Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif

Besma Berrima

▶ **To cite this version:**

Besma Berrima. Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2015. Français. NNT : 2015GREAI071 . tel-01259480

HAL Id: tel-01259480

https://theses.hal.science/tel-01259480

Submitted on 20 Jan 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES
préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
l'*Université Grenoble Alpes*
Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**
Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

et de la Faculté des scineces de Sfax
Spécialité **: Chimie**

Présentée par

Besma BERRIMA

Thèse dirigée par **Pr. Naceur BELGACEM** et **Pr. Sami BOUFI**
codirigée par **Pr. Gérard MORTHA**

préparée au laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), UMR 5518 dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Matériaux, Energétique, Environnement, Procédés, Production »

et au laboratoire des sciences des matériaux et environnement LR/05 /ES-12 dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Sciences Fondamentales »

Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précuseur du charbon actif

Thèse soutenue publiquement le **28-09-2015**,
devant le jury composé de :

Pr, Souhir ABID
Professeur à l'université de Sfax, Président
Pr, Etienne FLEURY
Professeur à l'INSA de Lyon, Rapporteur
Pr, Latifa BERGAOUI
Professeur à l'INSAT, Rapporteur
Pr, Limam EL ALOUI
Professeur à l'université de Gafsa, Examinateur
Pr, Sami BOUFI
Professeur à l'université de Sfax, Membre
Pr, Mohamed Naceur BELGACEM
Professeur à Grenoble INP Pagora, Membre
Pr, Gérard MORTHA
Professeur à Grenoble INP Pagora, Membre

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit d'une convention en cotutelle entre « L'université de Grenoble-INP », en France, et « la Faculté des Sciences de Sfax», en Tunisie. Je profite de l'occasion pour remercier le projet CMCU.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse **« M. Mohamed Naceur BELGACEM »**, Professeur à INP-Pagora Grenoble et « **M. Sami BOUFI »**, Professeur à la faculté des Sciences de Sfax, pour m'avoir permis de relever le défi de la cotutelle de thèse.

Je tiens plus particulièrement à remercier « **Mr Mohamed Naceur BELGACEM »**, Professeur à l'Université de Grenoble-INP et directeur de l'Ecole Internationale du Papier de la Communication Imprimée et des Biomatériaux (Grenoble INP-Pagora), pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche lors de mon parcours universitaire, pour m'avoir soutenue et suivie quand j'ai eu l'idée de vouloir m'engager dans une thèse en cotutelle, et enfin pour avoir su me pousser jusqu'au bout pour que je donne le meilleur de moi-même et que j'arrive au bout de cette aventure.

Je remercie également « **Mr Sami BOUFI »,** pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche au «Laboratoire des sciences des matériaux et de l'environnement » et pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail, de ses conseils scientifiques tout au long de la thèse, sa grande disponibilité, ces encouragements et de la confiance qu'il m'a accordée. Je remercie vivement mon co-directeur de thèse « **Mr Gérard MORTHA** », Professeur à Grenoble INP-Pagora d'avoir assuré la codirection de ce travail et pour m'avoir guidé jusqu'au bout de la réalisation de ce manuscrit. Le partage de l'ensemble de ses connaissances m'a toujours permis de travailler dans les meilleures conditions.

Il m'est très agréable de remercier **« Mme Souhir ABID »,** Professeur à l'université de Sfax Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également **« Mr Limam El Aloui »**, Professeur à l'université de Gafsa de faire partie de mon jury et d'accepter d'examiner mon travail.

« Mme Latifa BERGAOUI », Professeur à l'INSAT et **« Mme Etienne FLEURY »,** Professeur à l'INSA de Lyon m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues de l'équipe de l'Unité de Matériaux, Environnement et Energie de la Faculté des Sciences de Gafsa, particulièrement Rebah, Imen et Sana NCIB mes collègues du bureau qui m'ont soutenue pendant ces quatre années et qui ont rendu mes journées de travail plus agréables: « » qui ont dû me supporter chaque jour;

Merci également aux doctorants et à tous les membres de l'équipe du laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2) (Fedia, Awatef, Maelle, David, Emmanuelle, Karine, Karima, satyajit, Ahlem…) pour le bon accueil qu'ils m'ont réservé. J'en garde un très agréable souvenir.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif de **mes parents.** Je les remercie de m'avoir donné un environnement (familial et matériel) idéal dans mon enfance et de m'avoir enseigné les valeurs essentielles (humilité, honnêteté et passion) avec lesquelles j'ai toujours essayé d'aborder mon travail scientifique. Merci **Maman** et **Papa** d'avoir su (parfois péniblement) me comprendre dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance. Sachez que je vous suis et que je vous serai toujours très reconnaissante.

Je n'oublie pas, bien-sûr, mes chères sœurs, **« Ibtissem et Asma»** *pour* leur disponibilité, leur aide, et leur soutien tout au long de cette expérience « Merci d'être ce que vous êtes»! Que Dieu vous protège.

Mes plus grands remerciements vont bien évidemment à mon mari, **«Houssem »** qui était présent chaque jour à mes côtés, qui n'a pas son pareil pour dire les choses qui réconfortent et qui font avancer, et sans qui je ne serais jamais arrivée au bout de cette folle aventure. Pour toutes ces raisons, je lui dédie ce mémoire.

Après avoir remercié son papa, je tiens bien évidemment à remercier notre fille, **Molka**. Ce petit bébé formidable a vu le jour le jour au début de ma deuxième année de thèse. Sa joie de vivre a été un véritable stimulant au quotidien. C'est vrai que ça n'a pas toujours été facile de jongler entre les couches et les biberons d'un côté et la préparation des cours et la rédaction d'articles de l'autre, mais au final, avec de l'organisation et l'aide de ma chère maman, tout se fait ! Molka, ta tendresse et ton innocence m'ont permis de travailler avec plus de courage et de persévérance. Merci ma p'tite princesse !

Je remercie aussi ma famille « étendue» et tous ceux qui ont pensé à moi très fort ce jour-là et qui se reconnaîtront.

Enfin, je remercie tous les gens que j'aurais involontairement oubliés de remercier.

Résumé

Dans ce travail, la lignine extraite de la liqueur noire a été d'abord caractérisée et ensuite valorisé selon deux approches différentes: (i) une utilisation après une modification chimique pour la synthèse des mousses de polyuréthane et (ii) une pyrolyse simple pour fabriquer le charbon. En effet, une étude comparative concernant la caractérisation des fonctions hydroxyl a été réalisée en utilisant plusieurs méthodes et techniques, notamment, la titration et la spectroscopie RMN du ^{13}C. Dans la première approche, la lignine a été convertie en polyols liquides grâce à une réaction d'extension de chaîne avec l'oxyde de propylène (oxypropylation). Les formulations des polyols ont été optimisées, en inspectant l'effet de différents paramètres : lignine/oxyde de propylène, le taux de catalyseur, la masse moléculaire, l'indice d'hydroxyle, la viscosité et la température de transition vitreuse. Les indices d'hydroxyles et la viscosité des polyols produits ont été caractérisés. Les mousses rigides de polyuréthane ont été évaluées en termes de densité, de morphologie et de propriétés mécaniques. La lignine a ensuite été utilisée comme précurseur de charbon sans aucun traitement d'activation et a été comparée avec le charbon commercial. Une étude cinétique d'adsorption a été réalisée et a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 50 min, en suivant un modèle de pseudo-premier ordre. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le charbon lignine retient efficacement les ions métalliques, et présente une capacité d'adsorption maximale entre 200 et 400 μmol/g pour des concentrations très inférieure à 20ppm. Le charbon obtenu après saturation en ions métalliques, a été régénéré efficacement par lavage avec une solution d'EDTA ou une solution d'acide nitrique.

De plus, les deux approches d'utilisation de la lignine extraite de la liqueur noire d'alfa ont donné des matériaux avec des propriétés prometteuses. Dans la majorité des cas, des matériaux avec des propriétés similaires à celles des matériaux conventionnels, ce qui présente une option viable d'une valorisation rationnelle de déchet industriel abondant et provenant d'une source renouvelable.

Abstract

Lignin precipitated from black liquor of alfa (*Stipa tenacissima*) soda cooking before being carefully characterized and valorized following two different approaches: (i) its utilization after chemical modification in view of preparing rigid polyurethane foams; and (ii) its simple pyrolysis, in order to prepare charcoal. In fact, a comparative study concerning the careful characterization of the hydroxyl functions was realized using several methods and techniques, namely: the conductimetric titration and ^{13}C-NMR spectroscopy. In the first approach, the precipitated lignin was converted in liquid polyols thanks to a chain-extension reaction with propylene oxide. These formulations were optimized by inspecting the effect of different parameters: lignin/propylene oxide ratio, the amount of catalyst, the molecular weight of the prepared polyols, the hydroxyl index and the glass transition temperature. The hydroxyl indexes and the viscosity of the prepared polyols were determined. The rigid polyurethane foams were studied in terms of their density, morphology and mechanical properties. The lignin was then used as a precursor for the preparation of charcoal without any activation treatment and compared with commercial homologue. The kinetic of the adsorption was performed and showed that the adsorption equilibrium is reached at about 50 min, and followed a pseudo-first order kinetic model. The adsorption isotherms revealed that lignin-based charcoal retained efficiently the metallic ions and presented a maximum adsorption capacity varying from 200 to 400 µmol/g. This is true even for concentrations much lower than 20 ppm. The saturated lignin-based charcoal was efficiently regenerated by washing with solutions of EDTA or a nitric acid.

The two approaches of the valorization of lignin precipitated from black liquor gave materials with promising properties. Thus, in the majority of cases, materials with properties similar to conventional ones were obtained, which presents a viable option of rational valorization of this industrial abundant and renewable by-product.

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I Lignine extraite de la liqueur noire d'Alfa **5**

I.1 Etude bibliographique 7

I.1.1 Description des procédés de fabrication de pâte à papier 7

I.1.2 La lignine 14

I.2 Matériels et méthodes 23

I.2.1 Caractérisation de la liqueur noire 23

I.2.2 Isolation de la lignine 25

I.2.3 Teneur en cendre de la lignine extraite 26

I.2.4 Détermination de l'acidité et de l'alcalinité de la lignine 27

I.2.5 Analyse des sucres dans la lignine 28

I.2.6 Acétylation de la lignine 28

I.2.7 Analyse par spectrométrie Infra-Rouge (FTIR) 28

I.2.8 Dosage conductimétrique des hydroxyles phénoliques et carboxyliques 29

I.2.9 Analyse par RMN du carbone 13 29

I.2.10 Analyse par spectrophotométrie UV-visible 29

I.2.11 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique 30

I.2.12 Analyse thermique 31

I.3 Résultats et Discussions 31

I.3.1 Détermination de l'acidité et de l'alcalinité de la lignine 31

I.3.2 Analyse des sucres 32

I.3.3 Caractérisation structurale 33

I.3.4 Détermination des groupements hydroxyles et carboxyliques par titrage conductimétrique 39

I.3.5 Détermination de la distribution de masse molaire 40

I.3.6 Analyses thermiques 41

I.4 Conclusion 43

I.5 Références bibliographiques 44

Chapitre II Oxypropylation de la lignine pour la synthèse de mousses rigides de polyuréthanes... 49

II.1 Etude bibliographique 51

II.1.1 Oxypropylation de la lignine 51

II.1.2 Mousse rigide de polyuréthane (RPU) 57

II.2 Matériels et méthodes 64

II.2.1 Réaction d'oxypropylation 64
II.2.2 Caractérisation des lignines oxypropylées 66
II.2.2 Préparation de mousses rigides de polyuréthanes 70
*II.*3 Résultats et Discussions 74
II.3.2 Etude d'optimisation de l'oxypropylation 74
II.3.2 Mousse rigide de polyuréthane 87
II.4 Conclusions 90
II.5 Références 91
Chapitre III Adsorption des cations métalliques lourds sur un charbon de la lignine extraite de la liqueur noire 96
III.1. Etude bibliographique 98
III.2. Matériel et méthodes 112
III.2.1 Préparation du charbon 112
III.2.2 Cations métalliques 114
III.2.3 Caractérisation de l'adsorbant (charbon lignine et charbon commercial) 115
III.2.3 Adsorption 118
III.3 Résultats et interprétations 120
III.3.1 Etude comparative entre le charbon de lignine et le Charbon commercial 120
III.3.2 Etude comparative de l'adsorption des métaux lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+}) sur les deux adsorbants 124
III.3 Conclusion 144
III.4 Références 145
Conclusion Générale 152

Liste des figures

Chapitre I Lignine extraite de la liqueur noire d'Alfa

Figure 1 Schéma général du fonctionnement d'une pâte à papier et d'un atelier de blanchiment
Figure 2 Principales liaisons entre unités phénylpropanes de la lignine (Froass 1996)
Figure 3 Monomères et unités principales impliquées dans la biosynthèse de lignine
Figure 4 Structure de la lignine proposée par Adler (1977)
Figure 5 Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine par Browning (1967)
Figure 6 Protocole d'extraction de la lignine
Figure 7 Comparaison entre les deux spectres FTIR de la lignine simple (noir) et la ligine acetylée (rouge)
Figure 8 Spectre ^{13}C RMN de la lignine simple (b) et la lignine acetylée (a)
Figure 9 Les quatre différentes structures de la lignine
Figure 10 Spectre UV pH 12 (a) NaOH (b)
Figure 11 Courbes TG et DTG de la lignine simple (a) et la lignine acetylée (b)
Figure 12 Courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la lignine simple (b) et la lignine acétylée (a)

Chapitre II Oxypropylation de la lignine pour la synthèse de mousses rigides de polyuréthanes

Figure 1 Représentation schématique d'une substitution nucléophile de second ordre de type SN-2 : (i) normale et (ii) anormale.
Figure 2 Les réactions secondaires qui se produisent lors de la réaction d'oxypropylation : (i) l'homopolymérisation de l'OP et (ii) réaction d'isomérisation.
Figure 3 Représentation schématique des réactions impliquées dans l'oxypropylation de la lignine.
Figure 4 Réaction de formation de l'uréthane
Figure 5 Réaction de formation d'un allophanate
Figure 6 Structures des deux isomères 2,4-TDI et 2,6-TDI
Figure 7 Structure de di-phényl méthane diisocyanate-4,4'
Figure 8 Réaction de formation de l'agent de gonflement.
Figure 9 Réaction de formation d'un Biuret
Figure 10 Les réactions de dimérisation d'isocyanates.
Figure 11 Réaction de trimérisation d'isocyanate
Figure 12 Montage du réacteur utilisé pour l'oxypropylation de la lignine
Figure 13 Lignine en poudre (A) et oxypropylée (B)
Figure 14 Les mousses de polyuréthanes produites par les polyols à base de lignine
Figure 15 Représentation d'un essai mécanique en compression
Figure 16 Suivi de la température et de la pression en fonction du temps, de la réaction d'oxypropylation 20/80, 5% de KOH, et température de consigne 140°**Figure II.17**
Figure 17 Spectres FTIR de : (A) lignine originale et (B) lignines oxypropylées (LO1: 20/80/5 à 140°C) ; (LO2: 20/80/5 à 130°C) ; (LO3: 20/80/5 à 120°C).
Figure 18 Spectre ^{1}H RMN de la lignine oxypropylée 20/80/5 à 140°C
Figure 19 Spectres ^{13}C RMN de la lignine originale (a) et la lignine oxyprpylée (b)
Figure 20 Comparaison de la distribution de masse molaire de la lignine non traitée et de la lignine oxypropylée (échantillons 4, 5 et 7 choisi comme représentant de la gamme de masse molaire).
Figure 21 La viscosité en fonction la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) pour les différents échantillons de lignines oxypropylés

Figure 22 La variation de l'indice de polydispersité (PI) en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw)
Figure 23 Courbe de dosage acido-basique
Figure 24 Dosage du blanc par la soude
Figure 25 Dosage de la lignine oxypropylée (20/80/5 à 140°C) par la soude
Figure 26 Viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour une lignine oxypropylée 20/80/5 à 140°C. Les flèches indiquent le sens d'évolution du gradient de vitesse.
Figure 27 Variation de la contrainte du cisaillement en fonction du gradient du vitesse
Figure 28 Variation de Ln (σ) en fonction de Ln(γ)
Figure 29 La variation de la densité en fonction du module E de compression des mousses de RPU commerciaux et les mousses produites RPU avec des polyols à base de lignine.
Figure 30 Micrographies MEB obtenues pour des mousses de RPU commerciaux et les mousses produites RPU avec des polyols à base de lignine.

