

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure de la Recherche Scientifique

Université BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire présenté par

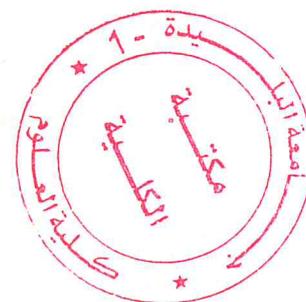
**HATTALI Khadidja**

**En vue d'obtenir le diplôme de Master**

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : **Chimie des Produits Naturels**



**Titre**

**Extraction de lignine à partir de l'alfa et de la paille de blé  
et Analyse par spectroscopie IRTF**

Soutenu publiquement le 3 juillet 2017 devant le jury composé de

M. EL HATTAB	Pr	Président	Université Blida 1
Z. ZEFFOUNI	MAA	Examinatrice	Université Blida 1
Y. DAGHBOUCHE	Pr	Promotrice	Université Blida 1
G. ZIANE	MAA	Co-promotrice	Université Blida 1

**Promotion 2016-2017**

## Remerciement

*Je remercie Dieu, le tout puissant de m'avoir accordée santé et courage pour accomplir ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à ma promotrice « M<sup>me</sup> Yasmina DAGHBOUCHE » pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, sa patience, ses conseils précieux, son œil critique et sa disponibilité qui a donné vie à ce travail malgré ses charges professionnelles à qui j'exprime ici mon profond respect.*

*Mes vifs remerciements vont à M<sup>r</sup> HATTALI Samir qui n'a pas hésité à prendre sur son temps pour m'orienter et me guider dans mes recherches. Aussi, pour sa disponibilité et sa modestie.*

*Je remercie vivement tous les enseignants du département de chimie pour leurs conseils et leurs encouragements.*

*J'exprime ma reconnaissance à Melle NACHIDA doctorante au niveau du laboratoire de chimie des substances naturelles et de biomolécules pour sa disponibilité, ses conseils et son aide durant mon travail.*

*Je remercie ma famille pour l'amour qu'elle me porte et pour la patience dont elle a fait preuve surtout que je travaille souvent tard le soir...*

*Il me reste l'agréable devoir de remercier tous mes amis et tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin dans la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Enfin, j'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

## ***Résumé***

La Spectroscopie IRTF a été exploitée, en utilisant le spectre d'ordre zéro ou le spectre de la première dérivé, pour comparer les taux des principaux groupements fonctionnels, communs ou spécifiques (OH, OCH<sub>3</sub>, COOH, C=O, C-O) de différents échantillons de lignine. Le taux du groupement fonctionnel est calculé en considérant le rapport de sa valeur d'absorbance sur celle de la bande de référence à 1512 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration des anneaux aromatiques qui caractérise la lignine. Dans cette étude, la lignine est obtenue par différents procédés d'extraction et d'analyse à l'état solide (en pastille dans le KBr).

L'extraction de la liqueur noire, à partir de deux alfas de la même espèce "*Stipa tenacissima*" de deux régions différentes Tébessa et Djelfa et de la paille de blé, a été faite par deux différents procédés de cuisson alcaline, avec la potasse caustique KOH (3M) et la soude NaOH (3M) et ce, dans un montage à reflux pendant 6h.

La précipitation de la lignine à partir de la liqueur noire a été réalisée soit avec l'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%) sous une forte agitation de la solution jusqu'à avoir un pH de 2.5, soit avec une solution de chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub> (5%) jusqu'à avoir une solution vert foncé.

**Mots clés :** Alfa (*Stipa tenacissima*); Paille de blé; Lignine; Spectroscopie IRTF;  
Taux de groupement fonctionnel

## *Abstract*

The IRTF spectroscopy was exploited, using the zero order spectrum or the spectrum of the first derivative, to compare the rates of the main functional groups, common or specific (OH, OCH<sub>3</sub>, COOH, C=O, CO) of different lignin samples. The level of the functional group is calculated by considering the ratio of its absorbance value to that of the reference band at 1512 cm<sup>-1</sup> corresponding to the vibration of the aromatic rings which characterizes the lignin. In this study, Lignin is obtained by various extraction processes and analyzed at Solid state (in pellet in the KBr).

Extraction of black liquor from two espartoes of the same species "*Stipa tenacissima*" from two different regions of Tebessa and Djelfa and wheat straw was made by two different alkaline cooking processes, with caustic potash KOH (3M) and sodium hydroxide NaOH (3M) in a refluxing for 6 hours.

Precipitation of the lignin from the black liquor was carried out either with concentrated chloridic acid (HCl 37%), with vigorous stirring of the solution until a pH of 2.5, or with a solution of barium chloride BaCl<sub>2</sub> (5%), until it has a clear dark green

**Key words:** Esparto(*Stipa tenacissima*); Wheat straw; lignin; IRTF Spectroscopy; Rate of functional grouping.

## ملخص

تم استغلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء، وذلك باستخدام نظام طيف الصفر أو طيف المشتقة الأولى، لمقارنة معدلات المجموعات الوظيفية الرئيسية، المشتركة أو الخاصة (OH، OCH<sub>3</sub>، COOH، CO، O=C) لعينات مختلفة للينين (lignine).

عملية حساب معدل المجموعة الوظيفية تتم من خلال قسمة قيمة الامتصاصية على الشريط المرجعي ذو 1512 سم<sup>-1</sup> المرافق لاهتزاز الحلقات العطرية التي تتميز بها الينين. في هذه الدراسة يتم الحصول على الينين عن طريق أساليب استخراج مختلفة و يتم تحليل العينات في شكلها الصلب (مكعبات في بروميد البوتاسيوم).

يتم استخراج السائل الأسود من التين و الحلقة من نوع ستيا تينايسيما "*Stipa tenacissima*" من منطقتين مختلفتين (نسبة والجافة)، وهذا من خلال عمليتي طهي مختلفتين بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم (3م) و هيدروكسيد الصوديوم (3م) وهذا من خلال تركيب خاص لمدة ستة ساعات.

عملية تحضير الينين من السائل الأسود تمت بواسطة حمض الكلور المركز (37% HCl) مع مخض قوي للمحلول إلى غاية الحصول على 2,5 pH أو عن طريق (5% BaCl<sub>2</sub> كلوريد الباريوم إلى غاية الحصول على محلول ذو لون أخضر داكن.

**الكلمات المفتاحية:** الحلقة، التين، الينين، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، معدل المجموعة الوظيفية

## Liste des Figures

### Partie théorique

<b>Figure 1 :</b>	Répartition géographique de l'alfa.....	04
<b>Figure 2 :</b>	Touffe de <i>Stipa tenacissima</i> .....	06
<b>Figure 3 :</b>	Morphologie de l'alfa avec indication des parties principales .....	07
<b>Figure 4 :</b>	Unité de phénylpropane .....	14
<b>Figure 5 :</b>	Les trois monolignols précurseur de la lignine(1. p-hydroxyphénole (H); 2. guaïacole (G) ; 3. syringole (S)) .....	15
<b>Figure 6 :</b>	Exemple de structure des lignines de paille de blé .....	16
<b>Figure 7 :</b>	Réactions de délignification : (a) Hydrolyse que des fonctions éthers et (b) réaction de saponification des liaisons esters .....	17

### Partie expérimentale

<b>Figure 1 :</b>	Protocole d'obtention de la liqueur noire par une cuisson alcaline à partir de la biomasse végétale.....	32
<b>Figure 2a :</b>	Etapas d'isolement de la lignine à partir de la liqueur noire.....	34
<b>Figure 2b :</b>	Protocole d'extraction de la lignine par précipitation avec une solution de chlorure de baryum BaCl <sub>2</sub> (5%) ou avec l'acide chlorhydrique HCl (37%) à partir de la liqueur noire .....	35
<b>Figure 3 :</b>	Spectres IRTF en phase solide comparatifs de la paille de blé (rose) et la <i>Stipa tenacissima</i> de la région de Djelfa (bleu) et la <i>Stipa tenacissima</i> de la région de Tébessa (rouge) .....	38
<b>Figure 4 :</b>	Spectre IRTF comparatifs des différentes matrices en utilisant HCl ou BaCl <sub>2</sub> pour l'isolement de la lignine à partir de la liqueur noire obtenue suite à la cuisson alcaline par NaOH (a-b-c) ou KOH (d-e-f).....	39
<b>Figure 5 :</b>	Spectre IRTF des différentes matrices (Ls- Ad ; Ls- At; Ls- Pb; Lp- Ad; Lp- At ; Lp- Pb) en utilisant une extraction avec BaCl <sub>2</sub> et la cuisson avec NaOH et KOH .....	40
<b>Figure 6 :</b>	Spectre IRTF des différentes matrices (Ls- Ad ; Ls- At; Ls- Pb; Lp- Ad; Lp- At ; Lp- Pb)en utilisant une extraction avec HCl et la cuisson avec NaOH et KOH.....	41

<b>Figure 7 :</b>	Spectres IRTF comparatifs des différentes matrices en utilisant NaOH ou KOH pour la cuisson de la biomasse et HCl pour l'isolement (a-b-c) ou BaCl <sub>2</sub> (d-e-f) .....	42
<b>Figure 8 :</b>	Les différents modes d'intégration .....	44
<b>Figure 9 :</b>	Spectres d'ordre zéro et leurs spectres dérivé (1 <sup>ère</sup> dérivée) des différentes échantillons de lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa .....	48
<b>Figure10 :</b>	Spectres d'ordre zéro et leurs spectres dérivé (1 <sup>ère</sup> dérivée) des différentes échantillons de lignine de la paille de blé.....	51
<b>Figure11 :</b>	Spectres IRTF comparatifs en terme de groupements fonctionnels entre la lignine de la paille de blé et l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) extraite à partir de deux cuissons alcaline NaOH et KOH .....	52
<b>Figure 12:</b>	Spectres IRTF de la lignine de la paille de blé concentré et dilué extraite à partir d'une cuisson alcaline avec NaOH.....	52
<b>Figure 13:</b>	Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1 <sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) extraite par BaCl <sub>2</sub> en considérant la bande à $\bar{\nu}_{\max} = 1446 \text{ cm}^{-1}$ .....	55
<b>Figure 14:</b>	Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1 <sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de la paille de blé qui a subit une cuisson alcaline avec KOH en considérant la bande à $\bar{\nu}_{\max} = 1446 \text{ cm}^{-1}$ .....	58
<b>Figure 15:</b>	Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1 <sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de la paille de blé qui a subit une cuisson alcaline avec NaOH.....	59
<b>Figure 16:</b>	Spectres IRTF des différentes biomasse extraite avec BaCl <sub>2</sub> (a) ou HCl (b)	62
<b>Figure 17:</b>	Spectres IRTF des bande d'absorption affecté au groupements -OCH <sub>3</sub> des différents échantillons de lignines extraite par BaCl <sub>2</sub> (a) ou HCl (b).....	63
<b>Figure 18:</b>	Spectres d'ordre zéro et de la 1 <sup>ère</sup> dérivée de la bande d'absorption affecté aux groupements -OCH <sub>3</sub> de la lignine de paille de blé extraite par HCl .....	64

## Liste des Tableaux

### Partie théorique

<b>Tableau 1 :</b> Compositions chimiques de l'alfa relevées dans la littérature (en % de Matière Sèche).....	08
<b>Tableau 2 :</b> Compositions chimiques des pailles de blé relevées dans la littérature (en % de Matière Sèche).....	10
<b>Tableau 3 :</b> Comparaison de l'origine et des propriétés des principaux types de lignines industrielles issues de la papéterie .....	23
<b>Tableau 4 :</b> Travaux antérieurs sur l'analyse de la lignine par spectroscopie la IRTF....	28

### Partie expérimentale

<b>Tableau 1 :</b> Rendement de la lignine obtenu après cuisson alcaline avec NaOH ou KOH et précipitation par HCl ou BaCl <sub>2</sub> à partir des différentes biomasses végétales .....	37
<b>Tableau 2 :</b> Exploitation du spectre d'ordre zéro pour le calcul des valeurs d'absorbances de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa corrigé avec une ligne de base adéquate .....	45
<b>Tableau 3 :</b> Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa.....	46
<b>Tableau 4 :</b> Valeurs des absorbances de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa en exploitant le spectre de la 1 <sup>ère</sup> dérivée ...	47
<b>Tableau 5 :</b> Valeurs des taux des groupements fonctionnels (-OH totaux et -C-O alcools) de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) en utilisant le spectre de la 1 <sup>ère</sup> dérivée.....	47
<b>Tableau 6 :</b> Exploitation du spectre d'ordre zéro pour le calcul des valeurs d'absorbances de la lignine de la paille de blé corrigé avec une ligne de base adéquate.....	49
<b>Tableau 7 :</b> Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé ...	49
<b>Tableau 8 :</b> Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé en exploitant le spectre de la 1 <sup>ère</sup> dérivée .....	50
<b>Tableau 9 :</b> Valeurs des taux des groupements fonctionnels (-OH totaux, -C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux et -CH <sub>3</sub> ) de la lignine de la paille de blé en utilisant le spectre de la 1 <sup>ère</sup> dérivée .....	50
<b>Tableau 10 :</b> Valeurs des absorbances de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa corrigé avec une ligne de base adéquate ...	53

<b>Tableau 11 :</b>	Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> ) des deux régions Djelfa et Tébessa .....	54
<b>Tableau 12:</b>	Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé corrigé avec une ligne de base adéquate .....	56
<b>Tableau 13:</b>	Valeurs des taux des différents groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé .....	56
<b>Tableau 14:</b>	Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé en exploitant la 1 <sup>ère</sup> dérivée corrigé avec une ligne de base adéquate .....	57
<b>Tableau 15:</b>	Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé en exploitant la 1 <sup>ère</sup> dérivées .....	57
<b>Tableau 16:</b>	interprétations des principales bandes d'absorption de lignine extraite par HCl.....	60
<b>Tableau 17:</b>	interprétations des principales bandes d'absorption de lignine extraite par BaCl <sub>2</sub> .....	61

## *Liste des Abréviations*

- AD:** Alfa de la région de Djelfa
- ATR FT-IR :** Spectromètre FT-IR à réflexion totale atténuée
- AT:** Alfa de la région de Tébessa
- BaCl<sub>2</sub> :** Chlorure de baryum
- CO :** Monoxyde de carbone
- CO<sub>2</sub> :** Dioxyde de carbone
- CPG :** Chromatographie en Phase Gazeuse
- CLHP :** Chromatographie en phase liquide à haute performance
- G:** Unité Guañacyle
- H:** Unité p-hydroxyphényle
- HCl :** Acide chlorhydrique
- H<sub>2</sub> :** Dihydrogène
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :** Acide sulfurique
- IR:** Infrarouge
- IRTF :** Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier
- KBr :** Bromure de potassium
- KOH :** Hydroxyde de potassium
- NaOH :** Hydroxyde de sodium
- NIR :** Infrarouge proche
- PB :** Paille de blé
- pH :** Potentiel d'hydrogène
- R:** Résolution
- RMN:** Résonance magnétique nucléaire
- RMN-:** RMN du phosphore 31
- rpm :** Rotation par minute
- S :** Unité syringyle
- SO<sub>2</sub>:** Dioxyde de soufre
- SO<sup>3-</sup> :**Groupement sulfonique
- (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> Ca :** Acide bisulfite de chaux
- UV :** UltraViolet

## *Table des matières*

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>
 <b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</b>	
<b>I. Biomasse végétale et carbone renouvelable.....</b>	<b>03</b>
<b>I.1.L'alfa (<i>Stipa tenacissima</i>).....</b>	<b>03</b>
<b>I.1.1-Présentation générale de l'alfa.....</b>	<b>03</b>
<b>I.1.2-Répartition géographique.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.3- Nomenclature et classification botanique de l'espèce la plus abondante en Algérie.....</b>	<b>05</b>
<b>I.1.4- Descriptions botaniques.....</b>	<b>05</b>
<b>I.1.4.1-Partie aérienne.....</b>	<b>05</b>
<b>I.1.4.1.a- La tige.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.4.1.b. Les feuilles.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.4.1.c. les fleurs.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.4.1.d. Les fruits.....</b>	<b>06</b>
<b>I.1.4.2. Partie souterraine.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.4.2.a. Les rhizomes.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.4.2.b. Les racines.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.5. Ecologie de l'alfa.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.5.1. Facteurs climatiques.....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.5.2. facteurs édaphiques.....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.6. Composition chimique de l'alfa (<i>Stipa tenacissima</i>).....</b>	<b>08</b>
<b>I.1.7. Intérêts de l'alfa.....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.1. Intérêt écologique.....</b>	<b>09</b>
<b>I.1.7.2. Intérêt économique.....</b>	<b>09</b>
<b>I.2. La paille de blé.....</b>	<b>09</b>
<b>I.2.1.Composition chimique de la paille blé.....</b>	<b>09</b>
<b>I.2.2. Utilisations principales de la paille de blé.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2.1. Alimentation animale.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2.2. Industrie papetière .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.3.Utilisation énergétique .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.4. Production de xylose.....</b>	<b>12</b>

II.2.2. Précipitation de la lignine avec le chlorure de baryum.....	33
II.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	35
III. Résultats et discussion.....	36
III.1. Rendement de la lignine.....	36
III.2. Spectres IRTF des matrices brut.....	36
III.3. Effet de l'extraction de la lignine à partir de la liqueur noire.....	38
III.4. Effet de la cuisson de la biomasse par NaOH ou KOH.....	41
III.5. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels des différents échantillons de lignines.....	43
III.5.1. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa lors de l'extraction par HCl.....	44
III.5.1.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro.....	44
III.5.1.2. Exploitation du spectre de la première dérivée.....	47
III.5.2. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé lors de l'extraction par HCl.....	49
III.5.2.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro.....	49
III.5.2.2. Exploitation du spectre de la première dérivée.....	50
III.5.3. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa lors de l'extraction par BaCl <sub>2</sub> .....	53
III.5.4. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé lors de l'extraction par BaCl <sub>2</sub> .....	55
III.5.4.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro.....	55
III.5.4.2. Exploitation du spectre de la première dérivée .....	57
III.6. Intéprétation des spectres IRTF des différents échantillons de la lignine.....	59
Conclusion.....	65
Références Bibliographiques.....	67

I.2.2.5. Application diverses.....	12
<b>II. La lignine.....</b>	<b>13</b>
II.1. Historique de la lignine.....	13
II.2. Introduction.....	13
II.3. Structure de la lignine.....	14
II.4. Différents procédés d'extraction de la lignine.....	16
II.4.1. Procédés d'extraction des lignines industrielles.....	16
II.4.1.1. Procédé Kraft [1].....	17
II.4.1.2. Procédé à la soude.....	17
II.4.1.3. Procédé au bisulfite.....	18
II.4.1.4. Procédés Organosolv.....	19
II.4.1.5. Procédé de la lignine pyrolytique.....	19
II.4.2. Autres procédés d'extraction de la lignine.....	20
II.4.2.1. Extraction de la lignine selon Funaoka et Abe.....	20
II.4.2.2. Extraction selon la méthode de Klason.....	20
II.4.2.2.a. L'extraction au soxhlet des extractibles.....	20
II.4.2.2.b. Le traitement avec l'acide sulfurique.....	21
II.4.2.3. Extraction alcaline de la lignine.....	22
II.4.2.4. Extraction de la lignine de la liqueur noire par précipitation à l'acide sulfurique.....	22
II.5. Utilisation des lignines.....	24
II.5.1. Source d'énergie.....	24
II.5.2. Autres applications.....	25
<b>III. Potentiel de la spectroscopie IRTF pour l'analyse qualitative.....</b>	<b>25</b>
<b>IV. Spectrométrie dérivée.....</b>	<b>26</b>
<b>V. Travaux antérieurs sur l'analyse de la lignine par spectroscopie IRTF.....</b>	<b>26</b>

## **Chapitre II :Partie Expérimentale**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>II. Procédure générale.....</b>	<b>31</b>
<b>II.1. Cuisson alcaline de la matière végétale.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2. Isolement de la lignine.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2.1. Précipitation de la lignine avec l'acide chlorhydrique.....</b>	<b>33</b>

# ***Introduction Générale***

### Introduction Générale

Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des bioénergies, le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique. En plus de son abondance, la biomasse végétale constitue une source de carbone renouvelable et non polluante, de matériaux et de produits chimiques dont l'immense potentiel permet de préparer dès aujourd'hui un futur sans pétrole. L'alfa (*Stipa tenacissima*), l'espèce la plus abondante en Algérie, et la paille de blé, les deux matrices objet de cette étude, appartiennent à la biomasse végétale.

La composition chimique de l'alfa et la paille de blé en cellulose, hémicellulose, lignine et cendres varie selon l'espèce, la nature de sol, la répartition géographique le climat et la méthode d'extraction et d'analyse employée. La lignine, substance d'intérêt dans cette étude, représente environ 21 % et 14% de la masse de la matière sèche des deux matrices respectivement, ce qui fait d'elles des matières végétales moyennement lignifiées.

Bien que caractérisée par un système phénylpropanoïde comportant de un à trois groupements méthoxyles, des fonctions alcools et phénols, la lignine n'est pas un composé chimique défini et sa structure est loin d'être élucidée car les méthodes d'extraction occasionnent des changements fondamentaux dans sa structure.

La lignine s'avère être d'une importance considérable étant le deuxième biopolymère le plus répandu sur terre après la cellulose. Seulement 2% de la quantité totale de lignine générée, comme sous-produit, est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier où elles sont extraites. Les 98% restantes peuvent retrouver différentes applications, telles que: (i) l'utilisation dans des matrices thermodurcissables et thermoplastiques (ii) la production de charbon actif, de fibres de carbone et de molécule chimique (iii) l'utilisation comme agent émulsifiant ou dispersant.

Ainsi la valorisation de la lignine est un sujet important pour la recherche académique comme industrielle. Toute étude permettant l'extraction de la lignine sans dégradation importante de sa structure native où contribuant à l'élucidation de sa structure après extraction semble être d'un grand intérêt.

Il existe différentes méthodes d'extraction et d'analyse de la lignine de toute biomasse. Nous contribuons, à travers cette étude, à la comparaison de la structure de la lignine extraite à partir de l'alfa de deux régions différentes Tébessa et Djelfa et de la paille de blé par spectroscopie IRTF et ce, en testant deux procédés de cuisson alcaline de la biomasse, avec la potasse caustique KOH (3M) ou la soude NaOH (3M), et deux procédés de précipitation de la lignine, par HCl (37%) ou BaCl<sub>2</sub> (5%), à partir de la liqueur noire obtenue.

Ce manuscrit est réparti en deux parties

- Le premier chapitre présente une partie théorique générale sur les connaissances de bases de ce thème suivi d'une synthèse des travaux antérieurs ayant utilisés la spectroscopie IRTF pour analyser la lignine extraite par différents procédés à partir de différentes matrices.
- Le deuxième chapitre comporte une partie expérimentale qui a pour objet de comparer les taux des principaux groupements fonctionnels de différents échantillons de la lignine par spectroscopie IRTF.
- Une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et illustre les perspectives liées à ce travail.

