

N° d'ordre : 09/2007-M/CH

(REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE



FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie macromoléculaire

par :

M^{elle} Saida CHABANE

Sujet

**ETUDE DE LA STRUCTURE DES LIGNINES
ORGANOSOLV ET LEUR UTILISATION DANS
LES RESINES PHENOLIQUES**

Soutenu publiquement le 09/07/2007, devant le jury composé de :

M^r A. BAALIOUAMER	Professeur (U.S.T.H.B)	Président
M^r A. BENABOURA	Professeur (U.S.T.H.B)	Directeur de thèse
M^r F. METREF	Maître de conférence (U.S.T.H.B)	Examineur
M^{me} G. TABAK	Maître de conférence (U.S.T.H.B)	Examineur

Dédicace

A tout ceux que j'ai de plus chers au monde, ma mère et mon père

A mes très chers frères et soeurs

A mes deux beaux frères

A mon mari Abdel Kader

A tous les membres de ma belle famille.

Mes précieux et adorés : Hichem et Med Amine.

A toutes mes copines et ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail.

Saida

AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B).

Je tiens plus particulièrement à remercier monsieur le professeur *Ahmed BENABOURA* directeur du laboratoire pour la confiance qu'il m'a accordée en m'admettant dans le laboratoire et en me proposant ce sujet de recherche, ainsi que pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je suis très reconnaissante au professeur *O. BAALIOUAMER* de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Que madame *G. TABAK* et monsieur *F. METREF* reçoivent toute ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de ce mémoire. Leurs critiques ne seront que bénéfiques et constructives et me permettront d'aller de l'avant.

Mes vifs remerciements vont à monsieur *S. Hattali* pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail.

Que tous les membres du laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thio-Organique Macromoléculaire *NADJI, HADJOUT, CHIKHAOUI Djamilia, djahida, Hind, Samia, Nassima, Khadidja, Sihem, Ismahane, Djamilia KADA, Maamar, Khaled et Rabah* qui ont rendu ces années très enrichissantes pour moi et ont contribué à créer une ambiance chaleureuse au sein du laboratoire et pour

leurs encouragements pendant tout le long de ce travail trouvent ici mes sincères remerciement.

Enfin, je remercie les nombreuses personnes qui nous ont aidé dans ce travail par les analyses qu'ils nous ont faites en particulier Mr le professeur *José C. del Río* de l'institut de ressources naturelles et agrobiologique de seville (Espagne) pour les analyses de pyrolyse-chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (Py-GC/MS), monsieur le colonel *Ben Mohamed* de l'école militaire polytechniques de Borj el Bahri pour les analyses enthalpiques différentielles à balayage (DSC). Sans oublier madame Djamilia CHIKHAOUI, Nabila CHERIFI et Ouardia ZEKRI pour les autres analyses.

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Etude bibliographique

I-1. Lignine	3
I-1-1. Généralités	3
I-1-2. Biosynthèse	4
I-1-3. Structure	7
I-1-4. Composition	11
I-1-5. Biodégradation de la lignine	11
I-2. Méthodes de délignification	12
I-2-1- Isolement et propriétés physicochimiques de la lignine	12
I-2-2. Séparation à l'échelle du laboratoire	12
a)- voie directe	12
b)- voie indirecte	13
b-1. Lignine de Brauns	13
b-2. Lignine de Björkman (MWL)	13
b-3. Lignine d'enzymes cellulolytique (CEL)	14
b-4. Lignine extraite avec le dioxane acidifié	14
I-2-3. Délignification industrielle	15
1-Lignines alcalines	15
a)- Soda lignine	16
b)- Lignine Kraft	16
c)- Les lignosulfonates	16
2- Lignine organosolv	17
a- Alcell	18
b- Organocell	19

c- Acétosolv	19
I-3. Importance économique et utilisation de la lignine	22
I-4. Résines phénoliques	23
I-4-1. Résoles	23
I-4-2. Novolaques	25
I-5. Résines lignine -phénol -formaldéhyde	26
I-5-1. Modification Structurale de la lignine	27
I-5-1-1. Hydroxyméthylation (méthylolation)	28
I-5-1-2. Phénolation	29
I-5-1-3. Déméthylation	30
I-6. Conclusion	33

Chapitre II

Extraction et étude de la structure des lignines organosolv

II-1. Partie expérimentale.....	34
II-1-1. Réactifs et Solvants	34
II-1-2. Purification de l'alfa	34
II-1-3. Extraction de la lignine par les solvants organiques.....	34
II-1-3-1. Extraction de la lignine acétosolv ACL.....	35
II-1-3-2. Extraction de la lignine DL par le dioxane	36
II-2. Techniques de caractérisation utilisées	39
II-2-1. Caractérisation de la native lignine par pyrolyse conventionnelle-- chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py- GC/MS).....	39
II-2-2. Caractérisation de la native lignine par Pyrolyse en présence du TMAH/ chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (Py(TMAH)/CG-SM).....	39
II-2-3. Caractérisation des lignines organosolv.....	39
II-2-3-1. Caractérisation par UV	39

II-2-3-2. Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	39
II-2-3-3. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).	40
II-2-3-4. Analyse thermique	40
II-2-3-4-1. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).	40
II-2-3-4-2. Analyse thermogravimétrique	40
II-3. Etude de la structure de la lignine native de l'alfa	41
II-3-1. Généralité sur la pyrolyse-chromatographie en hase gazeuse/spectroscopie de masse (PY-GC/MS)	41
II-3-2. Etude de la structure de la lignine native d'alfa par PY-GC/MS ...	42
II-3-3. Etude de la structure de la lignine native par PY(TMAH)-GC/MS	46
II-4. Etude De La Structure Des Lignines Organosolv Extraites De L'alfa	51
II-4-1. Analyse par UV	51
II-4-2. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	53
II-4-3. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (S.E.C)	57
II-4-4. Analyse thermique	60
II-4-4-1. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)	60
II-4-4-2. Analyse thermogravimétrique	62
II-5. Conclusion	65

Chapitre III

Synthèse des résines Lignine- Phénol- Formaldéhyde (LPF)

III-1. SYNTHÈSE DES RESINES LIGNINE- PHENOL-FORMALDEHYDE	67
III-1-1. Réactifs et solvants	67
III-1-2. Résines résolées préparées avec la lignine méthylolée	68
a –Méthylolation de ACL et DL	68
b- Réaction de condensation	68

III-1-3. Résines résolées préparées avec la lignine phénolée	71
a- Phénolation de la lignine	71
b- Résines lignine phénolée -formaldéhyde	71
III-2. Caractérisation	72
III-2-1. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)	72
III-2-2. Analyse Enthalpique Differentielle À Balayage (DSC)	72
III-2-3. Détermination du taux du formaldéhyde libre	73
III-3. Resultants et discussion	74
III-3-1. Caractérisation par FTIR	74
III-3-2. Analyse enthalpique differentielle à balayage (DSC)	78
III-3-3. Taux du formaldéhyde libre	83
III-4. Conclusion	84
<i>Conclusion générale</i>	85
 <i>Références bibliographiques</i>	 87

La liste des tableaux

Tableau		page
II-1	Composés identifiés par Py-GC/MS	44
II-2	Composés identifiés par Py(TMAH)-GC/MS	50
II-3	Principales bandes de vibrations caractéristiques des lignines	56
II-4	Distribution des masses moléculaires des lignines ACL et DL	57
II-5	Distribution des masses moléculaires trouvées par Runcang Sun	58
II-6	Température et vitesses de décomposition de ACL et DL	62
III-1	Composition des résines LmPF	70
III-2	Composition des résines LpPF	72
III-3	Principales bandes de vibrations caractéristiques des résines ACLmPF et ACLpPF	77
III-4	ΔH_p des résines LmPF	81
III-5	Taux du formaldéhyde libre dans les résines LPF	83

La liste des figures

Figure		page
I-1	Représentation Schématique des constituants majeurs de la paroi cellulaire	3
I-2	Les précurseurs de lignine et les unités phénylpropanoïdes	4
I-3	Schéma simplifié de la voie de biosynthèse de la lignine	5
I-4	Formation du radical phénoxy à partir de l'alcool coniférylique sous toutes ses formes de résonance	6
I-5	Formation et structure de l'intermédiaire méthide quinone	7
I-6	Exemple de structure partielle de la lignine	8
I-7	Liaisons communes trouvées dans la lignine de bois tendre	9
I-8	Liaisons covalentes lignine-polysaccharides les plus souvent rencontrées	10
I-9	Représentation schématique du processus Acétosolve	20
I-10	Réaction de condensation du formaldéhyde avec le phénol	23
I-11	Hydroxyméthylation du cycle phénolique d'une unité de lignine (type guaiacyl)	28
I-12	Réaction de phénolation de la lignine en milieu acide et augmentation des sites réactifs	29
II-1	Représentation schématique de la délignification organosolv	35
II-2	Montage expérimental de l'extraction de lignine DL	37
II-3	Schéma du protocole d'extraction des lignines	38
II-4	Py-CG/SM de la graminée d'alfa	43
II-5	Formules des différents composants aromatiques qui dérivent des trois unités constitutives de la native lignine de l'alfa identifiés par	

	Py-CG/SM	45
II-6	Mécanisme de pyrolyse des acides benzènegarboxylique en absence et en présence du TMAH	47
II-7	Py (TMAH)-CG/SM d'alfa	49
II-8	Spectres UV de la lignine acétosolv (a) et la lignine de dioxane (b).	52
II-9	Spectre FTIR de ACL	54
II-10	Spectre FTIR de la DL	55
II-11	Distribution des masses moléculaires de ACL (a) et DL (b) acétylées.	59
II-12	Thermogramme DSC de la ACL	61
II-13	Thermogramme TGA de la lignine DL	63
II-14	Thermogramme TGA de la lignine ACL	64
III-1	Montage expérimental de la polycondensation	69
III-2	Spectres FTIR des résines ACL méthylolées-phénol-formaldéhyde ...	75
III-3	Spectres FTIR des résines ACL phénolées-phénol-formaldéhyde	76
III-4	Thermogrammes DSC des résines ACLm-phénol-formaldéhyde	79
III-5	Thermogrammes DSC des résines DLm-phénol-formaldéhyde.	80
III-6	Variation de chaleur de polymérisation des résines AclmPF (a) et DLmPF (b) en fonction du taux de substitution du phénol par Aclm ...	82

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La lignine est un polymère tridimensionnel dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Leurs structures tridimensionnelles sont variées et sont largement fonction de l'espèce végétale. Bien que la structure de la lignine obtenue en tant que sous produit de l'industrie papetière dépend non seulement de l'origine de la plante mais également du processus de réduction en pulpe et du procédé employé pour isoler la lignine de la liqueur noire.

La similitude entre la structure de la lignine et de celle des résines phénol-formaldéhyde (PF) a incité la recherche sur son utilisation comme produit de remplacement pour le phénol dans les résines dites phénoliques pour réduire d'une part la toxicité du phénol et d'autre part diminuer le coût de la résine et ainsi valoriser la lignine qui est considérée comme un déchet industriel.

La lignine peut réagir avec le formaldéhyde et d'autres agents réticulants aux positions aromatiques non substituées et d'autres emplacements actifs, mais sa capacité pour se condenser avec elle-même et avec des résines PF est néanmoins limitée.

Des pourcentages de substitution plus élevés peuvent être réalisés si la réactivité de la lignine est chimiquement augmentée.

Les Lignines obtenues comme sous produit du procédé organosolv ont des propriétés qui les rendent particulièrement attrayantes pour usage dans les adhésifs, y compris leur pureté, hydrophobicité, basse température de transition vitreuse, faible poids moléculaire et leur grande fonctionnalité.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de deux lignines par solvants organiques à partir de la plante. Ce procédé est appelé organosolv et nous désignerons dans la suite du texte les lignines ainsi extraites par lignines organosolv. Nous étudierons leurs structures et nous les utiliserons comme

substituants partiels du phénol dans la formulation des résines phénoliques de type résol.

Nous avons choisi comme source de lignine une espèce majoritaire de nos steppes : l'alfa appelée également *Stipa tenacissima L.* Cette graminée a été choisie en raison de sa grande abondance et son emploi répandu dans la fabrication de la pâte à papier en Algérie.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à des rappels bibliographiques concernant la lignine et les différentes méthodes de délignification, à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle. Et nous terminerons par un rappel sur les résines phénol-formaldéhyde et lignine-phénol-formaldéhyde.

Dans le deuxième chapitre, La structure et la composition de la lignine pyrolysée sont étudiées par chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse après pyrolyse conventionnelle et pyrolyse en présence du TMAH de l'alfa. Ensuite, deux lignines organosolv extraites respectivement par le dioxane acidulé et par méthode acétosolv. Les lignines ainsi extraites sont caractérisées par spectroscopie UV et FTIR, par GPC et par analyse thermique (TGA et DSC).

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des résines lignine-phénol-formaldéhyde à différents taux de substitution du phénol par la lignine.

Ce mémoire se termine enfin par une conclusion au cours de laquelle seront rappelés nos résultats et les perspectives en ce qui concerne le développement de ce travail.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Lignine :

I-1-1. Généralités :

Les matières lignocellulosiques sont constituées par trois principaux polymères qui sont : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses [1].

La lignine est un polymère complexe que l'on retrouve dans toutes les plantes vasculaires [2], et représente en moyenne 18 à 35 % de leurs poids total [3]. Après la cellulose, c'est la matière organique renouvelable la plus abondante à la surface de la terre [2].

Anselme Payen (1838) était le premier à identifier la nature composée du bois et a décrit la lignine comme étant une substance riche en carbone qui incruste et enfonce la cellulose dans le bois. Plus tard, Schulze (1865) a défini cette matière comme lignine du mot latin *lignum*, qui signifie bois. Elle a été décrite comme un polymère aléatoire et de structure tridimensionnelle contenant des unités phénylpropane diversement liées entre elles.

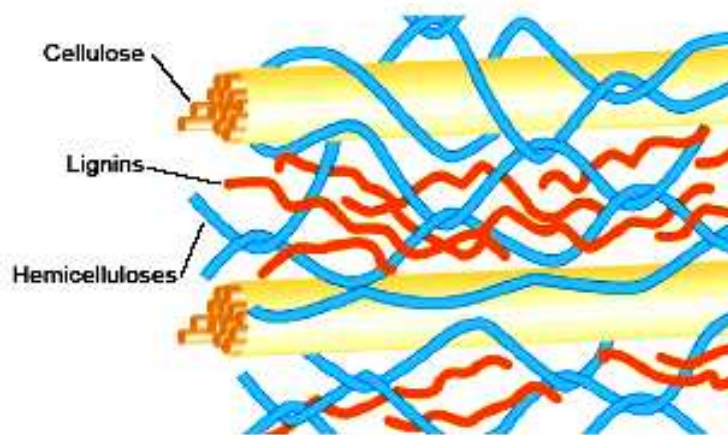


Figure I-1: Représentation Schématique des constituants majeurs de la paroi cellulaire [4].

La lignine renforce les parois cellulaires et les rend rigides, hydrophobes et imperméables à l'eau et permet le transport de solutés dans toute la plante par les tissus conducteurs. En diminuant la perméabilité de l'eau à travers la paroi cellulaire, la lignine confère aux plantes une résistance à la biodégradation [5, 6, 7].

La structure et la composition de la lignine change d'une espèce à l'autre et peut changer au sein de la même plante, au cours de sa croissance et selon les conditions de développement de la plante [8].

I-1-2. Biosynthèse :

La lignification est le processus de polymérisation oxydative, dans les parois cellulaires des plantes vasculaires, à partir des trois monomères de structure phénolique appelés monolignols qui sont : les alcools coniférylique, sinapylique et *p*-coumarylique (ou *p*-hydroxyphényl) [2], ils diffèrent par le degré de méthylation de leurs noyaux aromatiques (figure I-2). Ces monolignols sont les précurseurs respectifs des trois unités guaiacyle (G), syringyle (S) et *p*-hydroxyphényl (H) qui constituent la lignine.

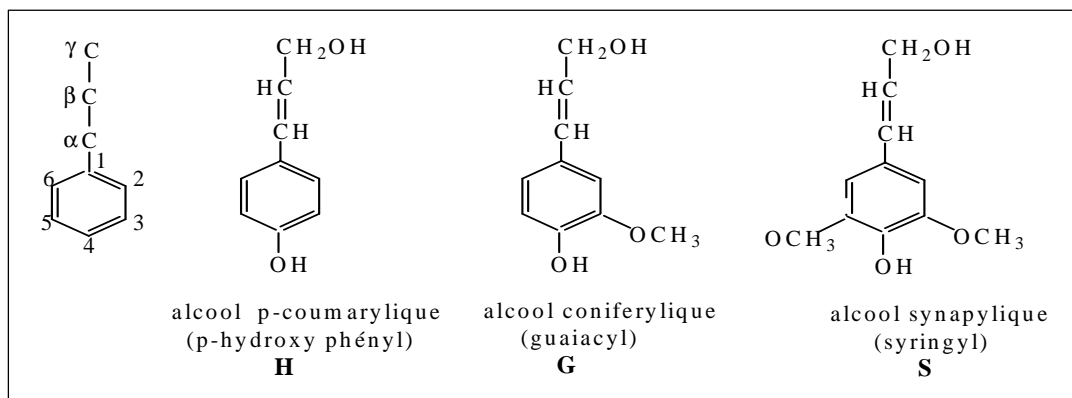


Figure I-2 : Les précurseurs de lignine et les unités phénylpropanoïdes [9, 10, 11].

La biosynthèse de ces phénols élémentaires s'effectue à partir d'un acide aminé aromatique : la phénylalanine, sous l'action successive d'enzymes. Les principales étapes

La polymérisation est amorcée par la génération de radicaux libres, issus de la déshydrogénation sous l'action des peroxydases (polyphénol oxydases) ou les laccases des trois alcools propanoiques phénoliques [15]. Ces enzymes oxydent les monomères dans les parois cellulaires par le transfert d'un électron, donnant lieu à des radicaux phénoxy à résonance stabilisée qui se polymérisent dans une variété de configurations [2].

La figure I-4 illustre la formation du radical phénoxy à partir de l'alcool coniférylique sous toutes ses formes de résonance.

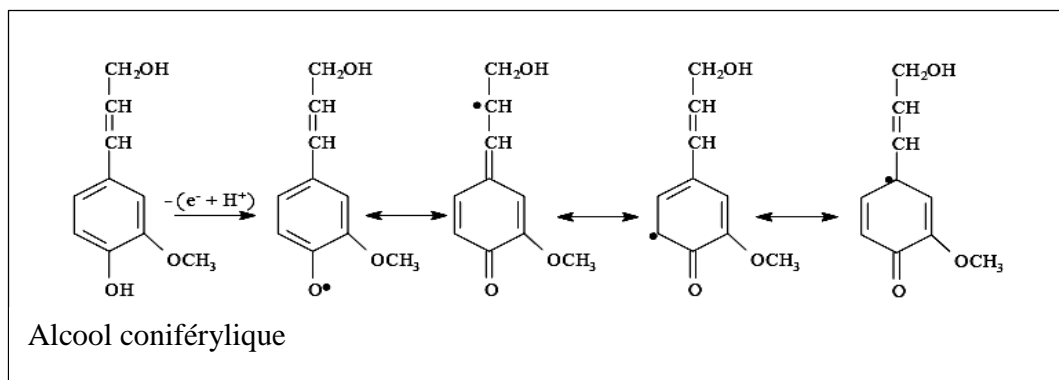


Figure I-4 : Formation du radical phénoxy à partir de l'alcool coniférylique sous toutes ses formes de résonance [9].

En effet, les radicaux des monolignols libres peuvent subir des réactions de couplage radicalaires, produisant ainsi une variété de dimères. Par exemple, Le couplage β -O-4 conduit à la formation d'intermédiaires quinone methide (figure I-5) qui sont stabilisés par l'addition de groupements hydroxyles à partir de différents nucléophiles tel que l'eau. En présence d'un milieu neutre ou légèrement acide, ces intermédiaires réagissent avec les phénols des monolignols ou avec leurs produits de couplage pour former un polymère hautement branché [16].

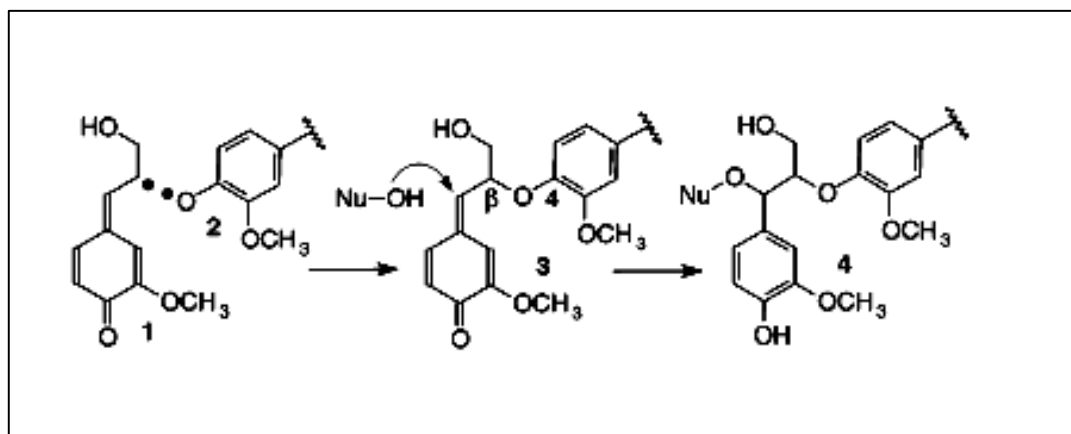


Figure I-5 : formation et structure de l'intermédiaire methide quinone [16].

I-1-3. Structure :

La lignine, est constituée d'un complexe de polymère aromatique de poids moléculaire élevé, composé d'unités phényl-propane diversement substituées. Dans son état naturel, elle est représentée par un polymère amorphe nommé protolignine ou lignine native [9].

La protolignine se forme par activation des précurseurs de la lignine, qui sont polymérisés de façon arbitraire dans la paroi cellulaire pour former un très gros polymère, constitué de trois unités phénylpropanoïques : Guaiacyl (G), Syringyl (S) et *p*-Hydroxyphényl (H), dérivés des alcools coniférylique, sinapylique et *p*-coumarylique respectivement ou de leurs acides et/ou aldéhydes. Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons covalentes selon des enchaînements irréguliers [10, 15]. Par conséquent, les réactions de polymérisation de la lignine donnent lieu à la formation d'un hétéropolymère tridimensionnel, hautement branché, ce qui lui confère des caractéristiques propres : insolubilité dans l'eau, caractère amorphe, caractère hydrophobe, résistance mécanique [15]. La figure I-6 donne une représentation simplifiée et partielle de la lignine.

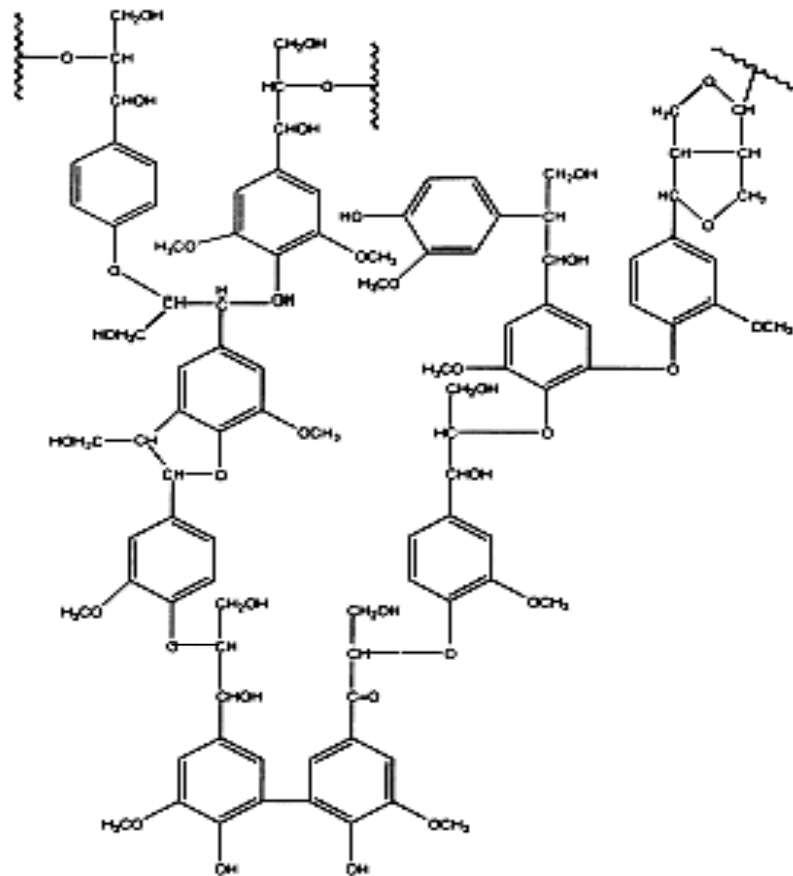


Figure I-6 : Exemple de structure partielle de la lignine [10].

Toutes les méthodes de délignification dans les processus industriels ou de laboratoire, conduisent à la dégradation de la lignine. Les méthodes de caractérisation de produits de décomposition ont élucidé plusieurs caractéristiques structurales de la lignine [17, 18] incluant les liaisons dominantes entre les unités phénylpropane et leur abondance ainsi que les différents groupes fonctionnels [10] tels que les hydroxyles (phénolique ou aliphatique), les méthoxyles, les carbonyles et les carboxyles, les doubles liaisons insaturées et les groupements aldéhydes terminaux de la chaîne propanoïque. La proportion de ces fonctions diffère selon l'origine de la plante et le procédé d'isolement appliqué [19]. Mais la structure exacte de la protolignine demeure toujours inconnue [9].

Les unités monomériques de la lignine sont reliées entre elles par des liaisons de type éther (C-O-C) et carbone – carbone (C-C). Les liaisons intermonomériques les plus

fréquentes sont les liaisons de types éthers β -O-4. Ce sont des liaisons éther labiles non condensées. Elles sont caractéristiques des bois d'Angiospermes (bois dur) et peuvent représenter 60% des liaisons [20, 21]. Les autres liaisons assurant également la cohésion de la macromolécule sont de types carbone-carbone (β -5; β -1; β - β ; 5-5), on parle dans ce cas de liaisons condensées car elles sont plus résistantes à la dégradation [20]. Elles sont retrouvées surtout chez les Gymnospermes (bois tendre) qui présentent une forte proportion d'unités G, où le carbone C5 peut être engagé dans une liaison C-C.