Chapitre III Adsorption des cations métalliques lourds sur un charbon de la lignine extraite de la liqueur noire

Figure 1 Effets néfastes des métaux dans les organismes
Figure 2 Modèle de l'USB
Figure 3 Représentation de la microstructure d'un charbon actif (Stoeckli, 1991).
Figure 4 Description du mécanisme d'adsorption
Figure 5 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al., 1974.
Figure 6 Représentation schématique du four tubulaire utilisé pour la pyrolyse
Figure 7 Pyrolyse de la lignine pour l'obtention du charbon
Figure 8 Montage d'adsorption par colonne (continue)
Figure 9 Spectre de rayons X des deux matériaux étudiés (**a)** : Charbon lignine et (**b)** : Charbon commercial).
Figure 10.a Images du charbon lignine obtenues en MEB à deux grossissements différents
Figure10.b Images du charbon commercial obtenues en MEB à deux grossissements différents
Figure 11 Exemple de groupement ionique susceptible d'être présents à la surface du CL
Figure 12 Diamètres des particules pour du charbon lignine et charbon commercial
Figure 13 Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur (a) le charbon lignine et de Cd^{2+} sur (b) le charbon commercial à pH 5
Figure 14 Représentation graphique de la variation de (Ln (Qe-Qt) en fonction de T pour l'adsorption du pb^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon lignine.
Figure 15 Représentation graphique de la variation de t/Qt en fonction de T pour l'adsorption du Cd^{2+} sur le charbon commercial.
Figure 16 Les isothermes d'adsorption de (a) charbon lignine et (b) charbon commercial par les ions métalliques lourds (pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et $Ni^{2+)}$
Figure 17 Modèle de Freundlich du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial
Figure 18 Modèle de Langumir du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial
Figure 19 Potentiel zêta du (a) Charbon lignine et (b) Charbon commercial vierges
Figure 20 Comparaison de potentiel zêta en fonction de pH du (a) charbon lignine vierge+ métal et (b) charbon commercial+ métal à une concentration constante.
Figure 21 Potentiel zêta en fonction de la Concentration de (a) charbon lignine+métal et (b) charbon commercial+métal à pH5
Figure 22 La courbe Ln(Qe/Ce) en fonction de 1/T du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial en utilisant le Nickel comme métal à pH 5.
Figure 23 Courbes de régénération du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial par l'acide nitrique (HNO3) et l'EDTA en utilisant le Nickel comme métal.
Figure 24 Représentation schématique de la colonne d'adsorption.

Figure 25 Taux d'élimination lors de lit fixe colonne adsorption de solution Pb^{2+}: concentration initiale: 24 et 37 $mg.L^{-1}$ respectivement pour le charbon lignine et commercial; débit est de 5 $ml.min^{-1}$; pH = 5 et une température de 25°C.

Liste des tableaux

Chapitre I Lignine extraite de la liqueur noire d'Alfa

Tableau 1 Quantités et principaux producteurs de lignine à l'échelle mondiale
Tableau 2 Proportions des liaisons inter-unités de la lignine (Froass 1996, Marie Christine 1994)
Tableau 3 **Composition chimique de la liqueur noire (Clayton et al, 1983 ; Venkatesh & Nguyen, 1992)**
Tableau 4 Les propriétés physico-chimique de la liqueur noire.
Tableau 5 Rendement de récupération de la lignine à partir de 100 ml de liqueur noire (S.I. Mussato et al, 2007)
Tableau 6 Valeurs expérimentales trouvées pour la lignine extraite de la liqueur noire
Tableau 7 **Teneur en sucres résiduels dans la lignine extraite**
Tableau 8 Quantification des atomes de carbone par unité aromatique C9
Tableau 9 Teneur en hydroxyle phénolique dans la lignine déterminée par la méthode spectroscopie UV/ visible.
Tableau 10 **Analyse des phénols et carboxyles totaux par conductimétrie.**
Tableau 11 Masse moyenne en poids (Mw), masse moyenne en nombre (Mn) et polydispersité (Mw / Mn) de la lignine non-acétylée et acétylée.
Tableau 12 Les données provenant des expériences TGA, sous azote, obtenus pour chaque échantillon de lignine.

Chapitre II Oxypropylation de la lignine pour la synthèse de mousses rigides de polyuréthanes

Tableau 1 Propriétés des produits utilisés pour la synthèse des mousses RPU
Tableau 2 Les conditions d'exploitation liées à l'étude d'optimisation de l'oxypropylation.
Tableau 3 Caractéristiques des polyols (Indice de OH, viscosité, masse moléculaire moyenne, indice de polydispersité et Tg).
Tableau 4 Propriétés rhéologiques des polyols préparés.
Tableau 5 La densité, le module de compression et la taille moyenne des cellules obtenues pour les mousses RPU.

Chapitre III Adsorption des cations métalliques lourds sur un charbon de la lignine extraite de la liqueur noire

Tableau 1 Liste des différents bio-adsorbants et leurs capacités d'adsorption pour l'adsorption des colorants et ions métalliques rapporté dans la littérature.
Tableau 2 Activation physique et chimique de la lignine (Suhas, et al., 2007).
Tableau 3 Propriétés des métaux utilisés.
Tableau 4 Rendement, Taux de cendre et analyse élémentaires des deux matériaux étudiés
Tableau 5 *:* les paramètres cinétiques de l'adsorption du CL et CC à différentes concnetrations initiales, T = 20°C
Tableau 6 Les valeurs de l'adsorption maximale du pb^{2+} et cd^{2+} et les paramètres de l'équation cinétique de pseudo- premier ordre.
Tableau 7 Les valeurs de l'adsorption maximale du pb^{2+} et cd^{2+} et les paramètres de l'équation cinétique du pseudo-second degré.
Tableau 8 Valeurs des constantes de Langmuir
Tableau 9 Valeurs des constantes de Freundlich
Tableau 10 Classification des isothermes de charbon lignine et charbon commercial

Tableau 11 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des 4 métaux par le charbon lignine et le charbon commercial.

Introduction générale

Les prédictions relatives à la disponibilité des ressources fossiles, non renouvelables dans une échelle de temps raisonnable, peuvent varier entre une et trois générations. La dépendance aux ressources fossiles doit donc diminuer de façon importante et la recherche de matière première alternative doit être soutenue. Dans, ce contexte, la biomasse peut être considérée comme une sérieuse option puisqu'elle est omniprésente. Cependant, les technologies associées à son fractionnement doivent être adaptées aux espèces locales. Actuellement, de nombreux pays ont lancé des programmes ambitieux consacrés à ces questions et certains d'entre eux ont déjà été transformés en réalisations concrètes grâce à la collaboration entre les secteurs publics et privés.

A ceci s'ajoutent des préoccupations économiques et environnementales, qui favorisent le développement de différents produits et dérivés à faible coût, fabriqués à partir des ressources de biomasses abondantes et renouvelables.

La lignine est l'une de ces ressources de la biomasse. Son application en tant que macromonomère dans la synthèse de polyuréthanes et de résines phénoliques, ainsi que comme précurseur de charbon actif, a fait l'objet de cette étude. Cette macromolécule végétale contient une variété de groupements fonctionnels de type hydroxyle (aliphatiques, phénoliques et carboxyliques) qui la rend attrayante comme macromonomère pour la synthèse des polymères. De plus, elle est aussi riche en noyaux aromatiques, bien adaptés pour produire du charbon actif. En effet, les groupements hydroxyles et les positions libres dans le cycle aromatique sont les fonctions les plus caractéristiques de la lignine, qui déterminent sa réactivité et constituent les sites cibles pouvant être exploités en chimie macromoléculaire.

La majeure partie des lignines industrielles est disponible en solution aqueuse, sous forme de liqueurs noires issues de l'industrie papetière. La liqueur noire contient également une grande variété de composés chimiques de type sucres et acides, sous-produits et dérivés des polysaccharides, extractibles et des nombreuses autres molécules constitutives du bois. La matière organique de la liqueur noire, incluant la lignine, est majoritairement brûlée dans les usines de fabrication de pâtes à papier, pour en extraire de l'énergie. Valoriser une lignine industrielle d'une manière plus rationnelle que la combustion peut constituer une voie intéressante pour tirer profit de cette source très abondante de cycle aromatique. Une fois isolée (le plus souvent, par précipitation en acidifiant le milieu jusqu'à des pH relativement bas, proche de 2), la lignine est un solide marron ayant une température de ramollissement supérieure à 100°C. La transformation de cette poudre de lignine en un liquide réactif par oxypropylation, qui fait l'objet de notre étude, est l'une des voies intéressantes pour la valorisation de la lignine.

L’oxypropylation est une réaction d'extension de chaîne qui conduit à la formation d’un polyol liquide à base de lignine, grâce à l'introduction de plusieurs fonctions éther. Cette réaction de transformation en un liquide a été reconnue comme une approche viable et prometteuse. Elle permet, entre autres, de surmonter les limitations techniques et les contraintes imposées par la nature solide de la lignine, lorsque celle-ci est utilisée comme macromonomère à des fins de synthèse. Après oxypropylation, les groupements hydroxyle, et plus particulièrement les hydroxyles phénoliques difficilement accessibles car piégées à l'intérieur de la molécule, sont libérés des contraintes stériques et/ou électroniques. La haute fonctionnalité associée à ces polyols les rend idéales pour la synthèse de mousses rigides de polyuréthanes (RPU). Plusieurs études ont révélé que les mousses RPU obtenues à partir de polyols à base de lignine présentent des propriétés isolantes, une bonne stabilité dimensionnelle et un comportement très semblable aux mousses RPU préparées avec des polyols commerciaux.

Le charbon actif (ou charbon activé) est un matériau poreux dont la surface externe et interne possède un haut potentiel de fixation par adsorption de diverses molécules contenues dans des fluides qui entrent à son contact. Ce matériau, de haute surface spécifique, est généralement obtenu en carbonisant à haute température une matière riche en carbone pour obtenir une poudre micro et nano-poreuse. Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone. Dans ce contexte, la lignine peut être considérée comme une excellente candidate.

Ce travail est consacré à la lignine issue du procédé de cuisson à la soude de l’Alfa (*Stipa tenacissima*) et à sa valorisation dans le domaine des matériaux. En effet, l’Alfa est une plante abondante en climat méditerranéen, source de fibres de bonne qualité. La lignine d’alfa a été isolée d’une liqueur noire d’usine, puis caractérisée. Elle a ensuite été chimiquement modifiée par oxypropylation. Les polyols obtenus ont été valorisés pour la fabrication de mousses de polyuréthane et de charbon actif.

Le premier chapitre concerne l’extraction de la lignine d’alfa à partir des liqueurs noires issues du procédé de cuisson à la soude, et sa caractérisation complète afin de mieux la valoriser. Plusieurs techniques ont été utilisées : spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) (sur la lignine non-acétylée et acétylée), spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), spectrométrie ultraviolette (UV), titrage conductimétrique, chromatographie d’exclusion stérique (CES), analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (TGA). Ces techniques ont permis d’établir la fonctionnalité des unités monomères (teneur en hydroxyles aliphatiques et phénoliques), la distribution de masse molaire et les propriétés thermiques de la lignine isolée.

Le second chapitre décrit l'oxypropylation de la lignine et l'utilisation des polyols obtenus dans la synthèse de mousses RPU. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été étudiés, dont le ratio lignine/réactif (oxyde de propylène). Les polyols obtenus ont été caractérisés par RMN, FTIR, titrage pour déterminer l'indice d'OH, CES, DSC, TGA et étude des propriétés rhéologiques. Ils ont été utilisés pour préparer des mousses rigides de polyuréthanes. Ces matériaux cellulaires se sont avérés avoir des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes.

Le troisième et dernier chapitre traite de l'utilisation de la lignine comme précurseur pour la fabrication de charbon. La lignine ayant été extraite par acidification, il a suffi d'effectuer une pyrolyse simple sans étape d'activation complémentaire. Le charbon obtenu a été caractérisé par granulométrie, potentiel zêta, analyse élémentaire et microscopie électronique à balayage (MEB), dans le but de pouvoir être utilisé comme absorbant. Quatre cations métalliques lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+}) ont permis de tester le pouvoir d'adsorption de du charbon de lignine d'Alfa obtenu, par comparaison à un charbon actif commercial, utilisé comme référence. L'étude comparative a porté sur différents critères : cinétique d'adsorption, isothermes d'adsorption en batch (suspension agitée) et en colonne (lit fixe), identification des paramètres thermodynamiques d'adsorption (ΔH, ΔG et ΔS), et enfin, étude de la régénération du charbon par l'acide nitrique (HNO_3) ou par l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA).

Chapitre I

Lignine extraite de la liqueur noire d'Alfa

I.1 Etude bibliographique

I.1.1 Description des procédés de fabrication de pâte à papier

La *Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (SNCPA)* située à Kasserine utilise un procédé chimique pour la fabrication de la pâte à papier qui se caractérise par une bonne résistance mécanique, un bon indice d'éclatement et de déchirure et une bonne longueur de rupture (Hajji, 2005). La chaine de fabrication de la pâte comporte 4 étapes importantes (Figure 1)

1. *Déchiquetage* : phase de préparation et de traitement de l'Alfa par dépoussiérage et découpage en brins de 5 cm.

2. *Cuisson* : phase d'extraction de la cellulose par action de la soude à 180°C pendant 13 min. La cuisson dissout la lignine qui soude les fibres de cellulose. L'Alfa est chargé dans les lessiveurs (gros autoclaves) puis la vapeur et les produits chimiques sont introduits. Lorsque la cuisson est terminée, on sépare la pâte écrue (fibres individualisées) de la liqueur noire qui est un mélange de substances chimiques et de lignine dissoute (Hajji, 2005). Cette liqueur est utilisée après concentration comme combustible dans la chaudière de régénération (Hajji, 2005).

3. *Blanchiment* : Si on désire un papier plus ou moins blanc, il existe alors des procédés de blanchiment. Toute la lignine encore présente dans les fibres est oxydée chimiquement puis extraite de la matrice fibreuse, sans attaque chimique de la cellulose. La pâte cellulosique constituée uniquement de polysaccharides devient alors parfaitement blanche et le reste pendant de nombreuses années. Une pâte chimique écrue (non blanchie) contient 3 à 5% de lignine. Une pâte blanchie par un procédé à base de réactifs chloro-oxygénés ne contient quasiment plus de lignine.
   La lignine résiduelle d'une pâte chimique écrue (non blanchie) est brune. Cette couleur est due à la forte conjugaison des structures de la lignine, contenant des doubles liaisons C=C, des groupements phénoliques, carbonyles et quinones. Les pâtes chimiques blanchies, purifiées de la lignine et des chromophores résiduels, peuvent atteindre une blancheur de 90% (Lachenal, 1994 ; Biermann et Kronis, 1997). Le blanchiment de la pâte consiste à éliminer les substances colorantes de la pâte : lignine résiduelle et autres structures chromophores dérivées de la lignine. Il s'effectue

en plusieurs stades pour avoir une efficacité accrue. Les procédés modernes utilisent une sélection d'agents oxydants : chlore, dioxyde de chlore, oxygène moléculaire, hypochlorite de sodium, ozone, et peroxyde d'hydrogène (Dence et Reeve, 1996). Avant chaque stade de blanchiment, la pâte en suspension aqueuse, à une concentration en matière sèche de 5 à 10%, est réchauffée, imprégnée par les réactifs dans un mélangeur à haute efficacité, puis introduite dans une tour où elle séjourne le temps nécessaire à l'action des agents oxydants (Hajji, 2005). Elle est ensuite lavée dans des laveurs à diffusion ou par filtration sur tambour-laveurs en sortie du stade de blanchiment. A la SNCPA, le blanchiment s'effectue selon le procédé CEH : Chloration – Extraction alcaline à la soude – Hypochlorite de sodium pendant 8 h (Hajji, 2005). Ce type de procédé pose des problèmes sérieux sur l'environnement : émission de dioxine et de lignine chlorée dissoute (composés organochlorés). Ces composés sont persistants dans l'environnement et difficilement dégradable par les bactéries (Giguère et al., 2002). La charge en DCO (pollution chimique dissoute) est généralement très élevée sans traitement efficace d'épuration en sortie d'usine.

4. *Mise en feuille et conditionnement* : la pâte blanchie d'Alfa est mise en feuille et séchée, d'abord par pressage mécanique (3 presses), puis par séchoir thermique (séchoir à 13 étages). Elle est conditionnée en balles de 200 kg (Hajji, 2005).