## *Synthèse Bibliographique*

## **I. Biomasse végétale et carbone renouvelable**

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Dans le domaine de l'énergie, et plus particulièrement des bioénergies, le terme de biomasse désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale (algues incluses), animale ou fongique. En plus de son abondance elle constitue une source de carbone renouvelable. La biomasse est essentiellement composée de carbone (~50%), d'oxygène (~40%), d'hydrogène (~ 6%), d'une faible part d'azote (de 0,4 à 1,2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [1, 2].

Renouvelable et non polluante, la biomasse végétale est une source d'énergie, de matériaux et de produits chimiques dont l'immense potentiel permet de préparer dès aujourd'hui un futur sans pétrole. L'alfa (*Stipa tenacissima*) l'espèce la plus abondante en Algérie) et la paille de blé appartiennent à la biomasse végétale.

### **I.1.L'alfa (*Stipa tenacissima*)**

#### **I.1.1-Présentation générale de l'alfa**

L'alfa (*Stipa tenacissima*) est une graminée vivace typique du bassin méditerranéen, peuplant essentiellement les hautes plaines steppiques algériennes. Elle pousse en touffes d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi de vastes nappes. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence [3, 4].

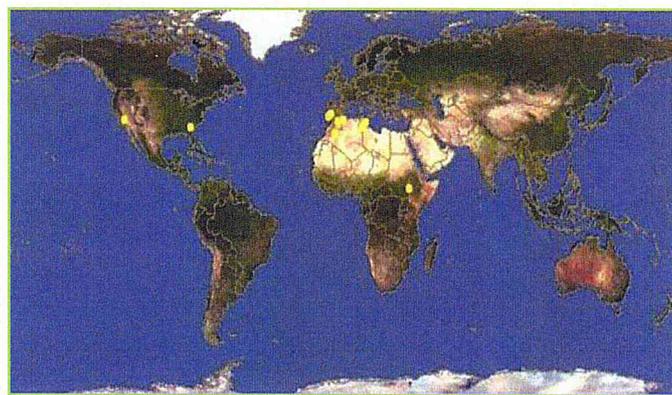
Elle est considérée comme l'un des remparts face à l'avancée du désert grâce à son système racinaire très développé qui permet la fixation et la protection du sol. Elle a fait depuis toujours l'objet d'une activité artisanale très diversifiée. Dans l'industrie, son intérêt réside dans l'utilisation de ses feuilles dans la fabrication de la pâte à papier. En Algérie, les steppes à alfa se régénèrent très difficilement et l'on assiste donc à une régression du couvert végétal qui prend une allure fort inquiétante se traduisant par une accélération de la désertification [3].

### I.1.2-Répartition géographique

L'alfa est présent dans l'ouest du bassin méditerranéen. On le retrouve ainsi en Afrique du Nord (Algérie, Maroc, Tunisie, Libye, Egypte), ainsi que dans le sud de l'Europe (Espagne, Italie, France),(Figure 1). La limite naturelle de l'alfa est déterminée par la sécheresse ; en bordure du Sahara, elle est fréquemment localisée sur les bords des oueds temporaires. Au nord et à l'ouest, en revanche, c'est l'humidité croissante du climat qui l'élimine de la flore[4]. La répartition territoriale est estimée à [3] :

- Algérie: 4.000.000 ha
- Maroc: 3.186.000 ha
- Tunisie: 600.000 ha
- Lybie: 350.000 ha
- Espagne: 300.000 ha

En Algérie, l'alfa est abondant dans la région oranaise, depuis le littoral jusqu'aux monts des Ksour, sur les hauts plateaux de la région de Ksar Chellala, Djelfa, autour de Boussada, jusqu'aux montagnes d'Ouled Nail et autour de Laghouat. A l'est, elle se répartit surtout dans les régions ouest et sud de Setif, les Bibans, Boutaleb et Maadi. Elle couvre également une partie importante des versants de montagnes du massif des Aurès[5, 6].



**Figure 8**Répartition géographique de l'alfa [5]

### **I.1.3- Nomenclature et classification botanique de l'espèce la plus abondante en Algérie**

- Nom vulgaire : L'alfa, en anglais Esparto
- Nom scientifique: *Stipa tenacissima*.

#### **Classification botanique [7]:**

- ❖ Règne: *Plantae*
- ❖ Sous règne : *Tracheobionta*
- ❖ Super Division : *Spermatophyta*
- ❖ Division : *Magnoliophyta*
- ❖ Classe : *Liliopsida*
- ❖ Ordre : *Poales*
- ❖ Famille : *Poaceae*
- ❖ Genre: *Stipa*
- ❖ Espèce: *Stipa tenacissima*

### **I.1.4- Description botanique**

L'alfa est une plante pérenne comprenant une partie souterraine, capitale pour la régénération et une partie aérienne (Figure 3), celle qui est récoltée. Il forme des touffes circulaires s'évidant graduellement au centre, au nombre de 3000 à 5000 en moyenne à l'hectare dans un peuplement normal, dans un peuplement dégradé, le nombre tombe de 1000 à 2000 touffes [8].

#### **I.1.4.1-Partie aérienne**

La partie aérienne de l'alfa, c'est à dire sa feuille, est constituée par des rameaux portant des gaines surmontées de limbes de 30 à 120 cm, qui, par l'effet de la sécheresse, se recourbent en gouttières et prennent l'aspect d'une feuille de jonc (Figure 2)



Figure 9 Touffe de *Stipa tenacissima* [3]

#### **I.1.4.1.a- La tige**

Elle est creuse et cylindrique, sa cavité est interrompue régulièrement au niveau du nœud par des diaphragmes résultant de l'enchevêtrement des faisceaux conducteurs. Au niveau de chaque nœud existe un bourgeon qui peut donner naissance soit à un entre-nœud, soit à une tige aérienne, ou reste dormant parfois pendant plusieurs années et constitue une réserve qui entre en activité lorsque la souche est épuisée.

#### **I.1.4.1.b. Les feuilles**

La longueur des limbes varie de 25 à 120 cm, les longueurs moyennes varient de 40 à 60 cm. Le limbe est pendant la période végétative étalé rubané et de couleur vert-foncée mais sous l'effet de la sécheresse la teinte verte devient blanchâtre. Les feuilles d'alfa persistent durant au moins 2 ans [3, 8].

#### **I.1.4.1.c. les fleurs**

La fleur est protégée par deux glumes d'égale longueur. La glumelle supérieure bifide au sommet, velue dorsalement, porte une arête et la glumelle inférieure est plus fine. Généralement, les fleurs apparaissent vertes la fin avril début mai.

#### **I.1.4.1.d. Les fruits**

C'est un caryopse appelé graine qui mesure 5 à 6 mm de longueur, allongé avec un hile formant le sillon longitudinal. Sa partie supérieur est brune et porte souvent les stigmates desséchés.

### I.1.4.2. Partie souterraine

La partie souterraine de la plante est un rhizome à entre-nœuds très courts (il s'en forme un par saison végétative) portant des racines adventives s'enfonçant dans le sol et des bourgeons qui se développent ou restent dormants [8].

#### I.1.4.2.a. Les rhizomes

Représente des souches compactes homogènes qui deviennent circulaires par le dépérissement des rameaux anciens du centre. Le rhizome forme des entres nœuds et porte des racines très ramifiées. Au niveau des entres nœuds se développent les feuilles et on trouve des bourgeons dormants et des ébauches de racines adventives futures [3,8].

#### I.1.4.2.b. Les racines

L'alfa présente une biomasse racinaire très importante, supérieure à sa biomasse aérienne. Elle a des racines adventives de 2 mm de diamètre environ, présentent plusieurs ramifications et des racines fasciculées de formes circulaires, sa profondeur de 30 à 50 cm [3, 9].

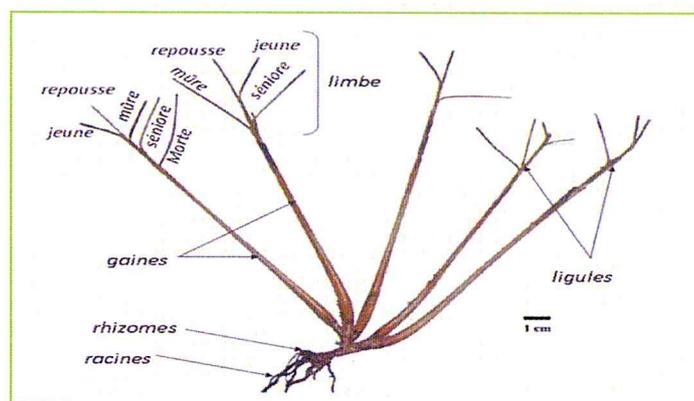


Figure 10 Morphologie de l'alfa avec indication des parties principales [3]

### I.1.5. Ecologie de l'alfa

#### I.1.5.1. Facteurs climatiques

L'alfa résiste à des températures de  $-16^{\circ}\text{C}$ . Il présente une vie latente qui est observée au dessous de  $+1,5^{\circ}\text{C}$  pour atteindre une vie optimale entre 16 et  $25^{\circ}\text{C}$ . La température a donc moins d'effet sur l'évolution de l'alfa.

La limite inférieure pour le développement de l'Alfa est de 150 mm d'eau par an. L'optimum se situe entre 200 et 400 mm. La limite supérieure est d'environ 500 mm. L'alfa supporte bien un enneigement prolongé. Sa grande résistance au froid, lui permet d'atteindre des altitudes élevées ; c'est pour cela qu'on peut la retrouver à 1800 m d'altitude.

### I.1.5.2. facteurs édaphiques

L'alfa ne montre pas d'exigences édaphiques mais vient sur les sols calcaires et pierreux, elle fuit les dépressions inondées, les sols argileux et salés dans son aire de prédilection. Elle se trouve dans les stations à sol généralement peu profonds (10 à 15cm).

Les eaux stagnantes limitent l'extension de l'alfa ainsi que l'argile quand il dépasse 12 à 15 % des éléments de sol, ce qui empêche le développement d'alfa, si le drainage est mal assuré. [8]

### I.1.6. Composition chimique de l'alfa (*Stipa tenacissima*)

La composition chimique de l'alfa en cellulose, hémicellulose, pectines, lignine, cendres et cires varie selon l'espèce, la nature de sol, la répartition géographique le climat et la méthode d'extraction et d'analyse employée. Dans la majorité des cas les hydrocarbures, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, représentent plus de 70% de la composition chimique de l'alfa.

La lignine représente entre 18 et 24 % de la masse de la matière sèche de la plante, ce qui fait de l'alfa une matière végétale moyennement lignifiée.

**Tableau 1** Compositions chimiques de l'alfa relevées dans la littérature (en % de Matière Sèche).

Composition chimique	Références				
	[3]	[9]	[10]	[11]	[12]
Cellulose	45	45	43.81	45	47.63
Hémicellulose/Pectines	29	25	28.4	24	22.15
Lignine	24	23	18.76	24	17.71
Cendres	n.d.	2	4.6	2	5.12
Cires	2	5	n.d.	5	n.d.
Extractibles et autres	n.d.	n.d.	2.61	n.d.	7.39

n.d. valeur non déterminée par l'auteur

### **I.1.7. Intérêts de l'alfa**

Cette espèce occupe en Algérie une place importante, sur le plan social, économique, culturel et industriel [8].

#### **I.1.7.1. Intérêt écologique**

C'est une plante pérenne qui, par définition, est capable de persister durant les conditions sévères de sécheresse en maintenant une activité physiologique même au ralenti. Cette capacité permet d'éviter l'exposition du sol à l'érosion éolienne durant les périodes sèches et l'on comprend ainsi, le rôle fondamental que joue ce type de plante dans la protection et le maintien de l'intégrité écologique de tout l'écosystème. Elle joue un rôle important dans la lutte contre le phénomène de désertification, comme elle est considérée comme l'un des remparts face à l'avancée du désert grâce à son système racinaire très développé qui permet la fixation et la protection du sol [6, 8].

#### **I.1.7.2. Intérêt économique**

Cette graminée pérenne présente un intérêt économique certain puisqu'elle entre dans la fabrication de la pâte à papier vu sa richesse notamment en cellulose, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante elle est utilisée en vannerie et sert de fourrage pour les troupeaux en période de disette. Par ailleurs, la feuille d'alfa possède des acides gras insaturés, notamment l'acide oléique et l'acide linoléique, pouvant être valorisés dans le domaine diététique et des cires utilisées pour les cosmétiques[3, 8].

### **I.2. La paille de blé**

La paille est un sous-produit des cultures de céréales à graines constitué de la tige de la plante récoltée à maturité.

#### **I.2.1. Composition chimique de la paille de blé**

La composition en hémicelluloses, lignine, cellulose, protéines et cendres de la paille de blé est très variable (Tableau 2), d'une part à cause de la variabilité de la matière végétale fonction de la nature du sol, du climat et de l'état de maturité de la plante au moment de la récolte, et d'autre part, à cause des différentes méthodes d'analyse employées. Cependant, quels que soit les auteurs, la

cellulose constitue le composé majoritaire de la paille, suivie par les hémicelluloses.

La lignine représente environ 14% de la masse de la matière sèche de la plante, ce qui fait de la paille une matière végétale peu lignifiée, par comparaison avec le bois.

Les minéraux sont présents en plus faible quantité ( $\approx 5\%$ ) et les protéines sont un composé minoritaire.

**Tableau 2** Compositions chimiques des pailles de blé relevées dans la littérature (en % de Matière Sèche)

Compositions chimiques	Références					
	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]
Cellulose	41.8	43	37.8 $\pm$ 0.7	38.1	37.7	40.8 $\pm$ 3.0
Hémicelluloses	33.3	28.7	32.6 $\pm$ 2.4	34	30.4	31.7 $\pm$ 1.0
Lignine	14.6	12.7	14.1	14.1	17.1	10 $\pm$ 2.2
Cendres <sup>[1]</sup>	7.2	3.2	7.9	6.4	8	5.9 $\pm$ 1.0
Xylose/Arabinose	5.5 <sup>[2]</sup>	7.6 <sup>[3]</sup>	10.1 <sup>[3]</sup>	n.d.	6.6 <sup>[3]</sup>	7 <sup>[2]</sup>
Protéines	2.6	2.6	1.7	n.d.	n.d.	2.4 $\pm$ 0.4

<sup>[1]</sup> Détermination par calcination à 550°C

<sup>[2]</sup> Déterminé par HPLC

<sup>[3]</sup> Déterminé par CPG

n.d. valeur non déterminée par l'auteur

## I.2.2. Utilisations principales de la paille de blé

En dehors de leur enfouissement dans les sols, où elles sont utilisées comme agent structurant et amendement organique et minéral, et de leur brûlage, où elles sont utilisées comme apport minéral aux sols (technique qui tend à être abandonnée), les utilisations traditionnelles des pailles telles qu'elles sont liées à leurs caractéristiques de fibres lignocellulosiques.

### I.2.2.1. Alimentation animale

Le principal débouché actuel des pailles reste la litière pour le bétail. Cette utilisation directe de la paille, liée à ses propriétés d'absorption de l'urine et d'aide à l'enlèvement des excréments. Néanmoins, sa faible teneur en sucres assimilables, et en protéines en font un aliment pauvre, ce qui limite son utilisation

à des compléments d'aliments comme les pulpes de betteraves ou les tourteaux d'oléagineux. Sa faible digestibilité est en partie due à la lignine mais cette dernière peut facilement être déstructurée. De nombreuses études ont été menées pour améliorer la valeur nutritive de la paille pour différentes espèces animales, après des traitements alcalins, oxydants ou de dégradation enzymatique.

#### **I.2.2.2. Industrie papetière**

La fabrication de pâte à papier utilise massivement le bois comme matière première, mais il est aussi possible de travailler à partir de la paille. En effet la teneur en cellulose des pailles de blé ( $\approx 40\%$ ) est comparable à celle du bois et la teneur en lignine est inférieure, ce qui devrait permettre d'obtenir de pâtes de qualités équivalentes avec un traitement plus doux et moins long. La longueur des fibres de paille de blé est inférieure à celle des fibres de bois tendre mais leur largeur est supérieure et leurs dimensions sont très proches de celles des fibres de bois dur. Elles affichent néanmoins des différences de comportement lors des étapes de travail mécanique, les fibres de paille conduisant à une quantité plus importante de fines particules. L'utilisation de la paille dans ce type d'application est limitée d'une part par la quantité de minéraux, et en particulier de silice contenue dans le végétal, et d'autre part par les coûts d'approvisionnement et de stockage. Certains pays, aux ressources en bois limitées utilisent des quantités importantes de pailles de blé ou d'autres céréales pour la production de papier.

#### **I.2.2.3. Utilisation énergétique**

La valeur énergétique de la paille, à 90% de matière sèche, est égale à 39% de celle du fuel.

Des études ont été menées en vue de mettre en forme la paille en briquettes suffisamment denses pour en faciliter le transport en vue d'une utilisation comme matière première ou pour produire de l'énergie [18, 19]. Mais les techniques de densification envisagées se heurtent à des problèmes de coût et de résistance des matériaux. De plus, il est à noter que la filière valorisation énergétique de la paille est pénalisée par la forte teneur en matière minérale car sa combustion génère beaucoup de cendres. En revanche, sur ce plan, il faut citer les études pilotes menées sur la conversion de la paille en éthanol qui pourra être utilisé tel quel ou en

formulation comme biocarburant. Mais les réactions de conversion microbienne ou enzymatique de la paille de blé ont un rendement limité sur la matière végétale native, à cause de la lignine qui limite l'accessibilité des polysaccharides, de la présence des acides phénoliques qui sont des inhibiteurs d'activité microbienne et enzymatique, et du degré de cristallinité de la cellulose [17, 20, 21].

#### **I.2.2.4. Production de xylose**

Le fractionnement chimique des pailles a été largement étudié. Les hémicelluloses de la paille sont très riches en xylose. Elles pourraient donc trouver, après extraction, des débouchés dans la production de xylose par hydrolyse acide ou enzymatique [14]. Le xylose pourra être valorisé en tant que tel ou transformé en dérivés. Le furfural, obtenu par cyclodéshydratation des pentosanes est une molécule polyfonctionnelle qui peut être utilisée comme solvant et peut servir de synthon pour de nombreux monomères proches de ceux proposés par la pétrochimie. Il pourrait donc servir de base à la synthèse de nombreuses molécules [22].

Le xylitol, qui peut être obtenu par hydrogénation d'un sirop de xylose, peut être utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme substituant du saccharose. Il possède le même pouvoir sucrant que le saccharose, mais sa métabolisation ou sa dégradation en glucose par le foie est lente et incomplète. Cet effet retard rend l'utilisation du xylitol intéressante dans l'alimentation des personnes souffrant de diabète [22].

#### **I.2.2.5. Application diverses**

Signalons enfin que des valorisations des hémicelluloses de paille en tant qu'adhésif, épaississant, stabilisant, émulsifiant ainsi que dans la formation de films ont été mentionnées [23, 24]. Des essais ont aussi été menés pour les incorporer en tant qu'additif dans des peintures décoratives. Enfin, elles auraient aussi des propriétés intéressantes sur le plan médical car elles présenteraient une activité hypocholestérolémique.

Cependant, plusieurs problèmes viennent systématiquement gêner les tentatives de développement industriel : les bottes de paille habituellement récoltées sont de faible densité, ce qui génère des coûts de transport élevés, la récolte de la paille est

une activité saisonnière, ce qui oblige à recourir au stockage, mais surtout, la paille est affectée par des phénomènes de variabilité qui affectent leur qualité.

## **II. La lignine**

### **II.1.Historique de la lignine**

En 1838, le chimiste Français *Anselme Payen*, en attaquant le bois par de l'acide nitrique, a identifié « deux parties chimiquement très distinguées » dont il désigna le précipité comme étant de la cellulose et le reste de la « la matière incrustante ». Celle-ci prit le nom de lignine pour la première fois en 1857 sous la plume de *Franz Ferdinand Schulze*. Ce mot provient du latin « *lignum* » qui signifie bois. En 1897, le scientifique suédois *P. Klason* déclare la lignine non cellulosique et pourvue d'un caractère aromatique. Par la suite, il a montré que la lignine était reliée structurellement à l'alcool coniférylique. Il a proposé une méthode de détermination quantitative de la lignine à l'aide de l'acide sulfurique à 72% en 1908. La lignine acide insoluble est toujours déterminée quantitativement par ce procédé et appelée la lignine de Klason [25].

### **II.2.Introduction**

La lignine est une substance organique qui imprègne les cellules, les fibres, les vaisseaux du bois et les rend imperméables et inextensibles. Différentes formes de lignines existent selon la nature de la biomasse ou encore selon le procédé de son isolement [25]. C'est un polymère naturel et renouvelable, le deuxième polymère naturel le plus abondant sur terre après la cellulose. C'est un sous-produit de l'industrie papetière [25, 26]. De nos jours, les lignines sont sous-exploitées et seulement 2 % de la lignine est valorisée par an, leur application capitale restant comme combustible dans les industries papetières pour la production d'énergie [25]. Il est estimé que 25% du carbone fixé par photosynthèse est transformé éventuellement en lignine. Cette abondance est une ressource d'une valeur potentielle et représente la seconde source de carbone la plus abondante qui soit renouvelable sur terre [27]. La lignine joue un rôle important dans le recyclage du carbone tout en protégeant la cellulose contre les attaques microbiennes grâce aux unités à caractère phénolique [28].

Cette macromolécule est très caractéristique des plantes vasculaires, telles que les angiospermes (feuillus) ou encore les gymnospermes (résineux). Sa teneur varie entre 25 et 35% pour les résineux et entre 20 et 25% pour les feuillus [29, 30], les proportions de chacun de ces constituants peuvent varier de manière considérable selon le type de biomasse envisagé [28].

La lignine s'avère être d'une importance considérable, car elle est un constituant structural de la plante. Effectivement, la lignine, liée à la cellulose et aux hémicelluloses, constitue les parois cellulaires de la plante, elle est importante pour la matrice cellulaire du xylème contribuant par sa nature à l'hydrophobicité des parois cellulaires permettant ainsi le transport de l'eau et des minéraux dans la plante entière. De plus, cette matière incrustante et adhésive possède un rôle essentiel dans l'imperméabilisation des cellules de la plante. Ce biopolymère a un pouvoir antioxydant, absorbe les radiations UV et protège des attaques biologiques extérieures à la plante [30]. La lignine est aussi observée dans les tissus de fibre ou dans le parenchyme, ce qui apporte à la plante un atout mécanique supplémentaire pour la croissance en hauteur de l'arbre [31]. Pour comprendre ces propriétés, il est intéressant de connaître la structure de la lignine.

### II.3. Structure de la lignine

Sa structure complexe a fait l'objet de différents travaux. Elle a été d'abord vaguement décrite comme un mélange de polymères embranchés, ayant une structure semblable. La macromolécule est construite d'unités de phénylpropane (Figure 4), qui est collé l'un à l'autre par un certain nombre de liens différents [32].