Les liens éther β -O-4, et les liaisons carbone-carbone β -5 et (5-5) présents dans la macromolécule de lignine, ne sont pas hydrolysables, ce qui rend difficile la dégradation chimique ou biologique de la lignine [22]. La figure I-7 montre certaines liaisons communes trouvées dans la lignine de bois tendre.

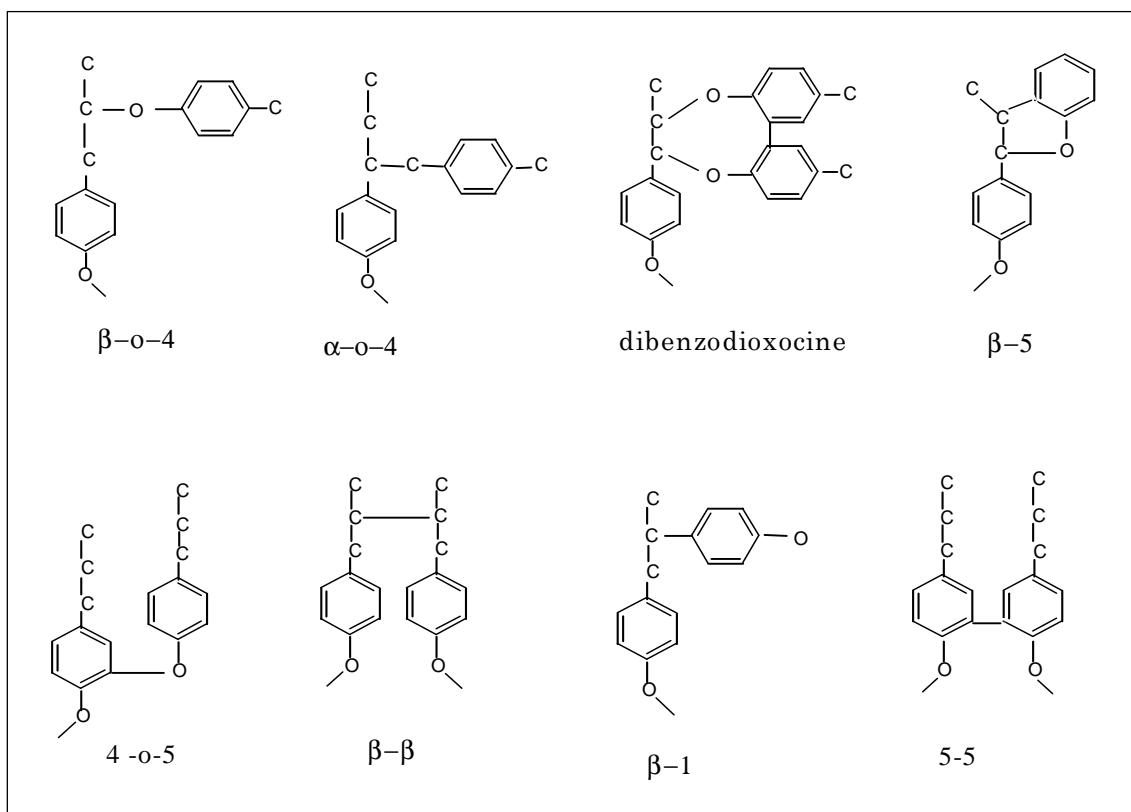


Figure I-7: Liaisons communes trouvées dans la lignine de bois tendre. [21]

D'autres liaisons peuvent également s'établir avec d'autres composés pariétaux (polysaccharides et protéines) pour former un réseau complexe tridimensionnel, car les lignines sont toujours associées à l'hémicellulose, non seulement dans des mélanges physiques, mais également ancrés à ce dernier par des liaisons covalentes [23, [8] (liens éthers entre le carbone benzylique de la lignine et la partie carbohydate (figure I-8) [2]. Les proportions de ces différents types de liaisons vont déterminer la « solidité » de la lignine et sa résistance aux traitements chimiques lors de la fabrication du papier [24].

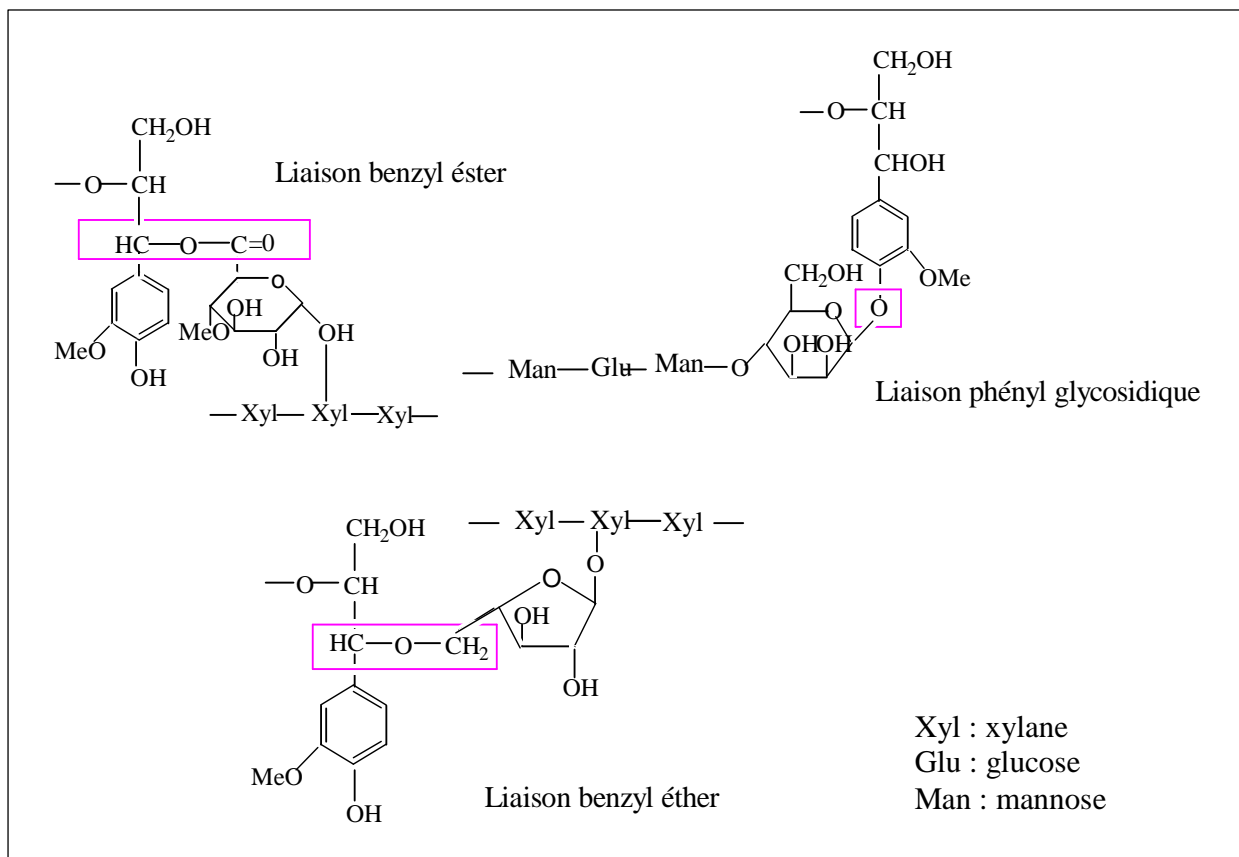


Figure I-8 : Liaisons covalentes lignine-polysaccharides les plus souvent rencontrées [23].

I-1-4. Composition :

Puisque le procédé de lignification produit un polymère polydispersé sans ordre prolongé de répétition régulière des unités, sa composition est généralement caractérisée par l'abondance relative des unités (H), (G) et (S) et par la distribution des liaisons inter-unité dans le polymère. Donc selon la distribution des trois unités phénylpropanes, ou monolignols, les lignines peuvent être classifiées en trois groupes majeurs : lignine du bois tendre (gymnosperme) appelée lignine guaiacyle, lignine du bois dur (angiosperme) appelée lignine guaiacyle-syringyle et lignine des graminées ou plantes annuelles (en générale lignine de type HGS°.

Dans la lignine du bois tendre (Guaiacyle lignine), le réseau est formé principalement de (85%) des unités coniferyliques, le reste se compose des unités d'alcool *p*-coumarylique et des traces des unités d'alcool sinapylique, alors que dans le bois dur (guaicyle syringyle lignine), divers rapports entre coniferyl/sinapyl ont été rapportées (approximativement 56% d'alcool coniferylique et 40 % d'alcool synapilique [25]). Notons que, la concentration en lignine est plus élevée dans le bois tendre par rapport au bois dur [26].

La structure de la lignine des graminées est la plus complexe car elle contient les trois unités H, G et S dans des proportions significatives, et elle diffère des lignines du bois par la présence des acides hydroxycinnamiques (acide *p*-coumarique et acide férulique) liés en ester ou en éther aux polymères pariétaux, L'acide férulique peut être lié aux polysaccharides par des liens ester et aux unités G par des liens éther, formant de ce fait des ponts entre la lignine et les polysaccharides.

I-1-5. Biodégradation de la lignine [15, 27, 28]:

La structure tridimensionnelle de la lignine qui lui confère une grande stabilité chimique ainsi que son insolubilité dans l'eau, rendent la lignine très peu dégradable.

La biodégradation de la lignine est un processus enzymatique oxydatif. Les champignons de la "pourriture blanche" sont des microorganismes qui produisent diverses enzymes

capables de dégrader la lignine, notamment les laccases et les peroxydases. Ces enzymes extracellulaires, oxydantes, et non spécifiques peuvent libérer des produits fortement instables de différentes réactions oxydantes catalysent l'étape initiale de la dépolymérisation de la lignine. Cette oxydation est désigné sous le nom "combustion enzymatique". Ces pourritures blanches et ces enzymes lignolytique peuvent être utilisés dans la biodégradation et dans le blanchiment des pâtes chimiques.

I-2. Méthodes de délignification :

I-2.1- Isolement et propriétés physicochimiques de la lignine :

La structure complexe de la lignine et sa localisation dans les parois cellulaires, ainsi que son insolubilité dans l'eau et dans la plupart des solvants organique rend son isolement difficile et conduit à sa dégradation. Donc toutes les méthodes d'isolement ont l'inconvénient de changer la structure native de la lignine [18, 17]. Dans le processus de réduction en pate chimique, la lignine est dissoute sous forme de fragments solubles dans la liqueur de cuisson après la rupture des liens entre les unités phénylpropane [29].

I-2.2. Séparation à l'échelle du laboratoire :

L'isolement de la lignine à l'échelle du laboratoire peut être accompli selon diverses méthodes que l'on peut grouper en deux voies :

a)- voie directe :

Durant des années, de nombreuses méthodes ont été proposées utilisant des acides minéraux forts pour solubiliser les carbohydrates par hydrolyse destructive, laissant la lignine comme résidu [30]. La méthode classique la plus ancienne dite « Klason » consiste à hydrolyser les polysaccharides en milieu acide sulfurique concentré, tout en

rendant le polymère lignine insoluble [17, 31]. L'utilité de cette méthode est limitée à la détermination quantitative du contenu de lignine parce que l'intégrité structurale du polymère est complètement détruite [17, 32].

b)- voie indirecte :

Diverses méthodes permettent d'isoler des lignines sous formes plus au moins inchangées, par dissolution de la lignine dans certains solvants. Les lignines sont ensuite récupérées par évaporation du solvant ou par précipitation. Les lignines, les plus connues, issues de ces méthodes sont :

b-1. Lignine de Brauns :

Elle est obtenue par extraction avec des solvants organiques, comme a été suggéré par Brauns [33, 34], qui a isolé une fraction de lignine avec de l'éthanol aqueux à température ambiante. Le rendement de cette fraction de lignine, connue sous le nom de Brauns native lignine (B.N.L), est très faible [17, 35].

b-2. Lignine de Björkman (MWL) :

Björkman [35] a développé une méthode d'isolement largement répandue basée sur l'extraction de la lignine avec des solvants neutres. La matière lignocellulosique infiniment divisée, est préextraite au soxhlet avec un mélange éthanol-benzène ou acétone pour enlever les extractibles. La lignine est ensuite extraite avec un mélange dioxane-eau (100 :4, v : v). Cette lignine est connue sous le nom MWL (Milled Wood Lignin) ou Bjorkman lignine. Le poids moléculaire de la lignine ainsi obtenue varie autour de 11000, correspondant à environ 60 unités de phenyl-propane.

b-3. Lignine d'enzymes cellulolytique (CEL) :

Elle est obtenue par traitement de la farine de bois finement moulu avec des enzymes hydrolytiques pour éliminer les polysaccharides associés à la lignine avant l'extraction par les solvants, pour augmenter la quantité de la lignine solubilisée [17].

b-4. Lignine extraite avec le dioxane acidifié :

C'est une lignine isolée par traitement à reflux de la matière lignocellulosique avec le dioxane aqueux en présence de HCl comme catalyseur.

Bien que cette technique n'est pas une technologie commerciale viable de réduction en pâte organosolv, l'utilisation du dioxane et de l'acide chlorhydrique (habituellement 90 :10 dioxane : eau, 0.1 M HCl) continue à susciter l'attention de beaucoup de chercheurs, probablement, parce qu'il est facile d'isoler la lignine avec des équipements de laboratoire ordinaires.

Adilson R. Gonçalves et al [36] ont isolé la lignine à partir des fibres de palmier Brésilien (*piassava*) avec une solution de dioxane : HCl 2 N (9 :1 v : v) à reflux pendant 5 h. cette lignine a été caractérisée par spectroscopie RMN ^{13}C et ^1H . La nature HGS de cette lignine a été confirmée, ainsi que le contenu en groupements méthoxyle et hydroxyle ont été déterminés par RMN ^1H .

M. Sarwar Jahan et al [37], ont caractérisé deux lignines isolées par dioxane acidolytique à partir des tiges de coton, et des bâtons de jute utilisant l'oxydation alcaline avec le nitrobenzène.

Les deux lignines étaient du type guaiacyl-syringyl. La lignine de Coton contient plus d'unité p-hydroxyphenyl que le jute.

La lignine extraite avec le mélange dioxane-HCl (DL) par Lúcia Oliveira et al [38] à partir des feuilles de bananier a été soumise à des caractérisations structurales en utilisant les spectroscopie : UV, FTIR, RMN ^{13}C du solide et ^1H et des techniques de dégradation

chimique (oxydation avec le permanganate et le nitrobenzène). Les résultats obtenus ont montré que cette lignine est de type HGS avec une proportion molaire des unités hydroxyphényl (H)/ guaiacyl (G)/ syringyl (S) de 12 :25 :63.

Les structures β -O-4, sont les plus abondantes dans DL contribuées surtout aux unités S, tandis que la proportion significative des unités G est liée par des liens β -5, 5-5' et 4-O-5' contribuent à 80% des liens condensés dans la DL.

Cette technique de délignification par le dioxane a été également utilisée pour extraire et étudier les structures des lignines résiduelles du procédé Kraft [39].

I-2-3. Délégnification industrielle :

Si les lignines sont importantes pour la physiologie de l'arbre, elles sont, en revanche, indésirables dans l'industrie papetière. En effet, pour obtenir un papier de bonne qualité, les lignines doivent être dégradée, afin de libérer les microfibrilles de cellulose, le principal composant du papier. La lignine étant très résistante aux processus de dégradation, des traitements drastiques et coûteux sont alors employés, ainsi qu'une grande consommation d'eau [24], ce qui conduit à la formation en grandes quantités des effluents intensément colorés et toxiques appelés habituellement : "liqueur noire", due à la présence de la lignine à poids moléculaire élevé et à ses dérivés [22].

Selon leur méthode d'extraction, les différents types de lignines industrielles sont :

1) Lignines alcalines : Les lignines alcalines sont produites par les processus kraft et soda. La lignine obtenue est une macromolécule insoluble dans l'eau avec une faible masse moléculaire [40].

a)- Soda lignine :

Le premier procédé chimique de production de la pâte à papier (cellulose) est le procédé Soda, ainsi nommé car il emploie la soude caustique en tant qu'agent de cuisson, développé en 1851 en Angleterre [41]. Ce processus alcalin implique un traitement des copeaux du bois avec de l'hydroxyde de sodium sous température élevée. Les solutions de cuisson alcalines sont simples et ne contiennent pas de composés soufrés. En Algérie, ce procédé est utilisé pour produire le papier à partir de l'alfa.

Pour isoler la soda lignine de la liqueur noire, on la fait précipiter par acidification.

b)- Lignine Kraft :

La lignine Kraft est un sous produit issu de la fabrication de la pâte cellulosique. Après délignification de la matière lignocellulosique par le sulfure de sodium (Na_2S) et la soude à une température de 170 °C. Durant la cuisson, la lignine se dégrade et se dissout dans la solution de cuisson. La kraft lignine peut être récupérée (isolée) par précipitation acide des liqueurs noires ou par ultrafiltration [42, 24].

Le procédé kraft est le procédé de cuisson alcalin le plus répandu dans le monde (84 % de la production de pâte chimique du monde et de 63% de la production totale de pâte chimique et mécanique). Ce procédé allemand a été développé en 1870.

La pâte kraft (ce mot veut dire "fort" en allemand) est la pâte la plus résistante et la plus utilisée de nos jours, et est également connue comme processus au sulfure en raison de l'utilisation du sulfure de sodium dans le processus [41].

c)- Les lignosulfonates [29] :

Les lignosulfonates ou les lignines sulfonées sont issues du processus sulfite, qui utilise une solution aqueuse de dioxyde de soufre et une base de calcium, de magnésium, d'ammonium ou de sodium pour produire le papier. Elles ont des masses moléculaires élevées avec les groupes sulfates ioniques sur les chaînes aliphatiques de la lignine représentent approximativement 6 % de leur poids [40, 43], occupant habituellement les

positions α ou γ . Dans la plupart des cas, le bois tendre a été employé comme matière première. Dans ce procédé de délignification, la lignosulfonate est obtenue directement comme sous produit sous forme liquide. Une lignine relativement pure est obtenue par concentration et purification de la liqueur de cuisson. Ces lignines ont la particularité d'être très hydrosoluble [44].

2) Lignine organosolv :

Les risques environnementaux associés aux processus conventionnels de production de pâte à papier (kraft et sulfite) et la recherche de technologies économiquement efficaces ont favorisé la recherche de nouvelles technologies industrielles. La réduction en pâte par le processus organosolv fournit une alternative intéressante, comme il peut être appliquée dans des petites manufactures et permet une utilisation efficace des différents constituants de la matière lignocellulosique, avec l'absence des produits chimiques contenant le soufre, menant aux pâtes blanchies sans chlore [45].

Le processus organosolv, qui emploie un mélange d'un solvant organique-eau est un des meilleurs pour isoler la lignine. Cette lignine est obtenue à faible poids moléculaire, avec une plus grande quantité de groupes fonctionnels réactifs et une faible quantité d'impuretés par rapport aux autres techniques de délignification [46, 47]. Ces caractéristiques la rendent fortement appropriée comme matière première dans des processus dans lesquels elle sera chimiquement modifiée.

Le procédé organosolv, par rapport aux autres procédés commerciaux les plus utilisés actuellement possède certains avantages [48, 41] :

- 1 -Délignification sélective.
- 2-Recouvrement des sous-produits (lignine et hémicelluloses) avec des coûts compétitifs.
- 3 -Récupération des solvants utilisés par simple distillation.
- 4 - Possibilités de blanchiment faciles des pâtes celluloses.

5 -Faible impact sur l'environnement. Pollution minimum d'air et de l'eau; faible émissions de mauvaises odeurs en raison de l'absence de soufre dans le processus d'extraction.

Ces dernières années, l'utilisation des méthodes organosolv pour obtenir la pâte de cellulose a été l'objet de nombreuses recherches intensives. Ces méthodes ont été développées en vue d'une utilisation plus efficace de la matière première par amélioration de la séparation de ses fractions principales (cellulose, lignine et hémicellulose). De nombreux "processus organosolv" ont été développés, mais peu ont prouvé l'efficacité et la sélectivité [33].

Les études pilotes sur la réduction en pâte organosolv ont commencé par la découverte de Kleinert et Tayanthal en 1931, où il a employé un mélange d'eau et d'éthanol à température et pression élevées pour délignifier le bois. Depuis lors, une variété de solvants organiques s'est avérée appropriée à la production de pâte [41], comprenant des alcools, cétones, glycols, esters et des acides organiques [49, 50].

La méthode Organosolv peut être considérée comme une technologie de raffinage de biomasse, puisqu' elle mène à une phase solide enrichie en cellulose et aux liqueurs contenant des produits de dégradation des hémicelluloses et de lignine sans soufre [50]. Les méthodes de réduction en pâte Organosolv peuvent être divisées en processus catalysé par acide ou par base et en processus non catalysé. En fait, ce dernier est autocatalysé par l'acide acétique libéré du bois [51]. Les principaux processus organosolv sont :

a) Alcell :

C'est un processus de délignification autocatalysé (sans additifs) qui emploie une solution aqueuse d'éthanol (50% en poids) à température de cuisson et pression élevées, désigné à l'origine pour la délignification du bois dur.

La lignine peut être précipitée de la liqueur noire par dilution avec de l'eau acidifiée. La lignine, ainsi obtenue, a un faible poids moléculaire, une pureté élevée et une faible température de transition vitreuse et une température de décomposition relativement élevée. [52, 53, 54]

b) Organocell :

La délignification s'effectue en utilisant l'hydroxyde de sodium, le méthanol et l'antraquinone en tant qu'agent de réduction en pâte [53].

Le processus comporte deux étapes : d'abord, dissolution de 20 % de lignine, grâce à un traitement avec le méthanol à 50-90 % en volume et à 5 °C, et en seconde étape, le contenu en méthanol est diminué à 30% et à une température de cuisson 170 °C , auquel, il est ajouté l'hydroxyde de sodium et l'antraquinone (utilisé comme catalyseur). Tous les types de bois peuvent être délignifiés avec ce processus. La lignine précipite par évaporation du méthanol ou par diminution du pH [54].

c) Acétosolv :

La réduction en pâte acétosolv , basée sur l'utilisation de l'acide acétique, peut être considérée comme une technologie de raffinage de la biomasse, donnant une phase solide enrichie en cellulose et des liqueurs contenant des fragments de lignine et des produits de dégradation des hémicelluloses. La figure I-9 illustre une représentation schématique du processus. Le blanchiment total de la pâte cellulosique peut être réalisé en utilisant des produits oxydants contenant l'oxygène, évitant ainsi l'utilisation des composés chlorés dangereux, et permettant une meilleure gestion des effluents [45].

L'acide acétique a suscité une attention particulière parmi une variété de solvants organiques considérés pour la délignification [48]. Son utilisation a été étudiée dans des milieux catalysés par HCl (processus Acétosolv), acide formique (processus Formacel) et dans des milieux non catalysés (processus Acétozell) [50, 48].

Le processus Acétosolv montre des avantages comparatifs en comparaison avec d'autres technologies de délignification [50]. Et il a été appliqué aux bois durs, bois tendres et à des matières végétales non boisées [33, 55].

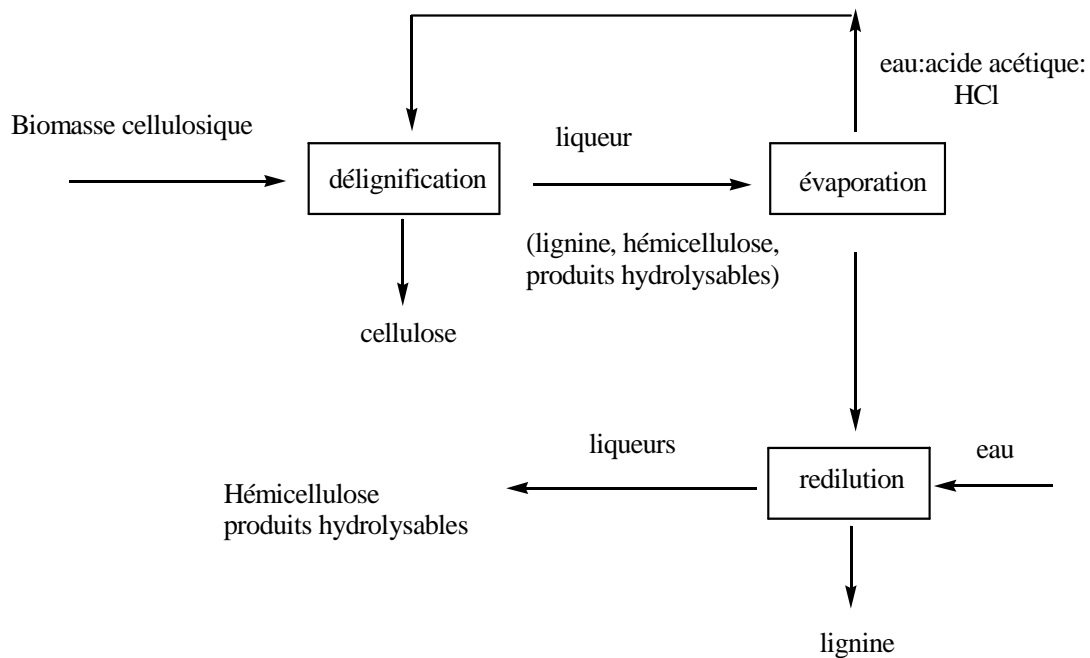


Figure I-9 : Représentation schématique du processus Acétosolv [56].

Xue-Jun Pan et Yoshihiro Sano [55] ont délignifié à pression atmosphérique la paille de riz, le bouleau et le sapin avec de l'acide acétique aqueux contenant H_2SO_4 ou HCl comme catalyseur. Les lignines ont été isolées des liqueurs noires et caractérisées par leurs masses moléculaires, solubilités et analyses thermomécaniques, et par analyses spectroscopiques UV, FTIR, et RMN ^{13}C . Les lignines de la paille de riz sont différentes de celles du bouleau et du sapin qui sont beaucoup plus condensées, plus difficile à se dissoudre dans la plupart des solvants testés et infusible. Les concentrations de l'acide

acétique et du catalyseur (H_2SO_4 ou HCl) ont considérablement affecté les caractéristiques des lignines de la paille de riz.

Ils ont également fractionné la paille de blé en ces trois composants majeurs : pâte cellulosique, lignine et monosaccharide provenant des hémicelluloses, en utilisant une solution d'acide acétique aqueuse 90 % en présence de 4% de H_2SO_4 , dans un rapport liquide/solide égale à 10, à une température de 105 °C pendant 3 heures [57].

