		3,14	3,479266	0,169633
53S73		50,46	49,91852	0,27074		2,95	5,729421	1,389711
53S15		51,94	49,23119	1,354405		3,04	3,648596	0,304298
53S14	Cellulose	49,78	52,83892	1,52946	Extractibles	2,87	3,649532	0,389766
53R19		50,16	52,10611	0,973055		5,04	3,247527	0,896237
53H76		53,16	51,76276	0,69862		6,09	4,051332	1,019334
53H75		24,15	25,78324	0,81662		22,49	17,44075	2,524624
53H73		25	25,88676	0,44338		21,46	18,89635	1,281828
53F38		39,11	37,62725	0,741375		18,31	22,85961	2,274806
53F37		40	46,66354	3,33177		19,45	20,75082	0,650408
53B95		41,94	40,94112	0,49944		18,46	18,38054	0,039731
53B94		38,05	47,53394	4,74197		20,46	19,49234	0,483832
53B93		40,67	45,7426	2,5363		21,46	16,19897	2,630517
53B92	31,11	45,05557	6,972785	11,93	10,80666	0,561671		
ID	%	Mesure	Prédite	SEP	%	Mesure	Prédite	SEP
386A14		24,34	22,35645	0,991775		46,21	25,61954	10,29523
386S56		30,09	29,4239	0,33305		22,45	14,03751	4,206244
53W19		26,12	23,56153	1,279235		24,8	18,82165	2,989174
53S76		28,15	27,24365	0,453175		19,05	21,97037	1,460183
53S73		28,95	27,96323	0,493385		20,16	14,77171	2,694144
53S15		30,15	27,6845	1,23275		18,43	15,58502	1,422489
53S14	Lignine	29,46	26,62462	1,41769	Hémicellulose	21,06	15,46575	2,797124
53R19		25,08	29,10356	2,01178		20,65	3,248857	8,700572
53H76		24,91	28,58124	1,83562		19,89	26,30183	3,205917
53H75		7,12	12,66752	2,77376		VA	VA	VA
53H73		6,16	11,33496	2,58748		VA	VA	VA
53F38		20,82	24,08469	1,632345		50,07	29,62644	10,22178
53F37		21,46	23,35396	0,94698		51,24	34,27529	8,482357
53B95		20,19	20,36044	0,08522		49,76	39,45681	5,151597
53B94		19,48	21,38164	0,95082		50,42	42,94926	3,735369
53B93		20,46	22,9067	1,22335		50,37	41,19819	4,585906
53B92	25,32	23,07046	1,12477	43,57	34,88897	4,340515		

*VA : Valeur Aberrante

Tableau A6.6 : Résultats de prédiction des polysaccharides pour les "échantillons test" d'épinette blanche

ID	%	Mesure	Prédite	SEP	%	Mesure	Prédite	SEP		
53R19		48,9208	48,4162	0,2523		16,9668	16,5060	0,2304		
53H76		59,8873	59,8063	0,0405		2,3187	2,9585	0,3199		
53H75		59,0857	58,8262	0,1298		2,4357	3,0017	0,2830		
53H73		58,9093	58,3999	0,2547		2,2748	2,8927	0,3090		
53F38	Glucose	25,1850	27,0833	0,9491	Xylose	37,2269	38,3801	0,5766		
53F37		39,0116	39,5151	0,2518		10,4679	10,5120	0,0221		
53B95		38,4661	38,5598	0,0468		10,3409	10,2730	0,0340		
53B94		41,9122	38,1865	1,8628		9,9681	8,9687	0,4997		
53B93		39,0168	39,9564	0,4698		8,8584	9,1315	0,1365		
53B92		40,8663	39,8516	0,5073		7,6877	7,2107	0,2385		
ID		%	Mesure	Prédite		SEP	%	Mesure	Prédite	SEP
53R19			5,0193	4,7474		0,1360		4,3831	6,2762	0,9465
53H76		5,3571	5,5233	0,0831		5,7569	6,9711	0,6071		
53H75	Arabinose	5,6571	5,4974	0,0799	Mannose	5,4214	6,6238	0,6012		
53H73		6,6675	6,3862	0,1407		6,1184	7,5485	0,7151		
53F38		1,7050	3,6760	0,9855		4,9731	6,3290	0,6780		
53F37		12,8144	12,4773	0,1685		11,0362	11,6281	0,2960		
53B95		13,7275	13,2773	0,2251		11,7354	12,2255	0,2451		
53B94		13,9322	12,7499	0,5911		12,5275	11,0435	0,7420		
53B93		13,3597	13,1367	0,1115		11,2351	12,1276	0,4463		
53B92		14,5084	13,5743	0,4670		11,6376	11,8162	0,0893		