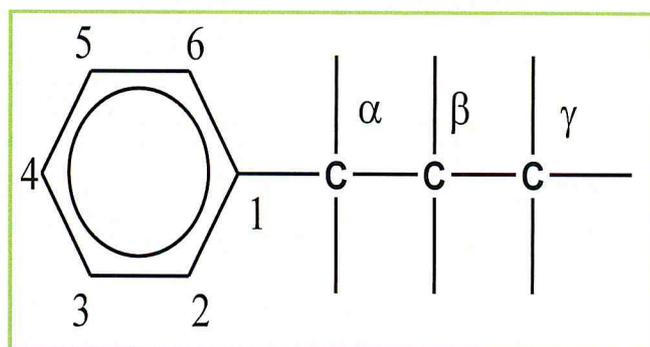
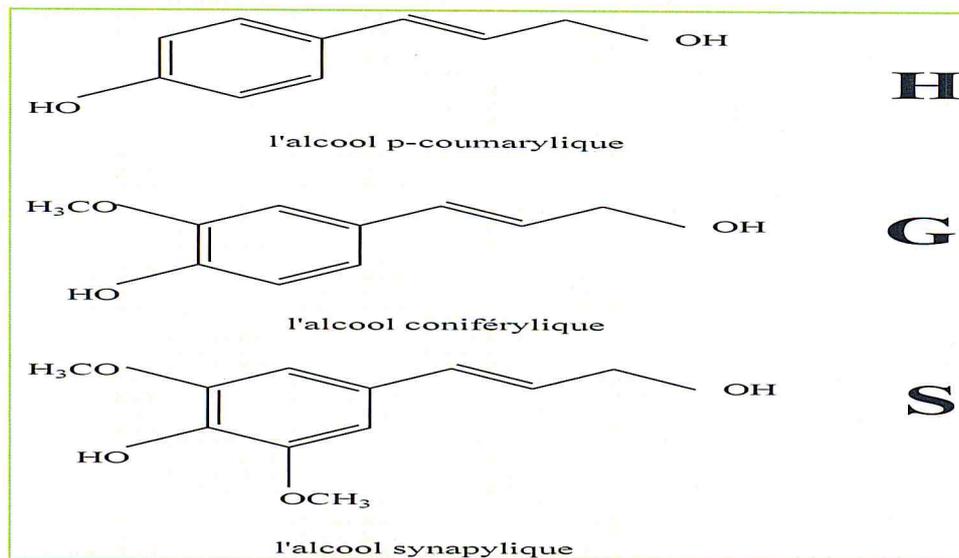


Figure 11 Unité de phénylpropane

Il a été révélé que la lignine est constituée majoritairement de trois types d'unités phénylpropanoïdes. Trois unités précurseurs ont été identifiées : l'alcool p-coumarylique ou encore appelé unité p-hydroxyphénole "H", l'alcool coniférylique ou encore appelé unité guaiacole "G" et l'alcool synapylique ou encore appelé l'unité syringole "S" (Figure 5) [25].



**Figure 12** Les trois monolignols précurseur de la lignine (1. p-hydroxyphénole (H); 2. guaiacole (G) ; 3. syringole (S))

La différence entre ces trois unités est due au nombre de groupements méthoxyles substitués sur le noyau aromatique. Effectivement, la position 3 du noyau aromatique de l'unité coniférylique est occupée par un groupement méthoxyle; pour l'unité synapylique, ce sont les positions 3 et 5 qui sont occupées par ces groupements, alors que l'unité p-coumarylique n'est pas substituée par des groupements méthoxyle [25].

Selon l'espèce de la plante, le rapport entre ces trois unités phénylpropanoïdes varie. Par exemple, dans les gymnospermes, la majorité des unités provient du précurseur guaiacyle alors que dans les angiospermes, le rapport est équilibré entre les unités provenant des précurseurs syringyles et celles des guaiacyles. Dans ces deux espèces, le troisième monolignol p-coumarylique s'avère peu présent. Son

observation s'effectue plutôt avec les deux autres unités guaïacyle et syringyle dans les plantes herbacées [25].

Nous présentons dans ce mémoire la structure de la lignine de paille de blé a fait l'objet de travaux avancés [33, 34]. Le modèle de la structure, déterminé par ces travaux, est présenté par la (Figure 06)

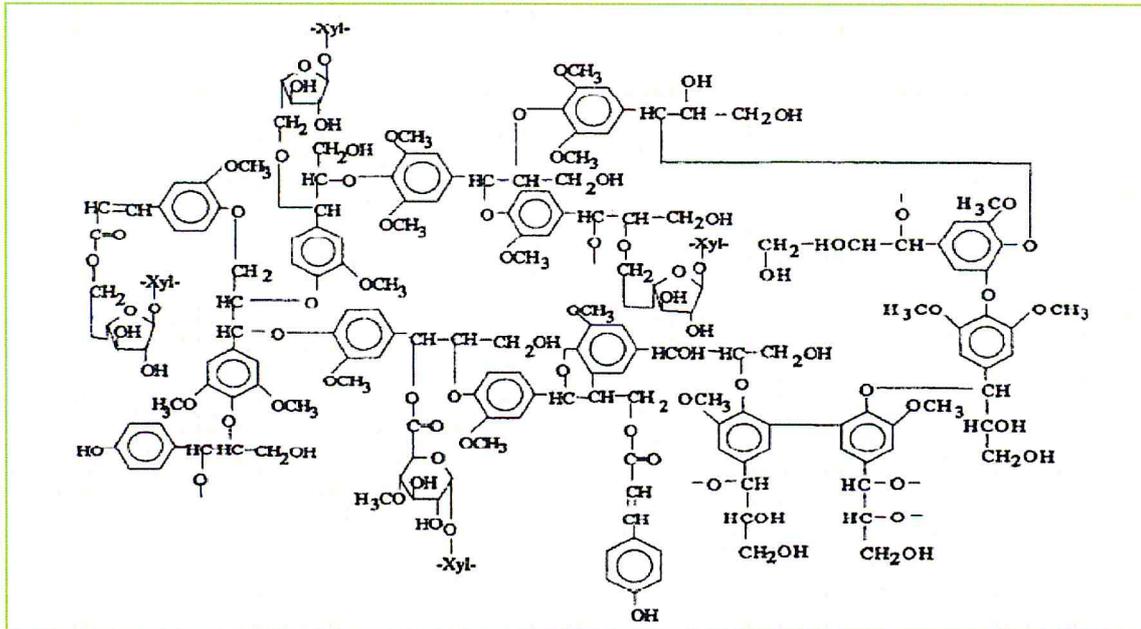


Figure 13 Exemple de structure des lignines de paille de blé [34]

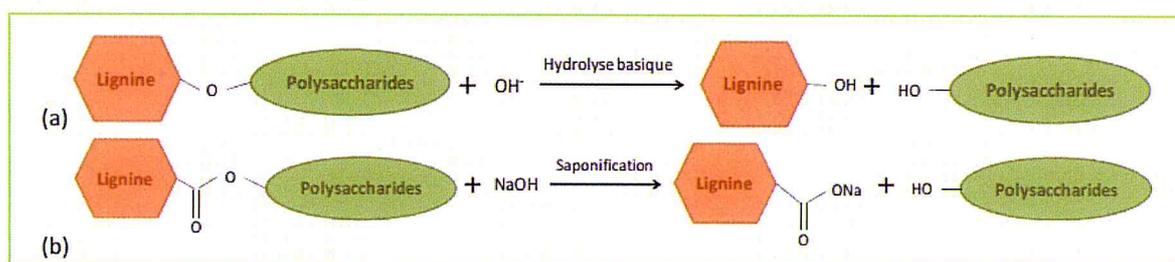
## II.4. Différents procédés d'extraction de la lignine

### II.4.1. Procédés d'extraction des lignines industrielles

La lignine native présente dans l'arbre ne peut être isolée sans modification de structures. Les différentes méthodes d'extraction de la lignine les plus connues jusqu'à présent sont les lignines des industries papetières. Elles seront décrites selon les trois procédés chimiques les plus connus : le procédé Soda, le procédé sulfite et le procédé Kraft. il ya aussi les extractions de la lignine pyrolytique et de la lignine Organosolv. Les lignines utilisées dans l'industrie sont alors dites « lignines industrielles » et diffèrent suivant le protocole d'extraction. La masse moléculaire des lignines industrielles varie entre 1 000 et 20 000  $\text{g.mol}^{-1}$ [1,25].

### II.4.1.1. Procédé Kraft [1]

Le procédé kraft est le procédé le plus utilisé avec environ 80% de la production mondiale de pâte à papier. Ce procédé fut breveté par Carl Ferdinand Dahl en 1884. Les agents permettant la délignification des fibres végétales, dans le procédé kraft sont l'hydroxyde de sodium NaOH et le sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S aussi appelé liqueur blanche. Le sulfure de sodium permet de faciliter la pénétration des liqueurs dans la matière végétale et catalyse les réactions de délignification. Le traitement chimique des fibres végétales s'effectue à des températures entre 150°C et 170°C. Le procédé Kraft rompt les liaisons éther C-O-C (par hydrolyse basique) et les liaisons esters (par saponification) qui existent entre la lignine et les polysaccharides (Figure 07). Ce procédé entraîne aussi la rupture de liaisons intramoléculaires qui mène à une dépolymérisation de la lignine.



**Figure 14** Réactions de délignification : (a) Hydrolyse que des fonctions éthers et (b) réaction de saponification des liaisons esters [1].

La lignine peut ensuite être récupérée par précipitation acide (pH = 5 – 7,5), dans la grande majorité des cas par l'acide sulfurique. On obtient alors ce que l'on appelle la liqueur noire du fait de sa coloration marron foncé résultant de la présence de lignine. Le procédé kraft produit des lignines comportant des groupements thiol (C-S-H) appelée thiolignines. Les lignines kraft sont hydrophobes, solubles dans les milieux alcalins et contiennent des quantités importantes de soufre. La majeure partie des lignines kraft sont utilisées comme combustibles sur les sites de production de pâte à papier.

### II.4.1.2. Procédé à la soude

Le procédé de cuisson à la soude est réservé essentiellement à la fabrication de pâte de plantes annuelles plus faiblement ligneuses que le bois, comme la bagasse, la paille de blé, le chanvre, le kenaf, etc. Son importance est significative dans les pays

comme la Chine et l'Inde, ainsi que dans les autres pays asiatiques et sud-américains. Les fibres sont imprégnées d'une solution aqueuse alcaline généralement l'hydroxyde de sodium à une concentration de 13 – 16%. Comme les fibres utilisées sont provenant des plantes herbacées la température de cuisson peut être inférieure à 160°C. Les propriétés des lignines soude sont les plus proches de celles des lignines kraft, principalement en terme de poids moléculaire et d'hydrophilie/hydrophobie. L'absence de soufre les rend particulièrement attrayantes pour les applications polymères. Dans certains procédés Soda, un additif tel que l'antraquinone peut aussi être ajouté pour faciliter la solubilisation de la lignine tout en diminuant la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses [25,26].

#### II.4.1.3. Procédé au bisulfite

Le procédé de fabrication au bisulfite a été inventé par Benjamin C. Tilghman en 1857 sur l'obtention d'une pâte de bois résineux obtenue par cuisson acide de bisulfite de chaux  $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ca}$  [1]. C'est la source commerciale principale des lignines dans l'industrie papetière [25].

Le procédé au bisulfite permet une réaction entre la lignine et le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  en présence d'une base, hydroxyde de calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Le traitement au bisulfite s'effectue pendant plusieurs heures à une température de 120°C à 160°C avec un pH de 4,0 à 5,0 [1]. Le procédé se décompose en différentes étapes: la réaction entre lignine et l'acide sulfurique produit des acides lignosulfoniques qui se combinent avec les cations présents pour former les lignosulfonates de calcium, sodium, magnésium ou ammonium. Le choix de la base aura une incidence sur les propriétés des lignosulfonates produites. La sulfonation permet d'introduire des groupements sulfoniques  $\text{SO}_3^-$  hydrophiles. Le procédé de délignification au sulfite permet de rompre les liaisons éthers de la lignine et ainsi de créer des groupes phénoliques libres. Ces deux réactions, rupture des liaisons éthers et introduction de groupement sulfonique, augmente la solubilité de la lignine.

Les lignosulfonates ont une structure hétérogène et une polydispersité importante. Leurs propriétés physico-chimiques sont très variées. Les

lignosulfonates sont solubles dans l'eau et contiennent de nombreux groupements fonctionnels (sulfonate, méthoxyle, phénolique, hydroxyle, carboxyle). On retrouve ses principales applications dans l'énergie, l'alimentation animale ou comme liant, adjuvant, dispersant ou additif dans le béton[1].

#### **II.4.1.4. Procédés Organosolv**

Les procédés Organosolv sont des procédés de mise en pâte par des solvants organiques, Ce procédé utilise peu de produits inorganiques ou aucun contrairement aux procédés Kraft, sulfites ou soda. Il utilise à la place un mélange de solvants organiques et d'eau pour extraire la lignine et les hémicelluloses de la biomasse à de hautes températures et pressions. Les solvants organiques les plus utilisés sont des alcools parfois mélangés à d'autres solvants organiques. Par la suite, la lignine est isolée par précipitation acide. Le procédé est peu utilisé car la pâte obtenue est de plus faible qualité que celle obtenue par le procédé Soda ou Kraft. De plus, l'équipement est sujet à la corrosion à cause de l'utilisation fréquente des acides avec des solvants organiques [5]. Les lignines Organosolv sont dites plus proches structurellement de la lignine native et plus pures que les autres lignines (Kraft, sulfite et Soda). Leur teneur en soufre est nulle. Leur distribution en masse moléculaire est plus étroite et leur masse moléculaire plus faible [35].

#### **II.4.1.5. Procédé de la lignine pyrolytique**

Les procédés de pyrolyse du bois, décomposition thermique du bois en absence d'oxygène, peuvent être utilisés pour récupérer de la lignine pyrolytique en coproduit. Effectivement, le bois soumis à des conditions de pyrolyse rapide (température de réaction de 500°C) va générer un liquide appelée huile pyrolytique ou bio-huile avec un rendement pouvant aller jusqu'à 75% de la matière sèche du bois. Les coproduits de la réaction sont le charbon et des gaz non condensables tels que le CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et des hydrocarbures (CH<sub>4</sub> majoritairement). Il est possible de précipiter la lignine en ajoutant de l'eau glacée en excès à l'huile pyrolytique sous forte agitation. Cette poudre sèche obtenue est appelée la lignine pyrolytique. Elle possède toujours un caractère aromatique. Cependant, durant ce procédé, elle subit des dégradations importantes. Effectivement, lors du traitement thermique par

pyrolyse, la lignine subit une dépolymérisation, dont une rupture de toutes les liaisons éther, pour former des composés phénoliques de type monomère [36].

## **II.4.2. Autres procédés d'extraction de la lignine**

### **II.4.2.1. Extraction de la lignine selon Funaoka et Abe**

La méthode proposée par Funaoka et Abe [37] représente de gros avantages comparativement aux différentes techniques appliquées jusqu'à maintenant. Ces avantages sont en grande majorité basés sur la facilité d'extraction de la lignine et l'utilisation d'un minimum d'équipement. Ces auteurs laissent entrevoir la perspective que cette méthode deviendra une référence très utilisée dans l'avenir[27].

Dans une extraction typique de la lignine, la biomasse est broyée à -20 mesh. Une masse de 10,0 g de bois broyé est utilisée et mélangée à 10,0 g d'ortho-crésol. A l'aide d'un mortier, le bois et le réactif sont rendus homogènes. Tout en effectuant une agitation constante, 10 ml d'acide sulfurique concentré à 72% v/v sont ajoutés progressivement. Ces opérations produisent un liquide visqueux; un changement de coloration variant de beige à vert foncé est observé. L'emploi d'une centrifugeuse atteignant une vitesse de rotation de 10 000 rpm, à une température de 20°C et ce pendant dix (10) minutes, permet la séparation des deux (2) phases visqueuses. La partie supérieure représente la lignine liée à l'ortho-crésol et la partie inférieure demeure une solution d'acide sulfurique composée de cellulose et d'hémicelluloses hydrolysées. Il est également possible de visualiser une troisième phase à l'interface des deux autres, composée d'acides gras, de résine et de lipides. La phase supérieure est recueillie puis extraite afin de séparer l'ortho-crésol de la lignine [27].

### **II.4.2.2. Extraction selon la méthode de Klason**

La préparation de la lignine de Klason comporte deux (2) grandes étapes. L'une consiste à éliminer les extractibles, tandis que l'autre se résume à traiter le résidu obtenu par l'acide sulfurique.

#### **II.4.2.2.a. L'extraction au soxhlet des extractibles**

La première étape consiste à utiliser la matière végétale préalablement broyée et de pré-extraire la lignine, par l'emploi d'un solvant, afin d'éliminer toutes traces de

produits organiques (extractibles). Ces extractibles risquent d'influencer la qualité de la lignine produite par les composés organiques (résines, acides gras, etc.). La lignine de Klason est extraite selon la méthode décrite par l'AOAC [42]; l'extraction de la lignine de Klason a été légèrement modifiée du protocole original par réduction des temps de pré-extraction. Cette pré-extraction nécessite l'utilisation d'un soxhlet d'un volume de 250 ml pouvant extraire une masse de 5,0 g de bois réduits en fines particules de l'ordre de -20 mesh. La durée de cette étape nécessite un temps minimal de quatre (4) heures. L'extraction au soxhlet permet d'éliminer les produits extractibles contenus dans la matrice de l'échantillon. Par un procédé de reflux en continu, les solvants solubilisent les extractibles contenus dans la matière végétale et ceux-ci sont finalement concentrés dans le ballon de récupération. L'avantage de cette technique consiste à extraire les produits extractibles avec des solvants continuellement purifiés. Les solvants utilisés sont le toluène et l'éthanol. La proportion de ceux-ci retrouvée dans le mélange sont de l'ordre de 66,7% (v/v) de toluène et 33,3% (v/v) en éthanol. Après quatre (4) heures d'extraction, le résidu est récupéré puis séché à l'étuve à une température constante de 28°C [27].

#### **II.4.2.2.b. Le traitement avec l'acide sulfurique**

La seconde étape consiste à traiter le résidu obtenu précédemment par une solution d'acide sulfurique. Une fois l'acide sulfurique 72% (v/v) ajouté au résidu, une suspension gélatineuse se forme après 30 secondes de contact. La concentration en acide sulfurique est réduite à 40% par addition d'eau et une agitation constante est maintenue pendant 60 minutes. Ensuite, une hydrolyse acide est réalisée en diluant, par addition d'eau, l'acide sulfurique jusqu'à l'obtention d'une concentration de 5% (v/v). Ce montage nécessite l'utilisation d'un ballon de 500 ml surmonté d'un réfrigérant et d'un système de chauffage à reflux pendant quatre (4) heures. Et finalement, une filtration à chaud sur verre poreux est effectuée afin d'éliminer les traces d'acide et les sucres hydrolysés. Pour ce faire, le résidu est lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH devienne légèrement acide. Le résidu obtenu est séché à l'étuve [27].

### **II.4.2.3. Extraction alcaline de la lignine**

Seule une faible quantité de lignine peut être extraite du bois par traitement alcalin à froid en solution diluée. Une plus grande quantité de lignine peut être extraite à 100°C avec une solution de NaOH à 5% (poids/volume). Une délignification significative ne peut être obtenue qu'à haute température.

La délignification du bois s'effectuerait en 3 étapes [39]. La première étape dite délignification initiale, rapide mais limitée par diffusion, correspond à la solubilisation d'environ 20% de la lignine. Durant cette étape, la structure macromoléculaire subit une réticulation partielle, laquelle facilite la pénétration des réactifs. La deuxième étape dite délignification principale est caractérisée par la dissolution de la majeure partie de la lignine (70% environ) et correspond à la rupture des liaisons  $\beta$ -O-4. L'étape finale correspond à l'élimination de quelques pourcents de lignine restante. Elle est peu sélective et fortement dégradante des polysaccharides. L'extraction totale ne peut être obtenue qu'au prix de conditions draconiennes induisant une forte dégradation des polysaccharides et une forte baisse de rendement en végétal. L'extraction de la lignine consiste en une cuisson de 75 g de farine de bois pré-extrait dans 1200 mL d'une solution de NaOH à 5% (poids/volume). La réaction est effectuée sous agitation à 150°C pendant 1 h, sous atmosphère d'azote à la pression de 5,4 bars. Après 1 h de cuisson, le mélange est refroidi en faisant circuler de l'eau froide dans le serpentin à l'intérieur de l'autoclave. La liqueur noire est ensuite récupérée avec la cellulose. Le tout est filtré sur un entonnoir Büchner avec un papier filtre et lavé à l'eau distillée. La liqueur noire recueillie dans le filtrat est ensuite évaporée sur un évaporateur rotatif afin d'éliminer le plus d'eau possible. Le concentrat de liqueur noire ainsi obtenu contient la lignine alcaline [26].

### **II.4.2.4. Extraction de la lignine à partir de la liqueur noire par précipitation à l'acide sulfurique**

La lignine contenue dans la liqueur noire est purifiée par précipitation en milieu acide [40]. La liqueur noire est acidifiée avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à l'obtention d'un pH de 1,5, puis chauffée à 90°C sous agitation magnétique pendant 1 h. La solution est ensuite refroidie puis filtrée sur creuset filtrant

en verre fritté de fine porosité. Le résidu solide est lavé à l'eau distillée, puis redissous dans NaOH à 5% (poids/volume). La solution est ensuite réacidifiée avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à pH d'environ 3,0. Le précipité obtenu est à nouveau filtré sur verre fritté poreux, lavé à l'eau distillée puis séché à l'air, et pour finir, broyé au mortier pour obtenir une poudre plus ou moins uniforme.