La pâte cellulosique ainsi obtenue a montré une résistance physique acceptable, bien qu'elle ait été plus faible que la pâte conventionnelle produite par d'autre processus.

La lignine a été obtenue avec un poids moléculaire relativement faible ce qui permet de l'utiliser comme matière première pour plusieurs produits, tes que les adhésifs.

R. Adiolson et al [36] ont caractérisé des lignines obtenues par trois méthodes organosolv : Acétosolv, formacell et organocell à partir de l'eucalyptus *grandis*, canne à sucre et le *picea abies*. Ces lignines ont été modifiées par hydroxyméthylation (pour usage dans la formulation des résols) et oxydation chimique et enzymatique (les produits obtenus peuvent être utilisés comme des phénols oxydés).

P. Ligerio et al [33] ont étudié les effets du temps de cuisson (60-180 min), la concentration en acide acétique (60 et 95% de la masse de la liqueur) et la concentration de HCl (0.05 à 0.15% de la masse de la liqueur) sur le rendement, la teneur en lignine résiduaire, et le contenu de polysaccharides dans la pâte cellulosique obtenue à partir de l'écorce *Miscantus sinensis* par le processus acétosolv.

Les résultats ont montré que la concentration croissante en acide acétique a réduit le contenu de lignine résiduaire et a augmenté le contenu total de polysaccharide (excepté aux concentrations les plus élevées des acides). Un contenu minimum en lignine résiduaire (0.5%), a été obtenu en utilisant un temps de cuisson de 147 minutes, une concentration en acide acétique de 93.25% et une concentration en HCl de 0.122%, condition sous lesquelles le rendement en pâte était relativement haut (52.6%).

Carlos Vila et al [45] ont délignifié le bois du hêtre par méthode acétosolv en le traitant avec 90 % d'acide acétique aqueux en présence de 0.5% de HCl, dans un rapport liquide/solide de 10/1 pendant 140 min à reflux.

G. Vázquez et al [58] ont étudié, l'effet des trois variables : concentration de l'acide acétique, le rapport solide/liquide et la concentration du catalyseur (HCl) sur la délignification du bois de type *Pinus pinaster* par méthode acétosolv et sous pression atmosphérique.

Ils ont montré que la concentration de l'acide acétique est le facteur principal du processus et que la meilleure délignification a été obtenue avec une forte concentration en acide acétique (90%).

I-3. Importance économique et utilisation de la lignine :

Actuellement, la lignine est principalement rejetée par l'industrie papetière ou utilisée comme combustible pour produire de l'énergie [59, 50]. D'autre part, il est souhaitable que la lignine trouve des débouchés dans d'autres secteurs que la production d'énergie car c'est un composé naturel, abondant, renouvelable et dont la structure complexe pourrait donner par diverses réactions des molécules chimiques utiles.

Le domaine le plus étudié concernant l'utilisation de la lignine est son usage dans les adhésifs du phénol formaldéhyde (PF) bien que beaucoup d'études aient été également faites sur l'utilisation de la lignine dans d'autres adhésifs tels que l'urée-formaldéhyde, résorcinol-formaldéhyde, ou mélamine-formaldéhyde [60, 29]. Cependant, en dépit de ces succès, l'utilisation commerciale de la lignine est limitée en raison de sa structure complexe et variée. La variation de ses caractéristiques dépend de beaucoup de facteurs comprenant les variations des conditions de délignification dans l'industrie du papier, le type de la biomasse et les conditions sous lesquelles est récupérée [60].

I-4. Résines phénoliques :

Les résines phénoliques sont une classe de résine synthétique thermodurcissable, produites par condensation d'un alcool aromatique avec un aldéhyde, particulièrement le phénol avec le formaldéhyde, formant des ponts méthylènes entre les molécules du phénol (figure I-10). En conséquence les résines phénoliques sont appelées souvent résines phénol-formaldéhyde (PF). Les résines phénoliques sont les premiers véritables polymères synthétiques qui ont été développés commercialement au début du vingtième siècle sous le nom commercial Bakélite, ces polymères sont également connus comme phénoplastes [61, 62, 63].

Les résines phénoliques ou phénol formaldéhyde (PF), sont regroupées en deux familles : Les résols et les novolaques.

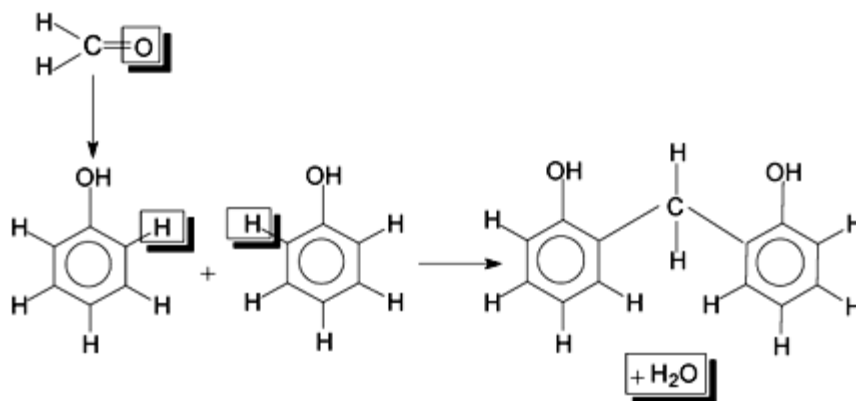


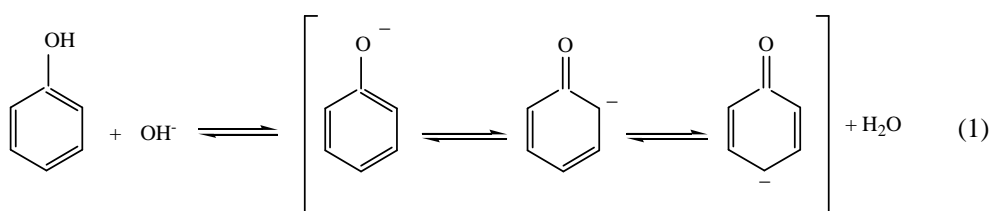
Figure I-10 : réaction de condensation du formaldéhyde avec le phénol [61].

I-4-1. Résols :

Les résines phénoliques de type résol sont les matériaux thermodurcissables les plus utilisés pour la fabrication des composites et des panneaux basés sur le bois tel que le contre-plaqué. La résine résol est une matière solide, insoluble, infusible et rigide avec une résistance élevée au feu, une grande stabilité thermomécanique, faible toxicité, haute résistance et excellentes propriétés de moulage et démoulage [64].

Les résols sont des produits de polycondensation du phénol (P) et le formaldéhyde aqueux (F) dans un milieu alcalin aqueux avec un excès de formaldéhyde. Généralement, le catalyseur le plus utilisé dans la préparation commerciale des résols est l'hydroxyde de sodium. La synthèse de la résine PF résol est une polymérisation comportant deux étapes : l'addition et la condensation [64].

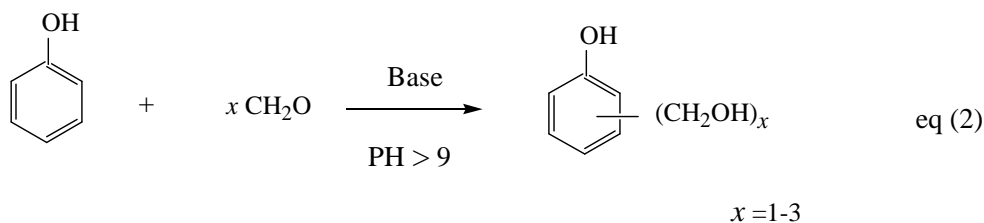
Durant l'étape de l'addition, le phénol réagit rapidement avec l'alcalin pour former les ions phénolates (phénoxydes), suivant l'équation (1).



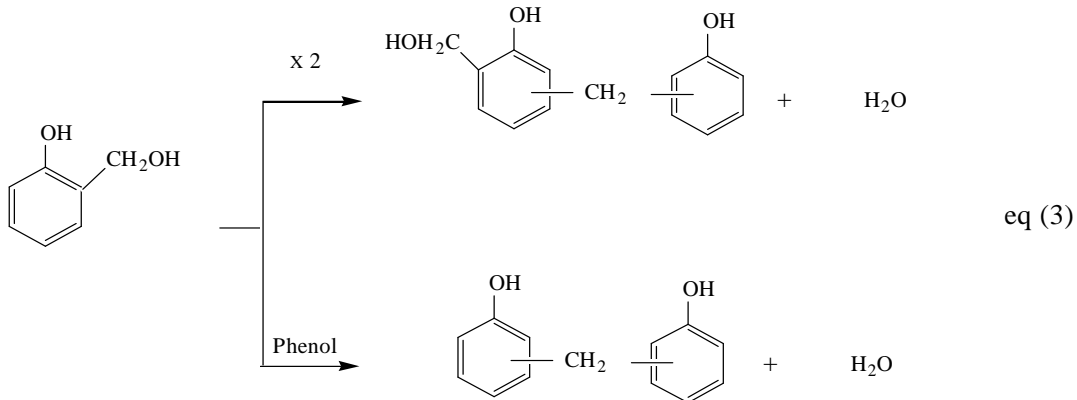
La réaction du phénol avec le formaldéhyde en milieu basique et à basse température (60°C) commence par l'addition du formaldéhyde aux ions phénolates (eq 2) donnant lieu à o- et p- méthylol phénol [65], le plus simple composant phénolique qui peut être produit dans une résine phénolique.

Les réactions de condensation des méthylol- phénols avec le phénol et/ou les méthylol phénols se produisent à des températures au-dessus de 60°C, et mènent au prépolymère ou à la résine résol désirée (eq 3) [65].

Addition (< 60°C) eq (2)



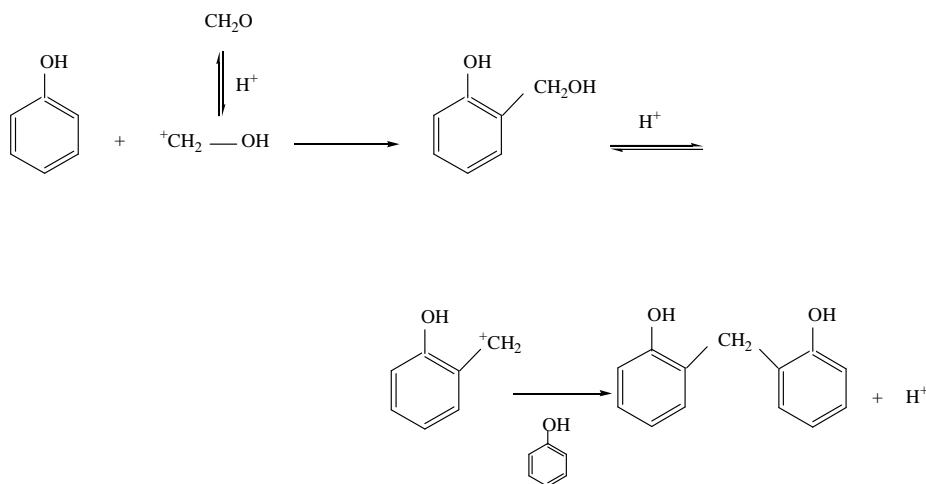
Condensation (60-100°C)



I-4-2. Novolaques :

Les Novolaques sont produites en réagissant le formaldéhyde avec un excès molaire du phénol dans une solution aqueuse et sous des conditions acides, généralement l'acide oxalique, à environ 100°C [63, 66].

La réaction se produit par attaque électrophile du phénol par le formaldéhyde protoné pour donner un mélange des o- et p-methylol phénols. Ceux-ci réagissent alors rapidement avec plus de phénol pour former les dihydroxydiphenylmethanes [66] selon le schéma réactionnel suivant :



Suite à la méthylation, la condensation se produit de telle sorte que la résine se compose d'un mélange des phénols, liés par des liaisons méthylènes aléatoires *o-o*, *p-p* ou *o-p* et en contenant en moyenne environ six noyaux par molécule. Ce polymère à faible masse moléculaire est assez linéaire [66]. La position Para est plus réactive avec les catalyseurs acides forts à pH inférieur à 3 (les conditions habituelles de condensation) ; par conséquent les liaisons ortho-ortho se produisent moins fréquemment.

Le polymère ainsi produit dans la première étape, après que l'eau soit enlevée par distillation et après refroidissement, est un solide dur et cassant ayant un point de fusion à environ 65-75 °C [66].

À la différence des résols, les novolaques ne peuvent pas être réticulées, pour cela un agent de réticulation, habituellement le formaldéhyde ou une source du formaldéhyde, doit être ajouté pour augmenter la fonctionnalité. L'hexaméthylène tétramine est l'agent de réticulation le plus utilisé [66],[67]. Sous chauffage, l'HMTA se décompose en formaldéhyde et en ammoniac, le dernier sert comme catalyseur basique pour la réaction de réticulation entre la novolaque et le formaldéhyde [67].

I-5. Résines lignine -phénol -formaldéhyde :

L'industrie des résines phénoliques, résol ou novolaque, est le premier consommateur du phénol. Ces résines sont produites avec un coût qui est en expansion continue, en raison de la fluctuation du prix du pétrole. Dans ce sens, la substitution partielle du phénol par la lignine est apparue comme une alternative attrayante, due à la similarité structurale qui existe entre ce polymère naturel à caractère phénolique et les résines phénol-formaldehyde [60].

L'utilisation de différents types de lignine dans des formulations des adhésifs dérive de la recherche d'adhésifs à prix réduit et de durabilité fiable principalement pour les produits basés sur le bois tels que les panneaux de contre-plaqué, panneaux de particules, panneaux de fibres agglomérées. Comme il est souhaitable d'obtenir des adhésifs à partir de ressources renouvelables qui possèdent une résistance élevée à l'eau, durabilité, et ont

les mêmes caractéristiques que les adhésifs obtenus à partir de produits pétrochimiques, la lignine a donc retenue l'attention des chercheurs de part le monde.

D'autre part, la lignine est le principal sous-produit résultant des processus de pâte chimique cellulosique et représente une matière première relativement peu chère et abondante, pour le producteur de ce type de pâtes cellulosique, le développement de nouvelles applications de la lignine, lui permet de diversifier son marché, réduire la coloration de ses effluents et réduire les coûts du processus en réévaluant son sous-produit principal. De façon générale, cette innovation a un double avantage : d'une part, de nature économique et de disponibilité et d'autre part, elle a un caractère environnemental. Cependant, la lignine industrielle peut seulement remplacer une petite partie du phénol dans les résines PF ou d'autres résines dues au faibles nombre de groupes fonctionnels et sites réactifs capables de réagir avec le formaldéhyde.

Pour surmonter ces inconvénients, la modification chimique de la lignine est l'une des méthodes possibles pour améliorer sa réactivité. Une telle lignine modifiée peut être employée avec un pourcentage élevé pour la production de résine [60, [29].

I-5-1. Modification Structurale de la lignine :

Le taux de substitution du phénol par la lignine dans la formulation des résines phénoliques est limité par la faible réactivité de la lignine par rapport au phénol vis-à-vis du formaldéhyde, en raison de leur faible contenance en groupe hydroxyle phénolique et le grand degré de substitution de ses noyaux aromatiques. Une modification structurale de la lignine est nécessaire pour augmenter ses sites réactifs, ce qui conduira à l'augmentation du taux de substitution. La lignine peut être modifiée par différentes méthodes telles que : l'hydroxyméthylation (ou la méthylation), la phénolation et la déméthylation [18, 59].

I-5-1-1. Hydroxyméthylation (méthylolation) :

L'introduction des groupes hydroxyméthyles (méthylols) dans le noyau aromatique de la molécule de lignine par condensation de celle-ci avec le formaldéhyde peut augmenter sa réactivité, puisque ces groupes servent comme précurseurs de raccords en formant des ponts méthylènes avec d'autres fragments de lignines ou avec le phénol [68]. Les groupes hydroxyméthyles s'additionnent avec le groupe phénolique en différentes positions, selon que le milieu réactionnel soit acide ou basique [69]. Sous des conditions alcalines, le formaldéhyde réagit principalement avec la position ortho (C5) libre des unités phénoliques de la lignine (position ortho par rapport à OH) et très rarement avec la chaîne latérale de la lignine, cette lignine est utilisée pour remplacer partiellement le phénol dans la formulation des résols (figure I-11) [68]. La résine PF peut également se copolymériser avec la lignine dans la réaction des groupes méthylol de la résine avec les carbones ortho- libres des unités phénoliques dans les fragments de la lignine [29, 69].

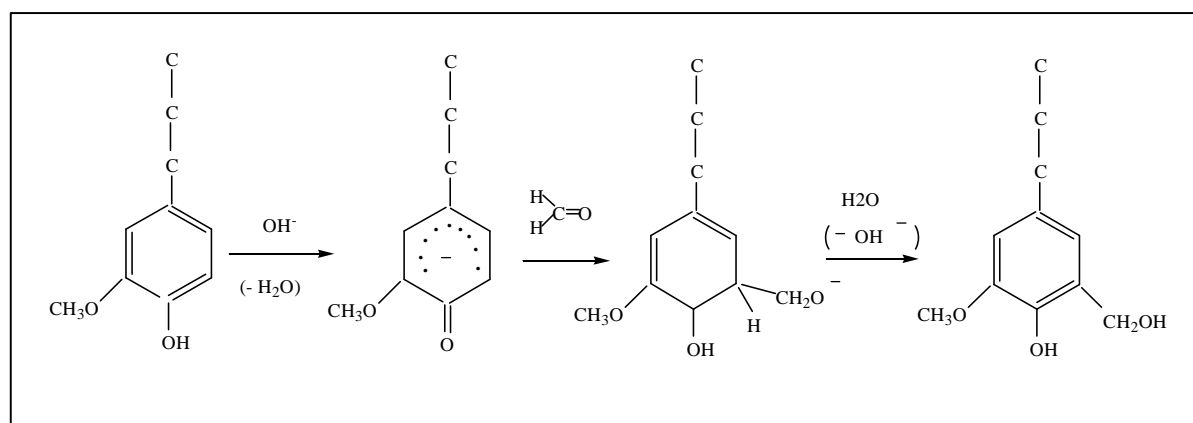


Figure I-11 : Hydroxyméthylation du cycle phénolique d'une unité de lignine (type guaiacyl) [68].

Sous des conditions acide : l'hydroxyméthylation se produit principalement dans les positions C2 ou C6 des noyaux aromatiques [69].

I-5-1-2. Phénolation :

La réaction de phénolation s'effectue en milieu acide et à haute température, en substituant des fragments de lignine par des molécules de phénol. L'incorporation du phénol s'effectue sur le carbone α oxysubstitué de la chaîne propanoïque [70, 69].

Par conséquent, la phénolation conduit à une réduction du poids moléculaire des lignines [70], et augmente la réactivité de la lignine vis-à-vis du formaldéhyde [69]

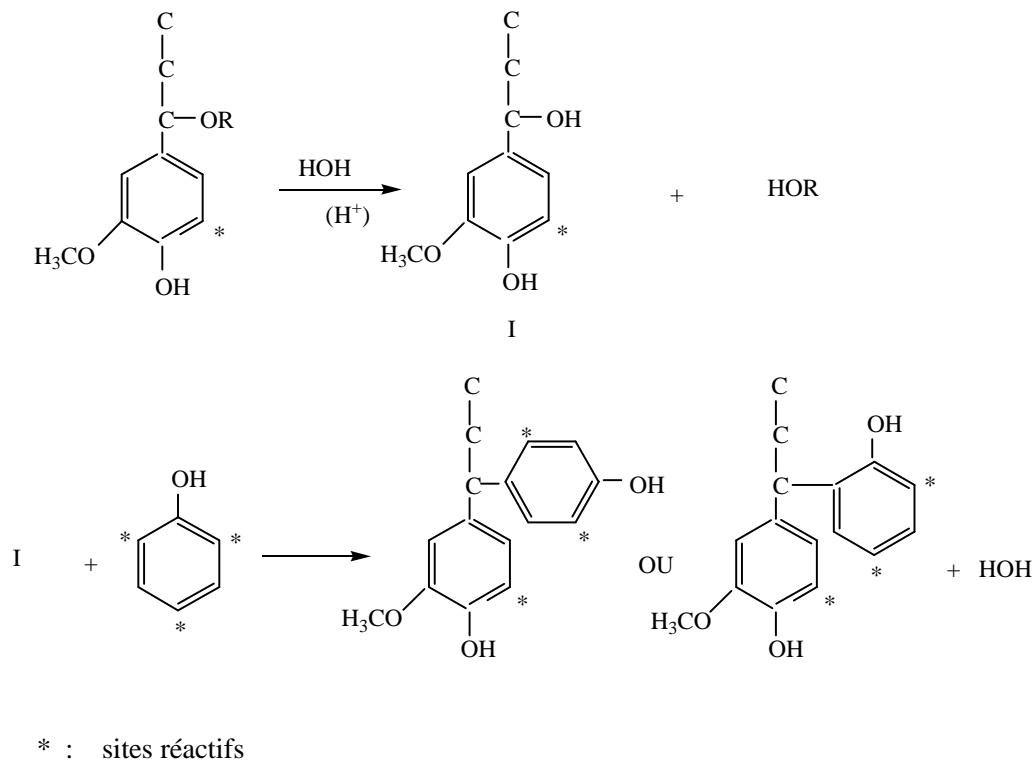


Figure I-12 : Réaction de phénolation de la lignine en milieu acide [71] et augmentation des sites réactifs [70].

I-5-1-3. Déméthylation [70] :

L'activation de la réactivité des noyaux aromatiques de la lignine avec le formaldéhyde peut être réalisée par la déméthylation (diminution des groupements méthoxyles), ayant pour résultat une augmentation de la teneur en hydroxyle phénolique de la lignine (en remplaçant les groupes méthoxyles par des groupements hydroxyles). Les positions 2- et 6- des unités C9 sont situées en ortho- et Para par rapport au nouveau groupe phénolique formé et peuvent contribuer à la réaction classique avec le formaldéhyde.

Plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à l'étude de la possibilité de remplacer partiellement le phénol par différents types de lignines (kraft, lignosulfonate, organosolv...) dans la formulation des résols ou des novolaques avec modification chimique de la lignine par phénolation ou par méthylation afin d'augmenter sa réactivité ce qui permettra d'augmenter le taux de substitution.

H. El-Saied et al [71], ont étudié la possibilité de remplacer partiellement le phénol par une lignine issue du processus de délignification SODA à partir de la paille de riz, pour la préparation d'une résine de type novolaque.

La résine lignine phénol formaldéhyde a été préparée en deux parties :

Dans l'étape d'addition la lignine phénolée a été obtenue par réaction entre la lignine et le phénol en présence d'acide oxalique. Dans l'étape de polymérisation le formaldéhyde et des quantités d'acide oxalique sont ajoutés. Ensuite le mélange a été porté au reflux pendant le reste de la réaction (1 à 3h).

Nada et al [72] ont montré qu'il est possible d'utiliser la soda lignine obtenue par précipitation de la liqueur noire lors des processus de traitement de la paille de riz comme substituant partiel du phénol dans la synthèse d'une résine de type résol. Cette résine a été également préparée en deux étapes : addition et polymérisation.

Sous des condition acide, la lignine phénolée a été préparée par condensation du phénol avec différents pourcentages de la soda lignine (entre 9 et 40% de la masse totale du phénol et lignine). Dans l'étape de polymérisation les quantités requises en formaldéhyde et NaOH ont été ajoutées à la lignine phénolée puis le mélange est chauffés à 95°C pour des périodes de temps entre 1.5 et 2.5 h.

Cette étude a montré que ces résines ont des bonnes propriétés et que la lignine peut remplacer jusqu'à 40 % le phénol.

G. Vázquez et al [73] ont isolé la lignine par méthode acétosolv à partir de l'eucalyptus. Cette lignine a été modifiée par méthylation ou phénolation. Ces lignines modifiées ont été utilisées comme substituants partiels du phénol dans la formulation des résines lignine-phénol-formaldéhyde de type résol. La quantité du formaldéhyde qui a réagit et les analyses RMN ^{13}C et ^1H de la réaction de méthylation ont montré que la réactivité de l'acétosolv lignine avec le formaldéhyde est relativement élevée.

Ces résines de lignine phénol formaldéhyde ont été utilisée pour produire des panneaux de contre-plaqué.

Ils ont effectué une étude semblable [58] en utilisant une lignine extraite à partir du pin, qui est en principe plus apte à la méthylation que la lignine d'eucalyptus en raison de sa composition qui contient une plus grande proportion d'unité guaiacyle. Et ils ont étudié spécifiquement les effets des variables de formulation (pourcentage de remplacement du phénol par la lignine et les proportion du formaldéhyde/phénol et NaOH/phénol) sur les propriétés des résines et la qualité des panneaux de contre plaqué de l'eucalyptus et le pin.

Matuana et al [74] ont préparé des mélanges LPF en mettant en solution un mélange de 2 à 3 mg de quatre différents types de lignosulfonates (LS) (soluble dans

l'eau) et de PF dans environ 20-30 ml d'eau distillée. Ensuite ces mélanges ont été séchés à froid dans un lyophilisateur sur une période de 24 hr environ. La quantité de LS ajoutée variait selon le pourcentage désiré c'est-à-dire 20, 30 ou 40% en poids. L'analyse enthalpique différentielle et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser ces mélanges. Ces analyses ont permis de conclure qu'il est possible d'utiliser une résine phénolique à base de particules de bois. L'étude des paramètres cinétique, à savoir l'énergie d'activation, l'enthalpie de polymérisation et le degré de conversion du polymère, a permis de sélectionner les LS à base de sodium comme étant celles pouvant mieux substituer le phénol dans la formulation des nouvelles résines LPF.

P. Benar et al [75] ont étudié l'hydroxyméthylation des lignines acétosolv et formacell de l'eucalyptus et l'utilisation de ces lignines dans la formulation des résines de type résol. Le comportement thermique de la réaction des deux lignines avec le formaldéhyde en milieu alcalin a été étudié par DSC. L'hydroxyméthylation a été faite à reflux pendant 2 h. En second lieu, les deux lignines ont été employées comme composants dans la synthèse de résines de type résol. Une conception expérimentale multivariable a été employée dans le but d'étudier tous les paramètres de synthèse, et ont conclu que des quantités allant jusqu'à 50% du phénol dans la *PF*-résol peuvent être remplacé par l'acétosolv lignine et la formacell lignine.