Nature des lignines extraites : Les lignines commercialement disponibles sont extraites des différents types de procédés de cuisson chimique du bois et des plantes annuelles :

- la lignine extraite du procédé alcalin de type kraft, utilisant comme réactif la soude et le sulfure de sodium, dite lignine « kraft »
- la lignine extraite du procédé de cuisson à la soude, appliqué pour les plantes annuelles, dite lignine « soude »
- la lignine extraite de procédés de cuisson acide au bisulfite (bisulfite de calcium, magnésium, sodium ou ammonium). Ces lignines sont en fait des lignosulfonates très hydrophiles et très solubles dans l'eau.

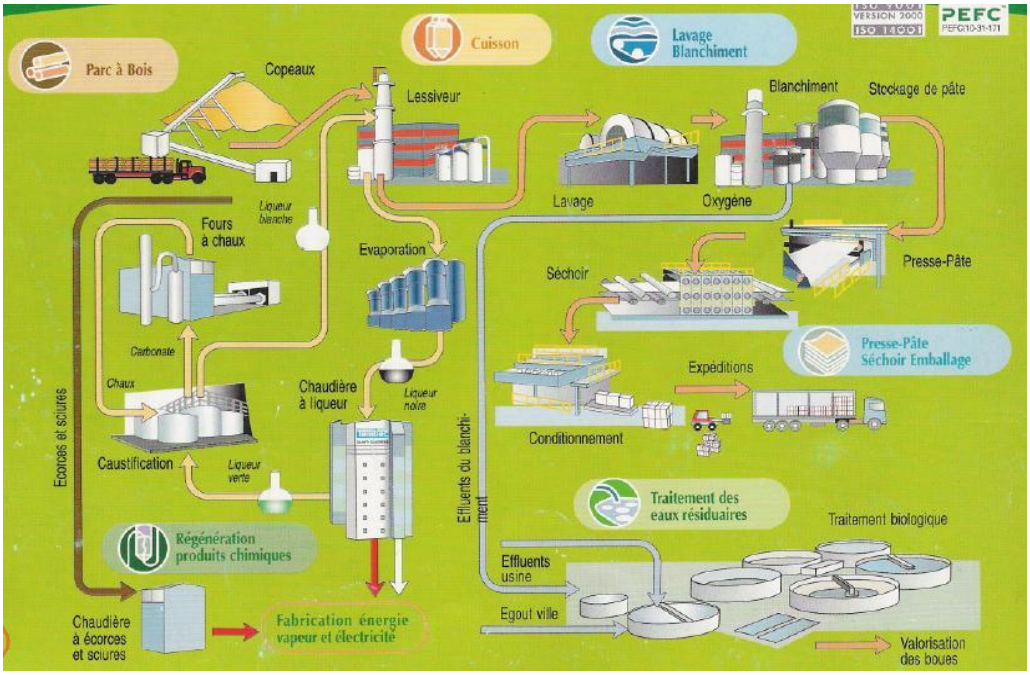


Figure 1. Schéma général du fonctionnement d'une usine produisant de la pâte à papier, incorporant un atelier de blanchiment (http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0506/bei/bei_ere/2/html/Binome1/projet/kraft.htm)

I.1.1.1 Procédé kraft

Le procédé Kraft est le plus largement utilisé industriellement pour la cuisson du bois. Ce procédé utilise comme réactifs de cuisson (contenus dans la liqueur de cuisson, dite « liqueur blanche ») un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S). Ces réactifs en phase aqueuse ont pour but de dissoudre la lignine et une fraction des hémicelluloses du bois. Après cuisson, la liqueur dite « noire » est enrichie en matière organique dissoute du bois et est fortement alcaline. Classiquement, la lignine Kraft est extraite de la liqueur noire par précipitation en milieu acide, en utilisant des acides minéraux comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Cependant, cette partie précipitée ne concerne qu'une faible fraction de la liqueur noire, la majeure partie étant évaporée puis brûlée en chaudière de régénération, afin de produire de l'énergie.

Pendant la cuisson, la lignine du bois est dépolymérisée principalement par clivage des liaisons éther aryle-alkyle (Chakar et Ragauskas, 2004 ; Lora, 2008), qui constituent plus de 70 % des liaisons inter-unités dans la lignine native. La fraction soluble obtenue (lignine kraft, LK) est enrichie en groupements phénoliques libres lui conférant une forte solubilité en milieu alcalin du fait de l'ionisation des fonctions phénol, dont les pKa se situent entre 7,5 et 12. Des fonctions acides carboxyliques, minoritaires, sont également présentes. Des réactions de

condensation impliquant la formation de nouvelles liaisons carbone – carbone se produisent en fin de cuisson entre fragments de lignine solubilisés, ou entre fragments de lignine et polysaccharides, en phase liquide ou en phase solide. Elles augmentent si la cuisson est inutilement prolongée, ou si l'alcalinité forte est trop faible, du fait de la consommation de la soude. Elles sont défavorables à la solubilisation de la lignine et à sa dépolymérisation, en induisant des modifications de la structure des lignines kraft et des lignines résiduelles (lignines encore présentes dans la pâte après cuisson). Elles posent donc des problèmes pour l'élimination finale de la lignine lors des stades ultérieurs de blanchiment des fibres, intervenant après la cuisson. En raison de l'utilisation de Na_2S, les lignines kraft contiennent également de faibles quantités de soufre, ce qui n'est pas le cas des lignines issues des cuissons à la soude, réactif plus employé pour la cuisson des plantes annuelles.

Traditionnellement, les lignines kraft ou soude après concentration sont brûlées dans une chaudière dite de régénération, dont le rôle est la récupération d'énergie (vapeur à haute pression) et la régénération des réactifs de cuisson, par un cycle de caustification. Les quantités de LK non brûlées et commercialement disponibles après purification sont donc actuellement très faibles : moins de 100 000 tonnes par an (Strassberger et al., 2014), sur environ 70 Mt par an générées dans le monde par le procédé kraft (Lora, 2008).

Cependant, la quantité de lignine produite par cuisson des végétaux est supérieure à celle requise pour la production d'énergie des usines. L'émergence de procédés visant à la valorisation des lignines augmente leur valeur commerciale et leur potentiel de réutilisation pour en faire des matériaux qui peuvent entrer dans la composition de différents produits. Les nouveaux procédés développés utilisent principalement la technique classique consistant à précipiter la lignine en milieu acide, comme dans le processus LignoBoost, qui utilise l'acidification par du CO_2 (Tomani, 2010, Tomani et al., 2011). La production de lignine kraft a ainsi été accrue, et il s'agit donc d'une première étape importante vers sa transformation en un polymère ou un matériau de plus haute valeur ajoutée. Les lignines obtenues présentent un degré relativement élevé de pureté en termes de taux de cendres (matières minérales) et de sucres résiduels.

Aujourd'hui, la principale application des lignines kraft implique l'utilisation de dérivés chimiques plutôt que de la lignine elle-même. Les plus utilisés sont des dérivés sulfonés, solubles dans l'eau, dont la pureté est supérieure à celle des lignosulfonates classiques issus des cuissons au sulfites, et pouvant être utilisés dans des applications de plus forte valeur ajoutée (Lora, 2008).

Les dérivés de la lignine kraft sont habituellement utilisés comme agents dispersants et émulsifiants dans une large gamme d'applications (dispersants de colorants, dispersants agrochimiques, électrolytes de batterie, polymères conducteurs, etc.). Les lignines kraft non modifiées sont utilisées dans une moindre mesure, principalement comme émulsifiants des bitumes, antioxydants, véhicules divers, adsorbants, ainsi que dans la composition des écrans UV.

MeadWestvaco est le premier producteur mondial de lignine kraft non modifiée (par exemple, l'Indulin AT), et de dérivés. Récemment, leur position sur le marché a été renforcée par l'acquisition du business de Borregaard Lignotech qui produit des lignines kraft commerciales telles que Curan 100 et 27-11P. Ces lignines sont de haute pureté et recommandées pour les applications en polymères. Des travaux scientifiques ont été publiés visant à développer et mieux comprendre l'application potentielle de lignine comme macromonomère dans la production de matériaux polymères, composites, résines époxy, mélanges de polymères (Kubo et Kadla, 2006 ; Feldman et al., 2003 ; Thielemans et al., 2002). La liqueur noire kraft aurait été également utilisée par une société américaine (Gaylor chemicals) pour produire le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Lora, 2008).

I.1.1.2. 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. (Doherty et al, 2011 ; Scalbert et al., 1986). Son importance est significative dans les pays comme la Chine et l'Inde, ainsi que dans les autres pays asiatiques et sud-américains. 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 (Kosikova et al., 2005 ; Laurichesse et Avérous, 2013). Issues de végétaux autres que le bois, leur structure se distinguent de celle de la plupart des lignines kraft, et dans une certaine mesure, elle est propre au végétal dont elles sont issues. Outre les unités gaïacyles (G) et syringyles (S) communes aux lignines de bois feuillus, elles comportent des unités p-hydroxyphényles (H) en quantités relativement importantes. Elles sont également plus riches en sucres, en azote (associé à des résidus protéiniques), en acides carboxyliques et en silice que les lignines de bois.

I.1.1.3 Procédé au bisulfite

Le procédé au bisulfite est aujourd'hui d'importance mineure par rapport au procédé kraft (environ 7 Mt par an) (Sixta, 2008). Il est réservé à la production de pâtes dites spéciales dont une grande partie est utilisée comme pâte à dissoudre pour la fabrication de dérivés cellulosiques. Il est cependant le plus important en termes de production de lignine commercialement disponible et fournit environ 1 Mt par an de lignosulfonates (LS) (tableau 1) (Strassberger et al., 2014). La cuisson au bisulfite est basée sur l'utilisation du dioxyde de soufre aqueux (SO_2) et d'une base sulfitique (sel de calcium, sodium, magnésium ou ammonium). Pendant la cuisson, de grandes quantités d'élément soufre sont incorporées dans la structure de la lignine, sous forme de groupes sulfonates $-SO_3^-$ liés à l'atome de carbone benzylique du motif phénylpropane (C9) de la lignine. Le degré de substitution varie de 0,4 à 0,5 unités sulfonates par unité C9 (Fredheim et al., 2002 ; Braaten et al., 2003 ; Lora, 2008).

Les lignosulfonates sont des polyélectrolytes anioniques très solubles dans l'eau. La nature du contre-ion dépend de la base sulfitique utilisée lors de la cuisson (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, NH_4^+). Ils présentent des propriétés tensioactives et sont couramment utilisés dans diverses industries, comme dispersants, réducteur d'eau dans le béton, additifs dans les suspensions charbon-eau ou encore réducteurs de viscosité (Lora, 2008).

Tableau 1. Quantités et principaux producteurs de lignine à l'échelle mondiale

Type de Lignine	Production annuelle (kT/an)	Principaux producteurs
Bisulfite	1000	Borregaard LignoTech, Tembec, Domjö Fabriker, La Rochette Venizel, Nippon Paper Chemicals
Kraft	90	MeadWestvaco, Domtar (Lignoboost)
Soude	5-10	Green value
Organosolve	3	CIMV, Lignol Innovations DECHEMA/Fraunhofer Dedini

I.1.1.4 Procédé organosolve

Les solvants et les acides organiques ont également été utilisés pour produire des pâtes, par solubilisation de la lignine plus ou moins dégradée. Les pâtes issues de ces procédés sont désignées par le terme « organosolve » et il en va de même des lignines récupérées (OSL). Dans les années 1990, quelques procédés étaient opérationnels : le procédé ALCELL utilisant l'éthanol comme solvant (Pye et Lora, 1991), le procédé ORGANOCELL utilisant le méthanol (Lindner & Wegener, 1988, 1989, 1990), le processus ASAM (Alkaline Sulfite Anthraquinone Methanol) (Schubert et Fuchs, 1992), le procédé ACETOSOLV utilisant l'acide acétique (Nimz et Casten, 1985) et le procédé MILOX utilisant l'acide peroxyformique (Seisto et al., 1997). Structurellement, les lignines organosolves augmentent leur fonctionnalité phénolique, résultant du clivage acidolytique ou alcalino-terreux des liaisons éther aryle-alkyle inter-unités. Les réactions de condensation sont très limitées en raison de la présence du solvant organique. Ces lignines sont donc structurellement plus proches de la lignine native du bois que de celles des lignines produites par les autres procédés industriels. Hormis le procédé ASAM, les lignines produites sont exemptes de soufre et sont une bonne matière première pour les applications en polymères. Cependant, le coût élevé des solvants et la plus faible qualité de la pâte, par rapport aux cuissons kraft ou soude, ont inhibé l'attractivité industrielle de ces procédés. Néanmoins, certains retrouvent aujourd'hui un regain industriel du fait du développement des procédés de bioraffinerie de seconde génération, visant à produire des biocarburants et des produits chimiques à partir de la biomasse lignocellulosique. Ces procédés visent à remplacer les procédés dits de « 1re génération » utilisant les plantes réservées à l'alimentation humaine (maïs, riz, …) comme source d'amidon fermentable pour la production de bioéthanol. La viabilité économique des bioraffineries de 2^{e} génération nécessite une approche intégrée incluant outre la production d'éthanol, la valorisation d'un nombre aussi important que possible de sous-produits de la biomasse. En plus des carbohydrates, la lignine peut être isolée avec un bon rendement et une bonne pureté.

Certains procédés organosolves de nouvelle génération ont déjà atteint le stade d'usine pilote. Ils utilisent l'éthanol (Arato et al., 2005) ou l'acide formique (Delmas, 2008). Même si la quantité de lignine disponible produite aujourd'hui par ces procédés demeure très faible, leur développement pourrait contribuer à mettre sur le marché de grandes quantités de lignine sans soufre au cours des prochaines années.

I.1.2 La lignine

I.1.2.1 Généralités

En 1865, Schulze identifia les résidus solides du bois par le nom latin du bois (lignum). Suite au développement technique des procédés de fabrication des pâtes cellulosiques, l'intérêt pour la lignine, sa structure et sa réactivité s'est développé. La lignine est, après la cellulose, le biopolymère le plus abondant sur terre et constitue entre 20 à 30% du bois et de 12 à 20% des plantes annuelles. Anselme Payen (Payen, 1838) est le premier à avoir identifié la présence de lignine dans le bois, en faisant référence à un «matériau incrustant» intégrant la cellulose. Plus tard, en 1865, Schulze définit cette «matière incrustante» comme la lignine (Adler, 1977). En 1897, Peter Klason étudia la composition des lignosulfonates et c'est en 1907 qu'il a décrit la lignine comme une substance macromoléculaire.

Les deux principales ressources de lignine sont aujourd'hui l'industrie papetière et les bioraffineries. Environ 2% des 50 Mt de lignine produite chaque année par l'industrie papetière est utilisée pour la production de résines phénoliques, mousses de polyuréthane, bio-dispersants, résines époxy, etc. (Qu et al., 2015).
Du point de vue chimique, la lignine est constituée d'unités phénylpropane (C6-C3 ou C9). Les unités C9 sont reliées entre elles par des liaisons éther (C-O-C), représentant environ les deux-tiers des liaisons inter-unités, le reste étant constitué de liaisons carbone-carbone (C-C). (Harkin 1969.)

La Figure 2 représente les principales liaisons entre les unités phénylpropanes de la lignine. La liaison dominante est de type éther β-O-4, entre le carbone 4 du noyau aromatique et le carbone β de la chaîne propane latérale. L'abondance de ces liaisons est indiquée dans le tableau 2.