Le tableau 3 montre la comparaison de l'origine et des propriétés des principaux types de lignines industrielles issues de la papéterie

**Tableau 3** Comparaison de l'origine et des propriétés des principaux types de lignines industrielles issues de la papéterie [2]

	Lignosulfonates [43, 44]	Lignines Kraft [43, 44]	Lignines alcalines [45, 46]	Lignines organosolves [47, 48]
Matière première	Feuillus, Conifères	Feuillus, Conifères	Plantes annuelles, graminées	Feuillus, plantes annuelles, graminées
Conditions d'isolement	Procédé au bisulfite : pH 1-2, 140°C, ion hydrogénosulfite HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Procédé Kraft : pH 13, 170°C, NaOH, sulfure de sodium Na <sub>2</sub> S (avec ou sans anthraquinone)	Procédé alcalin : pH 11-13 , 150-170°C , NaOH(avec ou sans anthraquinone)	Procédés organosolves : 150-200°C Mélange alcool /eau (ex : éthanol Alcel®, méthanol Organocell®) ou acides organiques (ex. acide acétique Acetosolv®, acide formique Formasolv®) ; catalyse acide ou non (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Récupération	Echange d'ions puis séchage	Précipitation acide		Evaporation et recyclage des solvants

solubilité	Eau+ quelques solvants organiques	Milieu alcalin+ quelques solvants organiques		Large gamme de solvants organiques
Masse molaire moyenne en masse(Mw)	+++ (≤150000 g /mol)	++ (≤50000g/mol)	++ (≤10000g/mol)	+ (≤10000g/mol)
Groupements fonctionnels spécifiques	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-catéchols -carbonyles -vinyl éthers, stilbènes -liaisons condensées (β-5, β-6)	n.d.	n.d.
Contre ions	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Aucun	aucun	Aucun
Présence de soufre	Oui	Oui	non	Non
Propriétés	Tensioactives	Forte capacité calorifique		Faible température de transition vitreuse

n.d. non déterminée par l'auteur

## II.5. Utilisation des lignines

### II.5.1. Source d'énergie

La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier où elles sont extraites. Le pouvoir calorifique moyen des lignines (26,6 MJ/kg) est en effet plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg) et ce du fait de sa plus grande teneur en carbone.

Le développement actuel des usines de bio-raffinerie de seconde génération se base sur la transformation de la matière lignocellulosique par hydrolyse des polysaccharides et fermentation des sucres en éthanol. Toutefois, l'étape de séparation entre la lignine et les différents polysaccharides reste nécessaire. Dans une approche globale du bio-raffinage, la valorisation complète des différents éléments (polysaccharide pour les sucres et lignine) est une étape importante d'un point de vue économique. Ainsi la valorisation de la lignine est un

sujet important pour la recherche académique comme industrielle. Le développement de solutions où la plante entière, et pas seulement la partie cellulosique, serait valorisée en produits ou énergies semble être d'un grand intérêt.

### **II.5.2. Autres applications**

L'utilisation des lignines autrement que pour la production d'énergie est en cours de développement. Les 98% de la quantité totale de lignine générée peut retrouver différentes applications, telles que :

- L'utilisation dans des matrices thermodurcissables : la structure similaire des lignines avec le phénol permet son utilisation dans la production d'adhésifs et de résine phénol- formaldéhyde [49].
- L'utilisation dans des matrices thermoplastiques : les lignines peuvent ainsi jouer le rôle de composé biodégradable, de plastifiant [50, 51], d'antioxydant pour les polymères [52, 53] ou bien modifier les propriétés de surfaces des matériaux pour les rendre hydrophobes [54].
- La production de charbon actif : le taux important de carbone et le rôle d'absorbant de la lignine dans le bois en fait un précurseur de choix pour la préparation de charbons actifs [55].
- La production de molécule chimique: la fragmentation de la lignine permet la production de petite molécule telle que la vanilline ou le benzène.
- L'utilisation comme agent émulsifiant ou dispersant [56, 57] : la lignine est utilisée comme dispersants dans les ciments, comme liant dans les granulés d'alimentation animale
- La production de fibres de carbone.

### **III. Potentiel de la spectroscopie IRTF pour l'analyse qualitative**

L'analyse qualitative par spectrométrie infrarouge est la méthode la plus universelle vu la quantité d'information obtenue. Le spectre infrarouge d'une molécule est une fonction des atomes constituant cette molécule et des forces de liaison qui les lient. Une molécule non linéaire constituée de N atomes présente un spectre pouvant

comporter jusqu'à  $(3N-6)$  bandes d'absorption. En général, ce nombre est inférieur pour des raisons de symétrie [58].

L'analyse qualitative se réalise généralement en deux étapes : (1) Identification des groupements fonctionnels de la substance. (2) Confirmation de la structure moléculaire par comparaison de la totalité du spectre avec celui d'un composé connu [59]. La concordance exacte entre le spectre d'un composé de structure connue et celui d'un analyte permet d'identifier ce dernier sans aucun doute possible, du fait qu'il n'existe pas deux composés de structure différente qui ont le même spectre IR (on parle « d'empreinte digitale » du composé) [60].

#### **IV. Spectrométrie dérivée**

C'est une technique analytique utilisée pour améliorer la résolution de bandes d'absorption très voisines ou se recouvrant dans un spectre d'ordre zéro. Cette méthode met très clairement en évidence les changements de pente des spectres et permet ainsi de noter les points d'inflexion avec précision. De plus, dans un spectre dérivé d'ordre  $n$ , une bande du spectre d'origine se traduit par l'existence de  $n+1$  bandes alternativement positives et négatives, ce qui entraîne la formation de  $n$  points d'annulation faciles à déterminer avec une très grande précision [61].

Le principe consiste à calculer par un procédé mathématique les courbes dérivées des spectres pour améliorer la précision de certaines identifications. Ce procédé est appliqué par exemple quand l'analyte se confond dans le spectre global du mélange dans lequel il se trouve. Les tracés des courbes dérivées sont en effet beaucoup plus accidentés que ceux des spectres d'origine (appelés spectre d'ordre zéro) dont ils mettent en relief les faibles variations de pente [62].

#### **V. Travaux antérieurs sur l'analyse de la lignine par spectroscopie la IRTF**

La spectroscopie IRTF, qui est une technique largement utilisée pour la caractérisation des groupements fonctionnels de la lignine [63], donne des informations sur la conformation moléculaire, l'analyse des bandes caractéristiques du squelette de lignine et ses groupements en utilisant une pastille KBr [27, 66], ou en exploitant les avantages de l'ATR-IRTF [26, 65]. La spectroscopie IRTF a été

également utilisée pour l'identification des bandes d'absorption caractéristiques des trois unités de base G (gaiacyle), S (syringyle) et H (p-hydroxyphényl propane) ainsi que celles relatives aux groupements fonctionnels. Typiquement, les lignines sont caractérisées par la spectroscopie IR à l'état solide [64, 65].

Le tableau 4 résume les différents travaux utilisant la spectroscopie IRTF.

Tableau 4 Travaux antérieurs sur l'analyse de la lignine par spectroscopie la IRTF

Référence Année	Objectif	Mode de mesure/ Conditions expérimentales	Matrice	Type de lignine
[27] 1993	L'isolement et le développement d'un modèle de base représentant le polymère de la lignine de klason, et la caractérisation par spectroscopie IRTF, UV-visible, RMN, SM et par chromatographie d'exclusion.	Région d'étude : 4000-450 cm <sup>-1</sup> R=4 cm <sup>-1</sup> Nombres d'acquisition= 128 spectres pastille KBr	Epinette blanche ( <i>Picea Glauca</i> )	Lignine de klason
[26] 2006	Etude comparative concernant la caractérisation et la valorisation de la lignine extraite de la liqueur noire de l'alfa par une modification chimique et par une pyrolyse simple.	Région d'étude : 4000-600 cm <sup>-1</sup> R=4 cm <sup>-1</sup> ATR-FTIR	Alfa ( <i>Stipa tenacissima</i> )	lignine soda lignine Kraft lignine organosolv
[32] 2008	La caractérisation des changements dans les groupes fonctionnels pendant la cuisson avec la spectroscopie IRTF et l'établissement d'une bibliothèque de spectres infrarouges de différents échantillons de lignines.	Région d'étude : 4000-400 cm <sup>-1</sup> R=2 cm <sup>-1</sup> Nombre de balayages: 20 spectres Phase liquide	Bois	lignine soda lignine organosolv
[66] 2009	Evolution des changements structuraux qui se produisent dans les molécules lignosulfonates lorsque le pourcentage de groupements fonctionnels complexant a été modifié, ainsi que sa relation entre le processus de réduction qui se produit dans les feuilles des plantes	Région d'étude : 4000-400 cm <sup>-1</sup> R=4 cm <sup>-1</sup> Détecteur MTC Pastille KBr	Bois dur et bois tendre	Lignosulfonates

[65] 2013	Le fractionnement de cinq échantillons de lignine avec un mélange (eau/acétone) et l'étude de leurs changements structuraux et leurs caractérisations par IRTF,CPG et (RMN-P <sup>31</sup> )	Région d'étude : 4000-650 cm <sup>-1</sup> R=4 cm <sup>-1</sup> Nombre de scans =128 spectres ATR/phase solide Diamond w/ZnSe	paille de blé, érable, bouleau et peuplier	lignine soda lignine Kraft lignine organosolv
[25] 2014	La précipitation, purification, caractérisation, modification et la valorisation des lignines dans de nouveaux biocomposites à partir de la liqueur noir d'industries papetières en utilisant le dioxyde de carbone.	Région d'étude : 4000-650 cm <sup>-1</sup> Nombre de balayages: 64 spectres	Bois	lignine Kraft

## *Partie Expérimentale*

## I. Introduction

La biomasse lignocellulosique, appelée parfois simplement biomasse, est constituée de trois composants majeurs: la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose), les hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) et la lignine (un polymère complexe aromatique), elle comprend notamment les arbres et les herbes. La lignine est présente principalement dans les plantes vasculaires (plantes qui possèdent un tissu vasculaire pour transporter l'eau et les éléments nutritifs depuis les racines jusqu'aux feuilles) et dans quelques algues. Sa composition varie avec l'espèce végétale. Dans cette étude, deux types de biomasse ont été étudiées :

- La paille de blé, un co-produit de la production de graines de blé.
- Deux alfas de la même espèce (*Stipa tenacissima*) de deux régions différentes, Djelfa et Tébessa. C'est une plante abondante en climat méditerranéen surtout en Algérie.

Dans ce travail, deux procédés de cuisson alcaline ont été effectués pour obtenir la liqueur noire à savoir :

- 1) Procédé à la soude breveté en 1854 [67], ce procédé est consacré à l'utilisation de matière première faiblement ligneuse que le bois, tel que la bagasse, la canne à sucre, la paille, le coton.. [68].
- 2) Procédé à la potasse, un nouveau procédé proposé dans cette étude.

Afin d'isoler la lignine de la liqueur noire obtenue à partir de la cuisson alcaline, l'acide chlorhydrique (HCl) concentré a été utilisé. Sachant que la précipitation de la lignine par HCl modifie de manière importante la structure de la lignine native, on a procédé dans cette étude à la précipitation de la lignine par BaCl<sub>2</sub> (5%).

Le suivi du procédé d'extraction de la lignine à partir de la biomasse est réalisé par spectroscopie IRTF.

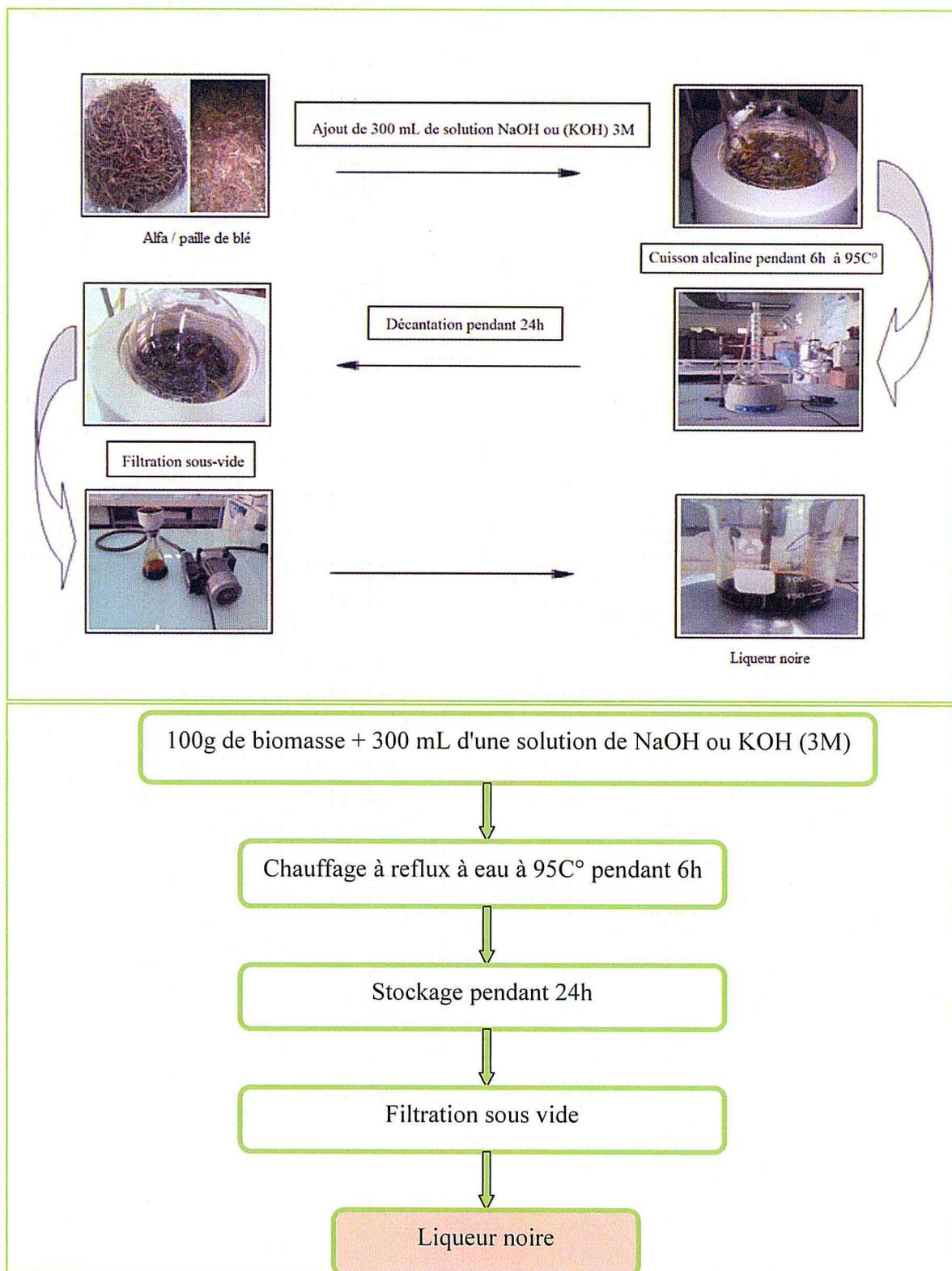
## II. Procédure générale

L'extraction de la lignine passe par deux étapes:

### II.1. Cuisson alcaline de la matière végétale

Le protocole de cuisson de la lignine est décrit sur la Figure (1a, 1b) . La matière végétale subit préalablement un dépoussiérage (lavage et séchage à l'air libre) puis un découpage en brins de 1 cm. Ensuite on introduit dans un ballon rodé de 2L une quantité de 100g de brins de matière végétale (alfa / paille de blé) et un volume de 300mL de solution de NaOH ou (KOH) 3M sont rajoutés plus quelques grains de pierre ponce.

La cuisson a été réalisée à une pression atmosphérique et la température est amenée à 95°C. Le temps de contact entre la matière végétale et la solution alcaline est de 6h. Après 6h de cuisson on laisse la solution décanter pendant 24h, puis on sépare sous vide la pâte écrue (fibres individualisées) de la liqueur noire, cette dernière représente un sous-produit (déchet) de l'industrie de la fabrication de la pâte à papier. Il s'agit d'une phase aqueuse concentrée qui contient de la matière organique et minérale dissoute, principalement des polysaccharides issus de la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose, de la lignine plus ou moins transformée et dégradée, des extractibles de la matière végétale, et les résidus des produits chimiques ajoutés pour la cuisson (principalement des ions sodium ou potassium). C'est un liquide corrosif et caustique causant des brûlures chimiques au contact de la peau et les yeux, endommageant les poumons et les voies gastro-intestinales s'il est respiré ou avalé.



**Figure1** Protocole d'obtention de la liqueur noire par une cuisson alcaline à partir de la biomasse végétale

## **II.2. Isolement de la lignine**

Le protocole d'isolement de la lignine est représenté par la Figure (2, 3). Deux différentes méthodes ont été mises en œuvre.

### **II.2.1. Précipitation de la lignine avec l'acide chlorhydrique**

La lignine est très soluble en milieu alcalin [69], mais sa solubilité diminue en baissant le pH [70, 71]. La précipitation acide est la méthode la plus couramment utilisée pour récupérer la lignine d'une liqueur noire de cuisson alcaline, elle commence à une valeur de pH proche de 6, la précipitation totale étant obtenue vers pH 2-3 [72].

Dans le cas présent, un ajout goutte à goutte de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré est effectué jusqu'à en avoir un pH égal à 2.5, ensuite on laisse notre solution décantée pendant 48h pour avoir un maximum de précipité de lignine, puis le précipité solide est centrifugé et lavé deux fois afin d'éliminer les traces d'acide à 2795 tr/min pendant 15 min. La lignine précipitée est séparée soigneusement et récupérée dans un cristalliseur, puis séchée 24 h à l'étuve. La lignine obtenue est broyée avec un mortier puis récupérée dans des tubes en verre et conservée à l'abri de l'humidité.

### **II.2.2. Précipitation de la lignine avec le chlorure de baryum**

La solubilité de la lignine est efficace dans le chlorure de baryum [73, 74]. La forme hydratée du chlorure de baryum la plus fréquente est  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Des solutions aqueuses sont préparées afin de titrer goutte à goutte la liqueur noire [75]. Cette méthode n'est pas utilisée dans les industries parce qu'elle est onéreuse.

Dans notre étude, une solution de  $\text{BaCl}_2$  (5%) a été préparée afin de titrer la liqueur noire jusqu'à en avoir une solution de couleur marron claire, ensuite les mêmes étapes de décantation, centrifugation, lavage, séchage et broyage sont élaborés pour récupérer notre "Alkali lignine".

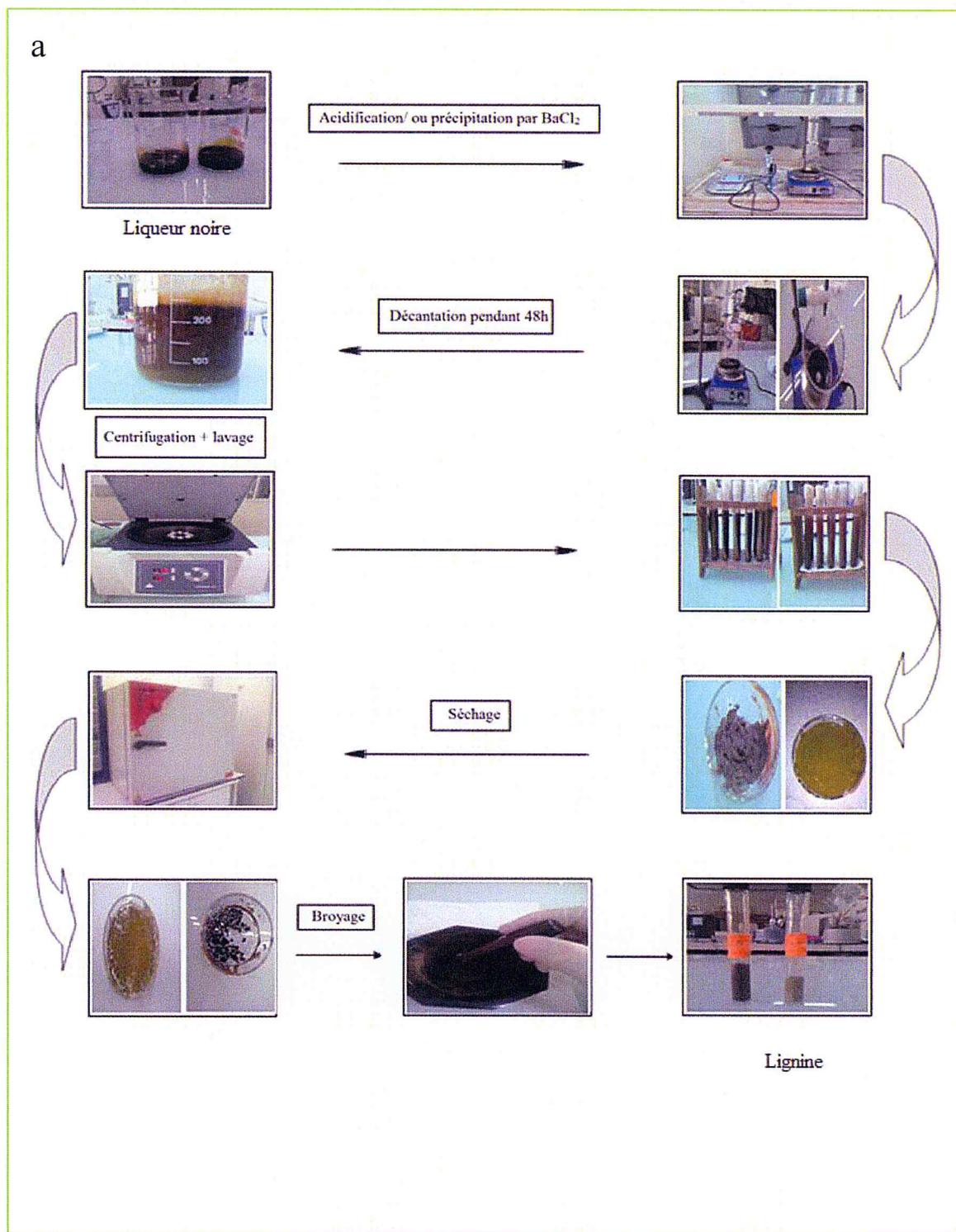
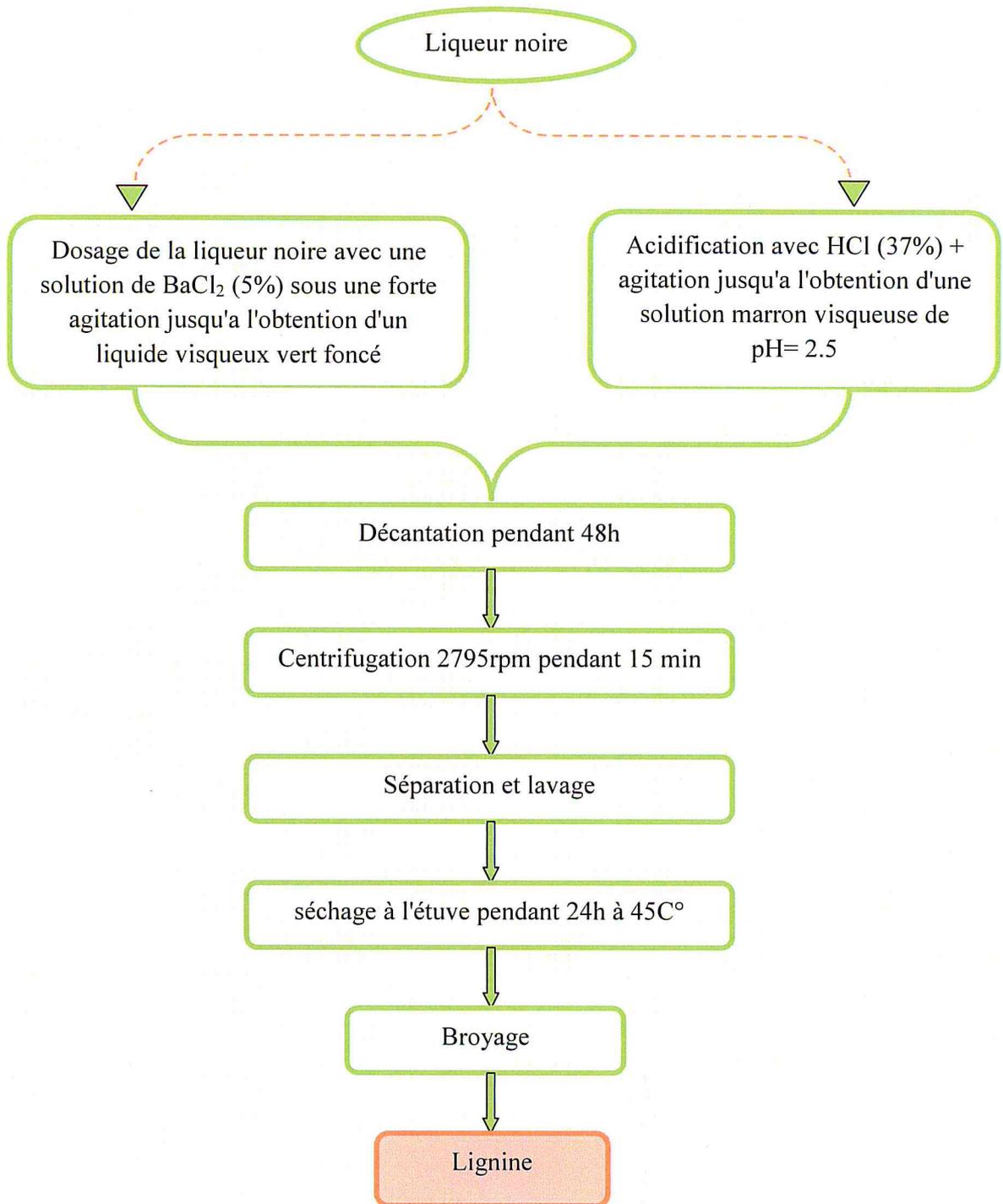


Figure 2a Etapes d'isolement de la lignine à partir de la liqueur noire

b



**Figure 2b** Protocole d'extraction de la lignine par précipitation avec une solution de chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub> (5%) ou avec l'acide chlorhydrique HCl (37%) à partir de la liqueur noire

### II.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Bruker type Tensor 27, équipé d'un détecteur sulfate triglicine deutéré DTGS à température ambiante, d'une source infrarouge moyen (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), d'un rayonnement de laser et un diviseur de faisceau KBr a été utilisé. L'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre de scan égal à 25 spectres. Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OPUS 6.5 sous le système d'exploitation Microsoft Windows XP.