M. A. Khan et al [76] ont essayé d'étudier les divers paramètres pour la préparation des adhésifs où le phénol a été substitué partiellement par la lignine kraft de la bagasse dans la formulation des résines PF. Les adhésifs ainsi préparés ont été caractérisés et comparés avec des adhésifs PF. Ils ont conclu que l'incorporation de la lignine augmente la densité de réticulation dans des adhésifs PF. La structure des résines LPF ainsi que leur stabilité thermique étaient semblables à celle de la résine PF de contrôle.

I-6. Conclusion :

De cette étude bibliographique on conclut que la lignine qui est un polymère naturel et abondant, et qui est considérée comme un déchet dans différents procédés de l'industrie papetière, utilisée actuellement comme combustible pour produire de l'énergie, peut être utilisée comme matière première dans la formulation des résines phénoliques, comme substitut partiel du phénol, due à sa structure phénolique et tridimensionnelle similaire à celles des résines phénoliques.

*EXTRACTION ET ETUDE DE LA
STRUCTURE DES LIGNINES
ORGANOSOLV*

II-1. Partie expérimentale :

II-1-1. Réactifs et Solvants :

Les réactifs et solvants ont été utilisés sans purifications préalables. Les réactifs sont :

Acide acétique (Fluka) 99.5 %

Dioxane (PROLABO) 99%

Toluène (Fluka) 99.5%

Ethanol (PROLABO) 95 %

Hcl

Eau distillée

II-1-2. Purification de l'alfa :

Les feuilles de l'alfa sous forme de pailles ont été séchées à l'air libre, réduites en petits copeaux, puis broyées.

L'Alfa ainsi obtenue est ensuite traitée par l'éthanol et le toluène (rapport (1 :2, v : v)) à l'aide du soxhlet afin d'éliminer les extractibles (terpènes et acides gras), puis séchée à l'air libre.

II-1-3. Extraction de la lignine par les solvants organiques

Deux lignine DL et ACL sont extraites par des solvants organiques par acidolyse en utilisant le dioxane aqueux-HCl (méthode conventionnelle) et un mélange acide acétique-eau en présence de HCl (méthode acéto-solv).

II-1-3-1. Extraction de la lignine acétosolv ACL : [50, 55, 68]

L'extraction de la lignine ACL consiste en une cuisson de l'Alfa avec une solution d'acide acétique aqueuse (90 :10, m : m) en présence de 0.2 % de HCl (0.1 N) comme catalyseur dans un rapport massique alfa/solvant égale 1/8. Le mélange est porté au reflux (110-120 °C) sous pression atmosphérique.

Après 3 heures de cuisson, la liqueur noire obtenue est récupérée par filtration, et ensuite concentrée dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer le plus possible d'acide acétique. La liqueur ainsi concentrée est précipitée par dilution dans l'eau, ensuite, la lignine acétosolv est récupérée par centrifugation pendant 20 minutes avec une vitesse de 5000 tr/min. Cette lignine est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis centrifugée afin d'éliminer les carbohydrates solubles dans l'eau, séchée ensuite à 50°C pendant 5h et conservée dans un dessiccateur.

La composition chimique de l'herbe d'alfa (haut plateaux d'Algérie) contient : 14.9 % lignine, 45.4% cellulose, 38.5 hémicelluloses [77].

Le rendement de la lignine extraite par la méthode acétosolv est : 33. 42 de la native lignine.

La délignification consiste à la dissolution et la dégradation de la lignine à des petits fragments par la coupure des liens entre les unités de la lignine ainsi que les liens entre la lignine et les polysaccharides. La structure finale de la lignine extraite dépend de la méthode de délignification utilisée. La méthode organosolv favorise l'hydrolyse acide de la lignine produisant des groupes hydroxyle phénoliques et des nouveaux groupes carbonyliques dans sa structure comme le montre la figure II-1.

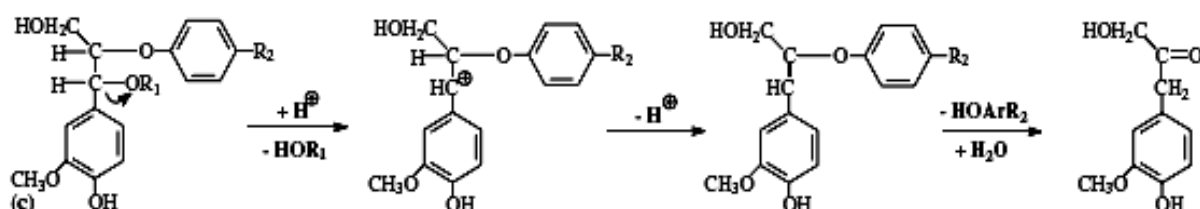


Figure (II-1) : Représentation schématique de la délignification organosolv [79].

II-1-3-2. Extraction de la lignine DL par le dioxane :

Pour l'extraction de la DL nous nous sommes basés sur certaines références bibliographiques [78, 37].

Dans un montage à reflux (comme illustré sur la figure II-2) et à une solution de dioxane/ HCl 0.1 N (85 : 15, v : v), on place les fibres d'alfa préalablement purifiées dans un rapport massique alfa/solvant égale à 10. Le mélange est maintenu sous barbotage d'azote pendant 3 heures à reflux du solvant.

Une liqueur noire est obtenue et récupérée par filtration. La lignine précipite au cours de l'évaporation partielle du dioxane, sous vide à 40°C, dont des volumes d'eau sont ajoutés pour garder le volume constant et le pH au dessus de 1 afin d'éviter une dépolymérisation excessive de la lignine extraite [78].

La séparation de la lignine est réalisée par centrifugation avec une vitesse de 5000 tr/min pendant 20 minutes, la lignine récupérée est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et centrifugée à chaque fois, séchée à 50 °C puis conservée dans un dessiccateur.

Le rendement de l'extraction de la lignine par la méthode conventionnelle de dioxane acidulé est 28.5 % de la native lignine.

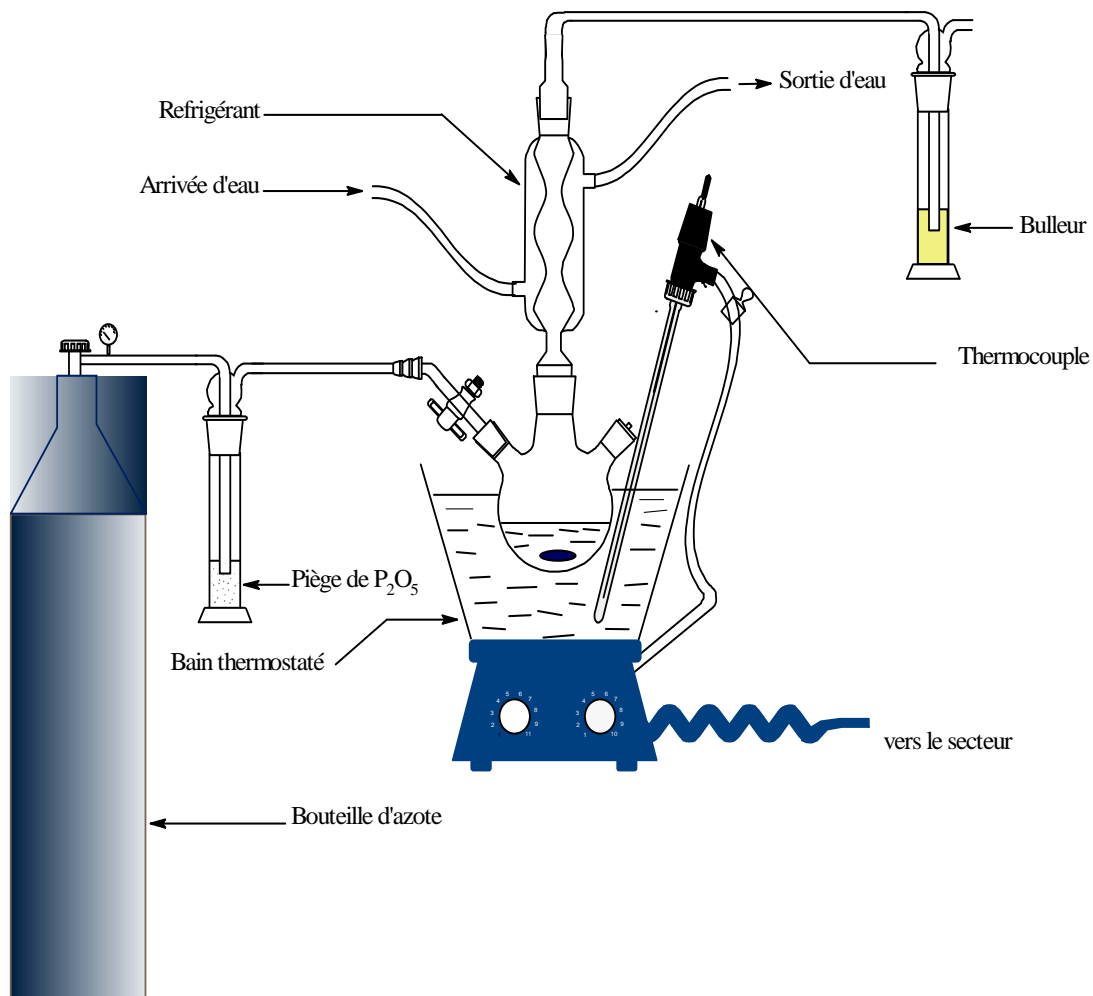


Figure II-2 : Montage expérimental de l'extraction de lignine DL.

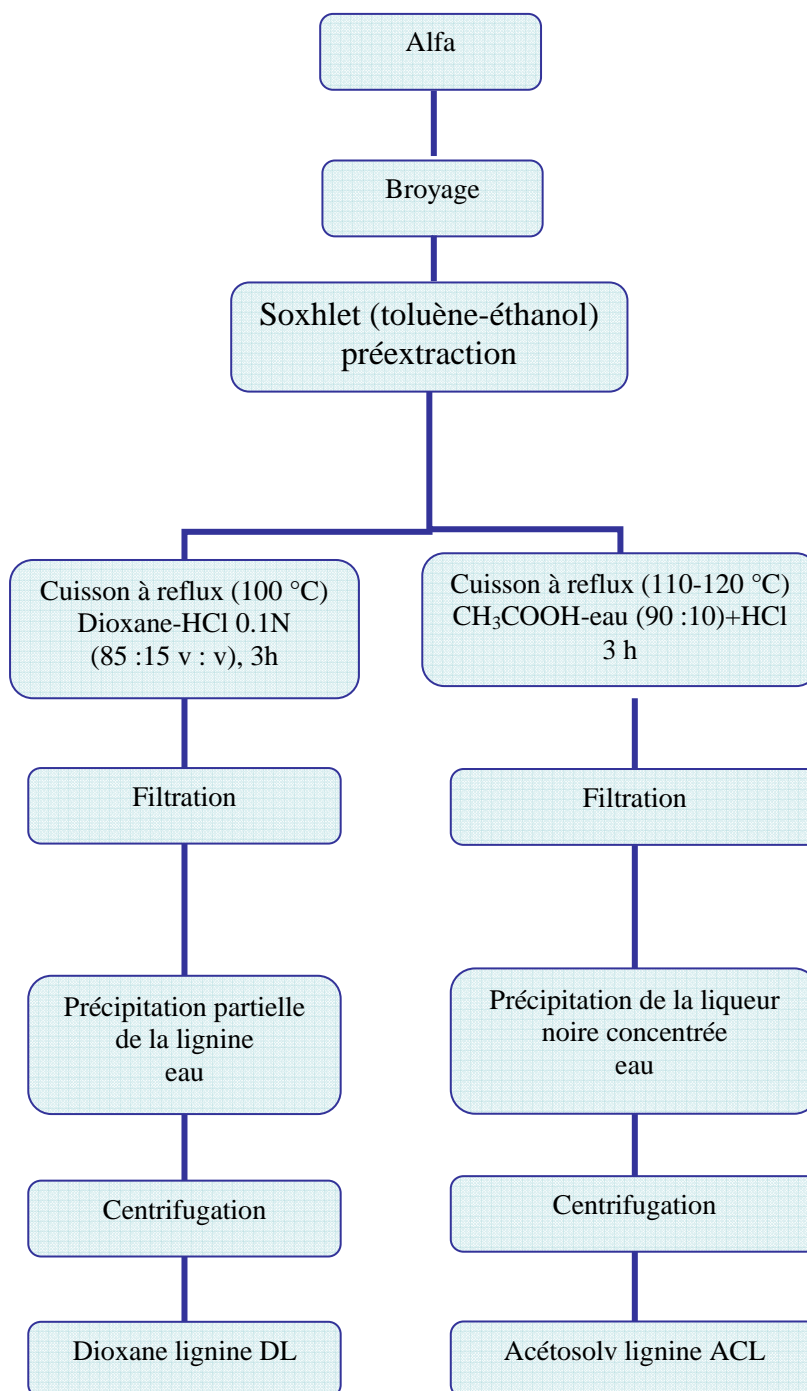


Figure II-3 : Schéma du protocole d'extraction des lignines.

II-2. Techniques de caractérisation utilisées :

II-2-1. Caractérisation de la native lignine par pyrolyse conventionnelle--chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py-GC/MS):

La pyrolyse de l'alfa a été effectuée à 500°C dans un pyrolyseur de point de curie couplé à un Varian saturne 2000 GC/MS, utilisant une colonne DB-5 30 m x 0.25 mm. Approximativement 100 µg de l'échantillon sont finement broyés et sont déposés sur un fil ferromagnétique qui est inséré ensuite dans le pyrolyseur.

II-2-2. Caractérisation de la native lignine par Pyrolyse en présence du TMAH/ chromatographie à phase gazeuse-spectrométrie de masse (Py(TMAH)/GC-MS):

Pour la Py/TMAH, 100 µg de l'échantillon sont mélangés avec approximativement 5 µg du TMAH (25 % m/m, solution aqueuse) puis insérés dans un pyrolyseur, de point de curie couplé à un Varian saturne 2000 GC/MS, utilisant une colonne DB-5 30 m x 0.25 mm.

II-2-3. Caractérisation des lignines organosolv :

II-2-3-1. Caractérisation par UV :

L'analyse UV des solutions a été effectuée à l'aide d'un spectromètre UV visible de type Lambda-20 Perkin Elmer, à température ambiante, utilisant comme solvant un mélange dioxane-eau dans un rapport 9 :1 (v :v).

II-2-3-2. Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Les deux lignines ACL et DL sont caractérisés qualitativement par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque Nicolet type 560. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles contenant 1 % de la lignine mélangée au KBr. Afin d'éliminer toutes les traces de solvant, un séchage des pastilles a été effectué à 40 °C durant 48 heures.

II-2-3-3. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC):

Les échantillons des deux lignines ont été soumis à l'acétylation afin d'augmenter leur solubilité dans les solvants organiques, utilisés dans la SEC. Cette réaction implique la substitution de toutes les fonctions hydroxyliques par de nouveaux groupes acétyliques. Dans ce but, les deux lignines ont été placées dans un mélange d'anhydride acétique/ acide acétique (1 :1 en poids) contenant l'acétate de sodium comme catalyseur (0.5 équivalent par mole d'anhydride d'acétique), la concentration finale en lignine étant 20 % en poids. Les réactions ont été effectuées à la température ambiante pour 48 h et ensuite au reflux pendant 1 heure. Les produits obtenus par la précipitation dans l'eau acidifiée glacée contenant 1% HCl du mélange réactionnel, ont été filtrés, lavés avec de l'eau distillée et séchés [79].

Les échantillons acétylés sont ensuite analysés par S.E.C dans le THF comme solvant. L'appareil utilisé est un chromatographe *waters 600* muni d'un réfractomètre différentiel, équipé d'un ensemble de colonne dont la taille des pores est 10^5 Å, 10^4 Å, 10^3 Å, 500 Å, 100 Å. Les colonnes sont étalonnées à l'aide d'échantillons standards de polystyrène.

Cette technique permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n), la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) et la masse au pic (M_p).

II-2-3-4. Analyse thermique :**II-2-3-4-1. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC):**

Le thermogramme d'analyse enthalpique différentielle de la lignine acéto-solv ACL a été enregistré sur un appareil : Q 100-0039, avec une vitesse de chauffe $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

II-2-3-4-2. Analyse thermogravimétrique (TGA) :

La stabilité thermique des deux lignines a été mesurée utilisant un appareil Q 500-0041, dans un intervalle de température $0-600^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

II-3. Étude de la structure de la lignine native de l'alfa

II-3-1. Généralité sur la pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse/spectroscopie de masse (PY-GC/MS) :

La pyrolyse couplée avec la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-GC/MS) est une technique analytique basée sur la pyrolyse (Py) qui donne par dégradation thermique des produits volatils, qui seront alors séparés par la chromatographie en phase gazeuse, puis détectés par la spectrométrie de masse. Les pics résultants sur le chromatogramme correspondent aux composés simples de dégradation, et fournissent des informations structurales au niveau moléculaire et indiquent la quantité et le type de sous-produits [80].

L'avantage principal de cette méthode est l'utilisation d'une très faible quantité d'échantillon analysé avec une simple préparation en absence de tout traitement chimique préalable et une sensibilité élevée [81]. L'analyse directe des produits sans les isoler, évite l'utilisation de techniques chimiques de dégradation, qui peuvent provoquer des changements ou des destructions de composés importants.

Cette technique est largement répandue et appropriée dans la caractérisation structurale de la lignine et des matériaux contenant la lignine. La pyrolyse des lignines produit un mélange de phénols simples résultant du clivage des liaisons éther et C-C. Bien que les chaînes propyliques des unités de lignine soient intensivement modifiées, les groupes attachés aux noyaux aromatiques demeurent inchangés pendant la pyrolyse, ce qui permet l'identification des différentes unités de lignine : p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G) et syringyl (S). En revanche, l'identification des composés dérivés des carbohydrates après pyrolyse est plus problématique [82, 83].

II-3-2. Etude de la structure de la lignine native d'alfa par PY-GC/MS :

Le pyrogramme de la graminée de l'alfa est représenté sur la figure II-4, les principaux pics correspondent aux produits volatils libérés par la pyrolyse à 500°C. Ces produits résultent de la décomposition de la lignine et des carbohydrates, ils sont énumérés et représentés dans le tableau II-1. 29 composés de structures phénoliques substitués ont été identifiés comme dérivant de la lignine et sont attribués aux trois unités constitutives de type H, G ou S.

Les cinq structures moléculaires qui dérivent des unités H (p-hydroxycoumaryl ou p-hydroxyphényl) qui sont caractéristiques de la lignine des plantes herbacées sont : phénol (11), 4-méthylphénol (15), 4-éthylphénol (17), 4-vinylphénol (20), 4-hydroxybenzaldéhyde (28), et représentent selon les résultats illustrés dans le tableau II-1, 29.32 % de la structure moléculaire de la lignine d'alfa.

La proportion de l'ensemble des 13 structures moléculaires identifiées qui dérivent des unités G est de 49.56 % dont les plus importants sont : 4-vinylguaiacol (25), guaiacol (16), 4-méthylguaiacol (19), vanilline (29), trans isoeugenol (32), et le trans coniferyl aldéhyde (47). Tandis que les composants qui dérivent des unités S sont 10 et représentent 21.12 % et sont principalement représentées par les composés : syringol (26), 4-vinylsyringol, trans-4-propenylsyringol (45).

Sur la figure II-5 sont données les formules développées de quelques composés parmi ceux cités précédemment.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que la composition H/G/S de la native lignine de l'alfa est: 29.32 /49.56 / 21.12. Ces mêmes formules de composition ont été identifiées par A.T. Martínez et al [84], qui ont étudié par Py-GC/MS la composition de la lignine de blé et ont trouvé une proportion H/G/S : 10:48:42.

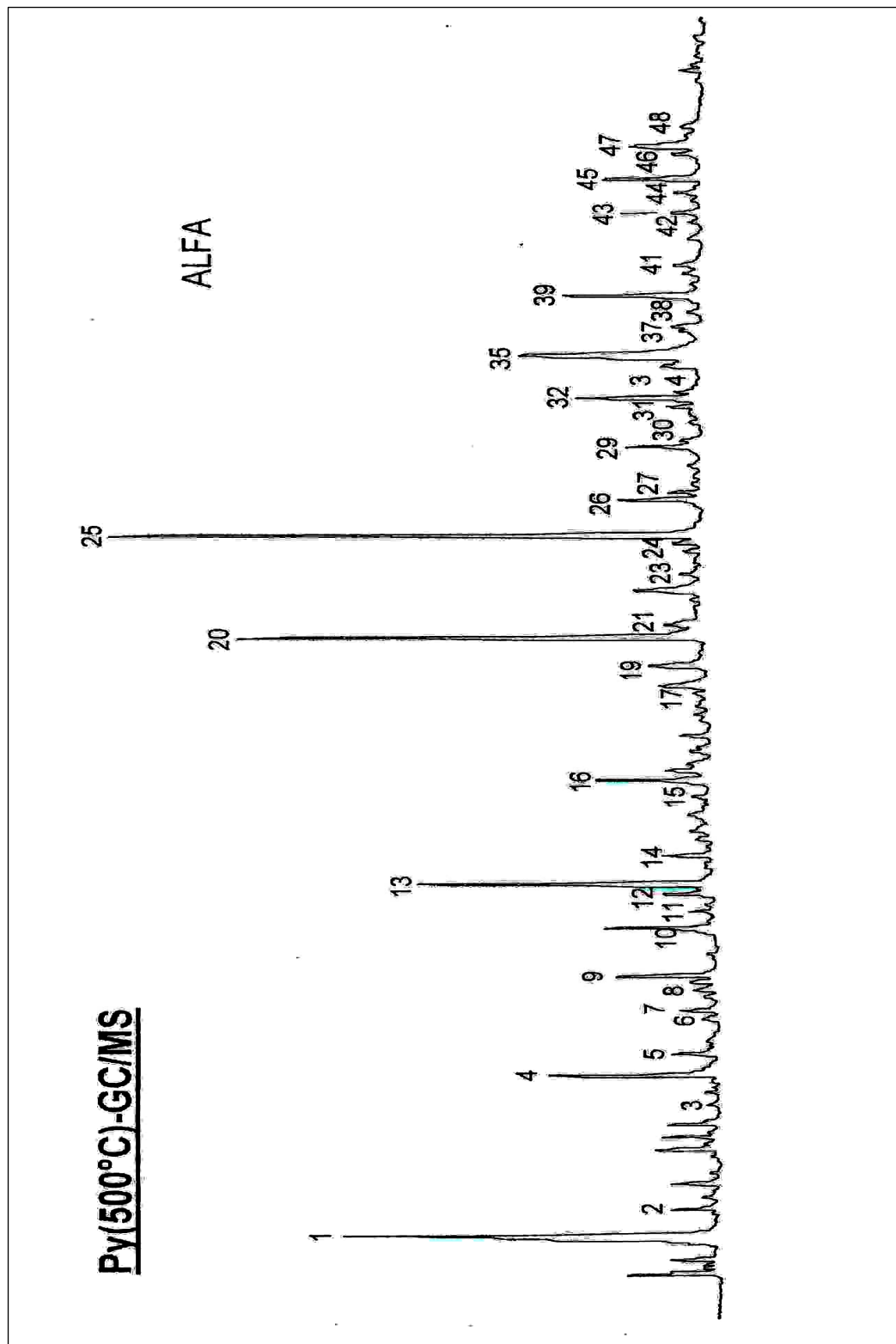


Figure (II-4) : Py-GC/MS de la graminée d'alfa

Tableau (II-1) : composés identifiés par Py-GC/MS (% of total area) :

N° composé	(%)	origine
1 Hydroxyacetaldehyde	14,9	C
2 3-hydroxypropanal	0,8	C
3 (2H) furan-3-one	0,3	C
4 2-furaldehyde	3,7	C
5 2-hydroxymethylfuran	0,2	C
6 Cyclopent-1ene-3,4-dione	0,5	C
7 Tétrahydrofuran-3-one	1,0	C
8 Acetylfuran	0,3	C
9 2,3-dihydro-5-methylfuran-2-one	2,3	C
10 5-methyl-2-furfuraldehyde	0,2	C
11 Phénol	0,5	H
12 5,6-dihydropyran-2,5-dione	1,0	C
13 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	6,7	C
14 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	1,3	C
15 4-méthylphénol	0,3	H
16 Guaiacol	3,1	LG
17 4-éthylphénol	0,2	LH
18 3-méthylguaiacol	0,0	LG
19 4-méthylguaiacol	1,8	LG
20 4-vinylphénol	12,8	LH
21 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (T)	1,0	C
22 3-méthoxycatechol	0,1	L
23 4-éthylguaiacol	0,3	LG
24 1,4-dideoxy-D-glycerohex-1-enopyrenone-3-ulone	0,4	C
25 4-vinylguaiacol	14,4	LG
26 Syringol	2,1	LS
27 Eugenol	0,8	LG
28 4-hydroxybenzaldehyde	0,3	LH
29 Vanilline	1,8	LG
30 Cis isoeugenol	0,2	LG
31 4-méthylsyringol	0,5	LS
32 Trans isoeugenol	3,1	LG
33 Homovanilline	0,3	LG
34 Acetoguaiacone	0,8	LG
35 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose(levoglucosane)	9,0	C
36 4-éthylsyringol	0,0	LS
37 Guaiacylacetone	0,5	LG
38 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose	0,3	C
39 4-vinylsyringol	3,6	LS
40 Guaiacyl vinyl ketone	0,5	LG
41 4-allyl-2,6-diméthoxyphénol	0,8	LS
42 Cis-4-propenylsyringol	0,2	LS
43 Syringaldehyde	0,8	LS
44 Propynesyringol	0,5	LS
45 Trans-4-propenylsyringol	2,8	LS
46 Acetosyringol	0,5	LS
47 Trans coniferyl aldéhyde	2,6	LG
48 Syringylacetone	0,3	LS