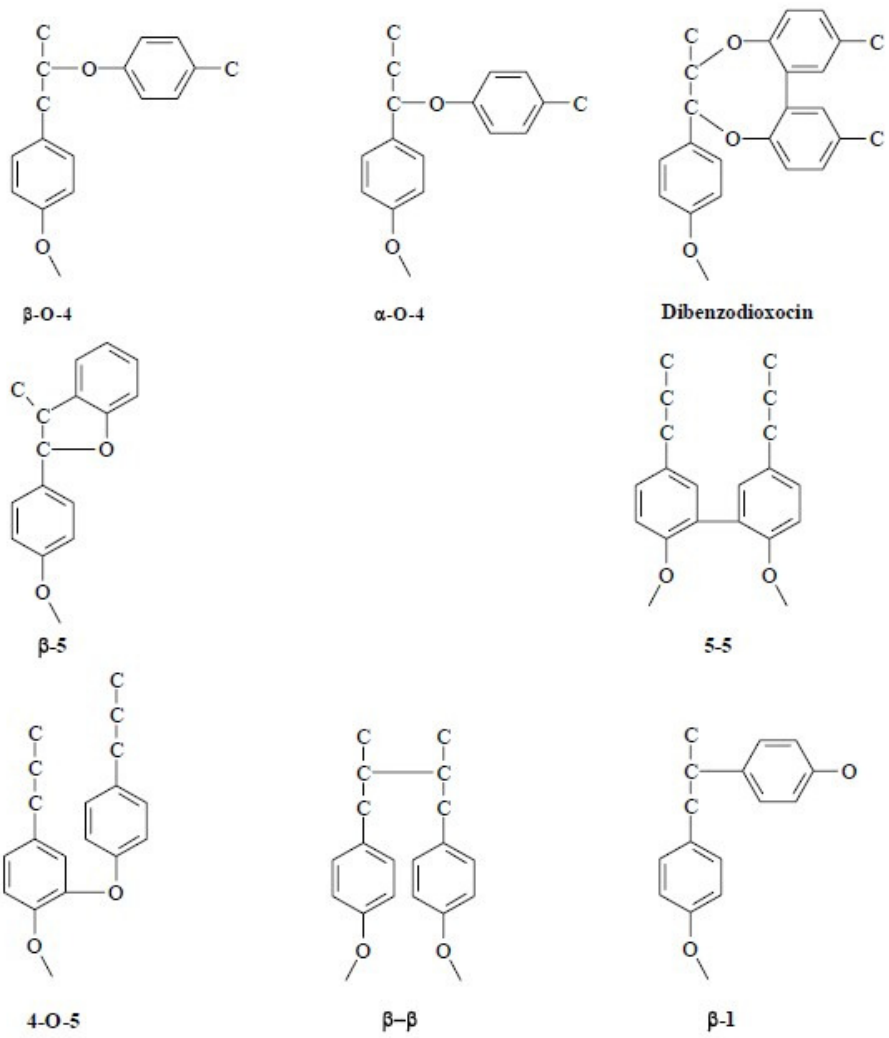


Figure 2. Principales liaisons entre unités phénylpropanes de la lignine (Froass et al., 1996)

Lors de la biogénèse de la lignine, le couplage radicalaire provoqué par des mécanismes enzymatiques entre les trois monomères précurseurs de la lignine (alcools coniférylique, alcool synapilique et alcool paracoumarylique – voir figure 3) conduit à la formation des unités gaïacyle (G), syringyle (S) et p-hydroxyphényle (H), ainsi qu'à une importante variété de liaisons inter-unités.

La structure résultante est une macromolécule complexe, dont la Figure 4 donne une idée, avec une grande variété de groupements fonctionnels et de liaisons (Abreu et al., 1999 ; Brunow et al., 1999 ; Tsujino et al., 2003 ; Ralph et al., 1998).

La liaison β-O-4 représente environ 50% des liaisons inter-unités dans le bois. Les autres types de liaisons éther (α-O-4, 4-O-5) sont minoritaires. Dans la lignine native, les liaisons C-C les plus abondantes (environ 20%) sont de type β-5, entre l'atome C5 du cycle aromatique et le carbone β de la chaîne latérale du cycle adjacent, ainsi qu'entre deux cycles adjacents

(liaisons 5-5) (Duval et Lawoko, 2014 ; Gellerstedt et Henriksson, 2008). Des structures plus complexes impliquant trois sous-unités ont été mises en évidence par RMN (dibenzodioxocines) (Karhunen et al., 1995).

Tableau 2. Proportions des liaisons inter-unités de la lignine (Froass et al., 1996 ; Régie, 1994)

Type de liaison	Structure des dimères	Pourcentage des liaisons
β-O-4	Ether phénylpropane β-aryl	45-85
5-5	Biphényle	4-25
β-5	Phénylcoumarane	9-12
β-1	1,2-diarylpropane	7-10
α-O-4	Ether phénylpropane α-aryl	6-8
4-O-5	Biphényléther	4-8
β-β	Pinorésinol	3

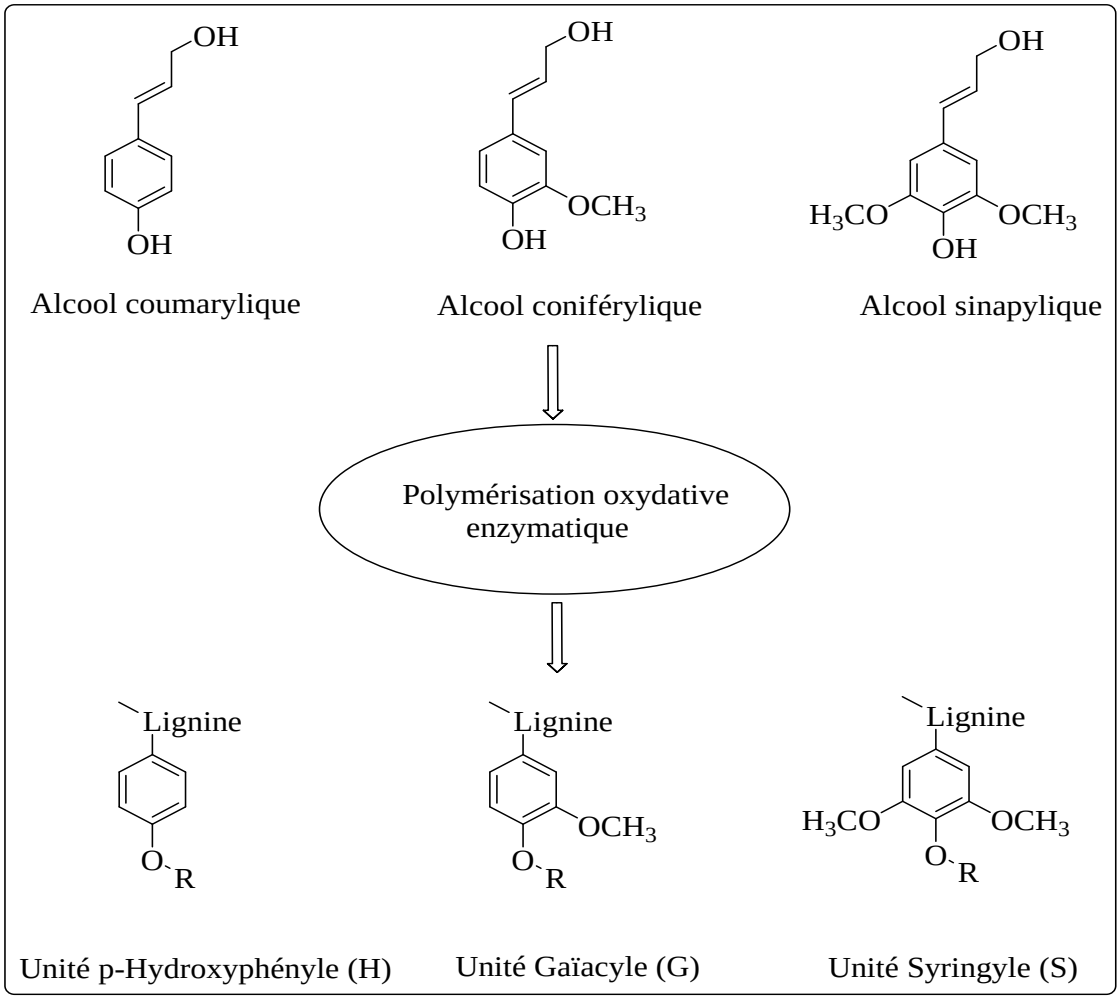


Figure 3. Monomères et unités principales impliquées dans la biosynthèse de lignine

Le type d'unités monomères (G, S ou H) et leur abondance relative dépendent de l'origine botanique de la lignine. Les lignines gaïacyle (G) sont présentes dans les résineux (gymnospermes ou bois tendres), où les structures (S) et (H) sont à l'état de traces. Dans les feuillus (angiospermes ou bois durs), les unités (G), (S) sont simultanément présentes dans des rapports divers mais les unités (H) sont en abondance très faibles. La lignine des plantes herbacées incorporent outre des unités (G) et syringyl (S) en abondance comparable, une quantité relativement importante d'unités (H) (Monteil-Rivera et al., 2013).

D'une manière générale, la lignine peut donc être définie comme un réseau polymère tridimensionnel amorphe et aléatoire, qui ne possède pas une structure uniforme et homogène, bien définie, avec des unités répétitives établies. En raison de cette hétérogénéité, il n'est pas possible d'associer une structure définie à la lignine bien que certains modèles représentatifs ont été proposés, correspondant à des études sur certaines lignines extraites. La Figure 4 est une représentation schématique d'une lignine de résineux (épicéa) proposée par Adler (1977).

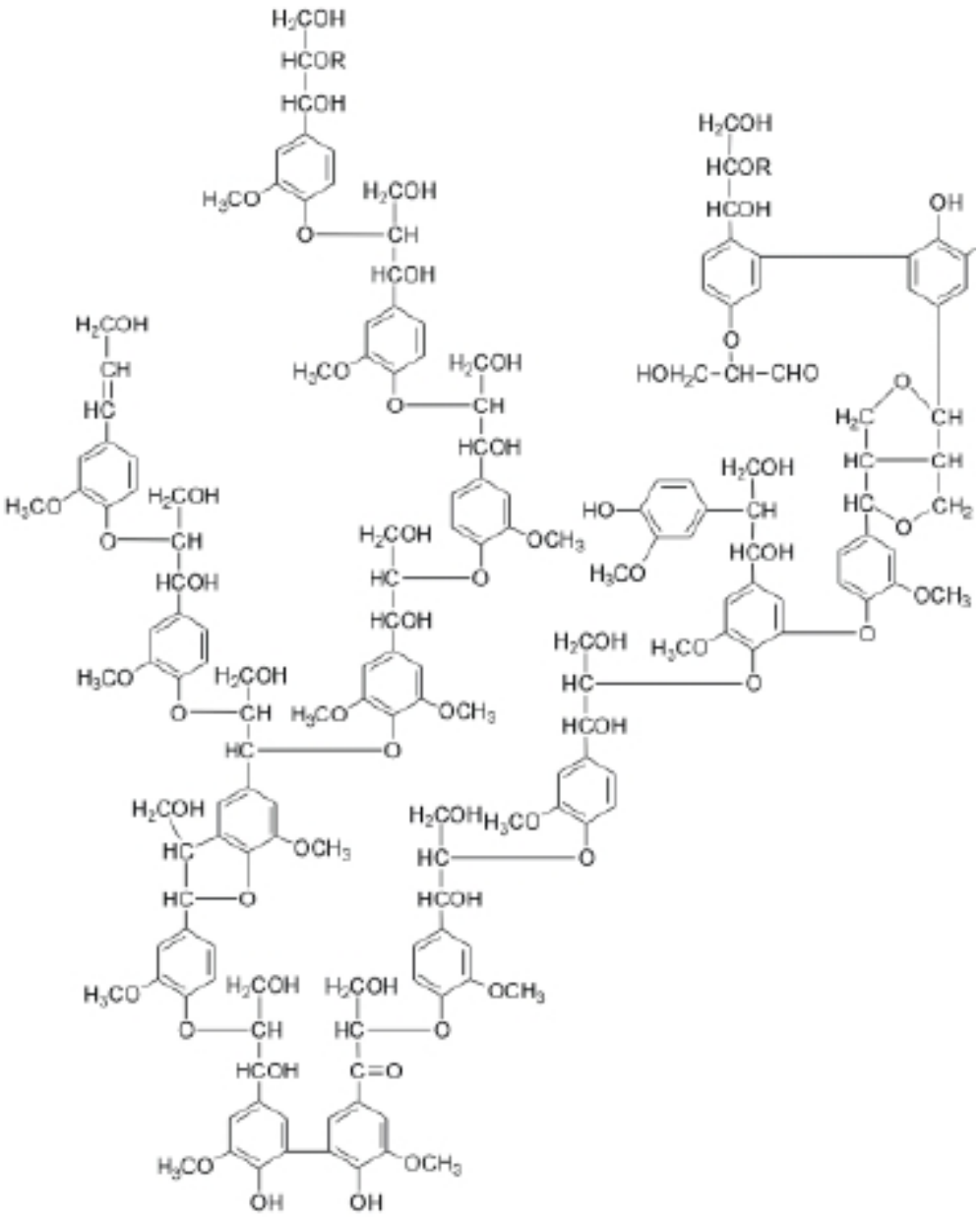


Figure 4. Structure de la lignine d'épicéa proposée par Adler (1977)

La lignine assure dans le bois et les végétaux ligneux la rigidité et la cohésion de la paroi cellulaire ainsi qu'une imperméabilité à l'eau. Elle est présente dans la paroi des fibres, dans la lamelle moyenne et les vaisseaux du xylème. Elle forme également une barrière physico-chimique contre les attaques microbiennes (Mussatto et al., 2007).

La diversité des groupements fonctionnels de type hydroxyle (aliphatiques, phénoliques et carboxyliques) rend la lignine attrayante comme macromonomère pour la synthèse des polymères (Monteil-Rivera et al., 2013 ; Lora, 2008 ; Gandini et Belgacem, 2008 ; Stewart, 2008 ; Doherty et al., 2011). Les groupements hydroxyles et les positions libres dans le cycle

aromatique sont les fonctions les plus caractéristiques de la lignine, qui déterminent sa réactivité et constituent les sites réactifs pouvant être exploités en chimie macromoléculaire.
Afin d'améliorer ou modifier la réactivité de la lignine, de nombreux procédés ont été proposés, incluant la méthylation, la déméthylation, l'acétylation, etc.
De nombreuses études réalisées au niveau du laboratoire ont visé à utiliser les lignines comme macromonomères pour préparer des matériaux plastiques techniques. Dans tous les cas, les fonctions OH (aliphatiques et phénoliques) ont été utilisées pour effectuer des polycondensations avec des fonctions acides (formation de polyesters), isocyanates (formation de polyuréthanes) ou oxiranes (formation de polyéthers) (Saraf et al, 1985 ; Glasser, 1987 ; Kringstad et al, 1987).

Comme il a été dit plus haut, les lignines industrielles disponibles sur le marché sont principalement issues des liqueurs noires papetières. La liqueur noire contient une grande variété de composés chimiques, sous-produits des sucres, de la lignine, extractibles du bois et dérivés, … La plupart d'entre eux sont toxiques et constituent une charge organique qui doit être épurée avant rejet des effluents dans l'environnement (Karam et Nicell, 1997). La récupération de la lignine de la liqueur noire après isolation donne la possibilité d'abaisser la charge organique des effluents, et par synthèse directe opérée sur les lignines purifiées, d'obtenir une grande variété de molécules et produits parmi lesquels on peut citer la vanilline, l'acide vanillique, le phénol et ses dérivés, le benzène, les agents dispersants, les émulsifiants, les chélatants, les antioxydants, les pesticides, les engrais, le charbon, les polymères, les adhésifs, les adjuvants pour le béton, les composants pour les résines, etc. (Mussatto et al, 2007).

I.1.2.3 Méthodes d'extraction de la lignine

I.1.2.3.a Extraction selon Funaoka et Abe

La méthode proposée par Funaoka et Abe (Funaoka et Abe, 1989) présente de gros avantages, parmi lesquels la facilité d'extraction de la lignine et l'utilisation d'un minimum d'équipement. La biomasse lignocellulosique est broyée à 20 mesh. Une masse de 10 g de bois broyé est mélangée à 10 g d'ortho-crésol dans un mortier afin d'obtenir un mélange homogène. Sous agitation constante, 10 mL d'acide sulfurique à 72% v/v sont ajoutés progressivement. On obtient un liquide visqueux et un changement de coloration variant de beige à vert foncé est observé.

Par centrifugation (10000 tr/min, 20 °C, 10 min), on obtient la séparation de deux phases visqueuses. En partie supérieure, on trouve la lignine solvatée dans l'ortho-crésol, et en partie inférieure, la solution d'acide sulfurique incluant la cellulose et les hémicelluloses hydrolysées. Il est également possible de visualiser une troisième phase, à l'interface des deux autres, composée d'acides gras, de résines et de lipides.

La phase supérieure est recueillie puis extraite afin de séparer l'*ortho*-crésol de la lignine. La lignine est analysée par spectroscopie FTIR et par RMN du carbone 13. L'extraction de la lignine étant très incomplète, certaines variantes utilisant d'autres solvants phénoliques d'extraction (méta-crésol, para-crésol), visant à augmenter le rendement d'extraction, ont été tentées mais sans succès.

I.1.2.3.b Extraction selon la méthode de Klason

La lignine broyée et tamisée doit être préalablement extraite par un mélange composé d'alcool-benzène ou d'acétone afin d'éliminer les extractibles lipophiles tels que les cires, les graisses, certaines résines et les gommes du bois. Elle est ensuite mélangée avec de l'acide sulfurique à 72% en poids permettant une première hydrolyse des polysaccharides. L'hydrolyse est poursuivie par chauffage sous reflux en milieu acide dilué. L'ensemble est ensuite filtré, lavé et séché à l'étuve puis pesé. Cette procédure est une méthode de référence pour la détermination de la lignine dans le bois et dans les autres matières végétales. Cependant, l'hydrolyse en milieu acide fort modifie considérablement la structure de la lignine (Stenius, 2000 ; López et al., 2010).