La technique de la pastille en bromure de potassium (KBr) est la plus largement utilisée pour l'analyse de la lignine. Dans tous les spectres IRTF, 5mg de l'échantillon solide ont été broyés en fines particules à l'aide d'un mortier en agate, puis mélangés uniformément avec 75mg de KBr. Ensuite l'échantillon a été placé dans un moule à pastille et pressé avec une pastilleuse à 10bar pour obtenir une pastille. Une pastille KBr est utilisée pour établir un background.

## III. Résultats et discussion

### III.1. Rendement de la lignine

Le rendement de la lignine à partir de différentes matrices a été calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{massedelalignine finale}}{\text{massedelabiomassevégétale initiale}} \times 100$$

Il a lieu de noter que dans le procédé de précipitation de la lignine le volume de  $\text{BaCl}_2$  ajouté est à peu-près 6 fois le volume d'HCl ajouté.

Le tableau (1) résume le rendement de la lignine obtenu après cuisson alcaline avec NaOH ou KOH et précipitation par HCl ou  $\text{BaCl}_2$  à partir des différentes biomasses végétales.

**Tableau 1** Rendement de la lignine obtenu après cuisson alcaline avec NaOH ou KOH et précipitation par HCl ou BaCl<sub>2</sub> à partir des différentes biomasses végétales

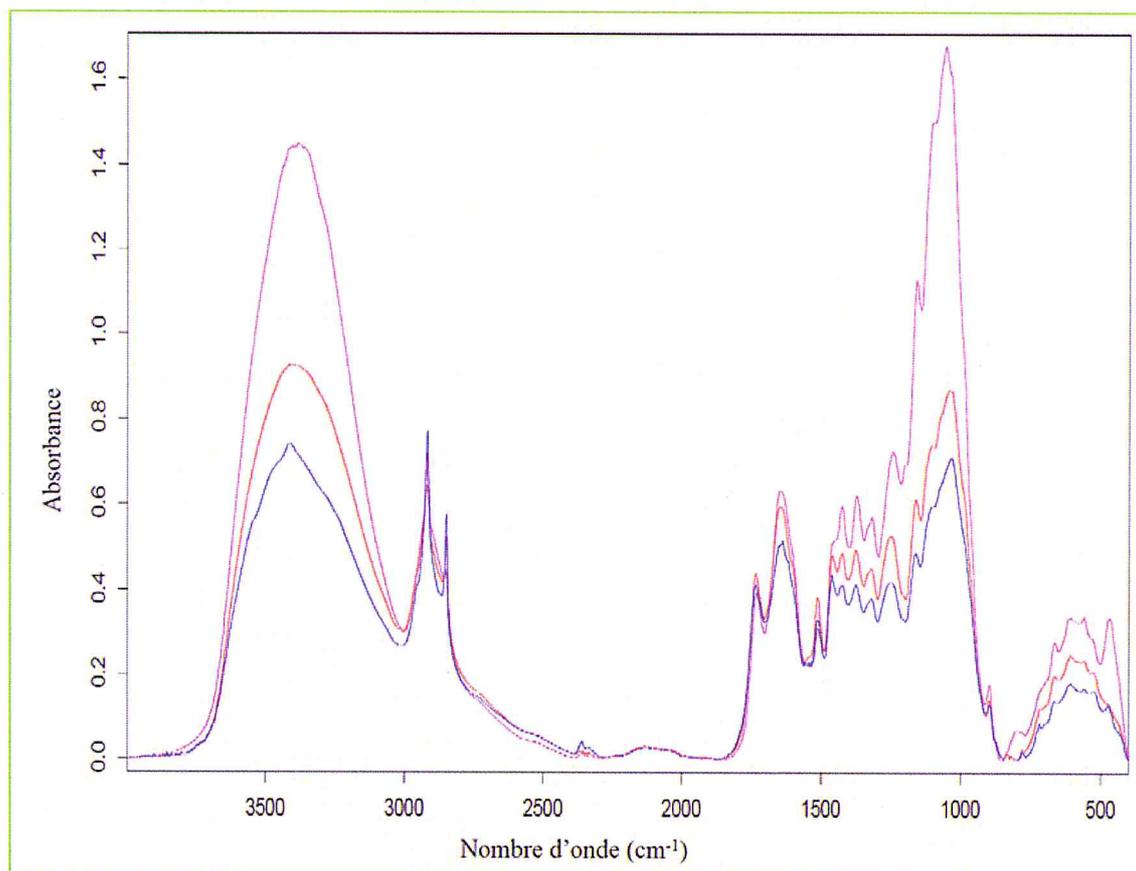
		pH <sub>i</sub> de la liqueur noire	Lignine extraite avec une précipitation par une solution de BaCl <sub>2</sub>			Lignine extraite avec une précipitation par HCl concentré		
			pH <sub>f</sub>	m (g)	R (%)	pH <sub>f</sub>	m (g)	R (%)
Cuisson alcaline avec NaOH	AD	13.18	12.90	0.65	1.30	2.33	5.02	10.04
	AT	13.35	12.92	1.40	2.80	0.93	6.41	12.82
	PB	13.33	12.97	1.32	2.64	2.47	0.40	0.80
Cuisson alcaline avec KOH	AD	13.21	12.68	2.39	4.78	2.53	4.54	9.08
	AT	13.78	13.04	2.18	4.36	2.45	5.04	10.08
	PB	13.64	13.3	2.24	4.48	2.46	0.66	1.32

AD: alfa de la région de Djelfa AT: alfa de la région de Tébessa PB: paille de blé  
m (g) = masse finale de la lignine récupérée

Nous constatons de manière générale, que le procédé de cuisson par KOH donne des rendements presque doubles lors de l'utilisation de BaCl<sub>2</sub> et des rendements presque du même ordre lors de l'utilisation de HCl.

### III.2. Spectres IRTF des matrices brut

Afin d'étudier en profondeur les spectres de la lignine, des spectres de la paille de blé et de la *Stipa tenacissima* brut ont été effectués à l'état solide en suspension dans le KBr. (Figure 3)



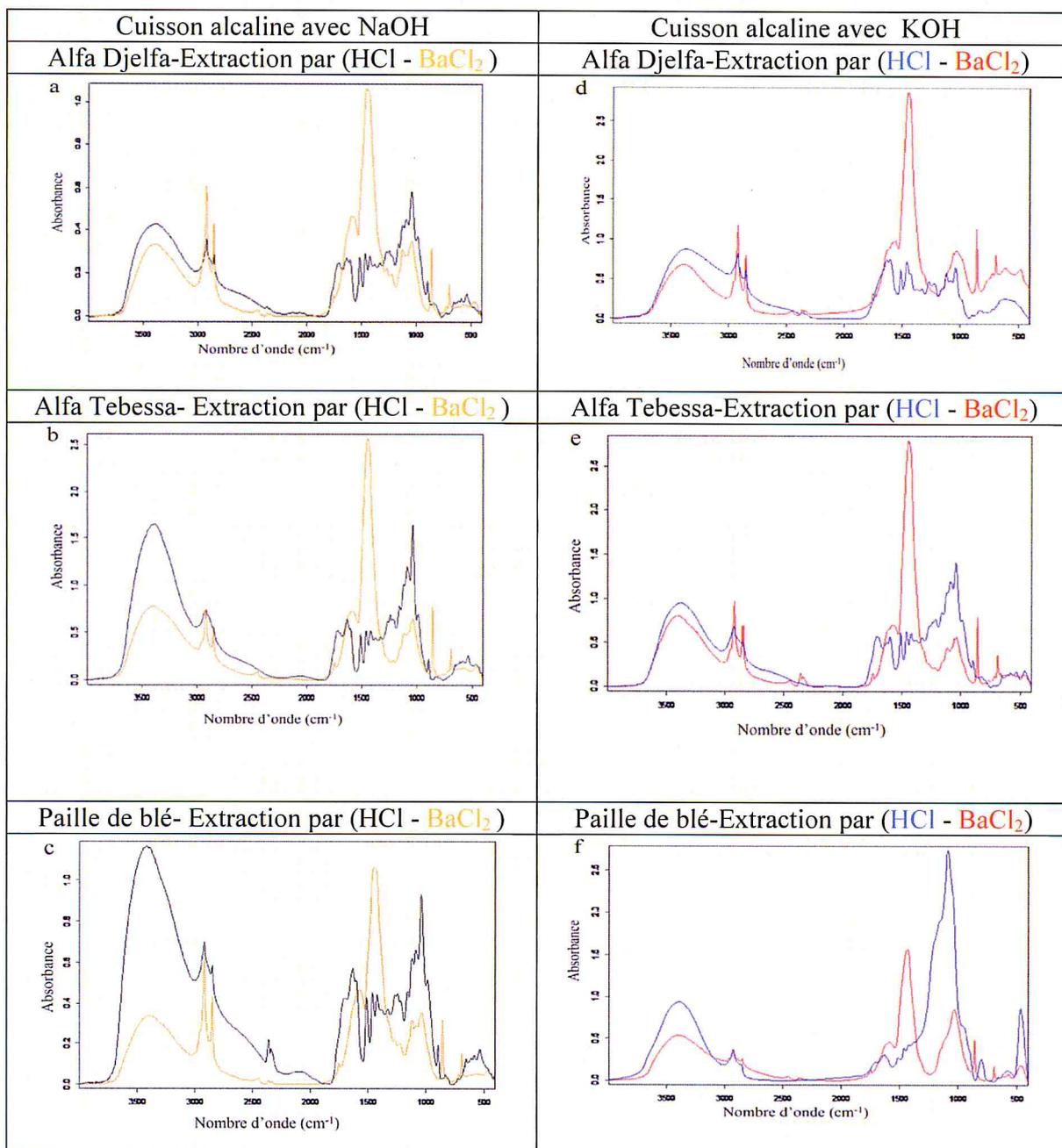
**Figure 3** Spectres IRTF en phase solide comparatifs de la paille de blé (rose) et la *Stipa tenacissima* de la région de Djelfa (bleu) et la *Stipa tenacissima* de la région de Tébessa (rouge)

On constate que les trois échantillons, la paille de blé et l'alfa (*Stipa tenacissima*) de la région de Djelfa ainsi que celle de Tébessa ont la même allure du spectre avec des intensités légèrement différentes. Ce résultat indique que la structure native de la lignine dans les différentes biomasses présentes les mêmes groupements fonctionnels, bien qu'à des proportions différentes.

### III.3. Effet de l'extraction de la lignine à partir de la liqueur noire

Un des objectifs importants de cette étude est d'évaluer l'effet de l'extraction par précipitation de la lignine en utilisant HCl concentré ou BaCl<sub>2</sub>(5%).

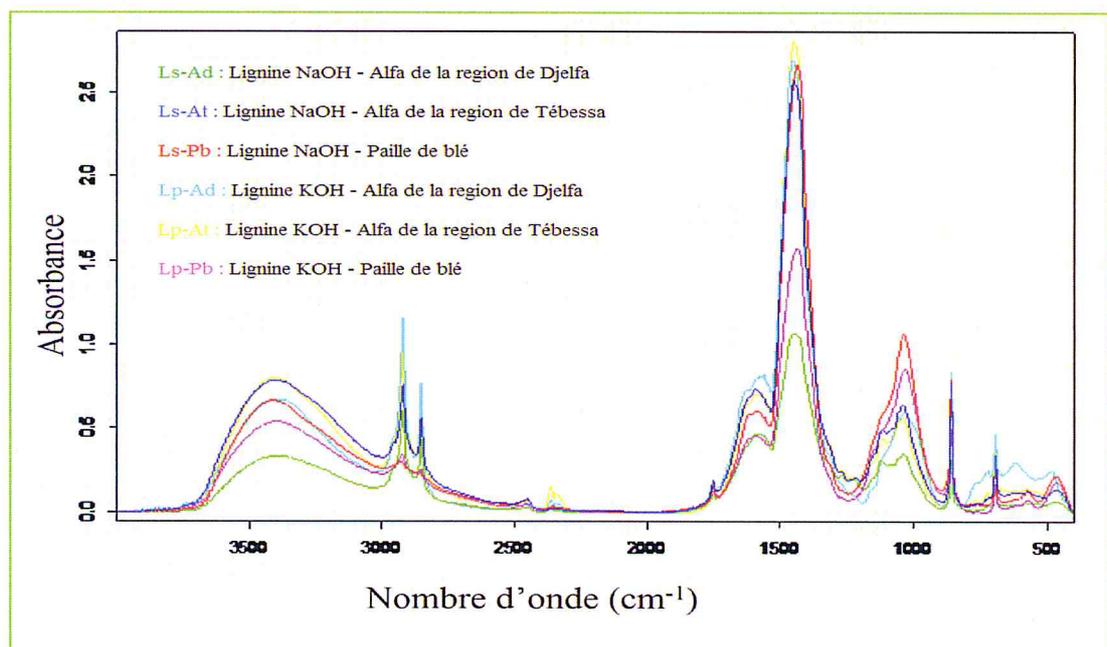
La (Figure 03) montre les spectres IRTF comparatifs en utilisant le même procédé de cuisson avec NaOH ( Figure 4a, 4b, 4c respectivement) ou avec KOH ( Figure 4d, 4e, 45f respectivement) et les deux procédés d'extraction.



**Figure 4** Spectre IRTF comparatifs des différentes matrices en utilisant HCl ou BaCl<sub>2</sub> pour l'isolement de la lignine à partir de la liqueur noire obtenue suite à la cuisson alcaline par NaOH (a-b-c) ou KOH (d-e-f)

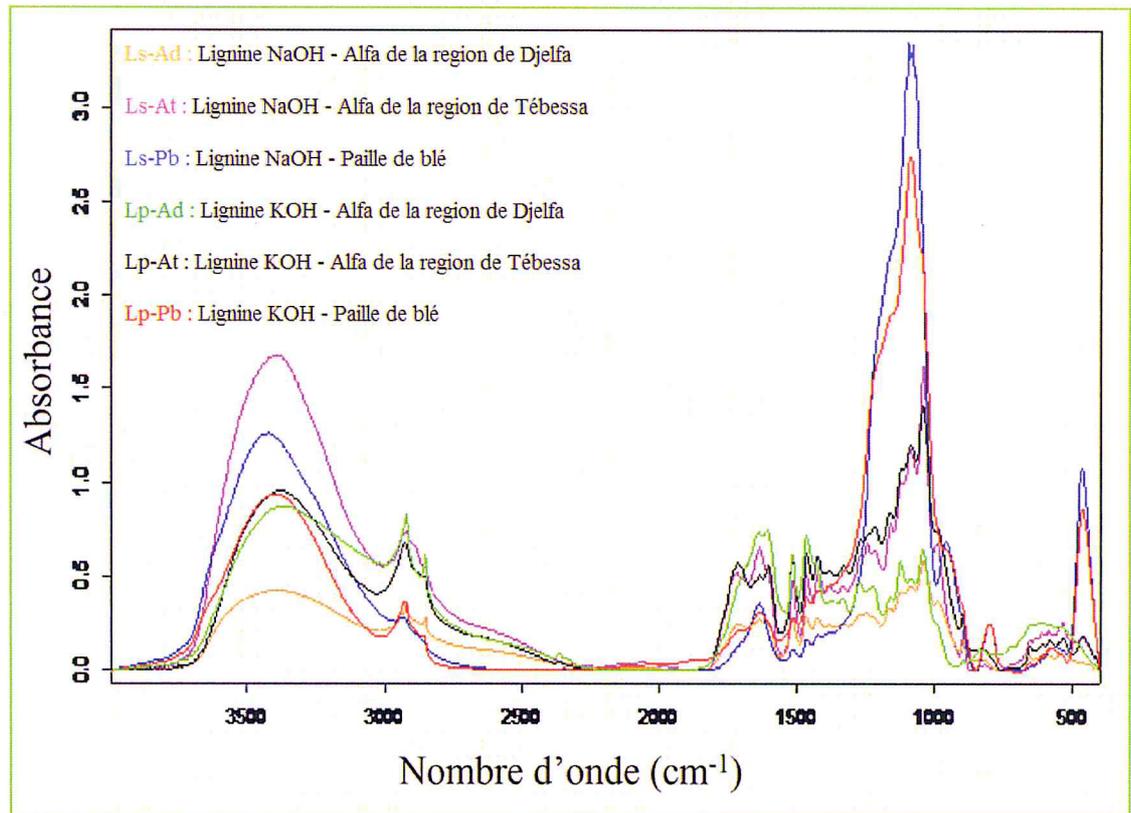
La comparaison des spectres IRTF des trois échantillons, alfa de la région de Djelfa, Tébessa et la paille de blé induit aux conclusions suivantes:

- 1) Les solvants utilisés pour la précipitation ont un effet frappant sur la structure de la lignine obtenue.
- 2) La structure de la lignine obtenue après son isolement dépend aussi de la biomasse en comparant par exemple (Figure 4b et 4c).
- 3) Le procédé d'extraction par HCl donne deux structures légèrement différentes pour une même espèce de deux régions différentes (en comparant par exemple la figure 5d et 5e).
- 4) La comparaison de l'ensemble des spectres IRTF de la (Figure 04) montre un résultat très important marqué par la similitude des spectres IRTF lors de l'utilisation du  $\text{BaCl}_2$  comme solvant d'isolement de la lignine (Figure 05). Cette similitude de spectre indique que la structure de la lignine est exactement la même et ce, en dépit du procédé de cuisson, de la nature de la biomasse, et de la région d'une même espèce.



**Figure 5** Spectre IRTF des différentes matrices (Ls-Ad ; Ls-At ; Ls-Pb ; Lp-Ad ; Lp-At ; Lp-Pb) en utilisant une extraction avec  $\text{BaCl}_2$  et la cuisson avec NaOH et KOH

A contraste, les spectres IRTF de la lignine en utilisant HCl comme procédé d'isolement sont complètement différents (Figure 06). Evidemment, cette différence est liée à la différence de structure de la lignine obtenue.

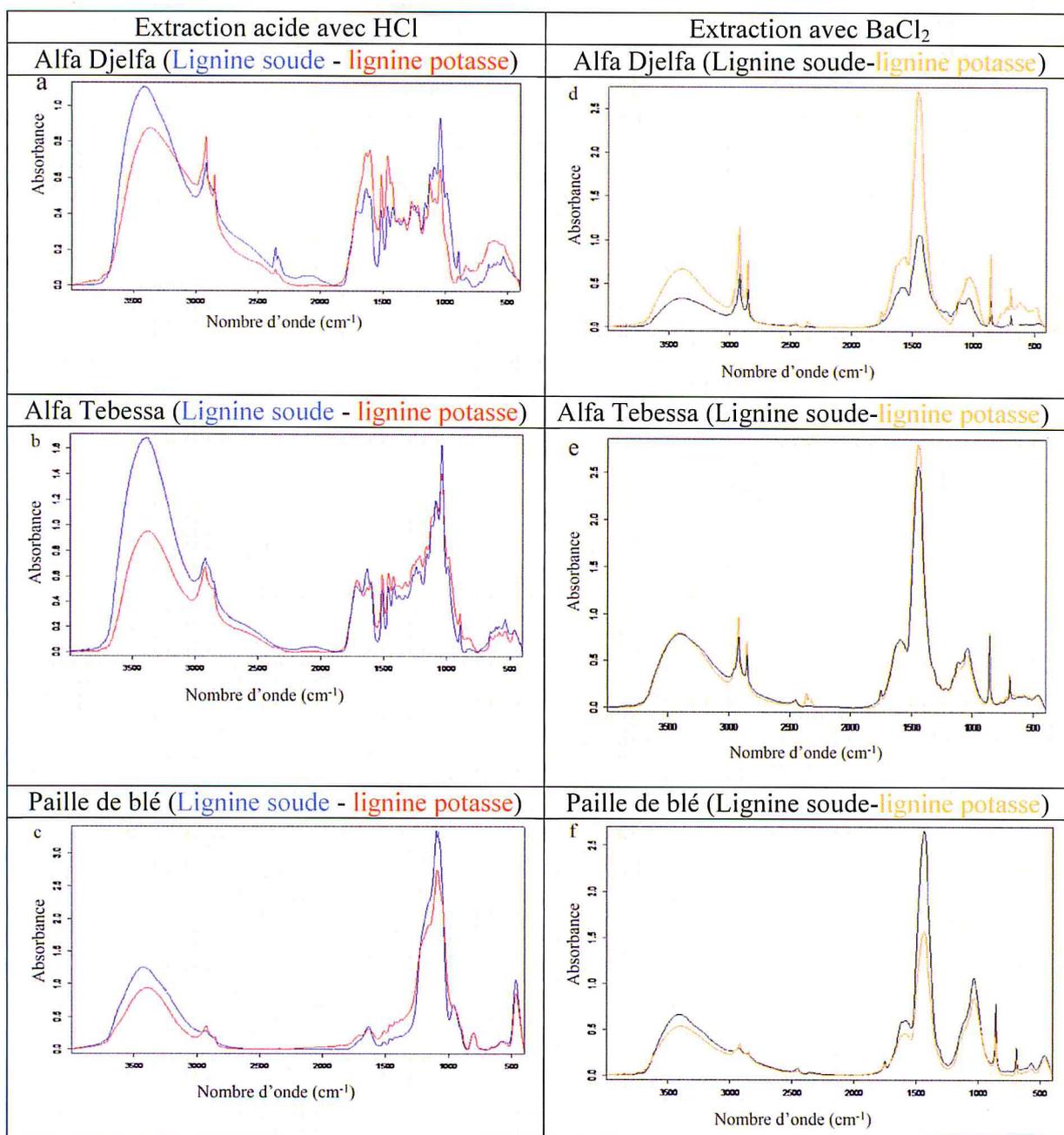


**Figure 6** Spectre IRTF des différentes matrices (Ls- Ad ; Ls- At; Ls- Pb; Lp- Ad; Lp- At ; Lp- Pb) en utilisant une extraction avec HCl et la cuisson avec NaOH et KOH

#### III.4. Effet de la cuisson de la biomasse par NaOH ou KOH

Une fois l'effet du solvant d'extraction est étudié, nous entamons dans cette partie l'effet de la cuisson de la biomasse par des solutions alcalines de NaOH ou KOH de concentration 3M.