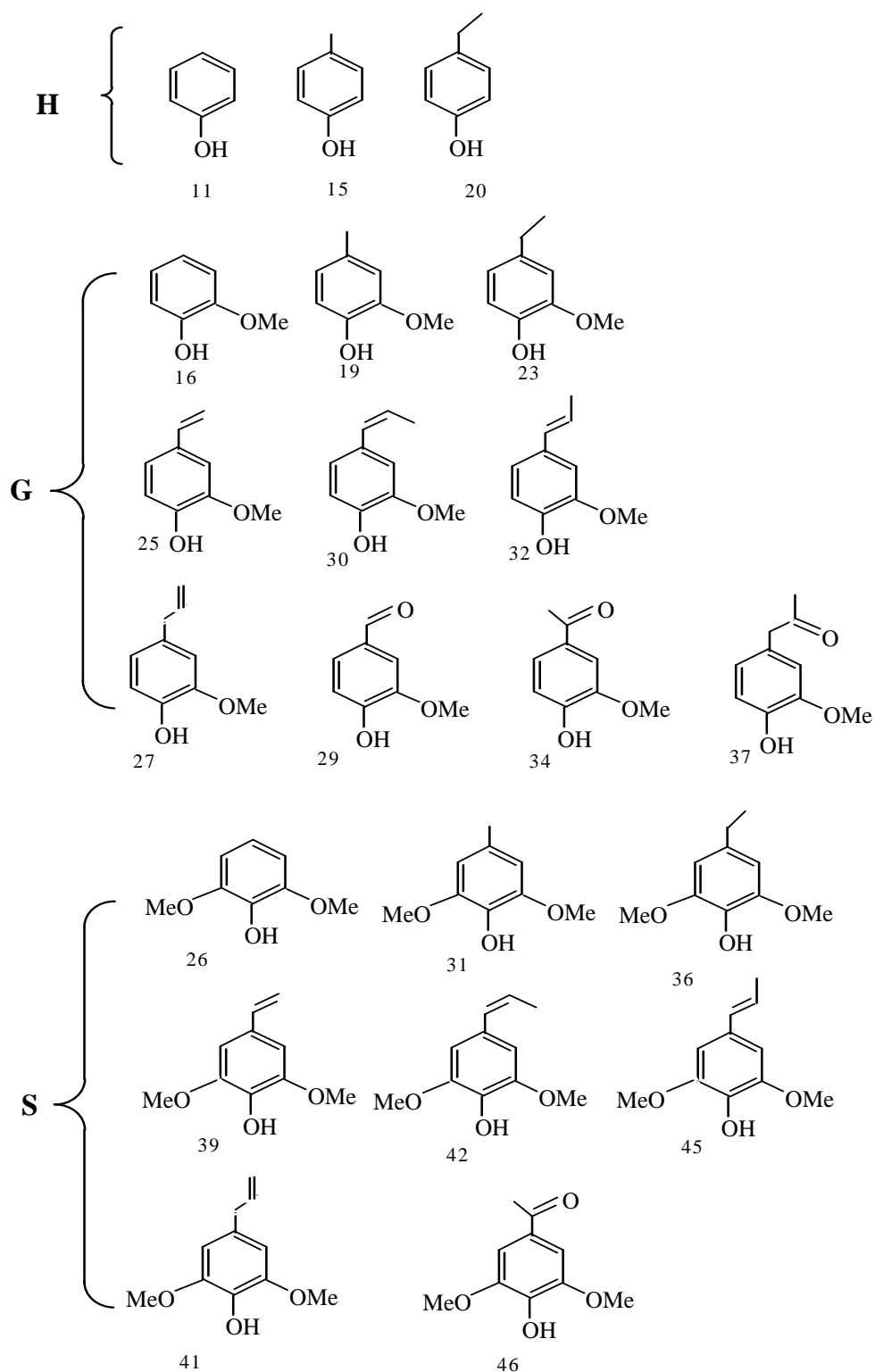


Figure II-5 : Formules des différents composants aromatiques qui dérivent des trois unités constitutives de la native lignine de l'alfa identifiés par Py-GC/MS. [84]

II-3-3. Etude de la structure de la lignine native par PY(TMAH)-GC/MS :

La Py-GC/MS des macromolécules complexes peut fournir des informations structurales détaillées mais elle est souvent limitée dans l'identification des composés contenant les groupes fonctionnels polaires, tels que les groupes carboxyliques (COOH) et les groupes hydroxyles (OH). Ces groupes fonctionnels subissent des réactions de décompositions non désirables conduisant à la formation des produits non volatils qui ne peuvent pas être détectés par chromatographie en phase gazeuse, comme lors de la décarboxylation des acides benzèncarboxyliques ainsi que les acides gras. Pour cela la pyrolyse peut être réalisée en présence d'un agent de méthylation tel que l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium (TMAH) qui converti les groupes carboxyles et hydroxyles en leurs dérivés méthyliques pour éviter la décarboxylation et rend l'analyse chromatographique plus facile en produisant des esters méthyliques à partir des groupes carboxyliques et des éthers méthyliques à partir des groupes phénoliques, comme le montre le schéma réactionnel de la figure II-6.

Ces composés polaires sont assez volatils et donc facilement détectables par chromatographie en phase gazeuse [81, 80]. De ce fait, il est possible de séparer et détecter beaucoup plus de produits structurellement différents de ceux observés par Py-GC-MS conventionnelle [80].

Concernant la lignine, l'inconvénient de la technique conventionnelle est qu'elle n'évalue pas la présence des deux acides p-hydroxycinnamiques : p-coumarique et férulique qui sont présents dans les plantes herbacées, et forment des ponts lignine-carbohydrates, car leur pyrolyse conduit à leur décarboxylation ou à la formation des produits fortement polaires qui sont peu volatils et donc difficilement détectable par chromatographie en phase gazeuse. Les importants pics : 4-vinylphenol (20) et 4-vinylguaiacol (25) qui dérivent respectivement des unités H et G, peuvent également résulter respectivement des acides p-coumariques et féruliques [85, 86].

Pour ces raisons, la pyrolyse de l'alfa a été effectuée en présence d'un agent de méthylation : le TMAH, pour éviter la décarboxylation par méthylation des groupes carboxyliques (et également les groupes phénoliques).

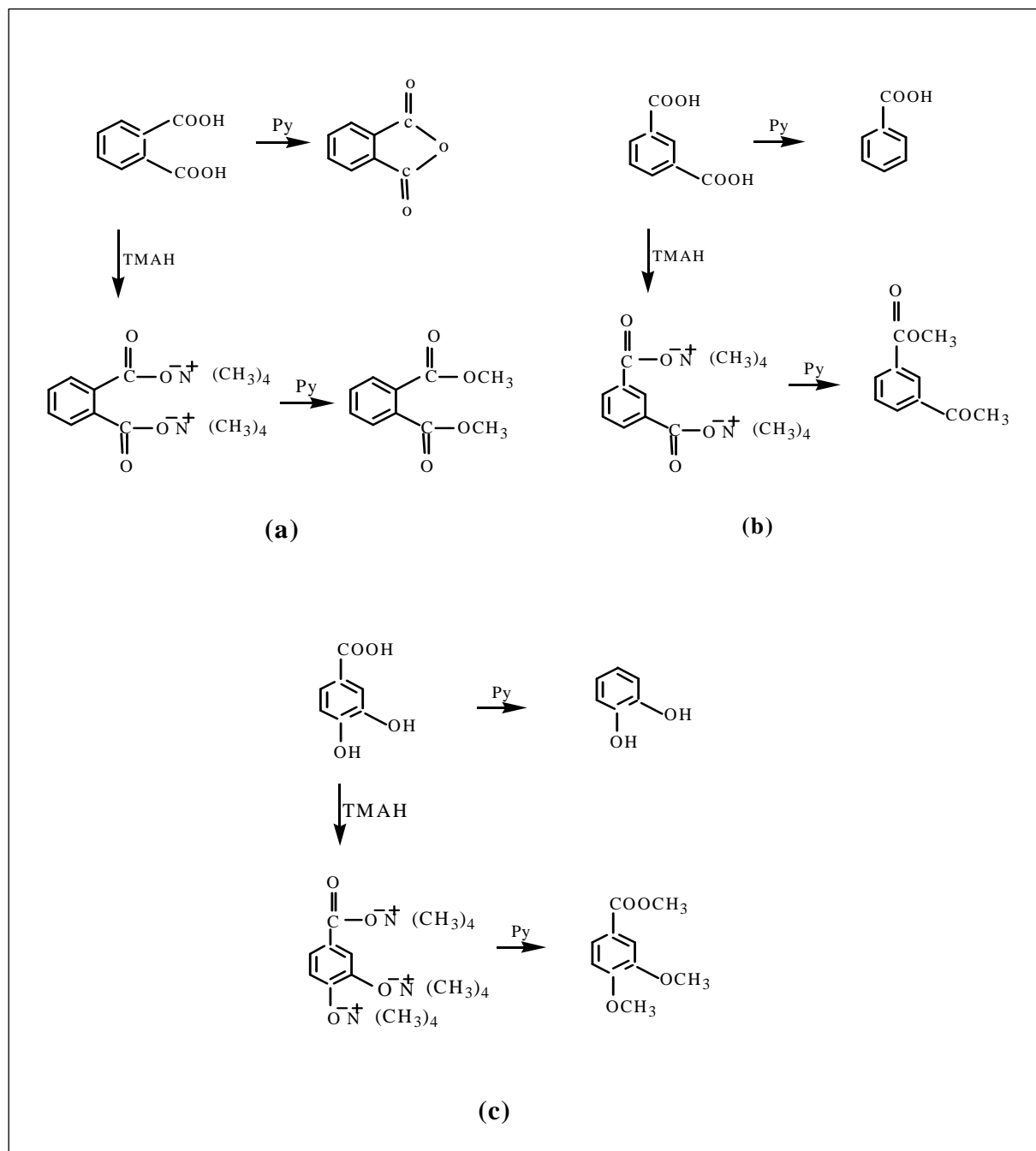


Figure (II-6) : Mécanisme de pyrolyse des acides benzèncarboxylique en absence et en présence du TMAH.

Le chromatogramme des produits réalisés après la pyrolyse en présence du TMAH : Py(TMAH)/GC-MS de l'alfa est illustré sur la figure II-7, les produits de décomposition identifiés sont représentés dans le tableau II-2.

La pyrolyse en présence du TMAH induit au clivage des liaisons β -O-4 dans la lignine macromoléculaire, produisant des composés de structures phénoliques méthylés, tel que : les aldéhydes méthylés (pics 6, 9, 18 et 25), les cétones méthylées (pics 22, 31 et 35) et les acides méthylés (pics 11, 14, 23, 24, 26, 32, 33, 37 et 41).

Les deux principaux pics observés sur la figure II-7 sont respectivement les dérivés méthylés des acides p-coumariques et féruliques (32 et 41 respectivement), confirmant que ces deux acides sont importants dans l'alfa, une étude par PY/TMAH sur le chanvre, le lin et les fibres de bananier [85] a montré que la présence des acides p-hydroxycinnamiques est plus significative dans la lignine des fibres de bananier avec une prédominance de l'acide p-coumarique (proportion p-coumarique/férulique :27.9).

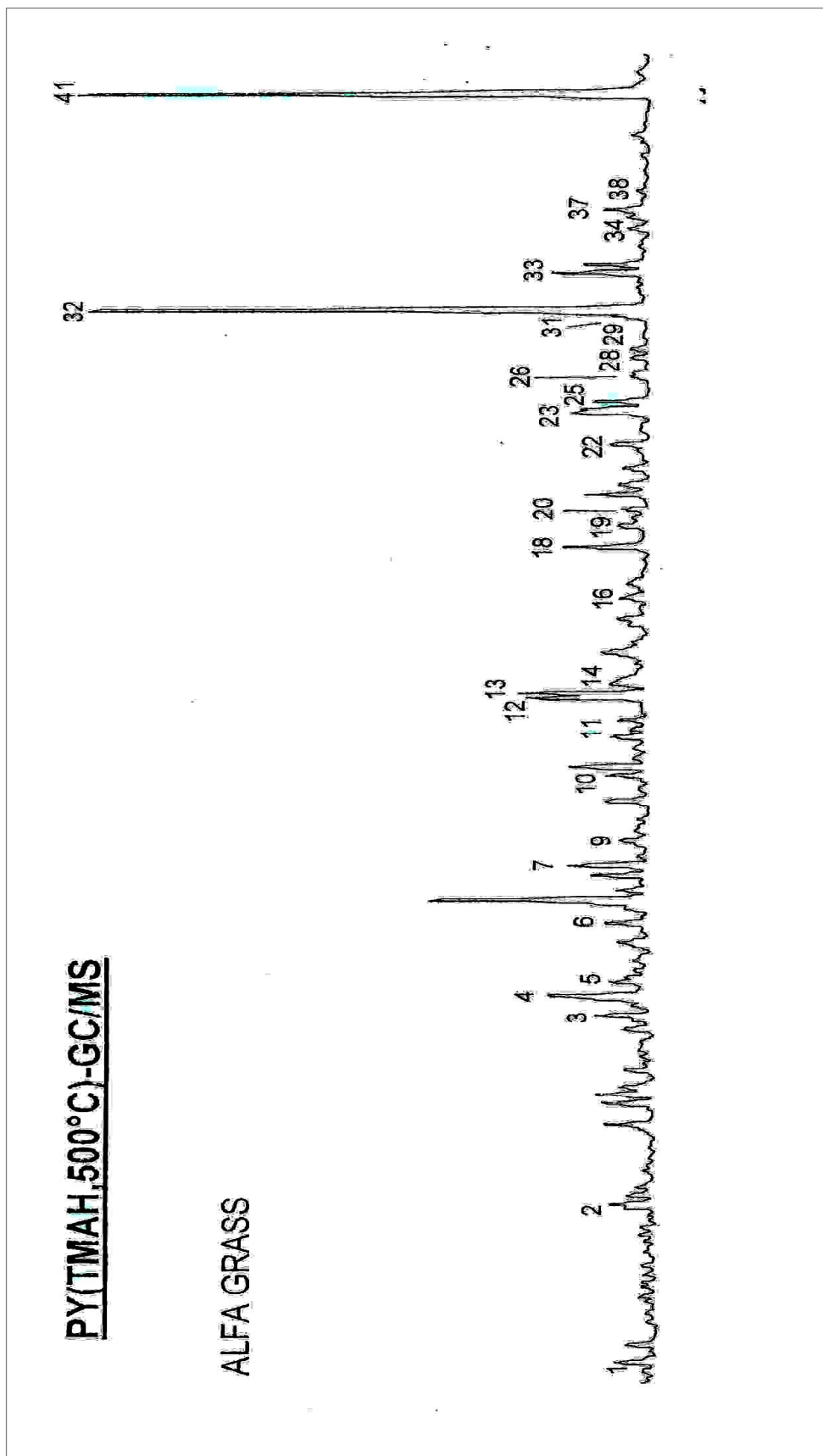


Figure (II-7) : Py (TMAH)-GC/MS d'alfa

Tableau (II-2) : composés identifiés par Py(TMAH)-GC/MS (% of total-ion areas)

N° composé	(%)
1 methoxybenzene	0,4
2 4-methoxytoluène	0,1
3 1,2-dimethoxybenzene	2,3
4 4-methoxybenzeneethylene	3,0
5 1,4-dimethoxybenzene	0,8
6 3-methoxybenzaldehyde	1,3
7 3,4-dimethoxytoluene	0,9
8 2,5-dimethoxytoluene	0,3
9 4-methoxybenzaldehyde	1,3
10 1,2,3-trimethoxybenzene	1,2
11 3-methoxybenzoic acid methyl ester	0,4
12 3,4-dimethoxybenzeneethylene	5,0
13 1,2,4-trimethoxybenzene	4,7
14 4-methoxybenzoic acid methyl ester	1,6
15 3,4,5-trimethoxytoluene	0,3
16 1,2,3,4-tetramethoxybenzene	1,3
17 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methoxyethane	0,1
18 3,4-dimethoxybenzaldehyde	3,9
19 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-propene	0,9
20 3,4,5-trimethoxybenzeneethylene	0,8
21 1,2,3,5-tetramethoxybenzene	1,3
22 3,4-dimethoxyacetophenone	1,2
23 3,4-dimethoxybenzoic acid methyl ester	2,8
24 Cis 3-(4-methoxyphenyl)-3-propenoic acid methyl ester	2,1
25 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde	1,7
26 3,4-dimethoxybenzeneacetic acid methyl ester	0,7
27 Cis 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methoxyethylene	0,5
28 Trans 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methoxyethylene	0,7
29 Cis 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-methoxyprop-1-ene	0,7
30 Trans 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-methoxyprop-1-ene	0,0
31 3,4,5-trimethoxyacetophenone	0,5
32 Trans 3-(4-methoxyphenyl)-3-propenoic acid methyl ester	24,0
33 3,4,5-trimethoxybenzoic acid methyl ester	3,5
34 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-methoxypropane	0,4
35 1,2,3-trimethoxyphenyl propan-3-one	0,4
36 Cis 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-methoxyethylene	0,0
37 Cis 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-propenoic acid methyl ester	1,5
38 Trans 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-methoxyethylene	0,3
39 Cis 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-methoxypro-1-ene	0,1
40 Trans 1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-methoxypro-1-ene	0,1
41 Trans 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-propenoic acid methyl ester	26,7

II-4. Étude De La Structure Des Lignines Organosolv Extraites De L'alfa

II-4-1. Analyse par UV :

Les spectres UV de la lignine acéto-solv ACL et de la lignine extraite avec le dioxane acidifié DL sont présentés à la figure II-8. Ces spectres présentent des bandes d'absorption caractéristiques des lignines de plantes annuelles [78]. La structure phénolique des lignines DL et ACL est confirmée à partir des bandes observées à 278 et 281 nm, ces maximum d'absorptions indiquent la présence du groupe phénolique non conjugué des trois alcools : synapylique, coniférylique et p-coumarylique.

L'absorption autour de 325 nm observée marque la présence de structures contenant des parties insaturées conjuguées avec le noyau aromatique, et correspond aux esters des acides hydroxycinnamiques (acides p-coumarique et férulique) conjugués avec le groupe phénolique. [38, 87].

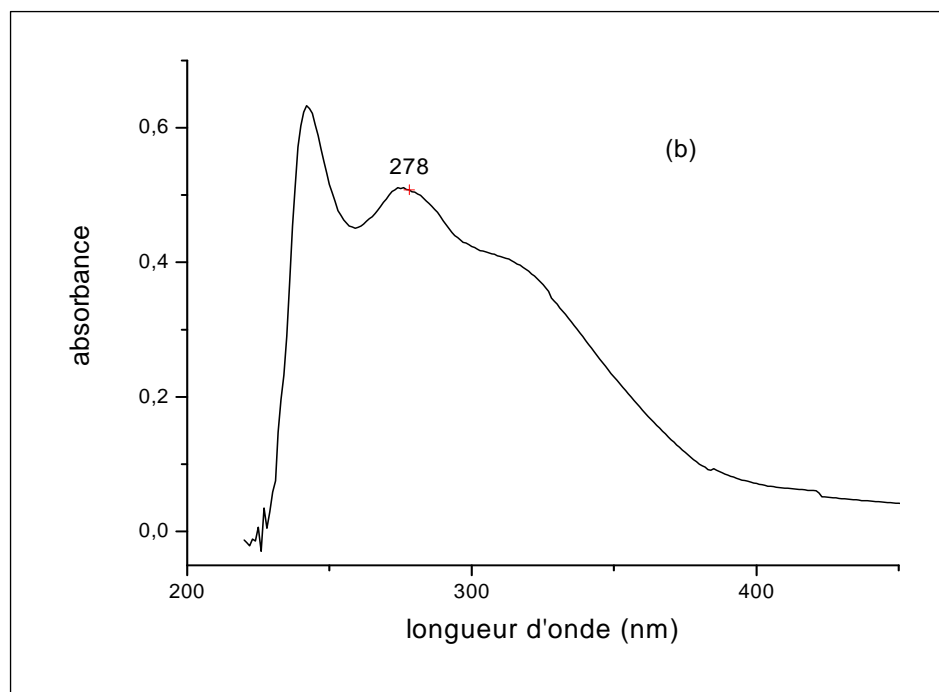
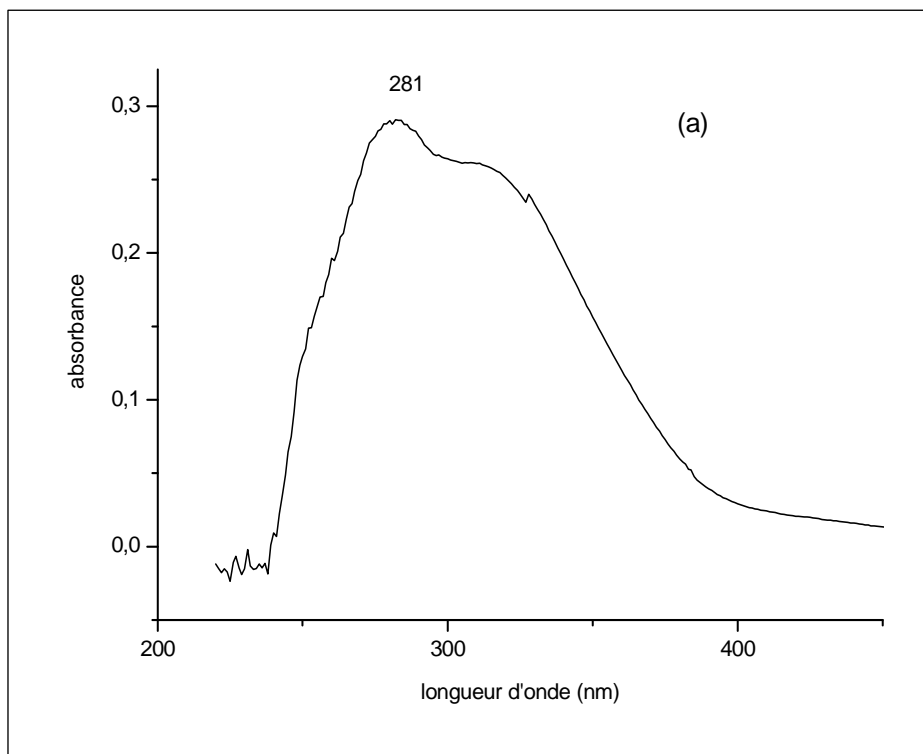


Figure (II-8) : Spectres UV de la lignine acétosolv (a) et la lignine de dioxane (b).

II-4-2. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de fourier (FTIR) :

Les spectres infrarouge de la lignine ne nous permettent pas de définir exactement la structure d'une molécule aussi complexe que la lignine, mais plutôt de confirmer la présence des principales fonctions caractéristiques.

Les deux spectres FTIR présentés sur les figures II-9 et II-10 correspondent respectivement à la lignine de dioxane (DL) et la lignine acétosolv (ACL).

Nous remarquons la présence de groupements hydroxyles (OH) phénoliques et aliphatiques, illustrés par une large bande dans la région de 3400 cm^{-1} , et des bandes centrées entre 2916 et 2848 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongations CH dans les groupements méthoxyles aromatiques et groupements méthyle et méthylène de la chaîne latérale. Ces bandes observées sont intenses et peuvent représenter également les élongations CH dans les groupes méthylènes aliphatiques qui peuvent être originaires des acides gras présents au cours des préparations des lignines [19].

Les fonctions aromatiques, carbonyles (C=O), les alcools et les éthers qui caractérisent la structure des lignines sont présents dans les deux spectres infrarouges. La présence des fonctions carbonyles est confirmée par les bandes d'absorption observées entre 1650 et 1736 cm^{-1} . Les bandes d'absorptions observées dans la région 1730 cm^{-1} , attribuées aux cétones et aux groupements carbonyles non conjugués sont formés après hydrolyse acide de la lignine, tandis que les vibrations autour de 1653 - 1657 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence dans les groupements carbonyle-aryle conjugués [88, 19].

Les fonctions aromatiques sont caractérisées par les bandes d'absorption dans la région de 1500 , 1600 et 1420 cm^{-1} . Les spectres FTIR des lignines montrent l'existence des vibrations caractéristiques des unités guaiacyles (1260 , 1240 et 830 cm^{-1}) et les unités syringyles par les vibrations observées 1125 - 1126 cm^{-1} . La structure HGS des deux lignines est confirmée par la bande d'absorption située à 1165 cm^{-1} caractéristique des unités H [77].

Nous résumons dans le tableau II-3 l'ensemble des attributions que nous avons faites pour les signaux observés dans les spectres FTIR.