1re étape – Extraction du végétal au soxhlet :

Les extractibles organiques influencent la qualité de la lignine extraite et doivent être éliminés (résines, acides gras, etc.). La pré-extraction des extractibles est effectuée selon la méthode décrite par Browning (Browning, 1967). Le protocole original a été légèrement modifié par réduction des temps de pré-extraction. Cette opération nécessite l'utilisation d'un soxhlet de volume 250 mL pouvant extraire une masse de 5 g de bois, réduit en particules fines de l'ordre de 20 mesh. La durée de cette étape nécessite un temps minimal de 4 h. Un mélange toluène-éthanol dans un rapport volumique 2 :1 est utilisé. Après 4 h d'extraction, le résidu est récupéré puis séché à l'étuve à une température de 28°C.

2e étape – Traitement par l'acide sulfurique :

Le résidu extrait au soxhlet est traité par une solution d'acide sulfurique à 72% en poids. L'acide sulfurique est ajouté au résidu et on observe la formation d'une suspension gélatineuse après 30 s 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, l'hydrolyse acide est poursuivie en diluant l'acide sulfurique jusqu'à une concentration de 5% en poids.

Ce montage nécessite l'utilisation d'un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et d'un système de chauffage à reflux pendant 4 h.

Après reflux, la solution est filtrée à chaud sur creuset en verre fritté poreux d'indice de porosité 4 ou 5 (filtration très fine). Le résidu est ensuite lavé à l'eau déminéralisée jusqu'à un pH légèrement acide. Le résidu obtenu est séché à l'étuve à 105 °C sur son creuset et pesé ou analysé par spectroscopie. La lignine obtenue présente les mêmes caractéristiques générales que la lignine Klason obtenue selon le protocole de Browning (1967).

I.1.1.2.3.c 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 (Browning, 1967).

D'après Labidi et al. (1993), la délignification du bois s'effectuerait en 3 étapes. 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 β-O-4. L'étape finale correspond à l'élimination des 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.

Dans l'expérience de Browning (Browning, 1967), 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.

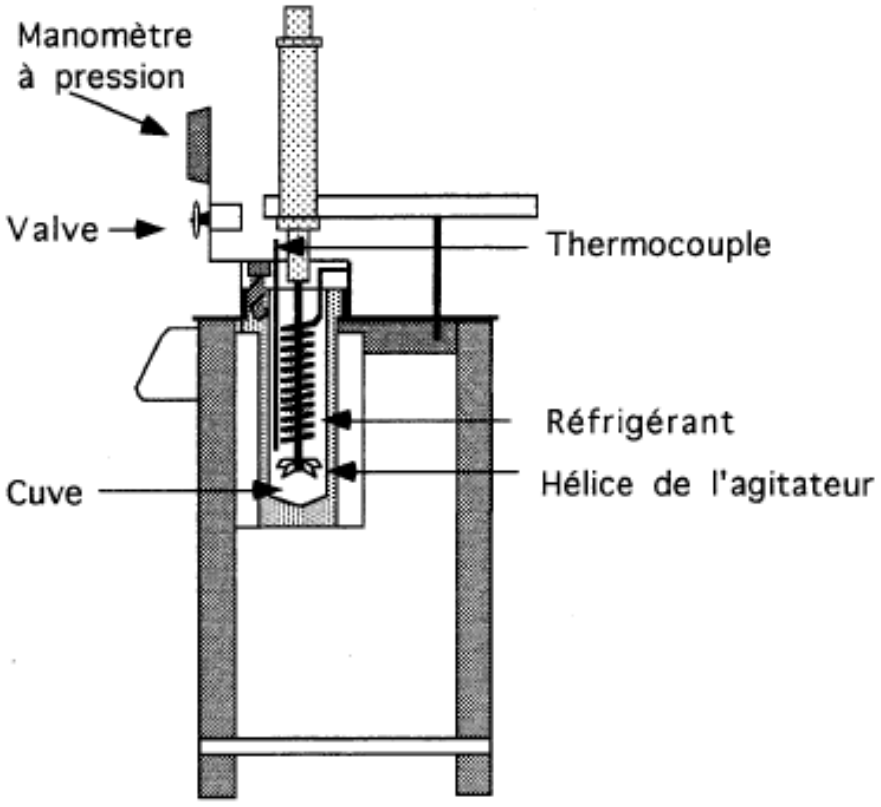


Figure 5 : Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine par Browning (1967)

I.1.2.3.d Extraction de la lignine de la liqueur noire par précipitation à l'acide sulfurique

La lignine contenue dans la liqueur noire est purifiée par précipitation en milieu acide selon la méthode décrite par Mansour et al. (1984). 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 ré-acidifiée 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. Des rendements en lignine de l'ordre de 10 à 12 % ont été ainsi obtenus sur des cuissons alcalines d'épinette noire.

D'autres méthodes d'extraction de la lignine ont été décrites dans la littérature, parmi lesquelles l'emploi de micro-ondes (Monteil-Rivera et al., 2013) et de l'ultrafiltration (Toledano et al., 2010).

I.2 Matériels et méthodes

I.2.1 Caractérisation de la liqueur noire

La liqueur noire utilisée dans la présente étude a été obtenue par le procédé à la soude, produite par la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (Tunisie). La liqueur noire est un sous-produit (déchet) de l'industrie de la fabrication de la pâte. 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 du bois, organiques et minéraux, et les résidus des produits chimiques ajoutés pour la cuisson (principalement des ions sodium, potassium, sulfate, sulfure, thiosulfate, sulfite, et carbonate). 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, et mutagène. Cette liqueur riche en lignine dégradée contient aussi des acides sacchariniques, des acides aliphatiques, des graisses, des acides résiniques et une quantité importante de polysaccharides.
La composition chimique de la liqueur noire est indiquée dans le tableau 3.

Tableau 3. Composition chimique de la liqueur noire (Clayton et al, 1983 ; Venkatesh et Nguyen, 1992)

Eléments/ Composé chimique	Quantité (g/kg de matière sèche)
Na^+	19,3
K^+	3,34
Cl	0,41
S^{2-}	1,93
NaOH	1,1
CO_3^{2-}	6,2
Na_2SO_3	0,1
$Na_2S_2O_3$	2,13
Na_2SO_4	1,23
C	21,9
H	3,33
N	0,08

Les ions Na^+ sont les principaux cations, avec des quantités négligeables d'autres cations tels que K^+, Ca^{2+},… (Clayton et al, 1983 ; Venkatesh et Nguyen, 1992). Les anions présents sont principalement les espèces soufrées et CO_3^{2-}. Les ions OH^- proviennent de la soude résiduelle. Cette composition peut varier d'une usine à une autre selon la matière première et le procédé de fabrication utilisé.

Le pH mesuré sur l'échantillon de liqueur noire de l'usine est de 11,6. La densité a été déterminée en mesurant le poids d'un volume connu de liqueur noire. Les solides totaux dissous ainsi que la teneur en eau ont été déterminés par la méthode TAPPI T264 cm-97. La matière inorganique (taux de cendre) a été déterminée par combustion de l'échantillon à 525 °C selon la méthode TAPPI T211 om-93. La matière organique est déduite par différence entre les solides totaux dissous et la matière inorganique dissoute. Ces propriétés physico-chimiques de la liqueur noire sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4. Propriétés physico-chimique de la liqueur noire analysée.

Masse volumique (kg/m^3)	862
Pourcentage d'humidité (%)	30
MS (g.mL^{-1})	0,700
MI (g.mL^{-1})	0,071
MO (g.mL^{-1})	0,629

I.2.2 Isolation de la lignine

Le protocole d'isolation de la lignine est décrit sur la Figure 6 : 100 g de liqueur noire concentrée ont été dilués dans 500 mL d'eau distillée, puis filtrés sur une toile en nylon de finesse 70 µm. Le précipité obtenu est dilué de nouveau avec de l'eau distillée et filtré sur une toile de 31 µm. La lignine est très soluble en milieu alcalin (Fengel et Wegener, 1989), mais sa solubilité diminue en baissant le pH (Mussatto et al., 2007 ; Garcia et al., 2009), la précipitation commençant à une valeur de pH proche de 6.

La précipitation acide est la méthode la plus couramment utilisée pour récupérer la lignine d'une liqueur noire de cuisson alcaline, la précipitation totale étant obtenue vers pH 2-3 (Villar, 2001).

Dans le cas présent, un ajout goutte à goutte d'acide sulfurique dilué est effectué, puis la liqueur noire est centrifugée à 4000 tr/min pendant 15 min et filtrée. La lignine précipitée est séparée soigneusement, lavée et centrifugée plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'acide jusqu'à ce que le surnageant soit neutre, puis séchée 24 h à l'air libre, puis à l'étuve jusqu'à poids constant.

Tableau 5. Rendement de récupération de la lignine à partir de 100 mL de liqueur noire analysée (Mussatto et al., 2007)**.**

pH	Rendement en lignine (g/100 mL de liqueur noire)
12,56	0,150
10,61	0,180
9,90	0,186
7,71	0,191
5,98	0,455
4,30	1,470
3,23	1,550
2,62	1,601
2,48	1,605
2,15	1,604

I.2.3 Teneur en cendre de la lignine extraite

La teneur en cendres de la lignine extraite a été déterminée selon la méthode TAPPI 211 om-93. Initialement, les creusets en porcelaine utilisés sont placés dans un four à moufle pendant 1 h à 525 °C puis refroidis à température ambiante dans un dessiccateur. Les creusets sont pesés puis 1 g de lignine est introduit. La calcination est effectuée pendant 5 h à 525 °C, puis les creusets sont pesés après refroidissement dans un dessiccateur. Toutes les déterminations ont été effectuées au moins en double.

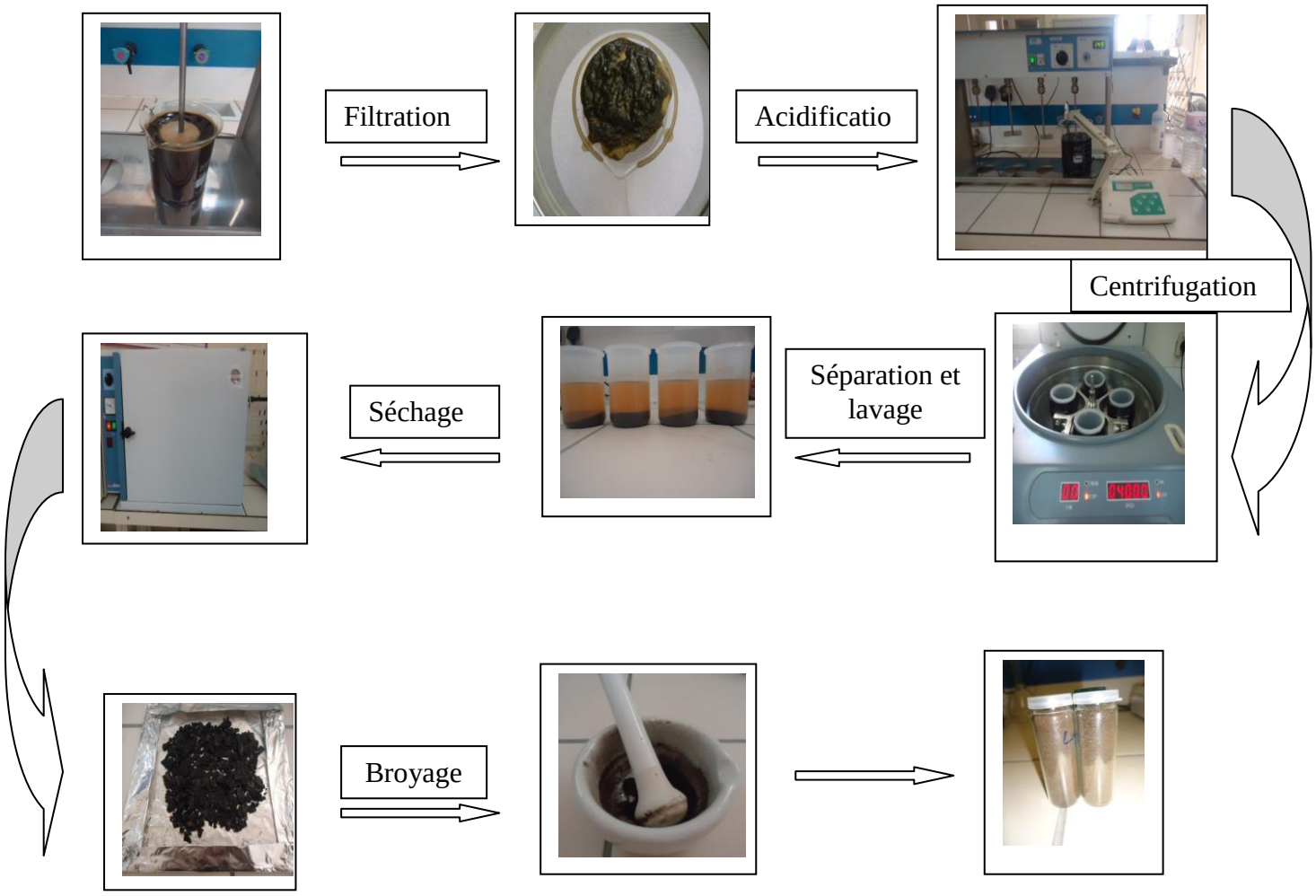


Figure 6. Protocole d'extraction de la lignine

I.2.4 Détermination de l'acidité et de l'alcalinité de la lignine

L'échantillon de lignine (1 g) est placé dans un Erlenmeyer de 100 mL, puis une solution aqueuse neutre est ajoutée (eau désionisée). La suspension est laissée sous agitation pendant 1 h et le pH est mesuré. Si le pH est supérieur à 7, la suspension est titrée avec une solution acide jusqu'à pH neutre. Si le pH est inférieur à 7, la suspension est titrée avec une solution alcaline jusqu'à pH neutre. L'acidité ou l'alcalinité, exprimée en mol/g, est déterminée en utilisant l'équation 1.

$$\textbf{Acidité/Alcalinité} = \frac{V1 * C}{W * 1000} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec :

V1 : volume de la solution acide ou basique nécessaire pour la neutralisation, en mL.

C : concentration de la solution acide ou basique, en mol/L.

W : masse de la lignine, en g.

I.2.5 Analyse des sucres dans la lignine

Le protocole utilisé est celui utilisé dans la thèse de Danièle Cardona-Barrau (1999), utilisant l'acide trifluoroacétique (TFA), qui permet d'obtenir des conditions d'hydrolyse des sucres plus douces qu'avec l'acide sulfurique.100 mg de lignine sont hydrolysés par 15 mL de TFA 2 N pendant 4 h sous reflux. Le mélange est ensuite filtré sous vide sur creuset filtrant en verre fritté n° 4, et le filtrat est récupéré. La fiole à vide est rincée 3 fois avec 5 mL d'eau distillée et les eaux de lavage sont jointes au filtrat. Celui-ci est extrait 3 fois de suite par 10 mL d'éther éthylique dans une ampoule à brome. La phase aqueuse est récupérée et évaporée à sec. Le résidu est repris dans 2 mL d'eau ultra-pure et analysé par chromatographie ionique (appareil ICS 5000, Dionex Thermo Scientific, colonne PA 10, éluant NaOH 100 mM à 1 mL/min).

I.2.6 Acétylation de la lignine

600 mg de lignine sont dissous dans environ 10 mL d'un mélange pyridine-anhydride acétique 1 : 1 dans un ballon de 1 L à fond rond bouché. 5 mL de chaque solvant est ajouté et le mélange est laissé sous agitation à 250 tr/mn pendant 24 h. En fin de réaction, 200 mL d'éthanol est ajouté dans le ballon, gardé sous agitation à 250 tr/mn pendant 30 min. Le contenu du ballon est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif placé sous la hotte. On recommence les étapes d'addition d'éthanol et d'évaporation une dizaine de fois pour bien éliminer l'excès de pyridine et d'anhydride acétique, jusqu'à obtention d'un résidu sec. La lignine acétylée est séchée par lyophilisation pendant au moins 5 h. 9 mL de chloroforme sont ensuite ajoutés à la lignine dérivée après lyophilisation. Puis, on précipite cette dernière dans environ 200 mL d'éther éthylique, et on la filtre sur un creuset filtrant de capacité 50 mL en rinçant le ballon 3 fois de suite avec 10 mL d'éther afin de récupérer tout le précipité. Finalement, la lignine dérivée est filtrée sur le filtre 3 fois de suite avec 50 mL de d'éther éthylique pour permettre d'éliminer le chloroforme résiduel.