La (Figure 07) montre les spectres IRTF comparatifs en utilisant le même procédé d'isolement HCl ( Figure 7a, 7b, 7c respectivement) ou BaCl<sub>2</sub> ( Figure 7d, 7e, 7f respectivement) et les deux procédés cuisson.



**Figure 7** Spectres IRTF comparatifs des différentes matrices en utilisant NaOH ou KOH pour la cuisson de la biomasse et HCl pour l'isolement (a-b-c) ou BaCl<sub>2</sub> (d-e-f)

La comparaison des spectres de la (Figure 07) donne les conclusions citées ci-dessous:

- 1) Le procédé de cuisson a un faible effet sur la structure finale de la lignine obtenue.

- 2) En général, la cuisson par la soude donne une proportion en -OH vers  $3400\text{cm}^{-1}$  plus importante que celle par la potasse (en comparant la figure 4a-4b-4c et 4f).
- 3) Il y a des situations où le procédé de cuisson n'a aucun effet comme l'illustre la (Figure 4e).
- 4) Sachant que la teneur de la lignine dans l'alfa est supérieure à celle dans la paille de blé, le procédé de cuisson par la soude peut améliorer les rendements (en comparant les spectres 4d avec 4f).

### III.5. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels des différents échantillons de lignines

Les pourcentages de groupes fonctionnels (COOH; COOH + OH; CO; OCH<sub>3</sub>; OH<sub>ph</sub>) ont été déterminés avec des procédures normalisées [36, 76].

Les absorbances relatives ( $A_R$ ) pour les principales bandes d'absorption ont été calculées selon l'équation 1, afin de comparer les variations des pourcentages des groupements fonctionnels avec les changements de spectres. Les absorbances relatives ont été calculées par rapport à l'absorbance de la bande d'absorption à  $1512\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande a été choisie comme référence car il est admis que le nombre d'anneaux aromatiques est constant pendant la cuisson, et donc l'intensité de la bande d'absorption  $1512\text{ cm}^{-1}$ , provoquée par les vibrations du cycle aromatique, doit être constante. La correction de la ligne de base a été effectuée pour calculer l'absorbance de certaine bande d'absorption, et l'absorbance a été déterminée comme la hauteur du pic [36]

$$A_R = \frac{A_{\bar{\nu}}}{A_{1512}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

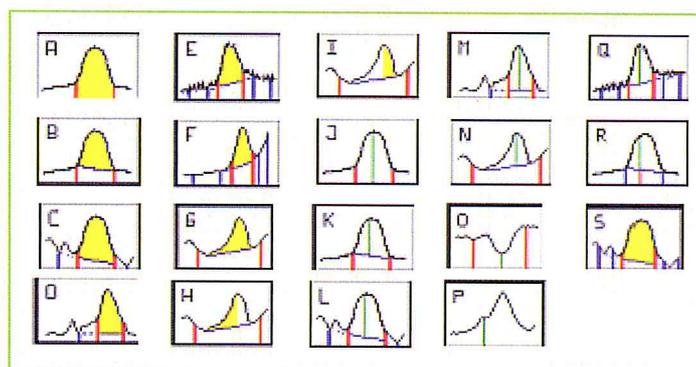
$A_R$  : est l'absorbance relative de la bande d'absorption.

$A_{\bar{\nu}}$  : est l'absorbance à la fréquence considérée  $\bar{\nu}$ .

$A_{1512}$  est l'absorbance à la bande de référence à  $1512\text{ cm}^{-1}$  [36].

L'utilisation des gammes d'intégration a été effectuée pour le calcul des taux des principaux groupements fonctionnels des différents échantillons.

Il est important de signaler qu'un assistant OPUS nous permet de sélectionner un mode d'intégration pour calculer la hauteur pour chacun des pics du spectre IR. Le logiciel dispose de 19 modèles (Figure 09) dont la description est montrée ci-dessous.



**Figure 8** Les différents modes d'intégration

Suite à nos précédentes interprétations, on a estimé convenable faire le calcul des groupements fonctionnels des différents échantillons de lignine en séparant les résultats par rapport aux procédés d'extraction et la nature de la biomasse.

### **III.5.1. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) lors de l'extraction par HCl**

#### **III.5.1.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro**

Le (Tableau 02) regroupe les valeurs d'absorbance des différents groupements fonctionnels qui ont été établis en utilisant le mode d'intégration "K" qui donne la valeur d'absorbance à  $\bar{D}_{max}$  corrigée avec une ligne de base adéquate.

**Tableau 02** Exploitation du spectre d'ordre zéro pour le calcul des valeurs d'absorbances de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa corrigé avec une ligne de base adéquate

Groupements fonctionnels		Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Lignine soude Alfa Tébessa	Lignine soude Alfa Djelfa	Lignine potasse Alfa Tébessa	Lignine potasse Alfa Djelfa
-OH totaux (acide+ alcool)		3422-3362	1.158	0.689	0.552	0.318
-C=O totaux (acide + cétone)		1735-1715	0.079	0.025	0.134	-
-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux		1668-1634	0.124	0.064	0.031	0.026
Vibration des anneaux aromatiques		1515-1511	0.298	0.222	0.314	0.248
-OCH <sub>3</sub>		1465-1420	0.163	0.114	0.148	0.151
		1430-1420	0.108	0.080	0.088	0.060
-OH phénolique		1382-1373	0.027	0.005	0.017	0.021
-COOH spécifique		1270-1243	0.052	0.013	0.031	0.050
-CO Totaux	Alcool	1060-1035	0.584	0.322	0.302	0.193
	Ether	1092-1089	0.118	0.046	0.082	0.021

Une fois les valeurs d'absorbances à  $\bar{\nu}_{max}$  sont déterminées, nous procédons au calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine dans les différents échantillons de lignine en appliquant la formule (1).

Le tableau 03 montre les taux des groupements fonctionnels des échantillons de lignine de l'alfa.

**Tableau 03** Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa

Groupements fonctionnels	Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	Lignine soude Alfa Tébessa	Lignine soude Alfa Djelfa	Lignine potasse Alfa Tébessa	Lignine potasse Alfa Djelfa	
-OH totaux (acide+ alcool)	3422-3362	388.59	310.36	175.08	128.23	
-C=O totaux (acide + cétone)	1735-1715	26.51	11.26	42.68	-	
-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux	1668-1634	41.61	28.83	9.87	10.48	
-OCH <sub>3</sub>	1465-1420	54.70	51.35	47.13	60.89	
	1430-1420	36.24	36.04	28.03	24.19	
-OH phénolique	1382-1373	9.06	2.25	5.41	8.47	
-COOH spécifique	1270-1243	17.45	5.86	9.87	20.16	
-CO Totaux	Alcool	1060-1035	195.97	145.05	96.18	77.82
	Ether	1092-1089	39.60	20.72	26.11	8.47

A l'exception des taux des -OH totaux et -C-O des alcools, les taux des autres groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa extraite par HCl sont du même ordre que ceux trouvés dans la littérature [36].

Pour corriger les taux des -OH totaux et -C-O des alcools, nous avons fait appel au spectre de la première dérivée. Cette dernière permet de séparer les interférences et de considérer le volet le moins interféré.

### III.5.1.2. Exploitation du spectre de la première dérivée

Les résultats obtenus ont été rectifiés par l'exploitation du spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée, les valeurs d'absorbance aux bandes considérées du spectre dérivé sont regroupées dans le (Tableau 04)

**Tableau 04** Valeurs des absorbances de la lignine de l'alfa(*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa en exploitant le spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée

	-OH totaux (acide +alcool)	Vibration des anneaux aromatique	-C-O (Alcool)
	3561-3209 cm <sup>-1</sup>	1505-1502 cm <sup>-1</sup>	1027-1024 cm <sup>-1</sup>
Lignine soude- Alfa Tébessa	0.861	2.573	2.194
Lignine soude- Alfa Djelfa	0.631	1.985	1.428
Lignine potasse- Alfa Tébessa	0.742	2.571	2.199
Lignine potasse- Alfa Djelfa	0.385	2.197	1.069

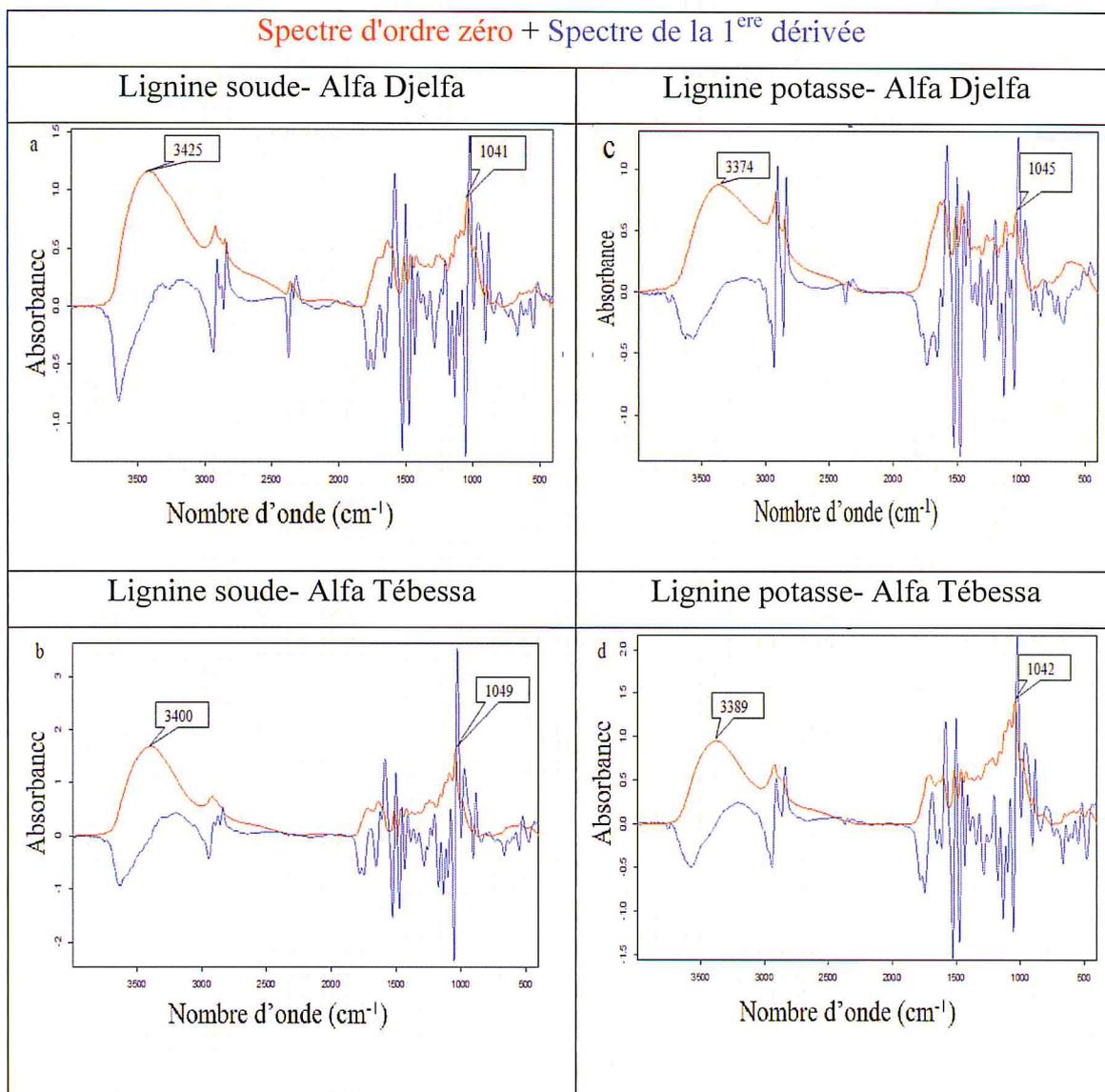
A partir de ses valeurs corrigées, nous calculons les absorbances relatives avec l'équation (1), les résultats ont été résumés dans le (Tableau 05)

**Tableau 05** Valeurs des taux des groupements fonctionnels (-OH totaux et -C-O alcools) de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) en utilisant le spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée

	-OH totaux (acide +alcool) (%)	-C-O (Alcool) (%)
	3561-3209 cm <sup>-1</sup>	1027-1024 cm <sup>-1</sup>
Lignine soude- Alfa Tébessa	33.46	85.27
Lignine soude- Alfa Djelfa	31.79	71.94
Lignine potasse- Alfa	28.86	85.53

Tébessa		
Lignine potasse- Alfa Djelfa	17.52	48.66

Les spectres de la 1<sup>ère</sup> dérivé 1<sup>ère</sup> dérivé de la lignine de l'alfa obtenue par extraction par HCl sont montré sur la (Figure 09). Le volet droit de la bande d'absorbance est considéré dans les différents calculs.



**Figure 09** Spectres d'ordre zéro et leurs spectres dérivé (1<sup>ère</sup> dérivée) des différentes échantillons de lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa

### III.5.2. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé lors de l'extraction par HCl

#### III.5.2.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro

En utilisant le même mode d'intégration, les valeurs d'absorbance ont été déterminées et les résultats sont regroupées dans le (Tableau 06).

**Tableau 06** Exploitation du spectre d'ordre zéro pour le calcul des valeurs d'absorbances de la lignine de la paille de blé corrigé avec une ligne de base adéquate

Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide +alcool)	-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux	Vibration des anneaux aromatique	-OCH <sub>3</sub>	
				1465	1420
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3396	1636	1515-1511	1465	1420
Lignine soude	1.274	0.218	0.090	0.012	0.017
Lignine potasse	0.776	0.101	0.052	0.050	0.051

De la même manière une fois les valeurs d'absorbances à  $\bar{\nu}_{max}$  sont déterminées, les taux sont calculé en utilisant l'équation (1) et le (Tableau 07) résume les résultats obtenus.

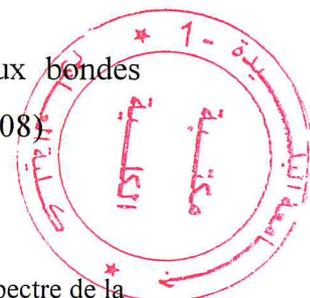
**Tableau 07** Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé

Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide +alcool)	-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux	-OCH <sub>3</sub>	
			1465	1420
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3396	1636	1465	1420
Lignine soude	1415.56	242.22	13.33	18.89
Lignine potasse	1492.31	194.23	96.15	98.4

Dans le but de corriger les taux des -OH totaux, -C=O des  $\alpha$  et  $\beta$  totaux, et -CH<sub>3</sub> de la lignine potasse, nous exploitons le spectre de la première dérivée.

### III.5.2.2. Exploitation du spectre de la première dérivée

Les résultats obtenus ont été rectifiés et les valeurs d'absorbance aux bandes considérées du spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée sont regroupées dans le (Tableau 08).



**Tableau 08** Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé en exploitant le spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée

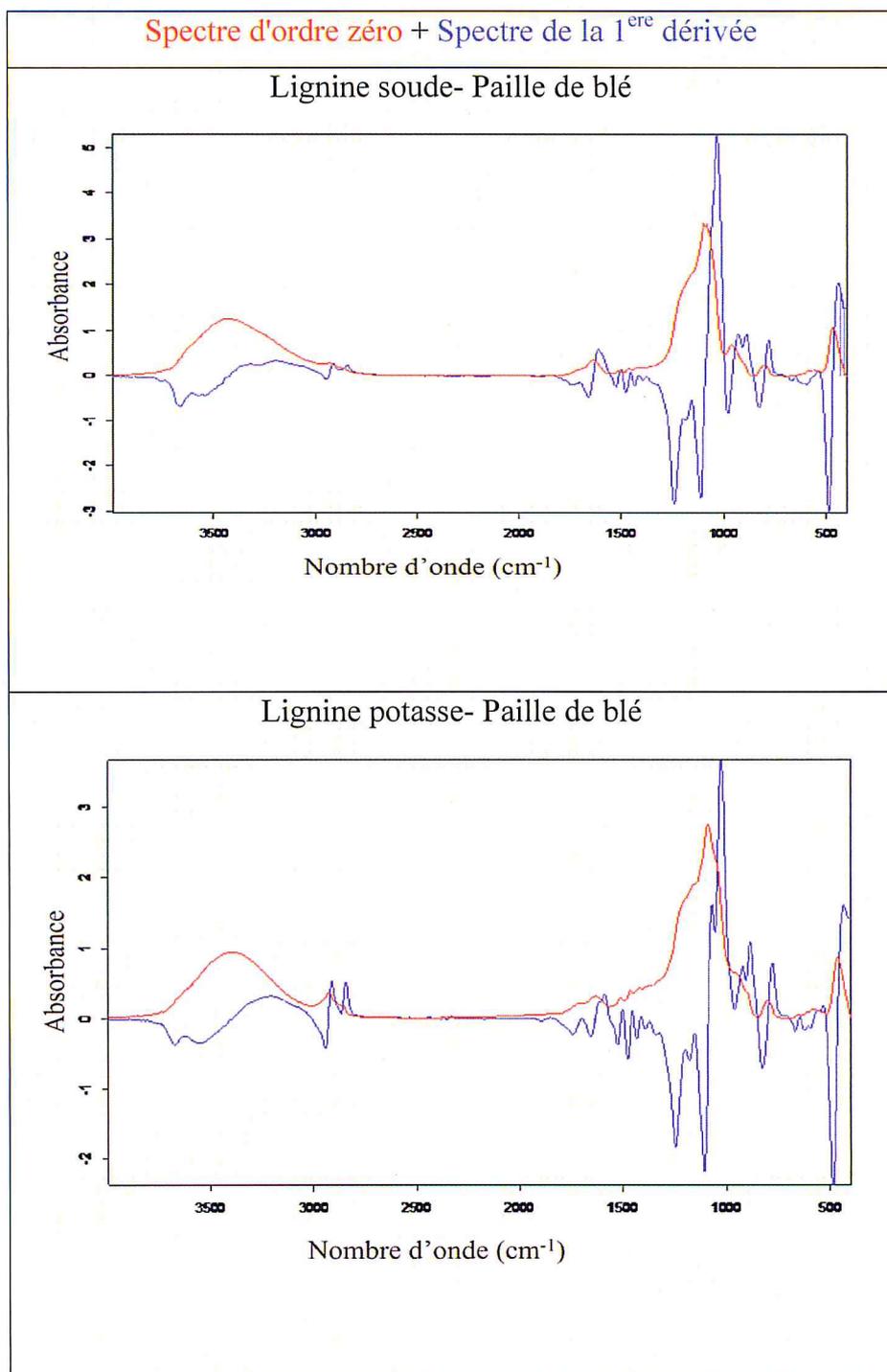
Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide +alcool)	-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux	Vibration des anneaux aromatique	-OCH <sub>3</sub>	
Lignine soude	0.306	0.383	0.396	-	
Lignine potasse	0.274	0.259	0.468	0.393	0.180

A partir des résultats obtenus ainsi les taux ont été calculés en utilisant l'équation (1), le (Tableau 09) résume les valeurs obtenues.

**Tableau 09** Valeurs des taux des groupements fonctionnels (-OH totaux, -C=O  $\alpha$  et  $\beta$  totaux et -CH<sub>3</sub>) de la lignine de la paille de blé en utilisant le spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée

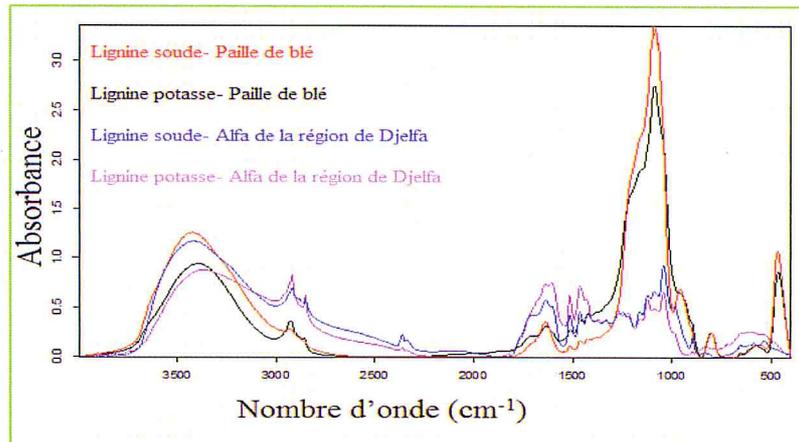
Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide +alcool) (%)	-C=O $\alpha$ et $\beta$ totaux (%)	-OCH <sub>3</sub> (%)	
Lignine soude	77.27	96.72	-	
Lignine potasse	58.55	55.34	83.97	38.46

Les spectres de la 1<sup>ère</sup> dérivée de la lignine de la paille de blé obtenue par extraction par HCl sont montrés sur la (Figure 10).