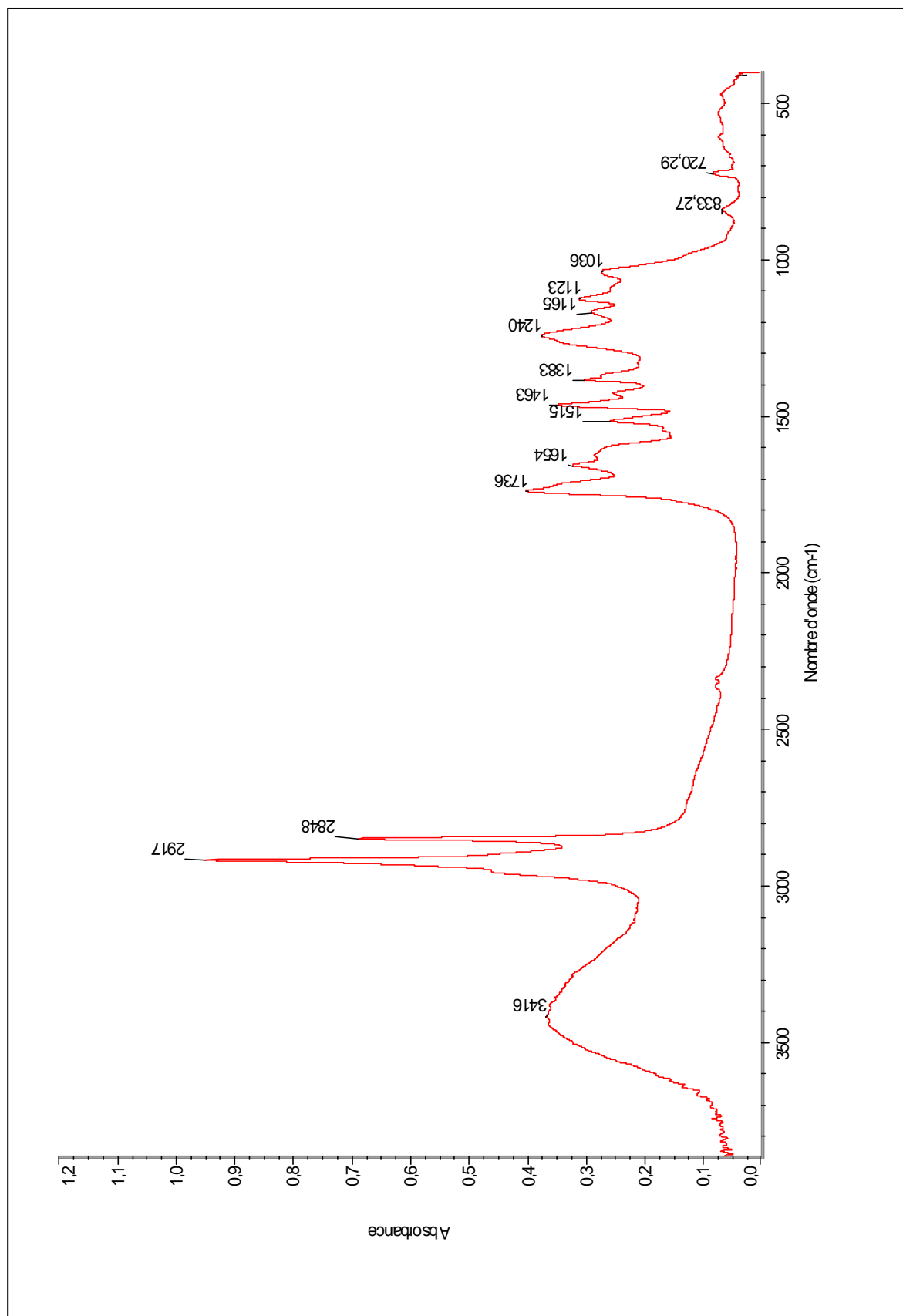


Figure II-9 : Spectre FTIR de ACL

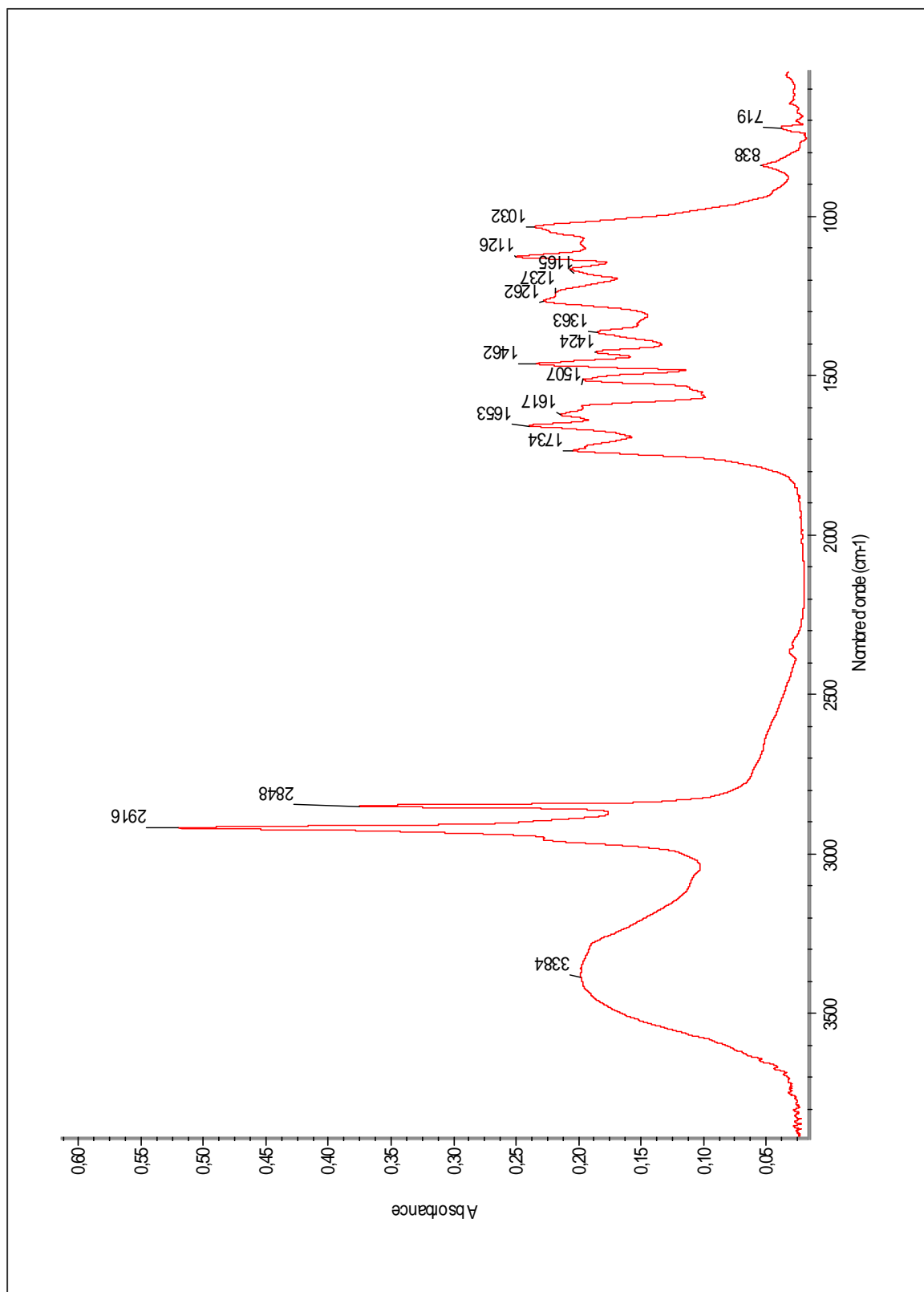


Figure II-10: Spectre FTIR de la DL

Tableau II-3 : principales bandes de vibrations caractéristiques des lignines.

ACL (cm ⁻¹)	DL (cm ⁻¹)	Attributions
3416	3384	Elongation O-H
2917	2916	Elongation C-H dans les groupements méthyle et méthylène
2848	2848	
1736	1734	élongation C=O dans les groupes cétone non conjuguée, groupes carbonyle et ester
1657	1653	Elongation C=O conjugué
1618	1617	élongation de C-C du cycle aromatique
1515	1507	élongation des C-C du cycle aromatique couplée avec une déformation des C-H dans le plan.
1463	1462	Déformation des C-H (asymétrique dans les groupements méthyle, méthylène et méthoxyle)
1425	1424	Déformation des C-C du noyau aromatique combiné avec C-H (déformation dans le plan)
1365	1363	Déformation O-H phénolique dans le plan et élongation des C-H aliphatiques dans CH ₃ .
1245	1262	Elongation C-O des unités G
1165	1165	Typique pour HGS lignine
1125	1126	Typique pour unité S ; alcool secondaire et élongation C=O. aussi élongation alcool secondaire et C=O.
1036	1032	Déformation dans le plan des C-H aromatiques (associés aux unités G) + déformation C-O dans des alcools primaires + élongation C-H (non conjugué)
833	838	Déformation des liaisons C-H des noyaux aromatiques en dehors du plan des noyaux aromatiques type guaicyles.

II-4-3. Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (S.E.C):

Comme nous l'avons annoncé dans la partie II-2-3-3 l'analyse par S.E.C de la lignine nécessite au préalable une acétylation dans le but d'augmenter sa solubilité. Sur la figure II-11 sont donnés les chromatogrammes des deux lignines organosolv (ACL et DL). Ces chromatogrammes obtenus sont de type polynodal en raison probablement de l'hétérogénéité de la composition de nos échantillons. Les masses moléculaires moyennes en poids, en nombre et les masses aux pics estimées à partir de leurs chromatogrammes sont regroupées dans le tableau II-4. Ces masses ont été déterminées à partir de l'étalonnage préalable de l'appareil par des échantillons standards de polystyrène. Ces masses moléculaires sont faibles dus aux coupures extensives des liens entre les unités de la lignine.

Tableau II-4 : distribution des masses moléculaires des lignines ACL et DL.

	Mw	Mn	Mp
DL	1845	1450	1938
ACL	1376	1105	781

Mn : masse moléculaire moyenne en nombre.

Mw : masse moléculaire moyenne en poids.

Mp : masse moléculaire moyenne au pic.

Des masses similaires ont été trouvées pour des lignines organosolv extraites avec un mélange éthanol-eau (60 :40 v : v) en présence de H₂SO₄ à partir des pailles de blés (Mw 1640, Mn 590 Mw/Mn= 2.78). [47]. N. Çetin [88] et al ont trouvé des masses comparables (Mw = 1824 et Mn = 1158, Mw/Mn = 1.57).

Runcang Sun et al [89], ont également trouvé des masses faibles de 4 fractions de lignines de type organosolv (tableau II-5), extraites à partir de *Caligonum monogoliacum* (f1 et f2) et *Tamarix* (tamaris) (f3 et f4) avec un mélange d'éthanol-eau et précipitées soit en présence de HCl ou H₂O₂ après l'évaporation de l'éthanol.

Tableau II-5 : Distribution des masses moléculaires trouvées par Runcang Sun et al [89].

Fractions de lignine				
	F1	F2	F3	F4
Mw	1850	1580	2030	1690
Mn	1590	1300	1680	1350
Mw/Mn	1.17	1.22	1.21	1.25

Les fractions de lignines à faible poids moléculaires conviennent mieux à la condensation avec le phénol et le formaldéhyde, parce qu'elles sont plus réactives que celles à haut poids moléculaire [90].

Des Soda lignines extraites à partir de l'alfa par le procédé industriel Soda ont donné des masses moléculaires plus élevées [77]. Les lignines acéto-solv isolées à partir des pailles de riz, du bouleau et du sapin donnent également des masses de 2 à 4 fois plus élevées [55].

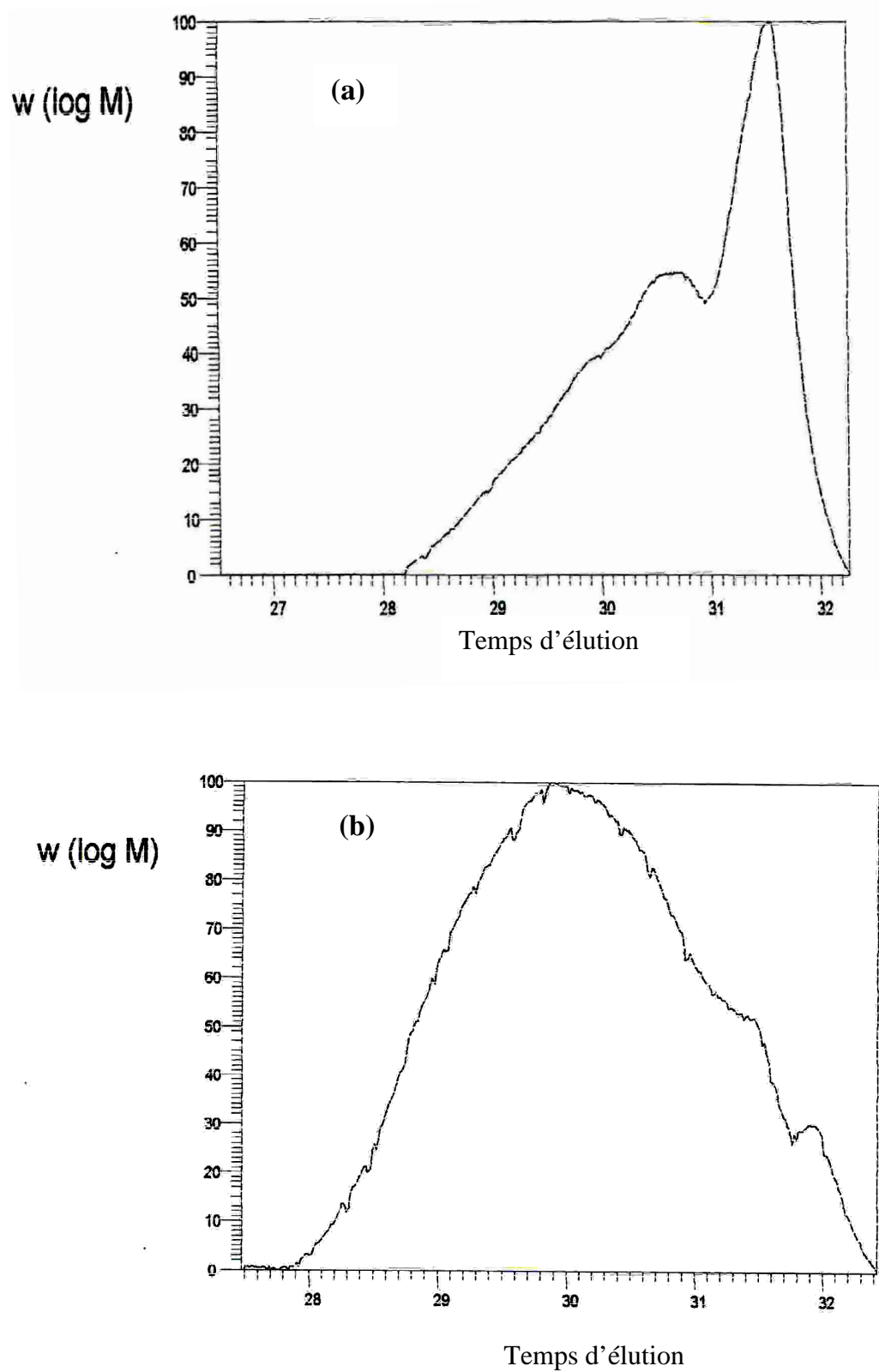


Figure II-11 : Distribution des masses moléculaires de ACL (a) et DL (b) acétylées

II-4-4. Analyse thermique :**II-4-4-1. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) :**

Nous n'avons pu faire qu'une seule analyse de DSC pour la lignine ACL. Le thermogramme est représenté à la figure II-12. Ce thermogramme fait apparaître une transition vitreuse (T_g) à 149 °C.

Les valeurs de T_g des lignines trouvées dans la littérature varient d'une espèce végétale à autre et sont fonction de la méthode d'extraction utilisée. Notons qu'une valeur de T_g plus faible a été trouvée dans le cas de la soda lignine d'alfa auparavant [92].

La T_g de la lignine extraite à partir de la bagasse de canne à sucre avec une solution aqueuse de NaOH 5 %, est de 157 °C [91].

A. Tejado et al [[79] ont trouvé des T_g de 144 et 138 °C correspondent respectivement à deux lignines alcalines extraites à partir du pin et du lin et une T_g de 100°C d'une lignine organosolv du tamarin sauvage.

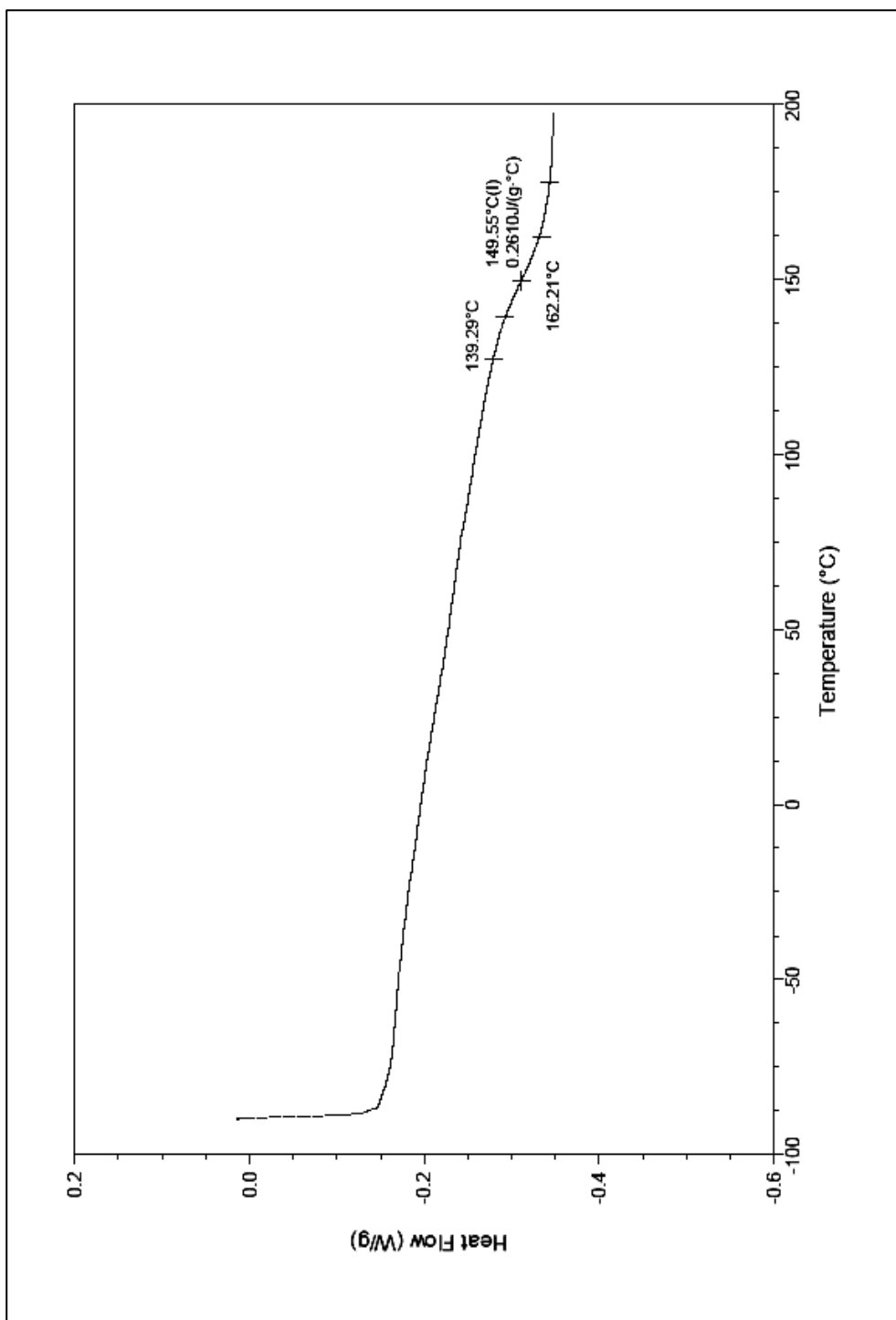


Figure II- 12 : Thermogramme DSC de la lignine ACL

II-4-4-2. Analyse thermogravimétrique :

Les figures II-13 et II-14 présentent les courbes thermogravimétriques (TGA) des deux lignines ACL et DL.

L'analyse TGA a permis de faire ressortir les températures de début de décomposition ou de dégradation des deux lignines (Tableau II-6). Ces analyses ont montré que la lignine ACL a une stabilité thermique plus grande que celle de la DL.

Tableau II-6 : Température de décomposition de ACL et DL.

Lignine	T_d (°C)	$T_{d\ max}$ (°C)	% d ($T_{d\ max}$)	T_g (°C)
DL	107	361	43.2	-
ACL	171	333	37.6	149

T_d : température du début de décomposition.

$T_{d\ max}$: température de décomposition maximale.

% d ($T_{d\ max}$) : Pourcentage de décomposition à la température de décomposition maximale.

T_g : température de transition vitreuse.

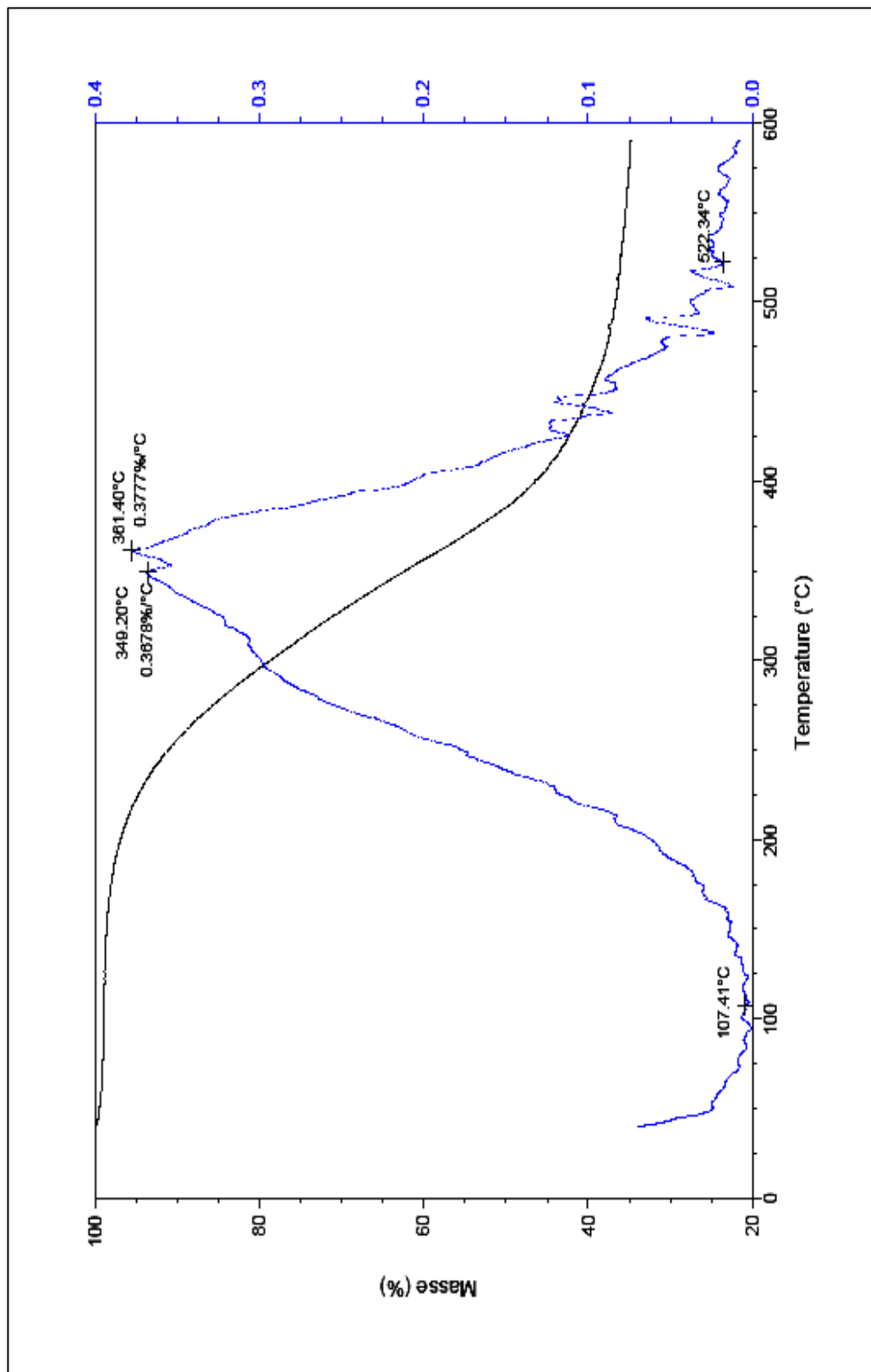


Figure II-13: Thermogramme TGA de la lignine DL

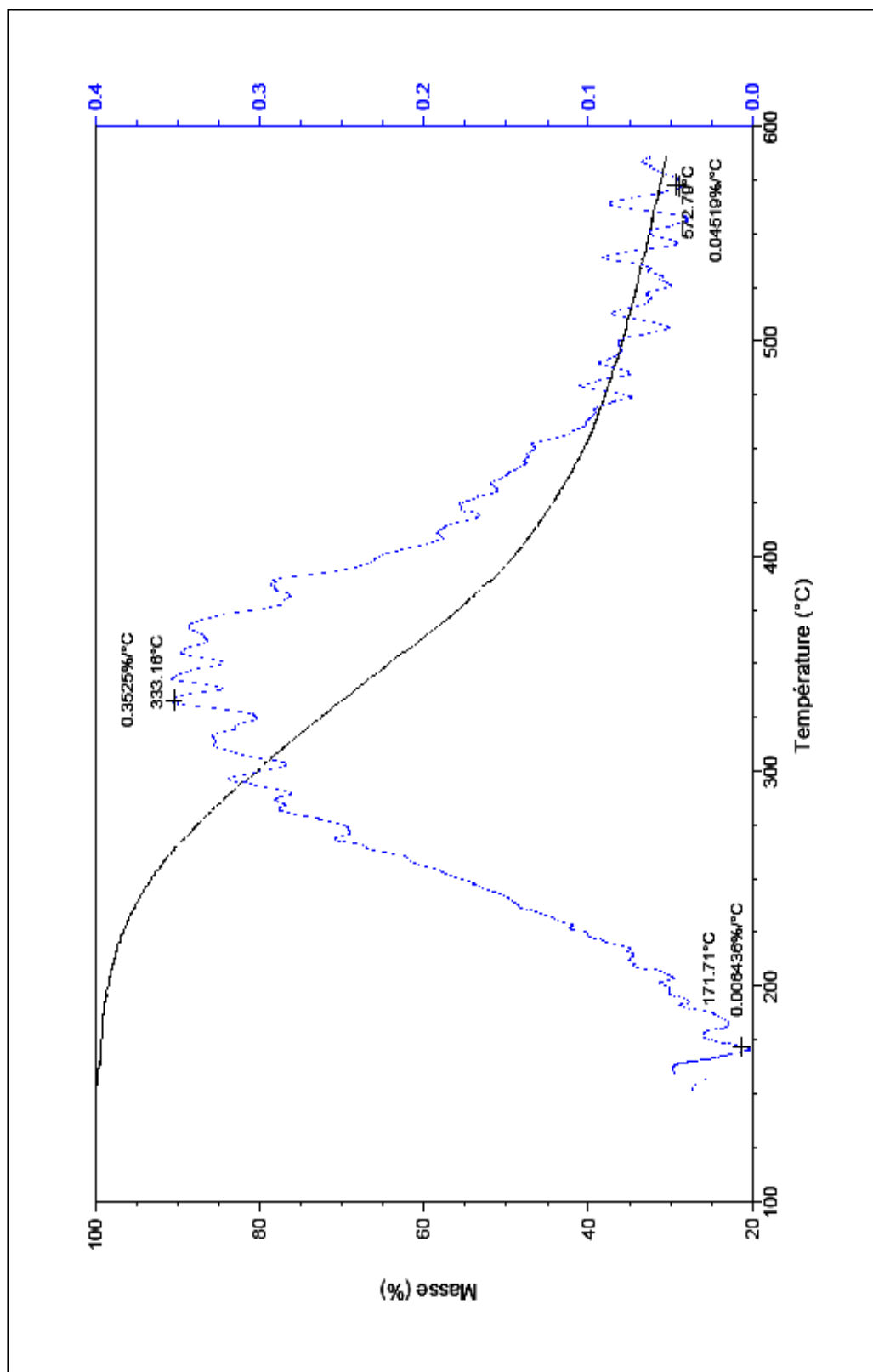


Figure II-14 : Thermogramme TGA de la lignine ACL

II-5. Conclusion :

En conclusion, afin de procéder à l'analyse d'un polymère aussi complexe que la lignine, une combinaison de techniques a été utilisée. Les résultats de ces analyses ont conduit à l'identification de certains fragments de base présents dans les polymères de la lignine organosolv de l'alfa.