I.2.7 Analyse par spectrométrie Infra-Rouge (FTIR)

Les spectres FTIR des différentes lignines ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FTIR (Perkin-Elmer Spectrum 65), en préparant des pastilles de KBr contenant 1% en poids de lignine. Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1}, à une résolution de 4 cm^{-1}. Les spectres enregistrés sont la moyenne de 18 scans. Pour éviter l'humidité et la contamination des pastilles, la procédure suivante a été suivie: (i) la lignine et le KBr sont laissés pendant 24

h à 40 °C sous pression réduite avant préparation de la pastille ; (ii) les pastilles préparées ont été soumises au même séchage pendant 12 h avant d'être analysées.

I.2.8 Dosage conductimétrique des hydroxyles phénoliques et carboxyliques

Pour déterminer le nombre des phénols et carboxyles totaux de la lignine extraite, on prépare deux solutions différentes : un essai à blanc constitué de 500 mL d'eau désionisée auquel on ajoute 5 mL d'une solution de NaOH (1 M), et un essai contenant 1 g de lignine en poudre dissous dans 500 mL d'eau désionisée et 5 mL de NaOH (1 M). La titration se fait par une solution d'acide chlorhydrique (1 M), autant que possible assez rapidement et à l'abri de l'air. La courbe $\sigma = f(V_{HCl})$ est tracée, où σ est la conductivité de la solution, mesurée pour des intervalles de 0,5 mL de volume d'acide chlorhydrique ajouté. Pour l'essai à blanc, un seul changement de pente (de négatif à positif) est repéré à un volume V_o, correspondant au point équivalent du dosage de la soude pure (non carbonatée) par l'acide. Pour l'essai contenant la lignine, on repère 2 ruptures de pente, à des volumes V_1 et V_2. Au volume V_1, on dose la soude en excès ($V_1 < V_o$, car une partie de la soude ajoutée a réagi avec les hydroxyles phénoliques et carboxyliques de la lignine), et entre V_1 et V_2, on dose les phénols et carboxyles totaux.

I.2.9 Analyse par RMN du carbone 13

Les échantillons ont été préparés en dissolvant 300 mg de lignine (acétylée ou non acétylée) dans 4 mL de diméthylsulfoxyde-d6 (DMSO-d6, 99,8%). L'appareil utilisé est un spectromètre Brüker AV III 400 MHz. Les mesures ont été réalisées avec les paramètres spectroscopiques suivants :

Sonde 10 mm BB

^{13}C quantitatifs (découplage ^{1}H uniquement pendant l'acquisition), à 100.6228 MHz – largeur spectrale 24038Hz

Délai de relaxation + temps d'acquisition = 12 s – impulsion : pw à 60°

Température : 323 K – solvant DMSO-d6

Traitement : zéro-filling suivi d'une apodisation par exponentielle LB = 10 Hz

I.2.10 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Cette méthode permet un dosage rapide et sélectif des hydroxyles phénoliques de la lignine. Elle est basée sur l'enregistrement des spectres d'absorption différentielle de lignine dissoute dans un mélange dioxane-eau : entre pH 12 et pH 6, d'une part, et entre pH 13 et pH 6,

d'autre part. La quantification des fonctions phénoliques est effectuée par comparaison aux spectres de composés modèles phénoliques de la lignine (unités monomères), et l'enregistrement des spectres différentiels entre deux pH permet d'étudier l'influence de l'ionisation du phénol.

Le protocole est le suivant : 20 mg de lignine sont dissous dans un mélange de 10 mL de dioxane pur et 10 mL de soude 0,2 M (solution mère). Trois solutions filles sont préparées : la solution de référence à pH 6, obtenue en prélevant 4 mL de solution mère dans une fiole jaugée de 50 mL, puis complément à 50 mL avec une solution tampon à pH 6. La seconde solution, à pH 12, est préparée similairement, mais en utilisant un tampon à pH 12 comme complément à 50 mL dans la fiole jaugée. La troisième solution, à pH 13, utilise de la soude 0,2 M comme complément.

Les spectres différentiels (pH 12 – pH 6) et (pH 13 – pH 6) sont enregistrés entre 200 et 400 nm ; les maxima d'absorbance vers 300 nm et 360 nm sont enregistrés.

Quatre types de fonctions phénoliques peuvent être distingués (Gärtner et al. 1999)

- structures phénoliques non condensées en C_5, non α-carbonylées,
- structures phénoliques condensées en C_5, non α-carbonylées,
- structures phénoliques non condensées en C_5, α-carbonylées,
- structures phénoliques condensées en C_5, α-carbonylées.

Les résultats obtenus par ce dosage peuvent ainsi être comparés aux hydroxyles totaux obtenus par dosage conductimétrique ou par RMN du carbone 13 sur la lignine acétylée.

I.2.11 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) a été utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne en poids et en nombre des lignines (M_w et M_n) ainsi que la dispersité (M_w/M_n) du polymère. La chaîne chromatographique utilisée est constituée des éléments suivants : une pompe-passeur d'échantillon, intégrant un dégazeur de solvant, de type GPCmax VE 2001 (Malvern), un four à colonnes ChromTech chauffé à 70 °C, un détecteur à diffusion de lumière laser di-angulaire de type Viscotek 270 Dual Detector, et un réfractomètre différentiel de type Viscotek VE3580 RI Detector. Les colonnes utilisées sont de type PolarGel-M (Varian), 300×7.5mm : montage de 2 colonnes en série et d'une pré-colonne PolarGel-M. La phase mobile est composée de DMAc-LiCl à 0,5% en poids. Les échantillons ont été soumis à une acétylation en vue de renforcer leur solubilité dans la phase mobile. Un programme Excel-VBA de calcul des masses molaires moyennes et de la distribution de masses molaires a été utilisé afin de traiter les résultats obtenus, en référence à une échelle de calibration des colonnes utilisant des standards de PMMA.

La préparation des échantillons de lignine (acétylée ou non acétylée) à injecter suit les étapes suivantes : 0,04 g de lignine sont dissout dans 15 mL de solvant DMAC/LiCl (0,5%) et mis sous agitation pendant au moins 24 h. A la fin, on ajoute 5 mL de solvant et à l'aide d'une seringue en verre, on prélève quelques mL de la solution homogénéisée et on les dépose dans le flacon (vial) d'injection, après filtration à travers un filtre seringue en PTFE de porosité 0,45 µm.

I.2.12 Analyse thermique

I.2.12.1 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Une analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée dans un analyseur TGA/SDTA RSI de Mettler Toledo. Les échantillons de 5 mg ont été chauffés de 25 à 800 ˚C à un débit de 10 ˚C par minute sous flux d'azote constant, qui fournit une atmosphère inerte lors de la pyrolyse et permet l'extraction des gaz et des produits condensables qui pourraient, s'ils n'étaient pas extraits, entraîner des interactions secondaires en phase vapeur.

I.2.12.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les expériences de DSC ont été réalisées sur un appareil TA Instruments Q100 à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère inerte d'azote (50 mL/min). Avant l'analyse, les échantillons de lignine sont préalablement séchés sous vide à 40 °C pendant 24 h. Ensuite, environ 5 mg ont été pesés et encapsulées dans une capsule en aluminium. Deux essais consécutifs ont été effectués. Lors du premier balayage, les échantillons ont été chauffés de -100 à 200 °C, puis refroidis rapidement dans de l'azote liquide afin d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. Le second balayage est ensuite réalisé de -100 à 200 °C et le thermogramme obtenu permet de déterminer la température de transition vitreuse Tg (point au milieu de la plage de température à laquelle la variation de la capacité thermique se produit).

I.3 Résultats et Discussions

I.3.1 Détermination de l'acidité et de l'alcalinité de la lignine

Le calcul de l'acidité nous donne une idée sur le taux des impuretés acides non liées à la macromolécule de lignine et qui proviennent du procédé d'isolation par précipitation en milieu acide. La solution est dosée par l'hydroxyde de sodium 0,5 M jusqu'à pH neutre. La mesure de pH initiale et la valeur de l'acidité sont indiquées sur le tableau 6. Ces résultats

montrent qu'après précipitation et lavage de la lignine, celle-ci contient encore une certaine quantité d'impuretés acides.

Tableau 6 : Valeurs expérimentales de l'acidité de la lignine extraite de la liqueur noire

échantillon	Masse en g	pH initial	Volume V_1 en mL	Concentration de NaOH mol/L	Acidité mmol/g
Lignine	1,5	4,5	10	0,5	3,33

I.3.2 Analyse des sucres

La nature des sucres neutres (arabinose, galactose, glucose, mannose et xylose) associés à la lignine résiduelle dépend de l'origine botanique, du procédé de cuisson et du procédé d'isolement et de purification de la lignine. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7, correspondant à différentes répétitions d'analyse en faisant varier la dilution et la quantité injectée d'échantillon. On observe que les sucres en C5 (pentoses) sont largement dominants (xylose et arabinose), alors que les sucres en C6 (glucose, galactose) sont très peu présents ; et on notera, en particulier, l'absence totale de mannose. Par conséquent, les seuls sucres ou hémicelluloses qui subsistent au contact ou associés à la lignine résiduelle sont de type arabinoxylane, et on note l'absence totale de mannanes.

Tableau 7 : Teneur en sucres résiduels dans la lignine extraite

	Injection							
	1	**%**	**2**	**%**	**3**	**%**	**4**	**%**
	(100/5)		**(100/10)**		**(250/5)**		**(500/5)**	
Arabinose	21,4	26,8	11,8	27,7	27,1	27,7	41,5	26,1
Galactose	2,3	2,9	1,0	2,4	3,0	3,1	4,6	2,9
Glucose	3,2	4,0	1,5	3,4	4,0	4,1	6,6	4,2
Xylose	52,9	66,4	28,3	66,5	63,8	65,1	106,4	66,9
Total	79,7	100	42,5	100	97,9	100	159,2	100

Note : pour chaque injection, on indique la masse de sucre analysée (colonne de gauche) et le pourcentage de chaque sucre ramené à un total de 100% (colonne de droite).

I.3.3 Caractérisation structurale

I.3.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges obtenus pour les lignines acétylée et non-acétylée sont présentés sur la figure 7. Les attributions des bandes ont été basées sur des données de la littérature (Cateto et al., 2008, Nadji et al. 2005).

Les différences principales entre les échantillons de lignine portent sur les signaux dus à l'acétylation, avec la présence du groupement C=O vers 1740 cm^{-1} dans le cas de la lignine acétylée, et l'absorption du groupement OH vers 3425 cm^{-1}, moins intense pour la lignine acétylée. Les groupements CH sont observés à 2923 cm^{-1} pour la lignine non acétylée et à 2939 cm^{-1} pour la lignine acétylée. On identifie les bandes caractéristiques des unités syringyle (S), gaïacyle (G) et p-hydroxyphényle (H), qui permettent de distinguer les différents types de lignine (G, GS, HGS). La bande à 1357 cm^{-1}, propre aux noyaux (S), la bande à 830 cm^{-1} liée aux groupements CH dans les noyaux (S) et (H)) et la présence d'une bande d'absorption à 1220 cm^{-1} propre au noyau (G), permet de considérer que le squelette de cette lignine est de type HGS.

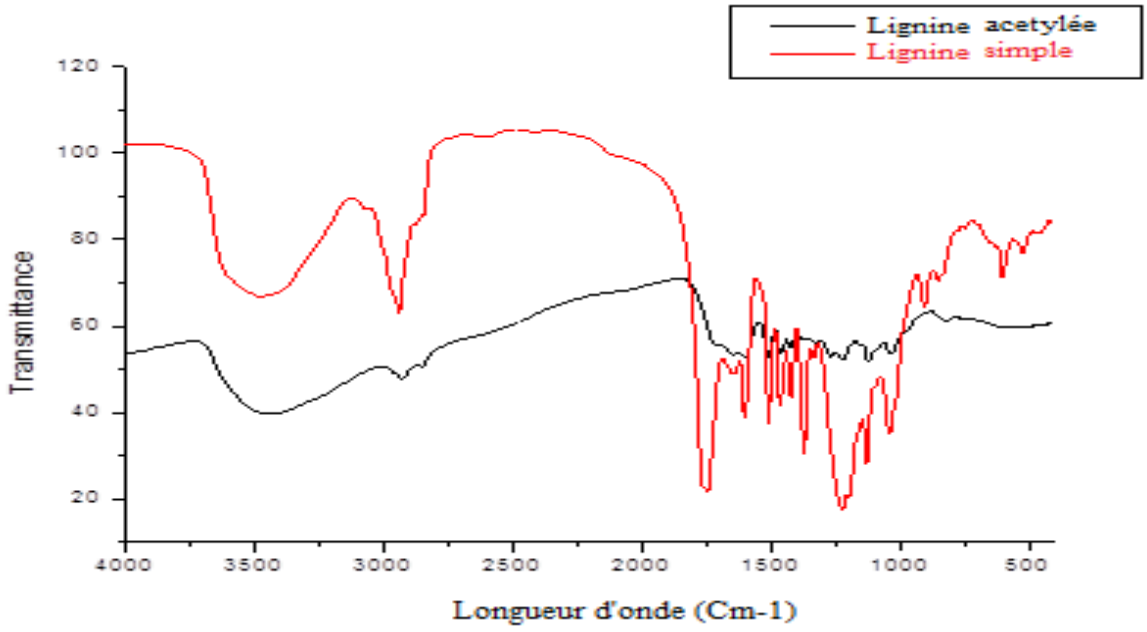


Figure 7. Comparaison des spectres FTIR de la lignine non-acétylée (rouge) et acétylée (noir)

I.3.3.2. Spectres ^{13}C- RMN

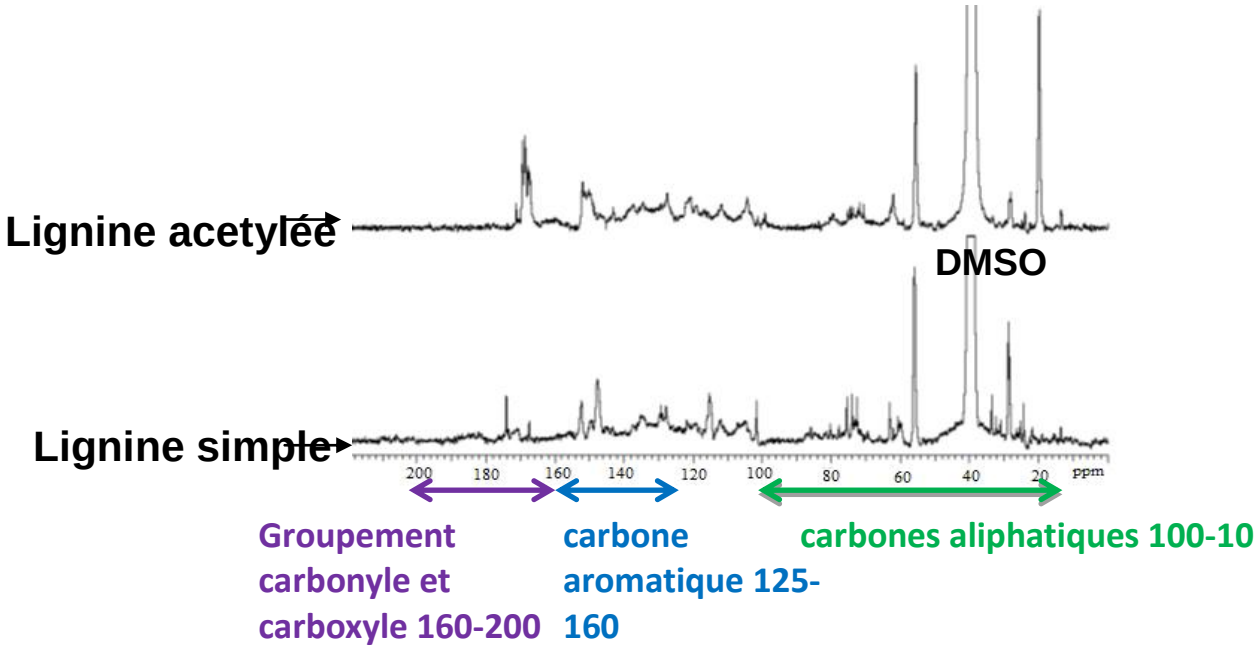


Figure 8. Spectres ^{13}C RMN de la lignine simple et de la lignine acétylée

Les limites d'intégration des spectres RMN du carbone 13 de la lignine simple ont été choisies de la manière suivante : carboxyles et carbonyles entre 160 et 200 ppm, méthoxyles de 54 à 58 ppm, C des β-O-4 entre 81 et 88 ppm, et CH aliphatiques entre 48 et 100 ppm. Sur le spectre de la lignine acétylée, la teneur en hydroxyle est calculée en prenant les limites d'intégration suivantes : alcools primaires entre 169,4 et 170,4 ppm, alcools secondaires de 168,5 à 169,4 ppm, et hydroxyles phénoliques de 165,8 à 168,5 ppm.