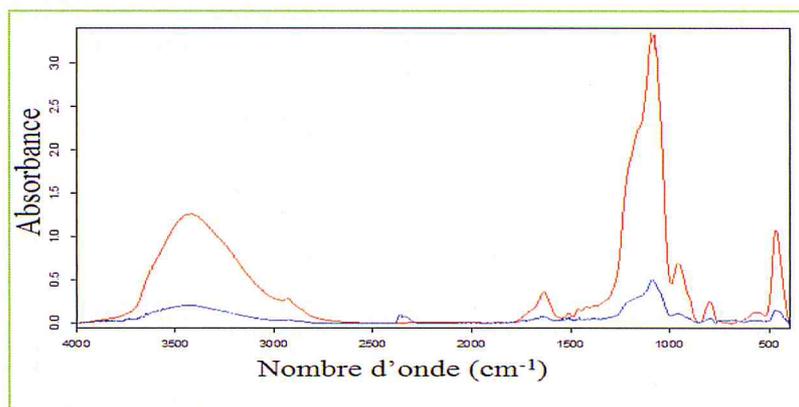
**Figure 10** Spectres d'ordre zéro et leurs spectres dérivé (1<sup>ère</sup> dérivée) des différents échantillons de lignine de la paille de blé

A partir des résultats obtenus, nous avons constaté que la proportion des groupements fonctionnels change d'une matrice à une autre. L'extraction de la lignine par HCl donne une teneur plus importante en groupement fonctionnel dans la paille de blé dans en comparant la région entre 1400 et 400 $\text{cm}^{-1}$  ( Figure 11).



**Figure 11** Spectres IRTF comparatifs en terme de groupements fonctionnels entre la lignine de la paille de blé et l'alfa (*Stipa tenassicima*) extraite à partir de deux cuissons alcaline NaOH et KOH

Pour confirmer qu'il n'y a pas de chevauchement dans cette région on a préparé une pastille dix fois plus diluée que la première et le résultat se présente dans la (Figure 12)



**Figure 12** Spectres IRTF de la lignine de la paille de blé concentré et dilué extraite à partir d'une cuisson alcaline avec NaOH

En comparant les spectres IRTF de l'alfa avec ceux de la paille de blé concentré et dilué, nous avons confirmé que la structure de la lignine change par rapport à la matrice quand on a utilisé le HCl pour l'extraction.

### III.5.3. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa lors de l'extraction par BaCl<sub>2</sub>

En utilisant le même mode d'intégration, les valeurs d'absorbance ont été déterminées et regroupées dans le (Tableau 10).

Dans ce cas on a considéré la bande d'absorbance à 859 cm<sup>-1</sup> comme bande de référence par le fait qu'elle soit constante, qu'elle représente aussi les vibrations spécifiques des anneaux aromatiques et que la bande à 1512 cm<sup>-1</sup> est masquée par la bande large qui apparaît entre 1750 et 1250 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau 10** Valeurs des absorbances de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa corrigé avec une ligne de base adéquate

Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide+alcool)	-C=O totaux (acide + cétone)	-OCH <sub>3</sub>	-COOH spécifique	-C-O totaux (Alcool)	Vibration des anneaux aromatiques
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1751-1750	1456-1438	1270-1269	1039-1033	859
L.soude A.Tebessa	0.608	0.079	1.900	0.014	0.214	0.678
L.soude A. Djelfa	0.260	0.024	0.635	0.020	0.071	0.285
L.potasse A.Djelfa	0.519	0.070	1.938	-   0.042*	0.338	0.753
L.potasse A. Tebessa	0.622	0.057	2.104	-   0.094*	0.147	0.707

Les taux des groupements fonctionnels de la lignine sont montrés dans le (Tableau 11) . Dans ce cas aussi on a fait appelle au spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée pour calculer le taux des groupements fonctionnels -COOH des deux spectres et ce, quand la cuisson est réalisée avec la potasse.

**Tableau 11** Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) des deux régions Djelfa et Tébessa

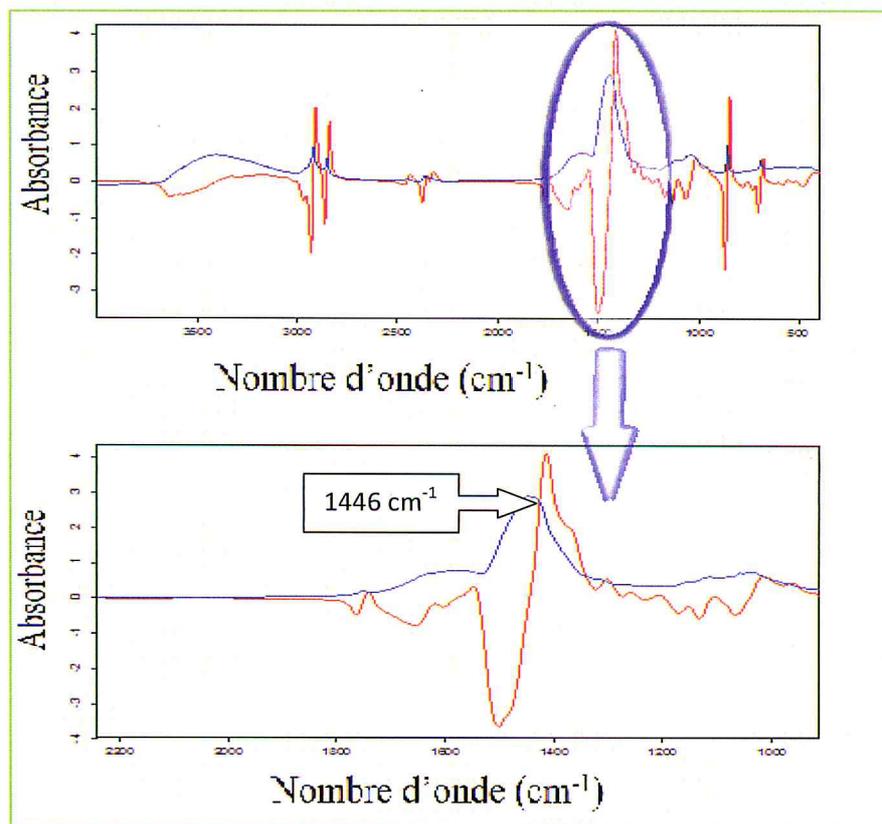
Groupements fonctionnels	-OH totaux (%)	-C=O totaux (%)	-OCH <sub>3</sub> (%)	-COOH spécifique (%)		-C-O totaux (Alcool) (%)
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1751-1750	1456-1438	1270-1269		1039-1033 cm <sup>-1</sup>
L.soude A.Tebessa	89.68	11.65	280.24	2.06		31.56
L.soude A. Djelfa	91.23	8.42	222.81	7.02		24.91
L.potasse A.Djelfa	68.92	9.30	257.37	-	5.58*	44.89
L.potasse A. Tebessa	87.98	8.06	297.60	-	13.30*	20.79

\*valeurs calculées en exploitant le spectre dérivé ( la 1<sup>ère</sup> dérivée)

Il a été mentionné dans la littérature que le taux du groupement fonctionnel méthoxyle (-OCH<sub>3</sub>) est souvent utilisé comme critère de pureté de la lignine après extraction [37].

Nous constatons dans cette étude que le taux du groupement fonctionnel méthyle (-OCH<sub>3</sub>) passe de 50 à 250 lors de l'utilisation d' HCl ou de BaCl<sub>2</sub> respectivement.

Afin de vérifier que la grande valeur du taux groupement fonctionnel méthoxyle est propre à ce groupement, nous avons examiné le spectre de la première dérivée dans la zone comprise entre 1750 et 1250cm<sup>-1</sup> (Figure 13).



**Figure 13** Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1<sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de l'alfa (*Stipa tenacissima*) extraite par BaCl<sub>2</sub> en considérant la bande à  $\bar{\nu}_{\max} = 1446 \text{ cm}^{-1}$

Le spectre de la (Figure 13) ne montre aucun dédoublement au niveau des deux volets correspondant à  $\bar{\nu}_{\max}$  du groupement fonctionnel méthyle à  $1446 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.5.4. Calcul des taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé lors de l'extraction par BaCl<sub>2</sub>

#### III.5.4.1. Exploitation du spectre d'ordre zéro

Les valeurs d'absorbance ont été déterminées en utilisant le même mode d'intégration, (Tableau 12), en considérant la bande d'absorbance à  $859 \text{ cm}^{-1}$  comme bande de référence

**Tableau 12** Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé corrigé avec une ligne de base adéquate

Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide+ alcool)	-C=O totaux (acide + cétone)	-OCH <sub>3</sub>	-C-O totaux (Alcool)	Vibration des anneaux aromatiques
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1751-1750	1456-1438	1039-1033	859
Lignine soude	0.618	0.096	2.466	0.590	0.753
Lignine potasse	0.779	0.069	2.302	0.909	0.753

A partir de ses résultats, nous calculons le taux des groupements fonctionnels (Tableau 13).

**Tableau 13** Valeurs des taux des différents groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé

Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide+ alcool)	-C=O totaux (acide + cétone)	-OCH <sub>3</sub>	-C-O totaux (Alcool)
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1751-1750	1456-1438	1039-1033
Lignine soude	82.07	12.75	327.49	78.35
Lignine potasse	103.45	9.16	305.71	120.72

### III.5.4.2. Exploitation du spectre de la première dérivée

Pour corriger les taux des -OH totaux, -OCH<sub>3</sub> et -C-O des alcools, nous avons illustré la même procédure, en faisant appel au spectre de la première dérivée. L'ensemble des résultats se résume dans le (Tableau 14)

**Tableau 14** Valeurs des absorbances de la lignine de la paille de blé en exploitant la 1<sup>ère</sup> dérivée corrigé avec une ligne de base adéquate

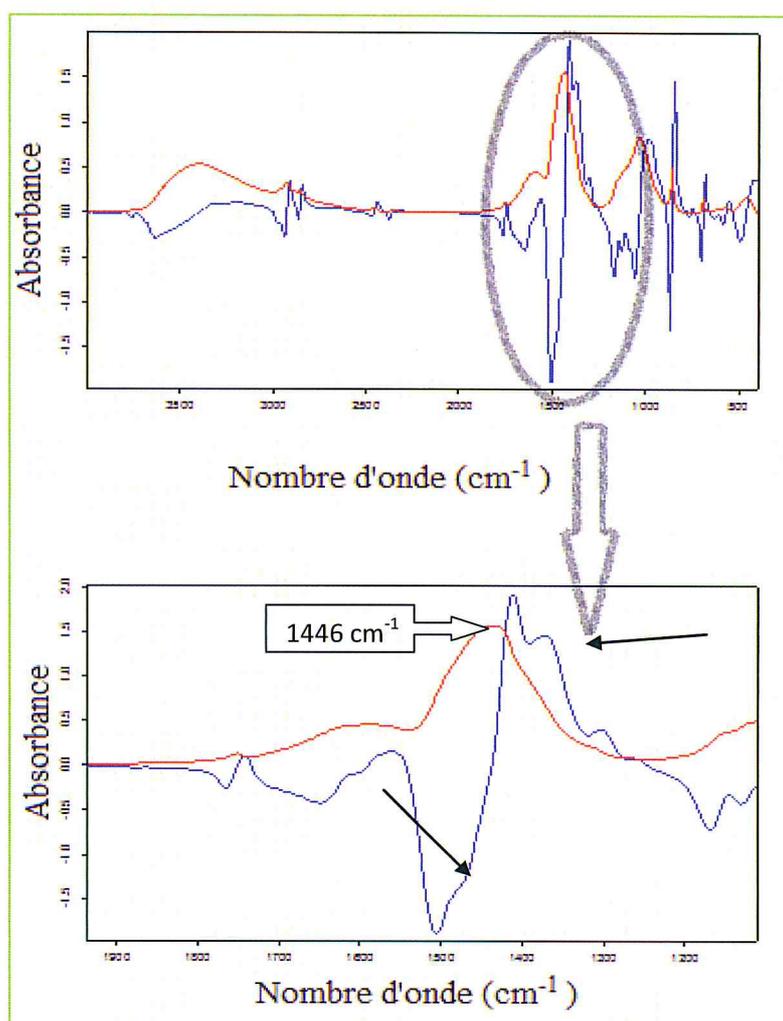
Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide+ alcool)	-OCH <sub>3</sub>	-C-O totaux (Alcool)	Vibration des anneaux aromatiques
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1456-1438	1039-1033	859
Lignine soude	0.401	0.518	0.680	2.125
Lignine potasse	0.303	1.217	0.446	1.509

Les taux des groupements fonctionnels de la lignine extraite à partir de la paille de blé sont calculés en utilisant l'équation (1) et les résultats se résumant dans le (Tableau 15)

**Tableau 15** Valeurs des taux des groupements fonctionnels de la lignine de la paille de blé en exploitant la 1<sup>ère</sup> dérivées

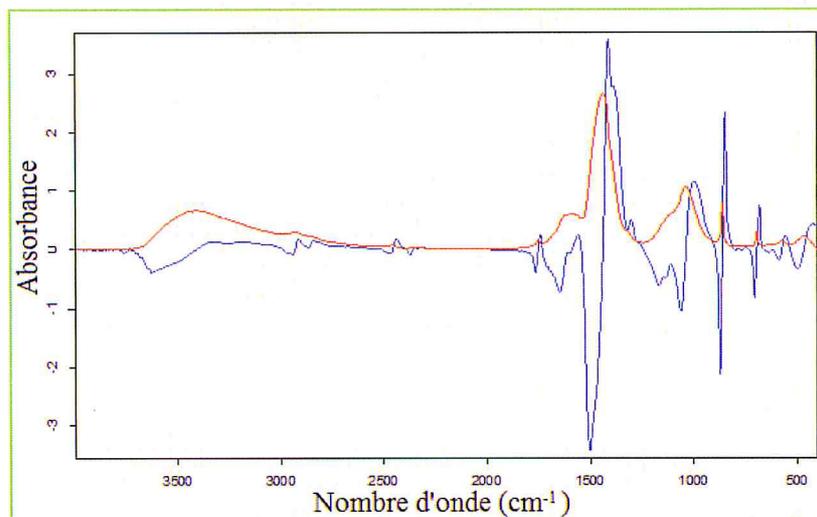
Groupements fonctionnels	-OH totaux (acide+ alcool) (%)	-OCH <sub>3</sub> (%)	-C-O totaux (Alcool) (%)
Zone de $\bar{\nu}_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	3407-3386	1456-1438	1039-1033
Lignine soude	18.87	24.38	32.00
Lignine potasse	20.08	80.70	29.56

En ce qui concerne la lignine de la paille de blé qui a subi une extraction avec KOH, nous avons remarqué que même en exploitant le spectre de la 1<sup>ère</sup> dérivée, on constate qu'il y a un chevauchement de la bande à  $1446\text{ cm}^{-1}$  avec d'autres groupements fonctionnels et cela se montre dans les deux volets (volet positif et négatif) comme le montre la (Figure 14)



**Figure 14** Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1<sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de la paille de blé qui a subi une cuisson alcaline avec KOH en considérant la bande à  $\bar{\nu}_{\max} = 1446\text{ cm}^{-1}$

La ( Figure 15) illustre la lignine de la de blé qui a subi une extraction avec NaOH



**Figure 15** Spectre d'ordre zéro et son spectre dérivé (1<sup>ère</sup> dérivée) d'un échantillon de lignine de la paille de blé qui a subi une cuisson alcaline avec NaOH

### III.6. Intepretation des spectres IRTF des différents échantillons de la lignine

L'interprétation des spectres infrarouges permet d'identifier des groupements fonctionnels caractéristiques [27]. Les spectres infrarouges obtenus pour les lignines des différentes matrices extraites à partir d'HCl et de BaCl<sub>2</sub> (16a et 16b respectivement) sont présentés sur la (Figure 16). Les attributions des bandes ont été basées sur des données de la littérature [27, 36].

Tous les spectres ont une bande large forte dans la gamme de nombre d'ondes de 3600 à 3050 cm<sup>-1</sup>. La bande est causée par la présence de groupes hydroxylés alcooliques et phénoliques impliqués dans des liaisons hydrogène.

Les bandes d'absorption situées dans la gamme des nombres d'onde de 3000 à 2800 cm<sup>-1</sup> sont causées par Les vibrations des groupes CH<sub>2</sub>.

Nous avons remarqué qu'il y a des différences flagrantes dans les spectres d'HCl et BaCl<sub>2</sub> qui ont été observées dans la zone entre 1800 et 400 cm<sup>-1</sup> (Figure 15).

En ce qui concerne les vibrations des anneaux aromatiques (bandes à  $1515 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans les spectres des lignines extraites à partir de la liqueur noire par HCl, les intensités des bandes d'absorption à  $1515 \text{ cm}^{-1}$  sont presque égales, alors que des lignines extraites par  $\text{BaCl}_2$ , la bande à  $1512 \text{ cm}^{-1}$  est interférée par une bande large entre  $1540$  et  $1302 \text{ cm}^{-1}$ .

Il existe une bande d'absorption intense et gaussienne à  $1464 \text{ cm}^{-1}$  (pour les lignines extraites par HCl) et à  $1449 \text{ cm}^{-1}$  (pour les lignines extraites par  $\text{BaCl}_2$ ) qui sont provoquées par l'absorption qui sont affectées au groupement  $-\text{OCH}_3$

Une bande d'absorption intensive à  $1030 \text{ cm}^{-1}$  (affectée aux vibrations de déformation des liaisons C - H dans l'anneau de guaiacyle et aux vibrations de déformation des liaisons C-O des alcools) est très typique pour les spectres de lignine des biomasse végétales (à l'exception de la lignine de paille de blé extraite par HCl, cette bande est interférée et on la voit clairement après l'exploitation du spectre de la première dérivée) (Figure 17).

Tous les spectres ont des bandes d'absorption entre  $970$  et  $870 \text{ cm}^{-1}$ , qui sont causées par les vibrations de déformation des liaisons C-H dans le cycle aromatique.

Les résultats de l'interprétation des spectres sont résumés dans les tableaux 16 et 17

**Tableau 16** Interprétations des principales bandes d'absorption de lignine extraite par HCl

Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration
3600-3100	Vibrations d'allongement des $-\text{OH}$ alcoolique et phénolique
2950-2830	Vibration d'allongement des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$
2929-2850	Vibration d'allongement C-H du groupement $-\text{OCH}_3$
1715-1710	Vibration d'élongation des groupements carbonyles $-\text{C}=\text{O}$ dans la position $\alpha$ et $\gamma$
1605-1595	Vibration des anneaux aromatiques
1515-1500	
1430-1425	

1340-1330	Vibration des noyaux "S" et les vibrations d'élongation des groupements -C=O
1272-1265	Vibration des noyaux "G" et les vibrations d'élongation des groupements -C-O
1225-1220	
1272-1265	Vibration des noyaux G et les vibrations d'élongation des groupements -C-O
1225-1220	
1125	Vibration de déformation des bandes -C-H dans le noyau "S"
1085	Vibration de déformation des liaisons -C-O des alcools secondaires et éther aliphatiques

**Tableau 17** Interprétations des principales bandes d'absorption de lignine extraite par BaCl<sub>2</sub>

<b>Bandes d'absorption (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Type de vibration</b>
3600-3100	vibration d'allongement des -OH alcooliques et phénoliques
2950-2830	vibration des groupements -CH <sub>2</sub> et -CH <sub>3</sub>
2920-2850	vibration d'allongement des C-H du groupe -OCH <sub>3</sub>
1765-1638	vibration d'allongement des groupes carboxyles
1035-1030	vibration de déformation des bandes C-H des noyaux aromatiques et vibration de déformation des groupements C-O des alcools primaires
870-850	Vibration de déformation des groupements C-H des anneaux aromatiques