En premier lieu, la lignine a été caractérisée à partir de la plante, pour cela les fibres de l'alfa ont été pyrolysées à 500 °C puis séparées et détectées par GC/MS. Cette technique a permis de quantifier et d'identifier les fragments de dégradation pyrolytique en absence et en présence du TMAH. La caractérisation de ces produits fournit des informations structurales au niveau moléculaire et indiquent la quantité et le type de sous-produits, dont la structure HGS de la lignine de l'alfa a été confirmée par la proportion significative des unités H.

Ensuite, nous avons étudié la structure de deux lignines organosolv extraites de l'alfa : la DL extraite avec une solution de dioxane acidifié et l'ACL par le procédé acéto-solv.

Les caractérisations physicochimiques des lignines organosolv nous ont permis de caractériser qualitativement et quantitativement leurs structures chimiques et quelques propriétés.

- ✘ La structure phénolique de nos lignines est confirmée par l'absorption dans l'UV à 278 et 281 nm.
- ✘ Les résultats FTIR nous ont permis de mettre en évidence la présence des groupes fonctionnels et les unités constitutives caractéristiques des lignines, notamment, les unités H qui sont spécifiquement présentes en quantités significatives dans les lignines des plantes herbacées.

- ✘ Les faibles masses moléculaires de nos lignines organosolv déterminées par SEC sont dues à la coupure extensive des liens entre les unités de la lignine et sont comparables à quelques valeurs trouvées dans la littérature concernant soit des lignines de graminées (même type de plante) ou des lignines organosolv (même procédé d'isolement). Ces fractions sont plus réactives que celles à haut poids moléculaire et peuvent mieux se condenser avec le phénol et le formaldéhyde.

- ✘ Les analyses thermogravimétriques ont permis d'étudier la décomposition thermique et ont amené à conclure que la lignine Acétosolv est plus stable thermiquement que la DL.

Ces différentes méthodes de caractérisation ont montré une similarité structurale des deux lignines qui sont de type HGS.

Comme la structure phénolique de nos deux lignines est confirmée et leurs températures de dégradations sont supérieures à 100 °C (60-100°C : température de condensation des résols), nous pouvons suggérer qu'il est possible de substituer partiellement le phénol dans la formulation des résines phénoliques de type résol par ces lignines. D'autant que les faibles masses de nos organosolv lignines sont comme nous l'avons déjà rappelé un avantage si on les utilise en condensation avec le phénol et le formaldéhyde.

SYNTHÈSE DES RÉSINES

LIGNINE -PHENOL –FORMALDÉHYDE

III-1. SYNTHÈSE DES RÉSINES LIGNINE- PHÉNOL- FORMALDÉHYDE :

Les réactions de polymérisation durant la synthèse des résines phénoliques s'effectuent par substitution électrophile du formaldéhyde à la position libre du noyau aromatique. Dans la lignine les positions 3 et 5 (ortho /hydroxyl phénolique) sont libres dans les unités H et la position 5 dans les unités G, qui peuvent réagir avec le formaldéhyde.

Les résines lignines phénol –formaldéhyde de type résols sont préparées en deux étapes :

Dans la première étape la lignine est modifiée soit par méthylation (hydroxyméthylation) ou par phénolation afin d'augmenter sa réactivité.

Dans la deuxième étape les réactions de condensation se produisent en milieu basique.

III-1-1. Réactifs et solvants :

Les réactifs suivants ont été utilisés sans purifications préalables :

Phénol (Riedel-deHaën) (99.5 %)

Formaldéhyde (Fluka) (36%)

Hydroxyde de Sodium NaOH

Acide sulfurique

III-1-2. Résines résols préparées avec la lignine méthylolée [93]:

Les différentes résols LmPF₁₀, LmPF₂₀, LmPF₃₀, LmPF₄₀ utilisant les lignines DL et ACL sont préparées respectivement en faisant réagir les lignines modifiées par méthylation avec le phénol dans les rapports appropriés pour produire des résines avec des taux de substitution variant de 10 à 40% (tableau III-1) et avec un excès de formaldéhyde sous des conditions basiques (présence de NaOH 50%). Les rapports molaires formaldéhyde/(phénol+lignine) et NaOH/ (phénol+lignine) sont respectivement 2 et 0.8.

a - Méthylation de ACL et DL:

Dans un ballon tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et de deux ampoules à brome (comme illustré sur la figure III-1) on introduit les quantités appropriées d'hydroxyde de sodium et d'eau, puis on chauffe à 55 °C. La lignine est lentement ajoutée à la solution sodique. A la fin de l'addition, on laisse réagir pendant 10 minutes. Une quantité partielle de formaldéhyde (comme indiqué sur le tableau III-1) est ajoutée à la solution, puis la température de réaction est augmentée jusqu'à 70 °C, on laisse la lignine réagir à cette température avec le formaldéhyde pendant 1h.

b- Réaction de condensation :

Pour la préparation des résines les quantités appropriées en phénol, en formaldéhyde et en soude sont ajoutées lentement pendant une quinzaine de minute pour éviter une augmentation rapide de la température. Puis on augmente la température à 85 °C et on laisse réagir pendant 3 h.

Les résols obtenues sous forme de solutions visqueuses sont conservées à 4°C.

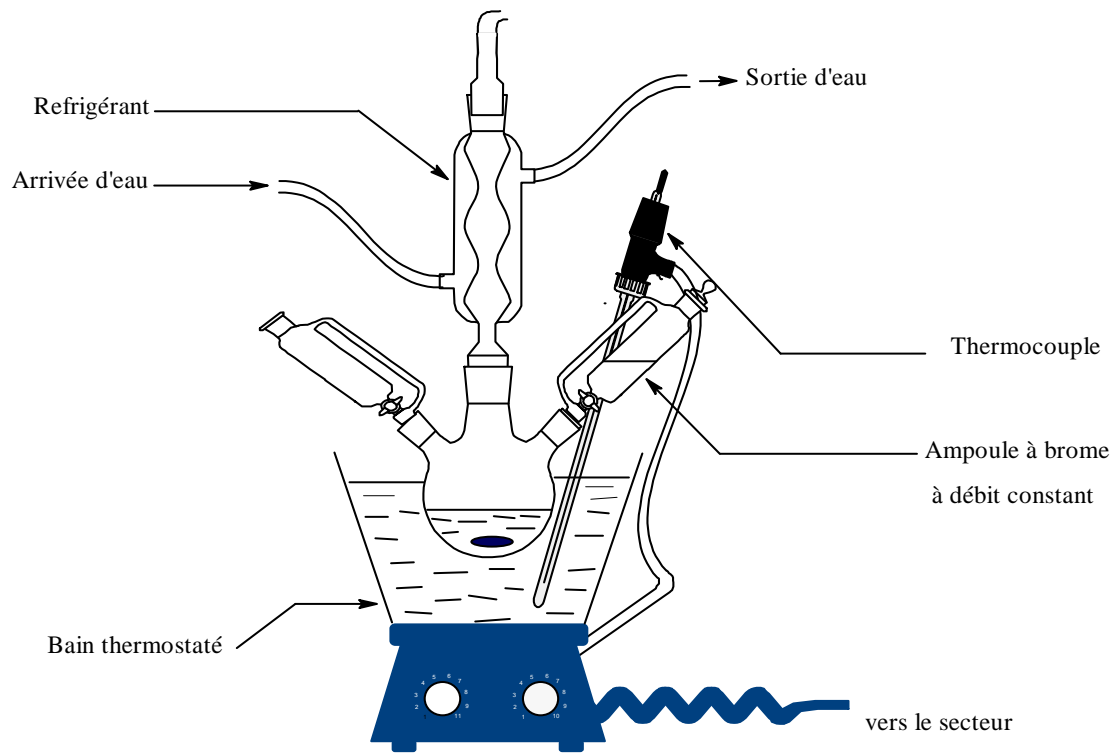


Figure III-1 : Montage expérimental de la polycondensation.

Tableau III-1 : Composition des résines LmPF.

	Réactifs	LmPF 10	LmPF20	LmPF30	LmPF40
méthylolation	Eau (g)	0.234	0.468	0.702	0.936
	NaOH (50%) (g)	0.165	0.33	0.495	0.66
	ACL et DL (g)	0.2	0.4	0.6	0.8
	Formaldéhyde (36%) (g)	0.6225	1.245	1.867	2.490
ACLm/DLm-phénol-formaldéhyde Condensation	Phénol (g)	1.8	1.6	1.4	1.2
	NaOH (50%) (g)	0.43	0.38	0.34	0.29
	Formaldéhyde (36%) (g)	2.66	2.37	2.05	1.77

III-1-3. Résines résols préparées avec la lignine phénolée [94] :**a- Phénolation de la lignine :**

Dans un ballon réactionnel équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un barreau aimanté, on introduit 1.6 g du phénol et 0.035 g de l'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à 50°C. On ajoute lentement 0.4 g de la lignine (20 % de la masse totale du phénol) sous forme de poudre au mélange, ensuite, la température est portée à 140°C. La réaction est poursuivie pendant une heure.

A la fin de la réaction, la température de la solution de la lignine phénolée est abaissée à 75 °C. Cette solution est ensuite utilisée pour préparer la résine LpPF20.

Les deux lignines ACL et DL modifiées par phénolation sont utilisées pour préparer les résines à différents rapports lignine/phénol comme indiqué sur le tableau III-2.

b- Résines lignine phénolée -formaldéhyde :

A la solution de la lignine phénolée précédemment préparée on ajoute 1 ml d'eau et 0.384 g de la solution de soude (50%). A cette solution on ajoute 1.8 ml de formaldéhyde (36%), la solution est ensuite chauffée à 75 °C pendant 1 heure sous agitation, ensuite on ajoute 0.178 g de la solution de soude à 50 %. la réaction est poursuivie pendant une autre période de 1 heure à 75 °C avant de rajouter encore 0.266 g de la solution de soude. La préparation est poursuivie pendant encore 1 heure à 75 °C avant de couper le chauffage et laisser la solution refroidir lentement jusqu'à l'ambiante. La résine ainsi préparée est visqueuse.

Tableau III-2 : Composition des résines LpPF.

	Réactifs	LpPF 20	LpPF30	LpPF40
Etape de phénolation	Phénol (g)	1.6	1.4	1.2
	Lignine (g)	0.4	0.6	0.8
Etape de condensation	Formaldéhyde36% (ml)	1.8		
	NaOH (g)	0.828		

III-2. Caractérisation :

III-2-1. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de fourier (FTIR):

Les échantillons des résines ont été préparés sous forme de pastilles en KBr. Ces pastilles ont été séchées sous vide à 45°C pendant 24 heures avant les mesures de FTIR. Les données de spectres ont été acquises en utilisant le logiciel d'Omnice 2.0.

III-2-2. Analyse Enthalpique Differentielle À Balayage (DSC):

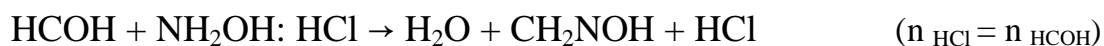
Nos résines synthétisées ont fait l'objet d'une étude thermique par analyse enthalpique différentielle à balayage à l'aide d'un appareil de marque DSC 7 Perkin Elmer avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

III-2-3. Détermination du taux du formaldéhyde libre [94]:

Les taux du formaldéhyde libre dans les résines résols préparées sont déterminés par la méthode d'hydrochlorate hydroxylamine.

Approximativement 1 gramme de résine est dilué dans environ 8.3 ml d'eau puis le pH est ajusté à 4.0 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.1 M. Ensuite dix millilitres de chlorhydrate hydroxylamine (0.5M, pH=4) sont ajoutés à cette solution, on laisse sous agitation pendant 10 minutes. Le formaldéhyde libre (qui n'a pas réagi) est déterminé par titrage jusqu'à pH =4 en utilisant une solution de soude à 0.1 M.

L'intérêt de cette méthode est le titrage de l'acide chlorhydrique qui est libéré quand le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit avec le formaldéhyde libre.



$$[\text{F}_1] = [\text{HCl}] = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} / V$$

$$\%F_1 = n_{\text{F}_1} M_{\text{F}} \times 100 / m_{\text{R}}$$

n_{HCl} : nombre de moles de HCl

n_{F_1} : nombre de moles du formaldéhyde libre.

M_{F} : masse molaire de formaldéhyde.

M_{R} : masse de la résine

III-3. Résultats et discussion :

III-3-1. Caractérisation par FTIR :

Les spectres FTIR des résols ACLm-phénol-formaldéhyde et ACL phénolée-formaldéhyde sont représentés respectivement sur les figures III-2 et III-3. Les principales absorbances observées sont présentées dans le tableau III-3.

Tous les spectres sont caractérisés par la présence d'une large bande dans la région $3370-3385\text{ cm}^{-1}$. Les pics observés autour de 1600 et 1510 cm^{-1} indiquent la présence des noyaux aromatiques et les pics observés entre 670 et 870 cm^{-1} indiquent que ces cycles aromatiques sont polysubstitués et confirment la structure tridimensionnelle du réseau formé [88, 95].

Les absorbances observées dans la région $2840-2830\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux élongations des CH_2 asymétriques des méthoxyles portés par le noyau aromatique [96]. Ces absorbances sont faibles par rapport à celles observées dans les spectres FTIR des lignines organosolv, cela est dû à l'hydrolyse des groupes méthoxyles de la lignine à haute température pendant l'étape d'addition du formaldéhyde à la lignine [83]. D'après la littérature on ne trouve pas ces bandes dans les spectres FTIR des résols phénol-formaldéhyde purs (sans lignine) [83, 96].

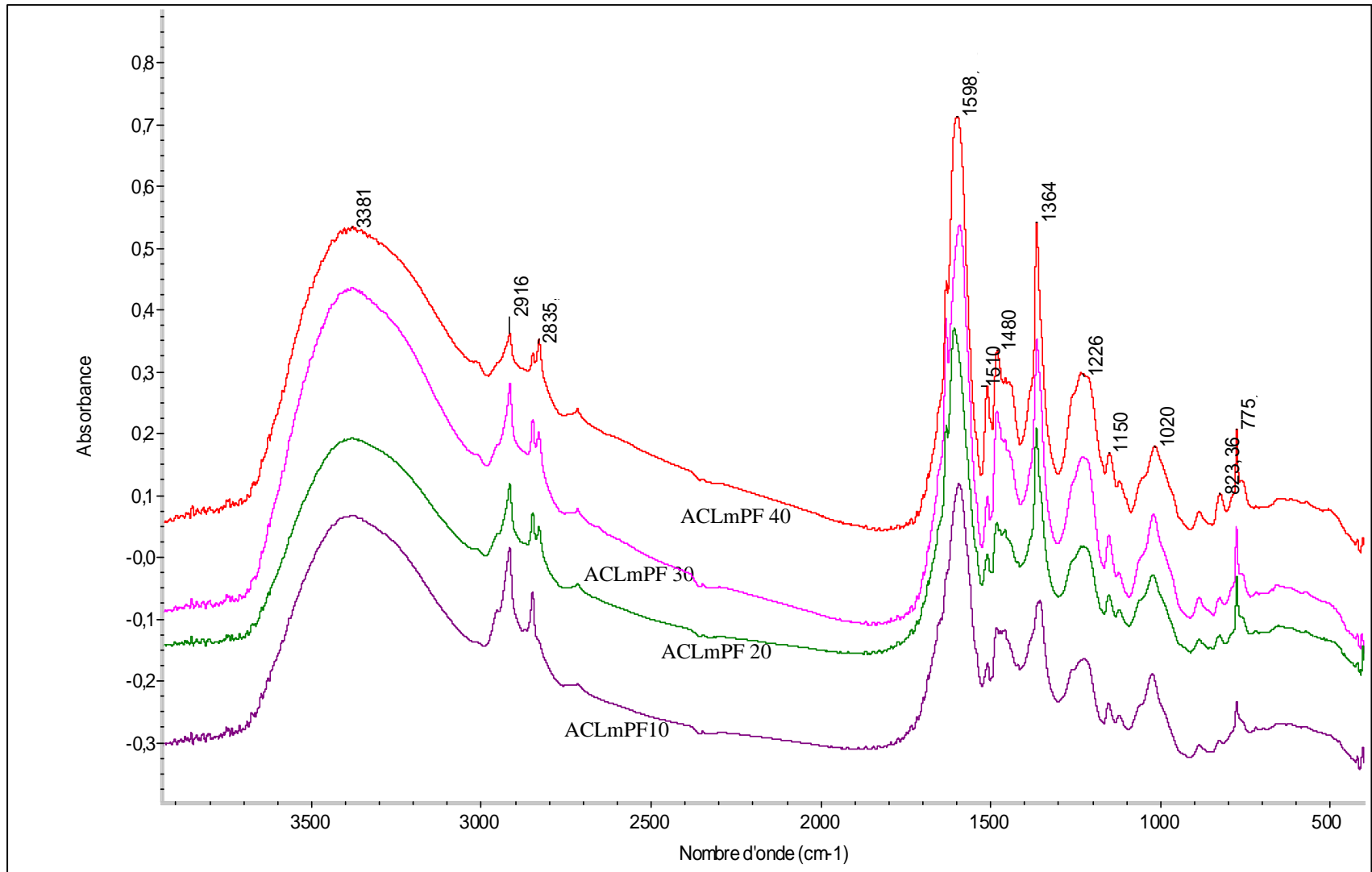


Figure (III-2) : Spectres FTIR des résines ACL méthylolées-phénol-formaldéhyde

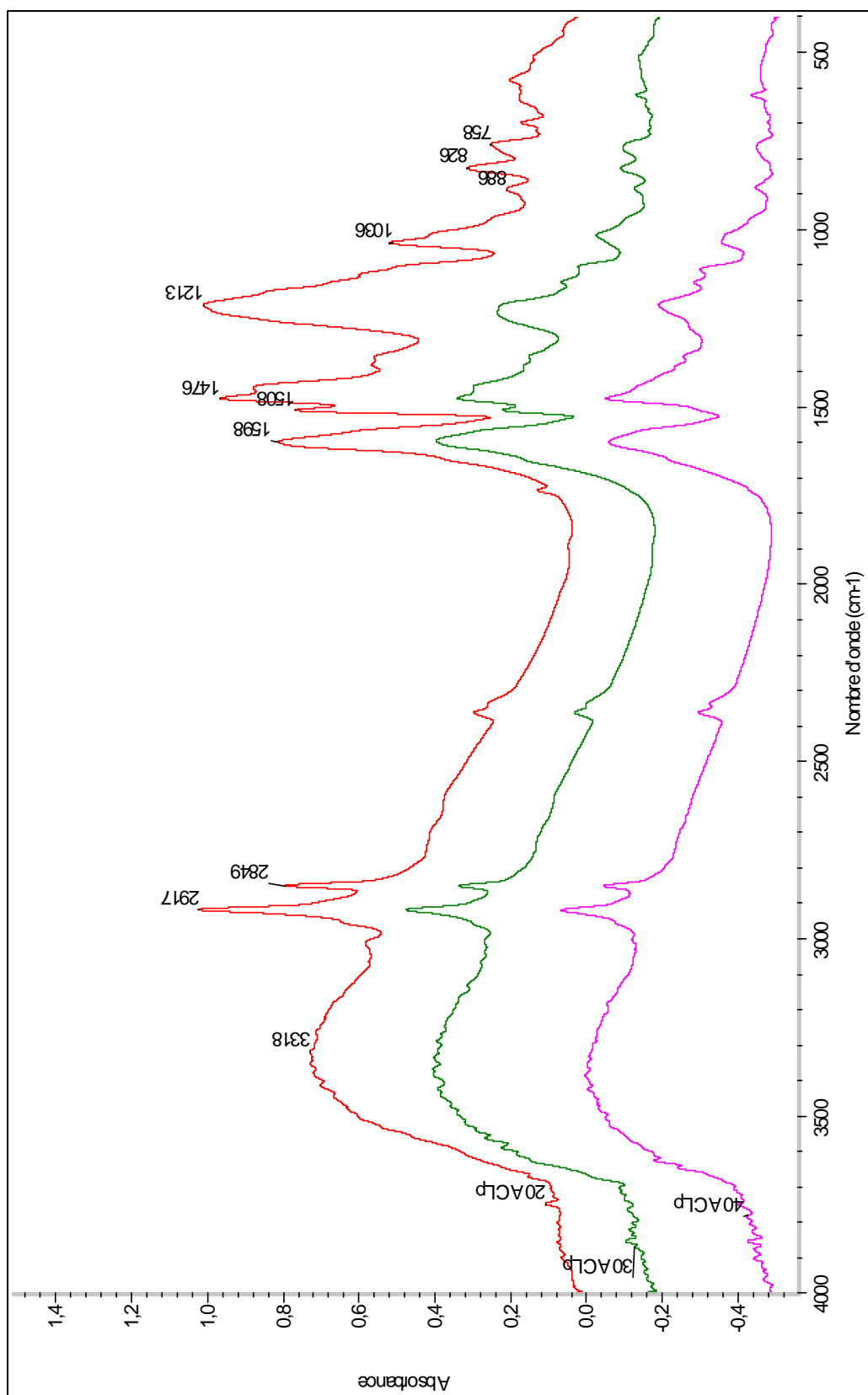


Figure (III-3) : Spectres FTIR des résines ACL phénolées-phénol-formaldéhyde

Tableau III-3 : Principales bandes de vibrations caractéristiques des résines ACLmPF et ACLpPF.

Pics observés (cm ⁻¹)	Attributions
3385-3373	OH Alcool aliphatique et aromatique
2917	Vibration d'élongation de (CH ₂) aliphatique dans le plan
2850	Vibration d'élongation (CH ₂) aliphatique hors du plan
1598	(C=C) Cycle aromatique
1510	- Cycle aromatique
1475-1480	C-H aliphatique
1364-1378	Vibration dans le plan des (OH) phénoliques
1213-1226	Elongation asymétrique C-C-O phénolique
1150	Vibration dans le plan des (CH) aromatiques
1020-1040	Vibration d'élongation (C-O) dans les groupements CH ₂ OH
886	CH hors du plan
826	CH hors du plan, para substitué
750-776	CH hors du plan, ortho substitué

III-3-2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC):

Les thermogrammes de DSC obtenus des résines ACLmPF et DLmPF avec 10, 20, 30 et 40% en poids comme taux de substitution en phénol par ACLm et DLmPF sont illustrés sur les figures III-4 et III-5. On peut observer des pics exothermiques. Dans la plupart des thermogrammes il apparaît deux pics. Le premier correspond à la réaction d'addition du formaldéhyde libre présent dans la résine. Le deuxième pic à température plus élevée résulte de la réaction de condensation entre le formaldéhyde, la lignine méthylolée et le phénol, qui produit un réseau réticulé insoluble grâce à la formation de ponts méthyléniques.

L'enthalpie de polymérisation ou chaleur de réaction de polymérisation ΔH_p est une quantité proportionnelle au nombre de liaisons chimiques, entre autre de réticulation. Qualitativement, plus cette valeur est grande en valeur absolue, plus la résine devrait être performante au point de vue application.

La figure III-6, qui représente la variation de la chaleur de polymérisation des résines en fonction du taux de substitution du phénol par ACLm et par DLm, démontre qu'il y a une augmentation de ΔH_p en valeur absolue jusqu'à un taux de substitution de 30%, suivie par une diminution de ΔH_p pour le taux de 40%. De ces résultats on peut s'attendre à obtenir des résines phénoliques plus performantes avec un taux de substitution de 30%.

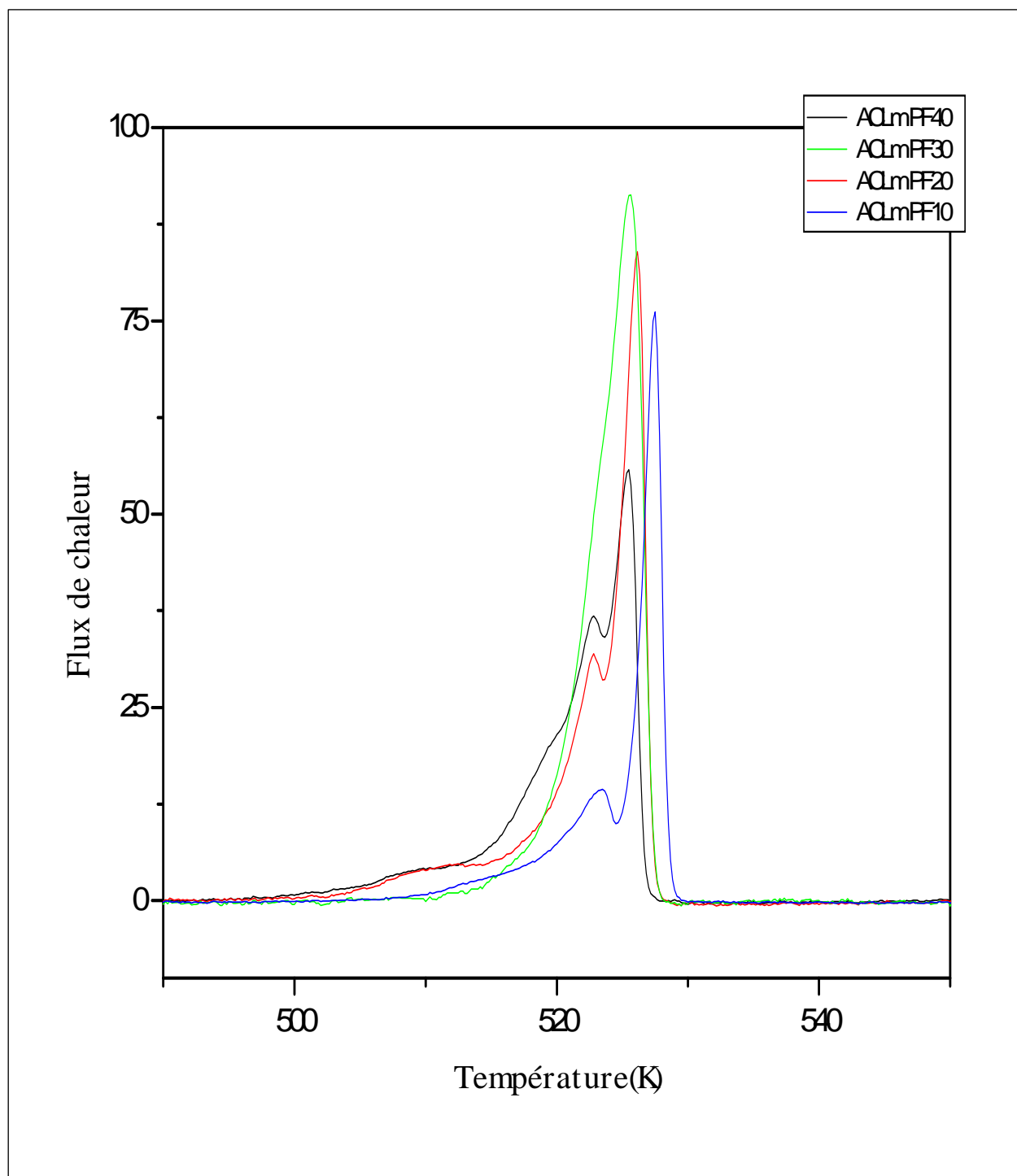


Figure III-4 : Thermogrammes DSC des résols ACLm-phénol-formaldéhyde.