Les valeurs obtenues des intégrales des signaux sont normalisées par rapport à l'intégrale des unités C9 (phénylpropane).

La quantification des atomes de carbone par unité aromatique est donnée dans le tableau 8.

Tableau 8. Quantification des atomes de carbone par unité aromatique[2]

Echantillon	C=O des carbonyles 160-180 ppm	OCH_3 52-57 ppm	CH[1] aliphatique 46-100 ppm	β-O-4 81-88 ppm	Aromatique	
					CH 100-125 ppm	Cquat 125-160 ppm
Lignine	0,41	0,67	1,82	0,42	2,88	3,64
Lignine acétylée	2,28	0,82	0,32	0,05	2,71	3,51

[1] obtenu en faisant la différence entre l'intégrale à 95,29 – 46 (CH aliphatique + OCH_3) et l'intégrale 57,27 – 52,524 (groupement OCH_3)

[2] précision des résultats d'environ 5 à 10%.

A partir de ces résultats, les hydroxyles totaux dus aux alcools et phénols libres peuvent être obtenus par différence des C=O dans la lignine acétylée et dans la lignine non-acétylée, l'abondance des premiers étant due aux fonctions ester. La différence trouvée est de (2,28 – 0,41 ≈ 1,9 OH/C9). La quantification des phénols libres (Ar-OH) peut être estimée par différence aux β-O-4, la somme des deux étant généralement proche de 1 après cuisson, en première approximation, étant donné la quasi-disparition des α-O-4, moins résistantes que les β-O-4. Le résultat obtenu, égal à (1 – 0,42 = 0,58 Ar-OH/C9), peut donc être considéré comme semi-quantitatif : il montre que les groupements phénoliques libres sont assez abondants dans cette lignine, ce qui est un bon point pour l'objectif d'oxypropylation envisagé dans cette thèse. Les analyses complémentaires des unités phénoliques libres par conductimétrie et spectrométrie UV différentielle permettront de préciser ce point important. Complémentairement à l'analyse des Ar-OH, l'analyse des β-O-4, dont l'abondance dépasse le plus souvent 0,7 unités dans la lignine de la plante originelle, fournit des informations intéressantes. Le chiffre obtenu, 0,42 unités/C9, indique une réduction significative mais sans excès des liaisons éther inter-unités (certaines lignines alcalines de bois en contiennent moins de 0,3 unités/C9 après cuisson sévère). On peut donc s'attendre à ce que cette lignine d'Alfa ne soit pas excessivement dépolymérisée après cuisson, point intéressant qui devra être vérifié par chromatographie d'exclusion stérique.

Une autre remarque concerne l'abondance assez forte des fonctions C=O dans la lignine non-acétylée, attribuables aux carboxyles (0,41 unités/C9). Il est possible que ce chiffre élevé soit dû à la présence de petites molécules d'acides organiques plus ou moins indépendantes de la lignine, facilement éliminables par acétylation (lors des opérations de filtration évaporation faisant suite à la réaction). Il sera préférable, par conséquent, pour une estimation des carboxyles totaux, de se fier aux analyses par titrage (conductimétrique).

Un dernier chiffre qui ressort de ces analyses de RMN du carbone 13 est celui des méthoxyles, très nettement inférieur à 1. La cuisson fait généralement baisser le taux de méthoxyles lié aux noyaux aromatiques de la lignine, mais ce chiffre bas nous indique que très probablement, la lignine initiale contenait déjà assez peu de méthoxyles. De fait, les lignines de plantes contiennent une proportion significative d'unités (H), par rapport à la proportion des unités (S) et (G). Il n'est donc pas anormal de constater assez peu de méthoxyles, sachant que la cuisson peut elle-même en éliminer une certaine proportion, surtout sur les unités (S) dont l'abondance en méthoxyles est double par rapport aux unités (G).

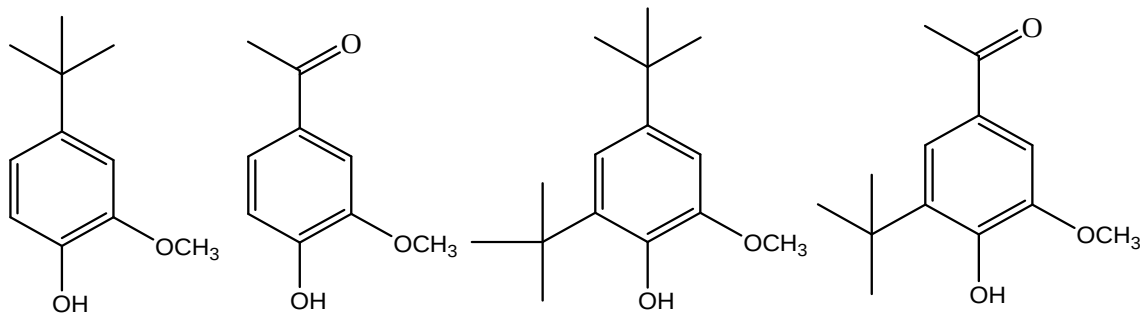
En conclusion, ces analyses montrent que l'on obtient une lignine assez propice à l'oxypropylation, probablement pas trop dépolymérisée et dont l'abondance en hydroxyles

libres est relativement importante. Les analyses présentées ci-après permettront de préciser certains chiffres.

I.3.3.3. Spectrométrie UV différentielle

Le spectre d'absorption UV différentielle Δε de l'état ionisé par rapport à l'état non ionisé de la lignine est directement enregistré en plaçant dans la cuve de référence la lignine non ionisée (solution tamponnée à pH 6).

Les structures phénoliques caractéristiques auxquelles correspondent ces spectres sont représentées sur la Figure 9. Elles se distinguent par le fait qu'elles sont condensées ou non-condensées (existence d'un carbone lié en position 5 du noyau phénolique), et contiennent ou non un groupement carbonyle conjugué en α du noyau aromatique.



Structure I Structure II Structure III Structure IV

Figure 9. Les quatre types de structures phénoliques de la lignine analysées par spectrométrie UV différentielle à trois pH.

Les spectres différentiels présentent des optima caractéristiques à différentes longueurs d'onde :

- Pour les composés de type II et IV, un minimum vers 300 nm et un maximum vers 350-360 nm
- Pour les composés de type I et III, un maximum à 300 nm.

La Figure 10, ci-après, représente les spectres UV différentiels obtenus à pH 12, et dans la soude 0,2 N. On observe effectivement les optima caractéristiques vers 300 nm et 360 nm.

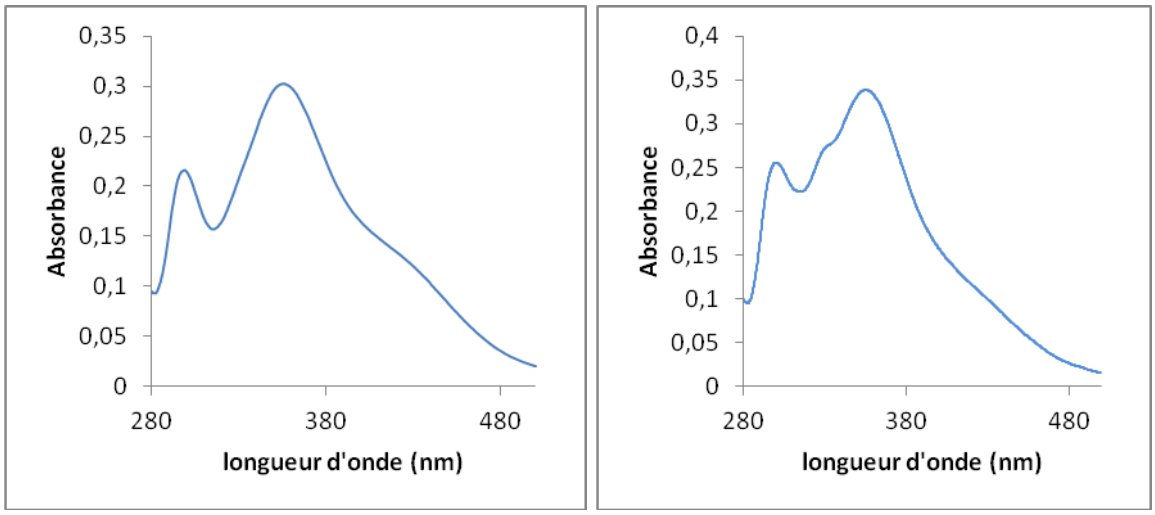


Figure 10. Spectre UV différentiel de la lignine (a) pH 12 (gauche) ; (b) NaOH (droite)

Les calculs d'abondance des différentes fonctions Ar-OH se ramènent aux équations suivantes (Gärtner et al. 1999) :

OH(I+III) = (0,425 A1 + 0,101 A1') * a

OH(II+IV)= 0,081 A1' * a

OH(I+II+III+IV)= (0,425 A1 + 0,182 A1') * a

OH(I) = (0,425 A2 + 0,101 A2') * a

OH(II) = 0,081 A2' * a

Dans ces équations, les teneurs en groupements OH sont exprimées en millimoles par gramme de lignine, avec :

a = facteur de correction = (l/C.L) * (10/17)

L = épaisseur de la cuve (1 cm)

C = concentration de la lignine en g/L = 0,08 g/L

Les absorbances mesurées sont :

Longueur d'onde	Milieu NaOH 0,2 M	Milieu tampon pH 12
300 nm	A1 = 0,256	A2 = 0,214
Maxima à 350-360 nm	A1' = 0,339	A2' = 0,302

Tableau 9. Teneur en hydroxyles phénoliques (Ar-OH) dans la lignine déterminée par la méthode de spectrométrie UV différentielle.

Types de structures	Teneur en hydroxyle phénolique	
	mmol par g de lignine	mol Ar-OH/C9[1]
Structures non α C=O, non condensées (I)	0,89	0.18
Structures α C=O, non condensées (II)	0,18	0.04
Total structures non-condensées (I+II)	1,07	0.21
Structures non α C=O, condensées (III)	0,16	0.03
Structures α C=O, condensées (IV)	0,02	< 0.01
Total structures condensées (III+IV)	0,18	0,04
Total structures phénoliques (I+II+III+IV)	1,25	0,25

[1] calculé sur la base d'une masse molaire d'unité C9 égale à 200 g/mol.

Ces résultats font apparaître qu'une majeure partie de la lignine phénolique est constituée d'unités non condensées et non porteuses d'unités carbonyle en position α du cycle aromatique. Par ailleurs, le résultat en termes d'ArOH totaux par unité C9 apparait nettement plus faible par rapport à l'estimation faite précédemment par RMN du carbone 13 (0,58 ArOH/C9).

L'estimation par RMN est probablement plus exacte, car il est connu que la méthode UV différentielle, dont les coefficients d'absorption molaire ont été établis en référence à une sélection de composés phénoliques simples, utilisés comme composés modèles de lignine, n'est pas rigoureusement exacte et est souvent considérée comme semi-quantitative, avec des résultats le plus souvent sous-estimés vis-à-vis des phénols totaux.

En définitive, la méthode par titrage conductimétrique, exposée ci-après, nous apportera un troisième résultat et permettra de conclure quant à l'abondance des hydroxyles phénoliques.

I.3.4 Détermination des groupements hydroxyles et carboxyliques par titrage conductimétrique

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Tableau 10. Analyse des phénols et carboxyles totaux par conductimétrie.

	mmol/g lignine	mol/C_9 **
Phénols totaux	1,96	0,39 ± 0,1
Carboxyles totaux	0,06	0,01 ± 0,01

** calcul basé sur une masse molaire d'unité C9 égale à 200 g/mol.

Ce dosage fait apparaître des résultats supérieurs pour les phénols totaux, par rapport aux analyses précédentes par spectrophotométrie UV différentielle. Les chiffres restent cependant en dessous de l'estimation par la RMN du carbone 13. Dans ce cas, la surestimation était évidente, puisque le calcul reposait sur l'approximation que la somme Ar-OH + β-O-4 = 1 C9/C9, alors que cette somme ne peut être qu'inférieure ou égale à 1.

Quant à la teneur en carboxyles, elle reste faible ce qui semble normal pour des lignines issues de cuissons alcalines. Ce résultat confirme aussi que la valeur de carboxyles calculée par RMN du carbone 13 sur la lignine non-acétylée, qui avait été jugées particulièrement élevée (0,41 unités/C9), était probablement due à la présence de traces d'impuretés de petites molécules acides organiques non liées à la lignine, éliminables par acétylation ou par purification plus poussée de la lignine initiale ; résultat qui coïncide également avec l'indice d'acide assez élevé qui avait été trouvé par dosage potentiométrique dans la lignine initiale (0,6 unité/C9).

En conclusion, nous retiendrons que la lignine proprement dite contient assez peu de fonctions carboxyliques et environ 0,4 groupements phénoliques libres par noyau aromatique, résultat qui reste acceptable et suffisamment élevé en vue d'une dérivation par oxypropylation.

I.3.5 Détermination de la distribution de masse molaire

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après :

Tableau 11. Masse moyenne en poids (M_w), masse moyenne en nombre (M_n) et dispersité (M_w/M_n) de la lignine non-acétylée et acétylée.

Echantillons	**M_w (Da)**	**M_n (Da)**	**M_w/M_n**
Lignine acétylée	17520	5743	3,05
Lignine non-acétylée	12758	1734	7,36

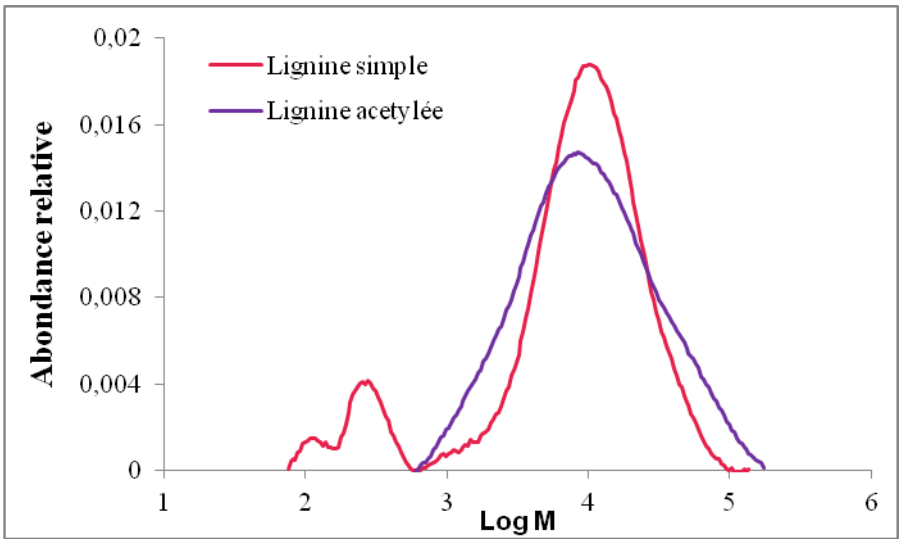


Figure 11. Comparaison de la distribution de masse molaire de la lignine simple (non-acétylée) et de la lignine acétylée

Ces analyses font apparaître une lignine de masse molaire relativement élevée et de dispersité peu élevée, par rapport aux données de la littérature sur les lignines kraft de bois. La raison est peut-être que la lignine de la cuisson Alfa est moins dépolymérisée qu'une lignine kraft de bois durant la cuisson, du fait de la cuisson relativement aisée des plantes annuelles par rapport au bois, qui nécessite une température moins élevée sans emploi de sulfure.

D'autre part, on observe que l'acétylation augmente de 25 et 50% les masses molaires en poids et en nombre, respectivement. L'acétylation semble donc avoir un effet plus important sur les chaînes courtes probablement plus riches en groupements phénoliques libres.

I.3.6 Analyses thermiques

I.3.6.1 Analyse thermogravimétrique (TGA)

La Figure 12 montre les courbes thermogravimétriques obtenues pour chaque échantillon de lignine (acétylée et non acétylée) sous atmosphère d'azote.