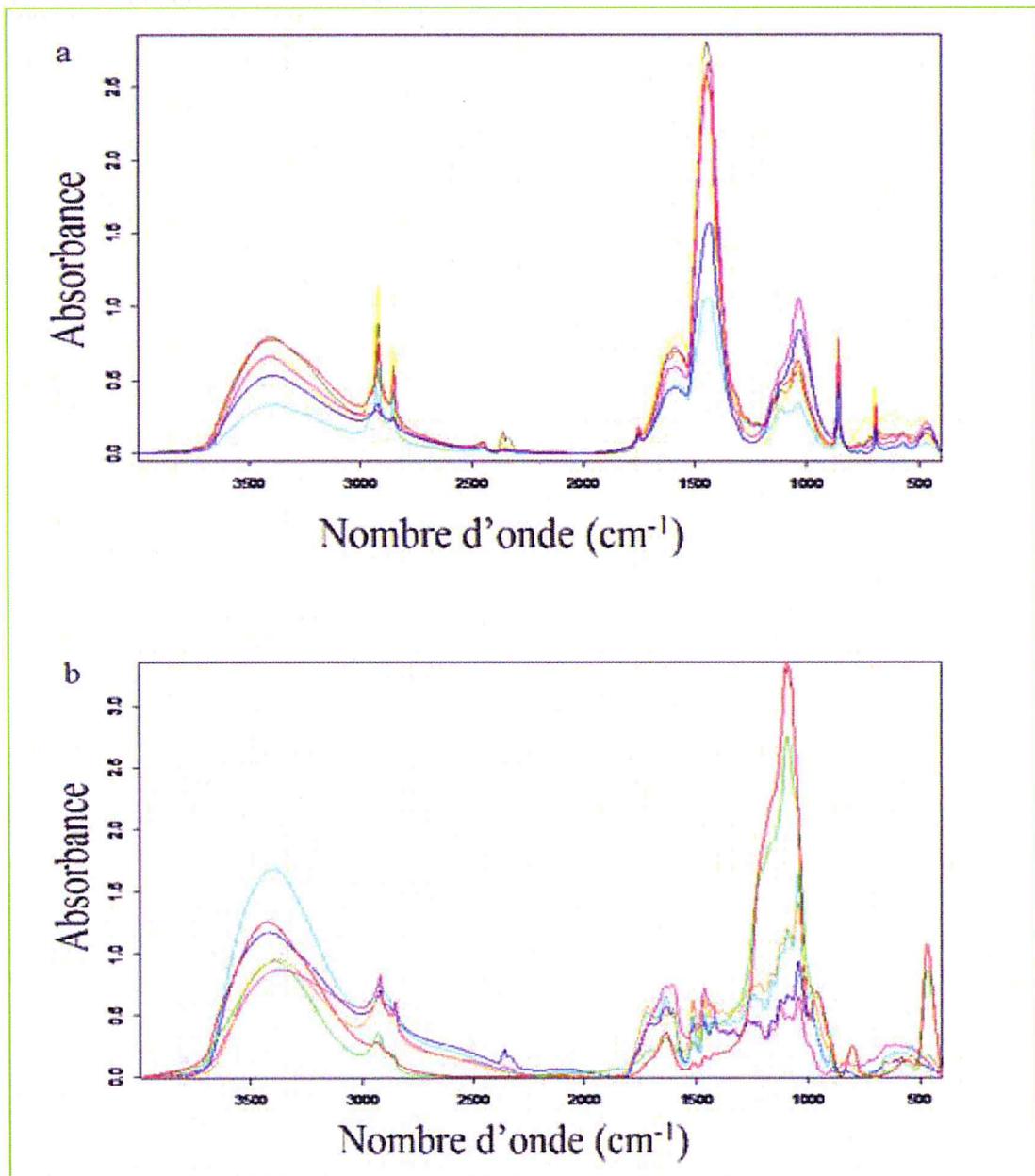
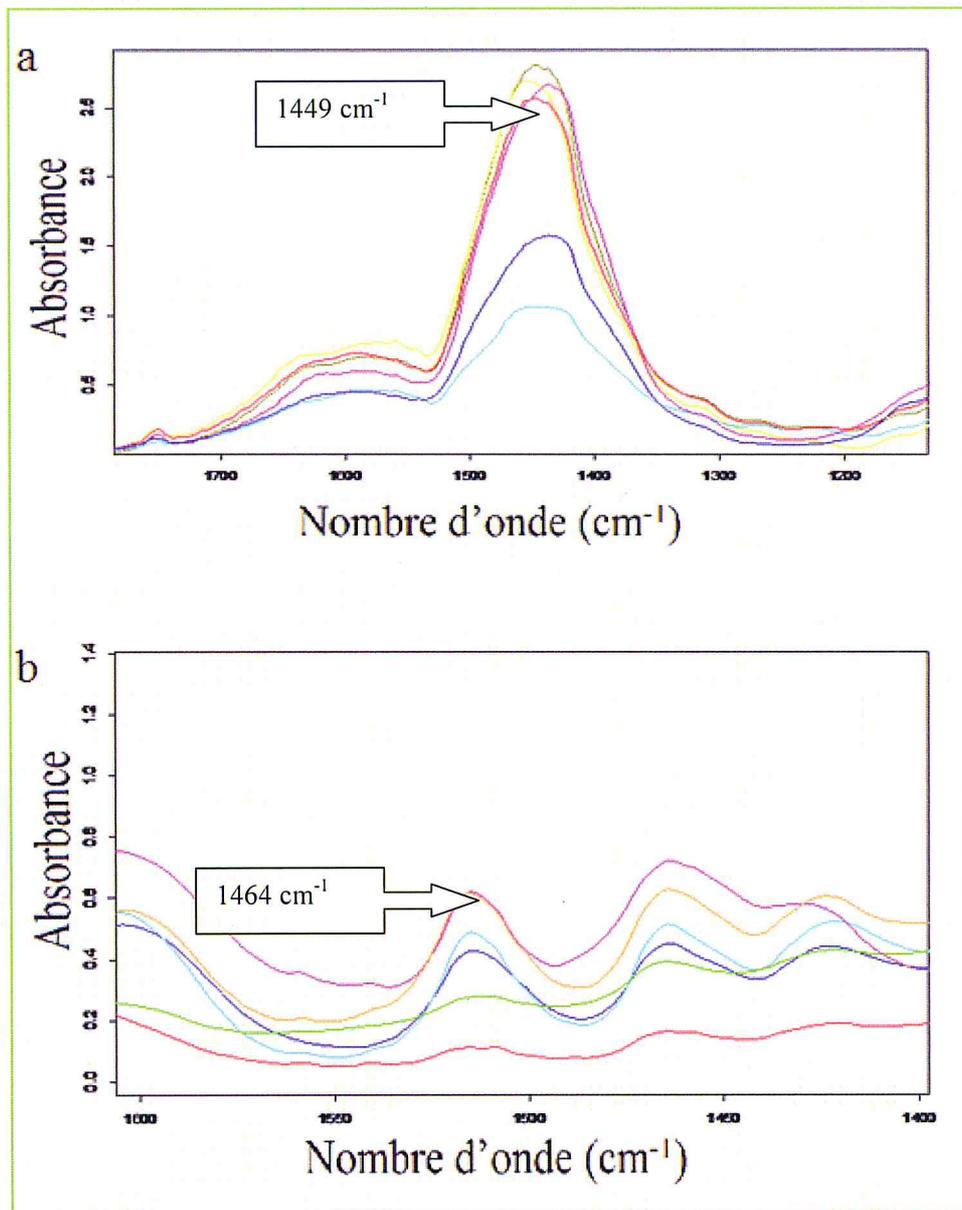
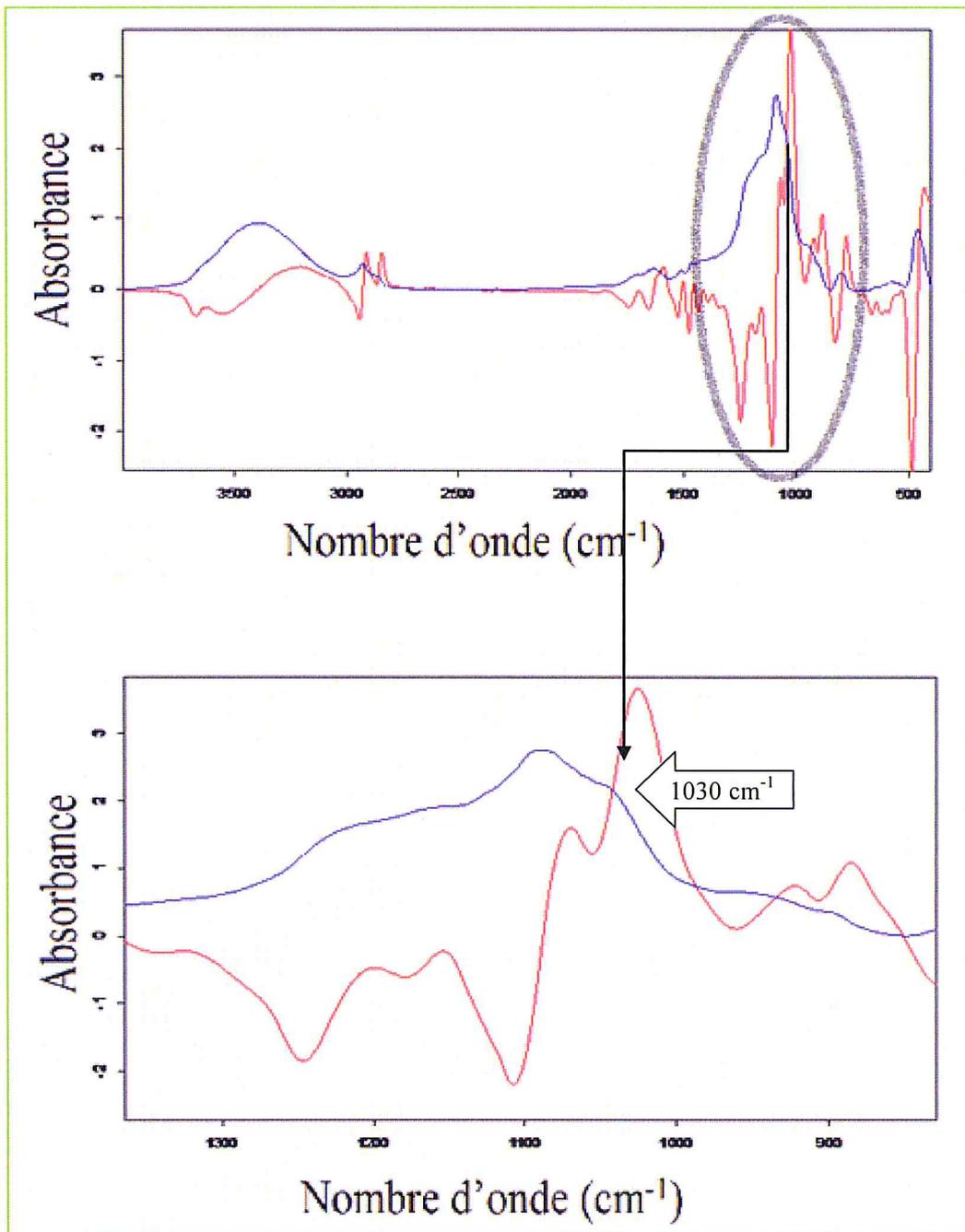


Figure 16 Spectres IRTF des différentes biomasse extraite avec  $\text{BaCl}_2$  (a) ou  $\text{HCl}$  (b)



**Figure 17** Spectres IRTF des bande d'absorption affecté au groupements -OCH<sub>3</sub> des différents échantillons de lignines extraite par BaCl<sub>2</sub> (a) ou HCl (b)



**Figure 18** Spectres d'ordre zéro et de la 1<sup>ère</sup> dérivée de la bande d'absorption affecté aux groupements -OCH<sub>3</sub> de la lignine de paille de blé extraite par HCl

## ***Conclusion***

---

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif principale de ce travail a été consacré à l'exploitation de la spectroscopie IRTF dans le but de comparer les taux des principaux groupements fonctionnels des différents échantillons de lignines extraites à partir de deux alfes de la même espèce "*Stipa tenacissima*" de deux régions différentes Tébessa et Djelfa et de la paille de blé, ainsi que l'étude de l'influence de l'extraction et la cuisson, et cela en proposant une nouvelle méthode d'extraction alcaline avec la potasse caustique KOH.

Une synthèse bibliographique importante qui regroupe les travaux antérieurs sur les différents procédés d'extraction de la lignine à partir des différentes matrices en s'appuyant sur les travaux réalisés auparavant sur la spectroscopie IRTF.

La partie expérimentale décrit d'une part les deux procédés de cuisson alcaline de la biomasse végétale par NaOH et KOH ainsi que l'isolement de la lignine à partir de la liqueur noire avec une précipitation acide ou une précipitation par le chlorure de baryum, et de l'autre part une analyse qualitative de la lignine par Spectroscopie IRTF.

Il a été vérifié, en analysant les différents échantillons de lignines par Spectroscopie IRTF que le procédé de cuisson par KOH donne des rendements presque doubles lors de l'utilisation de  $\text{BaCl}_2$  et des rendements presque du même ordre lors de l'utilisation de HCl.

Les trois échantillons, la paille de blé et l'alfa (*Stipa tenacissima*) de la région de Djelfa ainsi que celle de Tébessa brut ont la même allure du spectre avec des intensités légèrement différentes et que la structure native de la lignine dans les différentes biomasses présentes les mêmes groupements fonctionnels, bien qu'à des proportions différentes.

Les solvants utilisés pour la précipitation ont un très grand effet sur la structure de la lignine obtenue, et cette structure obtenue après son isolement dépend aussi de la biomasse végétale considérée.

Un résultat très important marqué par la similitude des spectres IRTF lors de l'utilisation du  $\text{BaCl}_2$  comme solvant d'isolement de la lignine. Cette similitude de spectre indique que la structure de la lignine est exactement la même et ce, en dépit du procédé de cuisson, de la nature de la biomasse, et de la région d'une même espèce.

Le procédé de cuisson a un faible effet sur la structure finale de la lignine obtenue.

Les taux des principaux groupements fonctionnels de la lignine dans les différents échantillons ont été calculé à partir des valeurs d'absorbance des différents groupements fonctionnels qui ont été établis en utilisant le mode d'intégration "K" qui donne la valeur d'absorbance à  $\bar{\nu}_{max}$  et ce, en utilisant le spectre d'ordre zéro à l'exception des taux de quelques groupements fonctionnels qui nécessitent l'utilisation de la 1<sup>ère</sup> dérivée.

Le taux du groupement fonctionnel méthoxyle ( $-\text{OCH}_3$ ) passe de 50 à 250 lors de l'utilisation d' HCl ou de  $\text{BaCl}_2$  respectivement, ce dernier est souvent utilisé comme critère de pureté de la lignine après extraction. Cela nous permet de dire que la lignine extraite par  $\text{BaCl}_2$  est 5 fois plus pur que celle extraite par HCl qui dégrade fortement la structure de la lignine.

Et comme perspectives à ce travail :

- Détermination quantitative de la lignine et l'estimation de la teneur de la lignine native.
- Possibilité de spécifier les -OH libres et les -OH liés .
- Valorisation de la lignine extraite par  $\text{BaCl}_2$ .

## *Références Bibliographiques*

### Références

- [1] E. Privas, «Matériaux ligno-cellulosiques : "Elaboration et caractérisation" » Mémoire du doctorat en Science et génie des matériaux, L'école nationale supérieure des mines de Paris, 2014.
- [2] D. Zheng, Thèse de doctorat, Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés : impact d'un greffage par voie physique, L'institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement ( AgroParisTech ), 2011.
- [3] M. Dallel, Thèse de doctorat, Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*) : caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Université de haute Alsace de Mulhouse, 2012.
- [4] Z. Mehdadi, Z. Benaouda, S. Belbraouet, H. Benhassaini, L'Hamel, M. Benali, Evolution saisonnière de la composition foliaire de *Stipa tenacissima L.* en lipides totaux et en acides gras, 2006.
- [5] B. Hellal, N. Ayad, M. Maatoug, M. Boularas, Influence du « fatras » sur la biomasse foliaire de l'alfa (*Stipa tenacissima L.*) de la steppe du Sud oranais (Algérie occidentale), 2007.
- [6] M. Rhanem, L'alfa (*Stipa tenacissima L.*) dans la plaine de Midelt (haut bassin versant de la Moulouya, Maroc) – Éléments de climatologie, 2009.
- [7] USDA Plants Database.
- [8] M.A. Zakaria, Thèse de master, Contribution à l'étude édaphique des formations à alfa dans la commune de Mâamora (Saida), 2014.
- [9] M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, A.M Cunha, Alfa fibres : Mechanical, morphological and interfacial characterization, Composites Science and Technology, 2007.
- [10] M. Harche, D. Bounaga, Etude comparative du tissu fibreux dans la feuille d'alfa « *Stipa tenacissima L.* », Bull Soc. – Hist. Nat. Alger, 1979.
- [11] S.B. Brahim, R.B. Cheikh, Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite, Composites Science and Technology, 2007.
- [12] B. Bouiri, M Amrani, Production of dissolving grade pulp from Alfa, Bioresources, 2009.
- [13] S H.T. Harper, J.M. Lynch, The chemical components and decomposition of wheat straw leaves, internodes and nodes. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1981.
- [14] Christian Magro, Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bi-vis, Thèse de doctorat en Science des agroressources Toulouse, INPT , 1995.

- [15] R. Sun, J.M. Lawther, Bankx, W.B. Banks, Influence of alkaline pre-treatments on the cell wall components of wheat straw. *Industrial Crops Products*, 1995.
- [16] E. Markessini, E. Roffael, L. Rigal, Panels from annual plant fibers bonded with Urea-Formaldehyde resins. 31st International Particleboard/Composite Materials Symposium, Wood Material and Engineering Laboratory, Pullman, USA, 1997.
- [17] P. Marechal, Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux, Thèse de doctorat en Sciences des procédés, sciences des agroressources Toulouse, INPT, 2001.
- [18] M.J. O'Dogherty, A review of the mechanical behavior of straw when compressed to high densities. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1989.
- [19] E. Kronbergs, Mechanical strength testing of stalk materials and compacting energy evaluation. *Industrial Crops and Products*, 2000.
- [20] M.E. Carr, W.M. Doane, Modification of wheat straw in a high-shear mixer, *Biotechnology and Bioengineering*, 1984.
- [21] J.M. Gould, Alkaline peroxide treatment of agricultural byproducts. Brevet US 4806475, 1989.
- [22] G. Linden, D. Lorient, Valorisation alimentaire de la production agricole, *Biochimie agro-industrielle*. Masson, Paris, 1994.
- [23] J.M. Fang, R.C. Sun, D. Salisbury, P. Fowler, J. Tomkinson, Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extraction. *Polymer Degradation and Stability*, 1999.
- [24] L. Spiridon, V.I. Popa, Hemicelluloses : major sources, properties and applications in "Monomers, polymers and composites from renewable resources", 2008.
- [25] D. Schorr, Caractérisation et modification des lignines industrielles, Thèse de doctorat en sciences du bois, Université Laval Québec, Canada, 2014.
- [26] B. Berrima, Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif, Thèse de doctorat en Sciences Fondamentales, Université Grenoble Alpes, 2006.
- [27] R. Larouche, Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche *Picea glauca* (Mauneh) Voss, 1993.
- [28] E. Sjöström, *Wood chemistry fundamentals and applications*, Academic Press, 1981.
- [29] W.N. Nkeuwa, Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois, Mémoire en sciences du bois, Université Laval Québec, 2010.

- [30] C.G. Boeriu, D. Bravo, R.J.A. Gosselink, J.E.G. Van Dam, Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops Products*, 2004.
- [31] R.M. Rowell, R. Pettersen, J.S. Han, J.S. Rowell, M.A. Tshabalala, Cell Wall Chemistry, in: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composite*, United States, 2005.
- [32] I. Bykov, Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy, Thèse de master, Luleå University of Technology, 2008.
- [33] R. Sun, J. Fang, P. Rowlands, Physico-Chemical and Thermal Characterization of Alkali-Soluble Lignins from Wheat Straw, *Polymer journal*, 1998.
- [34] R. Sun, J.M. Lawther, W.B. Banks, Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw, *Industrial Crops and Products*, 1998.
- [35] J.H. Laura, W.G. Glasser, Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials, *Journal of Polymers and the Environment*, 2002.
- [36] X.Jiang, N. Ellis, Z. Zhong, Characterization of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-oil, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010.
- [37] M. Funaoka, I. Abe, Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system, *Tappi Journal*, 1989.
- [38] K. Helrich, Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Virginia, USA, 1990.
- [39] A. Labidi, D. Robert, F. Pla, Alkaline Delignification of Hardwoods in a Flow-Through Reactor Working at a Low Residence Time. Part VI. Characterization of Kraft Poplar Lignins by  $^{13}\text{C}$  NMR, *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics, and Technology of Wood*, 1993.
- [40] O.Y. Mansour, A. Nagaty, Z.A. Nagieb, Structure of Alkali Lignins Fractionated from *Ricinus communis* and Bagasse. 3. IR Spectra, *Journal of Macromolecular Science*, 1984.
- [41] F. Monteil-Rivera, M. Phuong, M. Ye, A. Halasz, J. Hawari, Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials, *Industrial Crops and Products*, 2013.
- [42] A. Toledano, A. García, I. Mondragon, J. Labidi, Lignin separation and fractionation by ultrafiltration, *Separation and Purification Technology*, 2010.
- [43] L. Brickman, J.J. Pyle, J.L. McCarthy, H. Hibbert, Studies on lignin and related compounds, XXXIX: the ethanolysis of spruce and maple woods. *Journal of the American Chemical Society*, 1939.

- [44] K. Niemela, The formation of hydroxy monocarboxylic acids and dicarboxylic-acids by alkaline thermochemical degradation of cellulose. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1990.
- [45] B.K.Avellar, W.G. Glasser, Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy*, 1998.
- [46] E. Muurinen, Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping, University of Oulu, 2000.
- [47] L. Jimenez, M.J. de la Torre, F. Maestre, J.L. Ferrer, I. Pérez, Organosolv pulping of wheat straw by use of phenol. *Bioresource Technology*, 1997.
- [48] S. Kubo, J.F. Kadla, Poly(ethylene oxide)/organosolv lignin blends: Relationship between thermal properties, chemical structure, and blend behavior. *Macromolecules*, 2004.
- [49] K.G. Forss, A. Fuhrman, Finnish plywood, particleboard, and fibreboard made with a lignin-based adhesive, *Forest Products Journal*, 1979.
- [50] S. Baumberger, C. Lapierre, B. Monties, G. Della Valle, Use of kraft lignin as filler for starch films. *Polymer Degradation and Stability*, 1998.
- [51] D. Feldman, D. Banu, A. El-Aghoury, Plasticization effect of lignin in some highly filled vinyl formulations. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2007.
- [52] J. Li, Y. He, Y. Inoue, Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International*, 2003.
- [53] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous, N. Boquillon, Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2003.
- [54] S. Lepifre, M. Froment, F. Cazaux, S. Honot, D. Lourdin, X. Coqueret, C. Lapierre, S. Baumberger, Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films. *Biomacromolecules*, 2004.
- [55] P.J.M. Carrott, M.M.L. Suhas, R. Carrott, C.I. Guerrero, L.A. Delgado, Reactivity and porosity development during pyrolysis in CO<sub>2</sub> or steam of kraft and hydrolytic lignins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008.
- [56] J.D. Gargulak, S.E. Lebo, Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symposium Series*, 2000.
- [57] D. Stewart, Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, 2008.
- [58] M.D. Bénédetto, Méthodes spectrométriques d'analyse et de la caractérisation, Génie des Procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997.

- [59] A.H. Letting, Infrared technology and applications, SPIE-Proceeding, Ed. Belling WA, London, UK, V.1320, 1990.
- [60] D. Bertrand, E. Dufour, La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, 2006.
- [61] J. Joseph-Charles, M. Bertucat, P. Levillain, intérêt de la spectrophotométrie dérivée pour l'identification d'une substance, bull. soc. pharm. Bordeaux, 1997.
- [62] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse Chimique Méthodes Et Techniques Instrumentales Modernes, 6eme édition, 2004.
- [63] O. Faix, Fourier Transform infrared spectroscopy, Methods in lignin chemistry, Springer, 1992.
- [64] F. Abdelkefi, H. Ammar, B. Mlayeh, S. Abid, R. El Gharbi, caractérisation de la lignine extraite de l'alfa, Journal Société chimie, Tunisie, 2011.
- [65] I.F. Fițișău, F. Peter, C.G. Boeriu, Structural Analysis of Lignins from Different Sources, World Academy of Science Engineering and Technology, 2013.
- [66] P. Rodríguez-Lucena, J.J. Lucena, L. Hernández-Apaolaza, Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase, The Proceedings of the International Plant Nutrition, 2009.
- [67] G.L. Robertson, Chapter 6 Paper and paper based packaging materials, in: Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition. Taylor and Francis Group, USA, 2012.
- [68] S. González-García, M.T. Moreira, G. artal, L. Maldonado, G. Feijoo, Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda-anthraquinone pulping process, Journal of Cleaner Production, 2010.
- [69] D. Fengel, G. Wegener, Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1989.
- [70] Mussatto, S.I., Fernandes, M., Roberto, I.C., Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor, Carbohydrate Polymers, 2007.
- [71] A. Garcia, A. Toledano, L. Serrano, I. Egüés, M. González, F. Marín, J. Labidi, Characterization of lignins obtained by selective precipitation, Separation and Purification Technology, 2009.
- [72] J.C. Villar, A. Caperos, F. Garcia-Ochoa, Oxidation of hardwood Kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. Wood Science and Technology, 2001.
- [73] B.N. Brogdon, D.R. Dimmel, T.J. McDonough Applying Donnan theory to explain lignin solubility during caustic extractions with barium chloride solutions, Institute of Paper science and Technology, Atlanta, 1998.

[74] P.R Gupta, D.A.I. Goring, Physicochemical studies of alkali lignins preparation and properties of fractions, Revue canadienne de chimie, 1960.

[75] H. Wallmo, Lignin Extraction from Black Liquor: Precipitation, Filtration and Washing, Chalmers University of Technology, 2008.

[76] G.F. Zakis, The functional analysis of lignins and their derivatives, 1987.