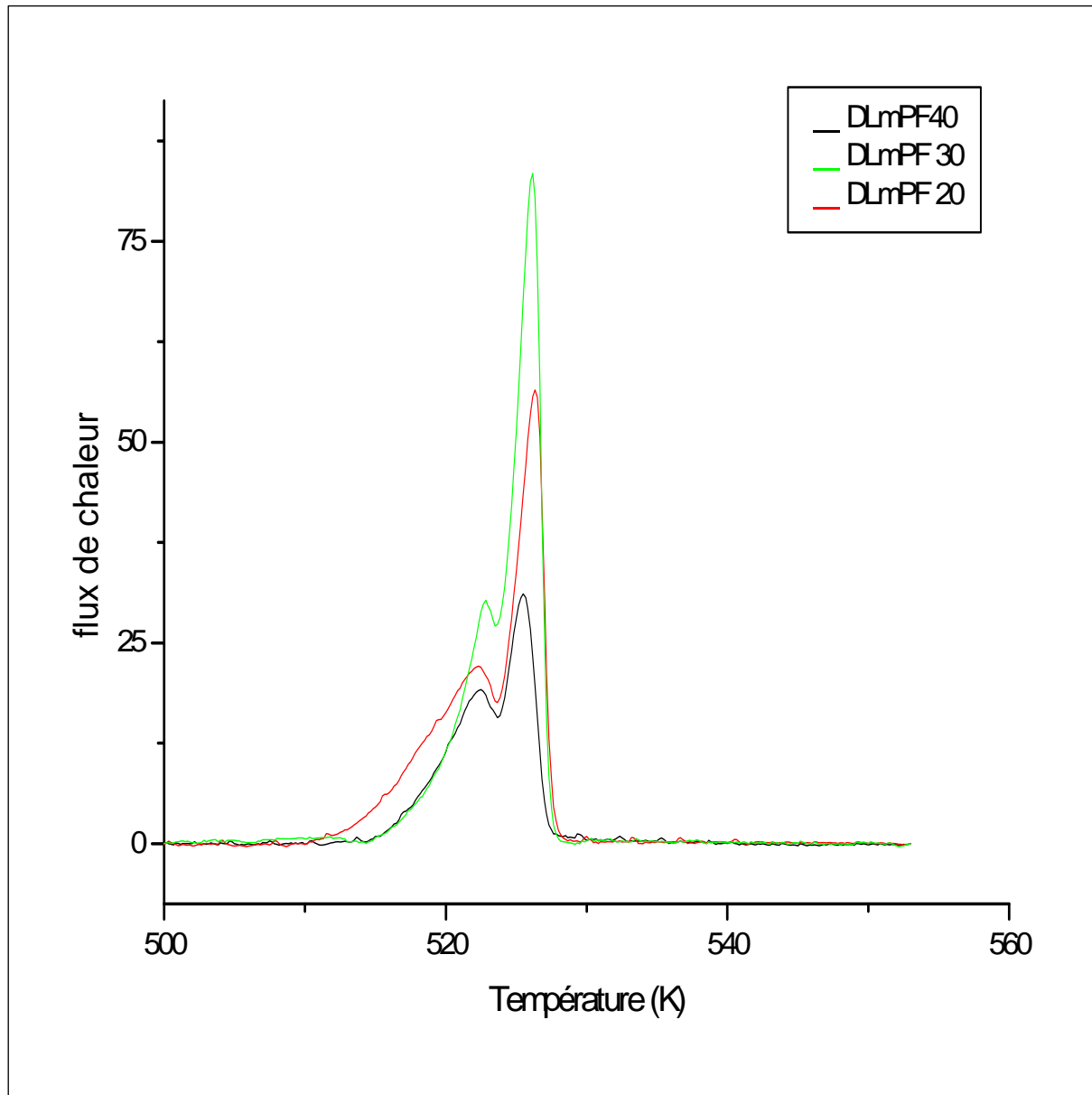


Figure III-5 : Thermogrammes DSC des résols DLm-phénol-formaldéhyde.

Tableau III-4 : ΔH_p des résines LmPF.

Résine	ΔH_p (J.g ⁻¹)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)
ACLmPF 10	117,70	250.42	252,50
ACL m PF20	119,67	249.78	253,16
ACLmPF 30	142,41	-	252.66
ACLmPF 40	75,06	249.77	254,5
DLmPF 20	84.02	249.52	252.54
DLmPF 30	102.95	249.74	253.19
DLmPF 40	77.83	249.31	253.3

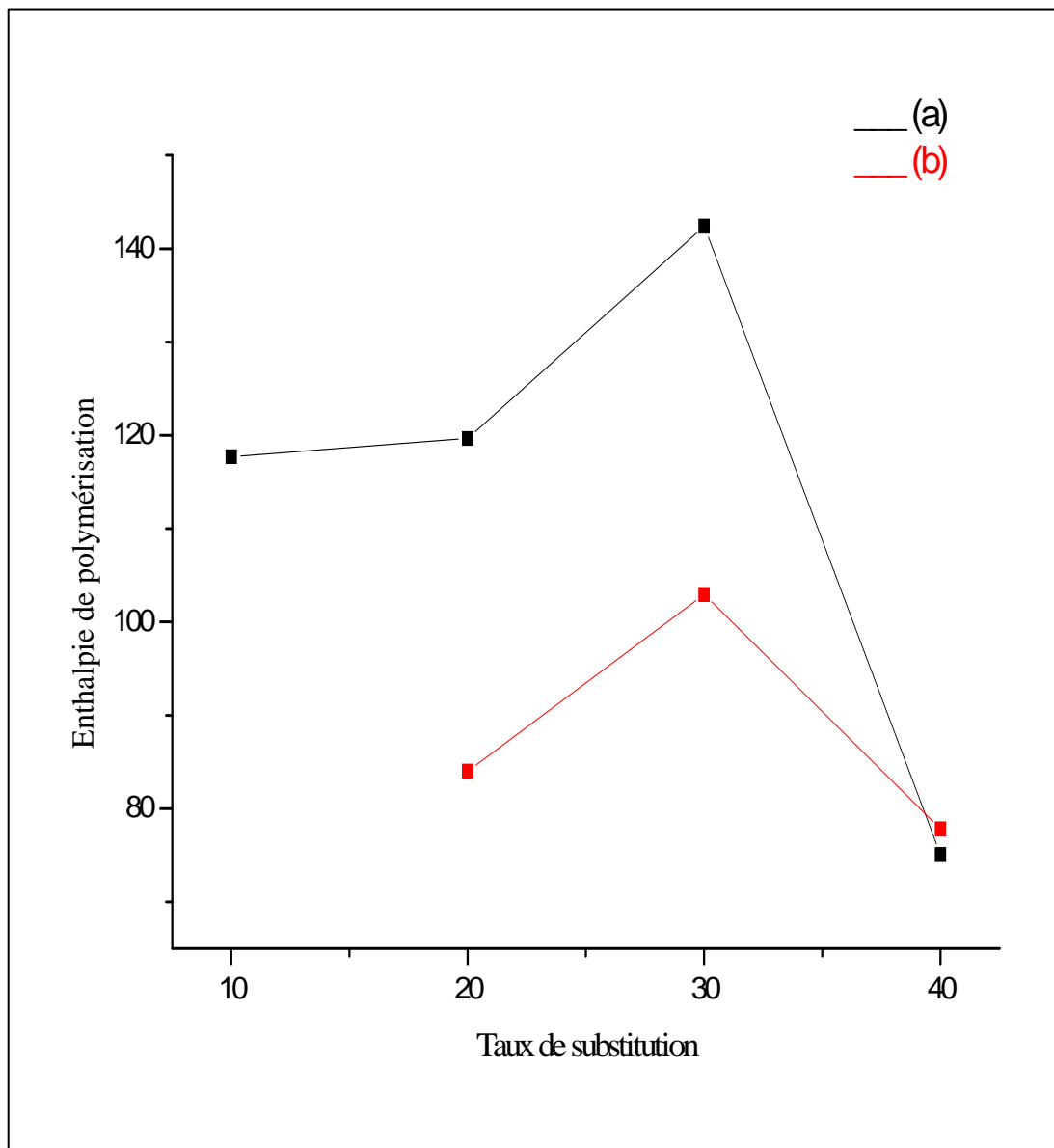


Figure III-6: Variation de la chaleur de polymérisation des résines AclmPF (a) et DLmPF (b) en fonction du taux de substitution du phénol par Aclm et DLM.

III-3-3. Taux du formaldéhyde libre :

Le taux de formaldéhyde libre est relativement important par rapport à celui des normes admises, qui sont de 0.5 % [94]. Il parvient dans la suite de ce travail la réduction de ce taux par l'utilisation d'agent réticulant en utilisant l'urée par exemple [93].

Tableau III-5 : Taux du formaldéhyde libre dans les résines LPF.

% Formaldéhyde libre			
ACLmPF 10	0.85	DLmPF 10	1.92
ACLmPF 20	0.94	DLmPF 20	1.18
ACLmPF 30	1.05	DLmPF 30	1.16
ACLmPF 40	1.45	DLmPF 40	1.2
ACLpPF 20	0.82	DLpPF 20	0.91
ACLpPF 30	1.52	DLpPF 30	0.79
ACLpPF 40	1.46	DLpPF 40	1.31

III-4. Conclusion :

La synthèse des résines à base de lignine a été développée en conformité avec la production commerciale de la résine phénol-formaldéhyde PF. Avant leur utilisation dans la synthèse des résines, la réactivité des deux lignines ACL et DL a été modifiée par méthylation et par phénolation.

- ❖ La caractérisation par spectroscopie IR a montré une similarité de structure avec les résines phénoliques.
- ❖ L'analyse enthalpique différentielle DSC a amené à conclure qu'il est possible d'introduire la lignine dans la formulation des résols, et que la résine la plus performante est celle produite avec un taux de substitution de 30 %.
- ❖ Les taux du formaldéhyde libre dans les résines préparées ont été déterminés par la méthode chlorhydrate d'hydroxylamine. La connaissance de ce taux de formaldéhyde est importante en raison du caractère toxique de ce composé.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de ce travail nous avons d'abord analysé la native lignine de l'alfa par Py-GC/MS en absence et en présence du TMAH. Cette analyse a été faite pour la première fois sur cette plante. Nous avons pu connaître le type de lignine de cette plante et sa composition native en unités H, G et S ainsi que la présence des acides p-hydroxycinnamiques dans sa structure.

Nous avons ensuite extrait à partir de l'alfa deux lignines de type organosolv. L'étude de leurs structures et propriétés a été effectuée par les analyses spectroscopiques FTIR et UV, par chromatographie d'exclusion stérique et par analyse thermique (DSC et TGA). Par ces différentes méthodes de caractérisation, nous avons confirmé la structure phénolique de nos lignines ainsi la présence des groupes fonctionnels caractéristiques de la lignine. Cette caractérisation des lignines organosolv a permis également de connaître la valeur des masses molaires qui sont faibles.

La stabilité thermique de nos deux lignines ainsi que leur structure phénolique nous ont permis de les utiliser dans la synthèse des résines phénoliques, en substituant partiellement le phénol par la lignine organosolv. Avant leur utilisation nous avons modifié la structure de nos deux lignines par méthylation et par phénolation afin d'augmenter leur réactivité. Des résines lignine-phénol-formaldéhyde ont été préparées avec des taux de substitution en phénol par la lignine variant de 10 à 40%.

Ses résines ont été analysées par spectroscopie FTIR et par analyse enthalpique différentielle DSC. De ces résultats nous avons pu conclure qu'il est possible d'introduire la lignine dans la formulation des résines phénoliques, et que la résine la plus performante est celle produite avec les lignines modifiées par

méthylolation, avec un taux de substitution de 30%. Concernant les résines préparées avec les lignines phénolées nous nous n'avons pas pu déterminer le taux de substitution le plus performant en raison de la non disponibilité de l'analyse DSC.

En raisons de son caractère toxique, le taux de formaldéhyde libre dans les résines a été déterminé. Ce taux est relativement important par rapport à celui des normes admises. Il parvient dans la suite de ce travail la réduction de ce taux par l'utilisation d'agent réticulants.

Ce travail sera complété par une étude approfondie des propriétés mécaniques de nos résines.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- 1- Á. T. Martínez, M. Speranza, F. J. Ruiz-Dueñas, P. Ferreira, S. Camarero, F. Guillén, M. J. Martínez, A. Gutiérrez, J. C. del Río ; *International Microbiology* ; 8, 195 (2005).
- 2- K.E. Hamme; *Fungal Degradation of Lignin*; 1997 CAB International *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*.(Eds G. Cadisch and K.E. Giller).
- 3- R.J.A. Gosselink, M.H.B. Snijder, A. Kranenbarg, E.R.P. Keijzers, E. de Jong, L.L. Stigsson; *Industrial Crops and Products* 20; 191 (2004).
- 4- A. M. Boudet, S. Kajita, J. Grima-Pettenati¹, D. Goffner; *Plant Science*; 8, 12 (2003).
- 5- A. M. Boudet and M. Chabannes; *Pure Appl. Chem.*; 73, 3, 561 (2001).
- 6 J. H. Grabber, J. Ralph & R. D Hatfield; *Lignin and Lignan Biosynthesis*, Eds. American Chemical Society; 697, 163 (1998).
- 7- J. H. Grabber; *Crop Science Society of America*; 45, 820 (2005).
- 8- T. W. Jeffries; *Biodegradation of lignin and hemicelluloses*; Eds. Ratledge; *Biochemistry of Microbial Degradation*; 233 (1994).
- 9- F. S. Chakar, A. J. Ragauskas; *Industrial Crops and Products*; 20,131(2004).
- 10- P. Merdy, E. Guillon, J. Dumonceau, M. Aplincourt ; *Analytica Chimica Acta* ; 459, 133 (2002).
- 11- P. J. S. Valencia, B. Marinez; *Revista Colombiana de Fisica*; 37, 1(2005).
- 12- R. R Sederoff, J. J mackay, J. Ralph, R. D Hatfield; *Current Opinion in Plant Biology*; 2, 145 (1999).
- 13- R. Zhong, W. H. Morrison III, D. S. Himmelsbach, F. L. Poole II, Z. Ye; *Plant Physiology*; 124, 563 (2000).
- 14- R. Zhong, W. H. Morrison III, J. Negrel, Z. Ye; *The Plant Cell*; 10, 2033 (1998).
- 15- J. Perez J. Muñoz-Dorado T. De la Rubia J. Martínez; *Int Microbiol*; 5, 53 (2002).
- 16- J. H. Grabber, R. D. Hatfield, J. Ralph; *J. Agric. Food Chem.*; 51, 4984 (2003).

- 17- S. Reale, A. Di Tullio, N. Spreti, F. De Angelis; *Mass Spectrometry Reviews*; 23, 87 (2004).
- 18- M. Kuo, C. Hse, D. Hua-Huang; *Holzforschung*; 45, 47 (1991).
- 19- C. G. Boeriu., D. Bravo1, R. J.A. Gosselink, J. E.G. van Dam; *Industrial Crops and Products*; 20, 205 (2004).
- 20- J. H. Grabber, J. Ralph, C. Lapierre , Y. Barrière ; *C. R. Biologies* ; 327, 455 (2004).
- 21- J. E. Miller, L. R. Evans, J. E. Mudd, K. A. Brown; *Batch Microreactor Studies of Lignin Depolymerization by Bases.2. Aqueous Solvents*; SAND 2002-1318 (2002).
- 22- J. Wu, Y. Xiao, H. Yu; *Bioresource Technology*; 96, 1357(2005).
- 23- T. W. Jeffries; *Biodegradation*; 1, 163 (1990).
- 24- G. Pilate ; *Revue : M/S : Médecine sciences* ; 19, 1 (2003).
- 25- C. Agache, V. I. Popa; *Monatshefte für Chemie*; 137, 55 (2006).
- 26- A. P. Singh, U. Schmitt, R. Möller, B. S.W. Dawson, G. Koch ; *Wood Sci Technol*; 40, 16 (2006).
- 27- J. Yang, H. Yuan, H. Wang, W. Chen, *World J. of Microbiology & Biotechnology*; 21, 435 (2005).
- 28- L. Viikari, M. Tenkanen, A. Suuräkki; *Biotechnology*; 10, 524 (2001).
- 29- M. Turunen, L. Alvila, T. T. Pakkanen, J. Rainio, *J. of App. Pol. Sci.*; 88, 582 (2003).
- 30- R. Hatfield, R. S. Fukushima; *Crop Sci.*; 45, 832 (2005).
- 31- S. Sungsoo Cho, M. I. Dreher; *Hand Book of Dietary Fiber*; Eds. Marcell Dekker; New York (2001).
- 32- E. Sjostrom, R. Alén.; *Analytical Methods In Wood Chemistry, Pulping And Paper Making*; Eds. Springer; Germany (2002).
- 33- P. Ligeró, A. Vega, M. Bao; *Industrial Crops and Products*; 21, 235 (2005).
- 34- D. R. Dimmel, X. Pan, L. B. Sonnenberg, A. J. McDonough; *Chemical pulping and bleaching, annual research review*; atlanta, Georgia (1993).
- 35- Anders Björkman; *Svenks*; 13, 477 (1956).
- 36- A. R. Gonçalves, Ulf Schuchardt, M. L. Bianchi, A. A. S. Curvelo; *J. Braz. Chem. Soc.*; 11, 5, 491 (2000).

- 37- M. S. Jahan, D.A. N. Chowdhury, M. Kh. Islam, S.M. I. Moeiz; *Bioresource Technology*; 98, 2, 465 (2007).
- 38- L. Oliveira, D. V. Evtuguin, N. Cordeiro, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, I. C. Torres; *J. Agric. Food chem.*; 54, 2598 (2006).
- 39- D. S. Argyropoulos, Y. Sun, E. Paluš; *Journal of pulp and paper science*; 28, 2, 50 (2002).
- 40- M. Finkelstein, B. H. Davison; *Twenty First Symposium On Biotechnology For Fuels And Chemicals*; Humana Press (2000).
- 41- H. Sixta; *Chemical Pulping ,Handbook of Pulp*, Eds. John Wiley and Sons; New York (2006).
- 42- J.A. Velásquez, F. Ferrando , J. Salvadó; *Industrial Crops and Products*; 00, 1 (2003).
- 43- J. J. Meister ; *Polymer Modification: principles, techniques, and applications* ; Eds. Marcel Dekker (2000).
- 44- J. G. Cabrera, R. Rivera. Villarreal; *The Role of Admixtures in High Performance Concrete*; Eds. Rilem publication ; Monterrey (1999).
- 45- C. Vila, V. Santos, J. C. Parajó; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*; 79, 1098 (2004).
- 46- F. T W. Berger, N. Weston; *Natural Fibers, Plastics And Composites*; Eds. Springer; Germany (2003).
- 47- R. Sun, J. M. Lawther, W.B. Banks, B. Xiao; *Industrial Crops and Products*; 6, 97 (1997).
- 48- S. Abad, V. Santos, J. C. Parajó. *Collect, Czech, Chem, Commun*; 68, 1163 (2003).
- 49- J. Mohammadi-Rovshandeh, A. Talebizadeh, P. Rezayati-Charani ; *Iranian Polymer Journal* ; 14, 3,223 (2005).
- 50- C. Vila, V. Santos, J.C. Parajo ; *Bioresource Technology* ; 90, 339 (2003).*
- 51- R. Sun, X. F. Sun, S.Q. Wang, W. Zhu, X.Y. Wang; *Industrial Crops and Products*; 15, 179 (2002).
- 52- A. E. Comyns; *Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology*. Eds. CRC press (1999).

- 53- R. M Rowel, J. K Rowell, R. A Young; Paper And Composites From Agro-Based Resources; Eds. CRC (1996).
- 54- E. Muurinen; Organosolv Pulping; A review and distillation study related to peroxyacid Pulping; Eds. Oulu (2000).
- 55- X. Pan, Y. Sano; *Holzforschung*; 53, 511 (1999).
- 56- R. A. Young, M. Akhtar; John Wiley and Sons environmently friendly technologies for the pulp and paper industry (1997).
- 57- X. Pan, Y. Sano; *Bioresource Technology*; 96, 1256 (2005).
- 58- G. Vázquez, C. Rodríguez-Bona, S. Freire, J. Gonzalez-Alvarez, G. Antorrena; *Bioresource Technology*; 70, 209 (1999).
- 59- M.V. Alonso, M. Oliet , J.M. Pérez , F. Rodryguez, J. Echeverría; *Thermochimica Acta*; 419, 161 (2004).
- 60- N. S. Çetin, N. Özmen; *International Journal of Adhesion & Adhesives*; 22, 477 (2002).
- 61- J. L. Leite A. T. N. Pires; S. M. A. G. Ulson de Souza; A. A. Ulson de Souza, *Braz. J. Chem. Eng.* vol.21 no.2, 2004.
- 62- C. A. Harper, E. M Petri; *Plastics Materials And Process*; Eds. John Wiley & Sons (2003).
- 63- L. Kenerva, J. E Wahlberg, P. Elsner; *Condensed Hand Book of Occupational Dermatology*; Eds Springer (2004).
- 64- N.Gabilondo, M. D. Martín, I. Mondragon; *High Performance Polymers*; 14, 415 (2002).
- 65- A.Gardziella. L.A.Pilato. A.Knop; *Phenolic resins*; Springer (2000).
- 66- M. Alger; *Polymer Science Dictionary*; Eds. Chapman & Hall, London (1996).
- 67- P. K. Mallick; *Composites Engineering Hand Book*; Eds. Marcel Dekker (1997).
- 68- A. R. Gonçalves, P. Benar; *Bioresource technology*; 79, 103 (2001).
- 69- D. N.S Hon; *Chemical modification of lignocellulosic materials*; Eds. Marcel Dekker (1995).
- 70- A. Pizzi; *Wood Adhesives*; Eds. Marcel Dekker, (1989).
- 71- H. El-Saied, A. M. Nada, A. A. Ibrahim, and M. A. Yousef; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*; 122, 169 (1984).

- 72- A. M. A. Nada, H. El-saied, A. A. IBRAHEM; *Journal of Applied Polymer Science*; 33, 2915 (1987).
- 73- G. Vázquez, J. González, S. Freire, G. Antorrena; *Bioresource Technology*; 60, 191 (1997).
- 74- L. M. Matuana, B. Riedel, A. O. Barry; *Eur. Polym. J*; 29, 4, 483 (1993).
- 75- P. Benar , A. R. Gonçaves, D. Mandelli, Ulf Schuchardt; *Bioresource Technology*; 68, 11 (1999).
- 76- M. A. Khan, S. M. Ashraf, V. P. Malhotra; *International Journal of Adhesion & Adhesives*; 24, 485 (2004).
- 77- S. Hattalli, A. Benaboura, F. Ham-Pichavant, A. Nourmamode, A. Castellan; *Polymer degradation and stability*; 75, 259 (2002).
- 78- W. Hoareau, W. G. Trindade , B. Siegmund , A. Castellan, El. Frollini; *polymer degradation and stability*; 86, 576 (2004).
- 79- A. Tejado , C. Peña, J. Labidi, J.M. Echeverria, I. Mondragón; *Bioresource Technology*; 98, 1655 (2007).
- 80- J.C. del Rio , D.E. McKinney , H. Knicker , M.A. Nanny , R.D. Minard , P.G. Hatcher; *Journal of Chromatography A*; 823, 433 (1998).
- 81- J. Kukkola, J. Knuutinen, J. Paasivirta, S. Herve, P. Pessala, E. Schultz.J; *Anal. Appl. Pyrolysis*; 76, 214 (2006).
- 82- M. C. Terrón , M. L. Fidalgo, G. C. Galletti, A. E. González; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 33, 61 (1995).
- 83- F. Martin, J.C. del Rio, F.J. Gonzalez-Vila, T. Verdejo; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 35, 1-13 (1995).
- 84- A.T. Martínez, S. Camarero, A. Gutiérrez, P. Bocchini, G.C. Galletti; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 58, 401(2001).
- 85- J. C. del Río, A. Gutiérrez, I. M. Rodríguez, D. Ibarra, Á. T. Martínez; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79,39 (2007).
- 86- J.C. del Río, F. Martín, F.J. Gonzalez-Vila; *Trends Anal. Chem*; 15, 70 (1996).
- 87- B. Xiao, X.F. Sun, R. Sun; *Polymer Degradation and Stability*; 74, 307 (2001).
- 88- N. S. Çetin, N. Özmen; *proceedings of ICNP, Trabzon/ Turquie*; 121 (2002).
- 89- R. Sun, Q. Lu , X.F. Sun; *polymer degradation and stability*; 72, 229 (2001).

- 90- A. Pizzi; *Advanced Wood Adhesives Technology*; Eds. Marcel Dekker, New York, 219 (1994).
- 91- E. Corradini, E. Alfonso, G. Pineda, A. Adelina, W. Hechenleitner; *Polymer Degradation and Stability*; 66, 199 (1999).
- 92- H. Nadji, S. Kadour, A. Benaboura, J. Kaloustian, H. Oumehdi; *research J. of chemistry and environment*; 10, 3, 44 (2006).
- 93- N. S. Cetin, N. ÖZMEN, *Turk J Agric For*; 27, 183 (2003).
- 94- M. A. E. Santana, M. G. D. Baumann, A. H. Conner; *holzforschung*; 49, 146 (1995).
- 95- C. Liu, Q. Guo, J. Shi, L. Liu; *Materials Chemistry and Physics*; 90, 315 (2005).
- 96- J. Liu, Y. Weiping, T. Lo; *Journal of Biotechnology*; 2, 2, 82 (1999).