Le Tableau 12 résume les données expérimentales obtenues, incluant la température de dégradation (T_d) et le résidu final (% en poids) obtenu à 700 °C.

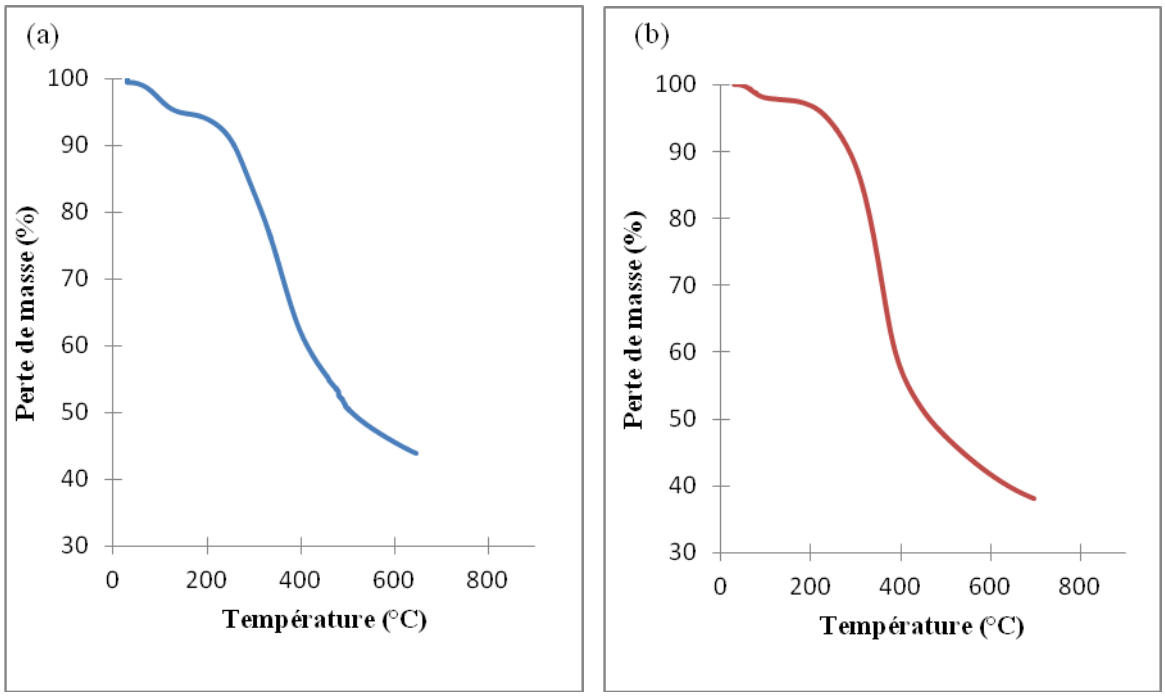


Figure 12. Courbes thermogravimétriques de la lignine non-acétylée (a) et acétylée (b).

Tableau 12. Résultats des expériences de TGA obtenus pour chaque échantillon de lignine.

Echantillons	Température de dégradation (°C)	Résidu final à 700 °C (% en poids)
Lignine non-acétylée	190	42,5 %
Lignine acétylée	215	38 %

Peu de différences apparaissent globalement au niveau des profils thermiques de dégradation des deux échantillons de lignine. L'acétylation de la lignine accroît légèrement sa stabilité thermique, mais à 700 °C, la lignine acétylée tend à donner un résidu légèrement moins important que dans le cas de la lignine non acétylée, probablement du fait de l'élimination

d'un certain nombre d'impuretés de la lignine, encore présente avant acétylation. On observe également que la perte de masse initiale à une température inférieure à 100°C est plus élevée dans le cas de la lignine non-acétylée. Cette dernière contient davantage d'humidité résiduelle adsorbée sur les groupements hydroxyles libres de la lignine, dont le nombre est considérablement réduit après acétylation (cf. spectres IR). Enfin, il est dit que généralement, l'acétylation de la lignine réduit la présence d'hémicelluloses résiduelles dans la lignine. De fait, la présence d'hémicelluloses résiduelles, en quantité plus importante dans la lignine non-acétylée, totalement dégradées à une température autour de 300 °C (plus faible que pour la lignine), est probablement la raison de la vitesse de décroissance plus faible, entre 250 et 400 °C, de la masse de la lignine non-acétylée.

I.3.6.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

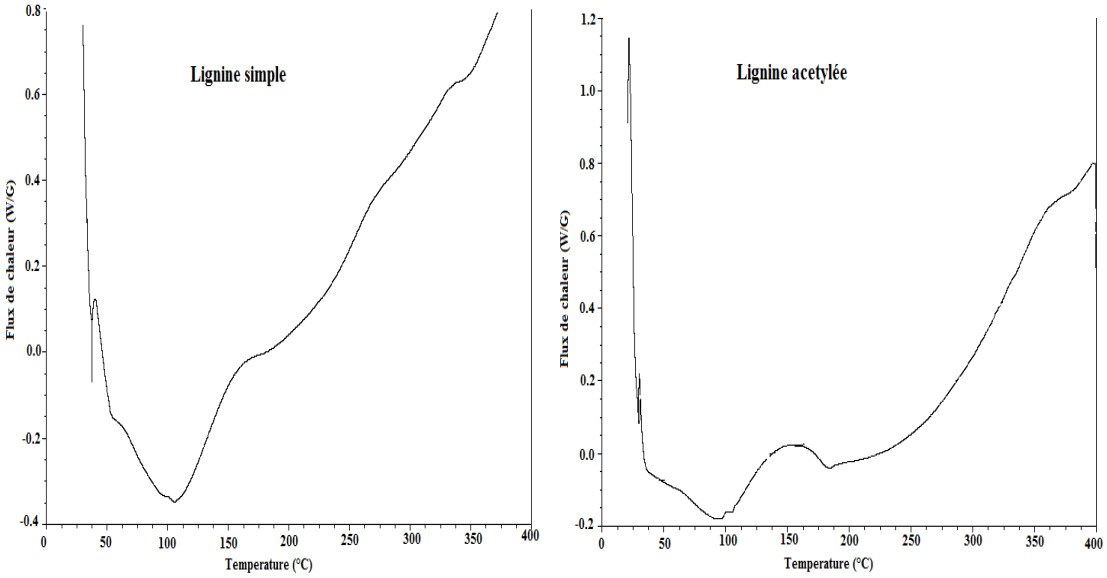


Figure 13. Courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la lignine simple et acétylée

Ces courbes, plus précises que la TGA pour l'observation des domaines de température auxquels se produisent des processus physico-chimiques, montrent globalement deux processus :

- Un processus endothermique ($\Phi < 0$) entre 40 et 150 °C, qui correspond à l'évaporation de l'eau liée à la matrice solide (après la phase de balayage initiale à l'azote, à température ambiante, qui précède les analyses DSC, destinée à évaporer l'eau faiblement liée à la matrice, ainsi que les composés organiques très volatils).

- Un processus exothermique (Φ > 0) qui débute à partir de 200 °C pour la lignine, et 250 °C environ pour la lignine acétylée. Ce second processus, qui se poursuit et s'accroît au fur et à mesure de la montée en température, correspond à la pyrolyse du matériau, lignine et polysaccharides résiduels éventuellement présents.

On constate, d'une part, que l'amplitude du 1er processus est plus faible pour la lignine acétylée (Φ et aire du pic endothermique plus faibles). La lignine acétylée est donc moins hydrophile.

D'autre part, on observe que la température à laquelle s'amorce la pyrolyse de la lignine acétylée (2nd processus) est plus élevée ; on peut donc en conclure à une meilleure stabilité thermique de celle-ci.

Cette différence de comportement thermique après acétylation est conforme aux résultats généraux de la littérature : la baisse de polarité de la lignine, du fait de la disparition des fonctions OH libres, accroît généralement l'hydrophobie et la stabilité thermique de la lignine.

I.4 Conclusion

L'ensemble de ces analyses montre une lignine alcaline de masse molaire relativement élevée et n'ayant pas subi une dégradation trop importante durant la cuisson alcaline. On note en effet un taux de phénols libres inférieur à 50%, ce qui traduit une bonne abondance de liaisons éther pour une lignine issue de cuisson alcaline, donc une dépolymérisation pas trop importante. On observe assez peu de carboxyles et une polydispersité pas trop élevée (nettement réduite après acétylation). Les autres caractéristiques, notamment thermiques, sont celles généralement attendues d'une lignine alcaline.

Cette lignine ayant de bonnes propriétés, et notamment une quantité suffisante de fonctions hydroxyle, elle sera donc apte à être utilisée ultérieurement comme polymère de base pour la réalisation de dérivés oxypropylés en vue de la formation de mousses de polyuréthane, ce qui fera l'objet des chapitres suivants.

I.5 Références bibliographiques

Abreu, H.S., do Nascimento, A.M., Maria, M.A., 1999. Lignin structure and wood properties. Wood Fiber Sci. 31, 426–433.

Adler, E., 1977. Lignin chemistry - past, present and future. Wood Sci. Technol. 11, 169-218.

Arato, C., Pye, E.K., Gjennestad, G., 2005. The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. Appl. Biochem. Biotechnol. 121, 871-882.

Biermann, C., Kronis, J., 1997. Bleaching chemistry: oxidation potentials of bleaching agents. Progress in Paper Recycling, 6(3), 65-70.

Braaten, S. M., Christensen B. E., Fredheim, G. E., 2003. Comparison of Molecular Weight and Molecular Weight Distributions of Softwood and Hardwood Lignosulfonates. J. Wood Chem. Technol., 23(2), 197-215.

Browning, L., 1967. Methods of Wood Chemistry, volume 2. Interscience Publishers, New York, 880 p.

Brunow, G., Lundquist, K., Gellerstedt, G., 1999. Lignin. In: Sjöström, E., Alén, R. (Eds.), Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 77–124.

Cardona-Barrau, D., 1999. Action de l'oxygène sur les constituants du bois et des pâtes à papier. Application à la delignification et au blanchiment. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France.

Cateto, C. A., Barreiro,M. F., Rodrigues, A. E., Brochier-Salon, M. C., Thielemans,W., Belgacem, M. N., 2008. Lignins as Macromonomers for Polyurethane Synthesis: A Comparative Study on Hydroxyl Group Determination. J. Appl. Polym. Sci., 109, 3008–3017.

Chakar, F.S., Ragauskas, A.J., Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Ind. Crops Products 20 (2004) 131.

Clayton, D., Easty, D., Einspahr, D., Lonsky W., 1983. Chemical Reactions of Wood Constituents, In: T.M. Grace, B. Leopold, E.W. Malcolmy, editors, "Pulp and paper Manufecture", Vol.5, Alkaline pulping. Atlanta: TAPPI, pp. 38-73.

Delmas, M., 2008. Vegetal Refining and Agrochemistry. Chem. Eng. Technol. 31(5), 792-797.

Dence, C., Reeve, D., 1996. Pulp Bleaching-Principles and Practice. Tappi Press, Atlanta

Doherty, W.O.S., Mousavioun, P., Fellows, C.M., 2011. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. Industrial Crops and Products 33, 259–276.

Duval, A., Lawoko, M., 2014. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. Reactive Functional Polym. 85, 78–96.

Feldman, D., Banu, D., Khoury, M., 2003. Epoxy-lignin polyblends. III.Thermal properties and infrared analysis. J. Appl. Polym. Sci. 37, 877-887.

Fengel, D., Wegener, G., 1989. Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter.

Fredheim, G.E., Braaten, S.M., Christensen, B.E., 2002. Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. J. Chromatogr. A 942 ; 191–199.

Froass, P. M., Ragauskas, M. J., Jiang, J., 1996. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. J. Wood Chem. Technol. 16(4), 347-365.

Funaoka, M., Abe, I., 1989. Rapid Separation of Wood into Carbohydrate and Lignin with Concentrated Acid-Phenol System. Tappi J., 72, 145-149.

Gandini, A., Belgacem, M.N., 2008. Lignin as components of macromolecular materials. In: Belgacem, M.N., Gandini, A. (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, Amsterdam, pp. 243–271.

Garcia, A., Toledano, A. Serranoa, L., Egüés, I., González, M., Marínb, F., Labidi, J., 2009. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. Separation and Purification Technology 68, 193–198

Gärtner, A., Gellerstedt, G., Tamminen, T., 1999. Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14(2), 163-170.

Gellerstedt, G., Henriksson, G., Lignins: Major Sources, Structure and Properties. Dans: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 201–224.

Giguère, D., Chouinard, S. Bougie, R., Flynn, F., Grondin A., (2002), Bilan annuel de conformité environnementale, secteur des pâtes et papiers, Québec.

Glasser, W. G.,1987. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 45-48.

Hajji H., 2005. Contribution à l'étude de traitement physico-chimique et biologique des rejets liquides de la SNCPA de Kasserine, Projet de fin d'études, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie.

Harkin, J. M., 1969. Lignin and its uses. http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrn /fplrn0206.pdf (Accessed on 06 May 2011).

Karhunen, P., Rummakko, P., Sipilä, J., Brunow, G., Kilpeläinen, I., 1995. Dibenzodioxocins; A Novel Type of Linkage in Softwood Lignins. Tetrahedron Letters 36(1), 169-170.

Kringstad, K., Mörck, R., Reimann, A., and Yoshida, H. Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 67, 1987.

Kosikova, B., Gregorova, A., 2005. Sulfur-Free Lignin as Reinforcing Component of Styrene–Butadiene Rubber. J. Appl. Polym. Sci. 97, 924.

Kubo, S., Kadla, J.F., 2006. Effect of poly(ethylene oxide) molecular mass on miscibility and hydrogen bonding with lignin. Holzforschung 60, 245-252.

Labidi, A., Robert, D., Pla, F., 1993. Alkaline delignification of hardwood in flow-through reactor working at a low residence time, part V. Characterization of soda lignin by 13C NMR. Holzforschung 47(3), 133-140.

Lachenal, D., 1994. Bleaching of Secondary Fibres – Basic Principles, Progress in Paper Recycling, 11, 37-43.

Laurichesse, S., Avérous, L., 2013. Synthesis, thermal properties, rheological and mechanical behaviors of lignins-grafted-poly(ε-caprolactone). Polymer 54, 3882.

Lindner & Wegener, 1988. Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process Part 1. Elemental Analysis, Nonlignin Portions and Functional Groups. J. Wood Chem. Technol. 8(3), 323-340.

Lindner & Wegener, 1989. Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process, Part 2. Residual Lignins. J. Wood Chem. Technol. 9(4), 443-465.

Lindner & Wegener, 1990. Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process. Part 3. Permanganate Oxidation and Thioacidolysis. J. Wood Chem. Technol. 10(3), 331-350.

López M, Huerta-Pujol O, Martínez-Farré FX, Soliva M. (2010). Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical Stability Degree for OM and N quality assessment http://upcommons.upc.edu/e-prints/bitstream/2117/11181/1/ SD% 20pre-print.pdf (Accessed on 12 June 2011).

Lora, J., Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. Dans: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 225–241.

Mansour, O.Y., Nagaty, A., Nsagieb, I.A., 1984. Structure of alkali lignin fractionated from Racinus communis and Bagasse, IR spectra. J. Macromol. Sci. Chem. A21 (6&7), 801-823.

Marie-Christine Régie: thèse 1994, extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine alkaline de l'épinette blanche novembre, L'université du québec

Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., Hawari, J., 2013 Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. Ind. Crops and Products 41, 356– 364.

Mussatto, S.I., Fernandes, M., Roberto, I.C., Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. Carbohydrate Polymers 70 (2007) 218–223

Nadji, H., Bruzzèse, C., Belgacem, M.N., Benaboura, A., Gandini, A., 2005. Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. Macromol. Mater. Eng. 209, 1009-1016.

Nimz, H.H., Casten, R., 1985. Organosolv Pulping with Acetic Acid, 3rd ISWPC, Vancouver, vol. 1, 265-266, August 26-30.

Payen, A., 1838. Comptes Rendus de l´Académie des Sciences Serie III - Sciences de la

Pye, E. K., Lora, J. H., 1991. The alcell process-a proven alternative to kraft pulping. Tappi J., 74, 113-118

Qu, Y., Luo, H., Li, H., Xu, J., 2015. Comparison of structural modification of industrial lignins by wet ball milling and ionic liquid pretreatment. Biotechnology Reports 6 (2015) 1–7

Ralph, R., Hatfield, R.D., Piquemal, J., Yahiaoui, N., Pean, M., Lapierre, C., Boudet, A.M., 1998. NMR characterization of altered lignins extracted from tobacco plants down-regulated for lignification enzymes cinnamyl-alcohol dehydrogenase and cinnamoyl-CoA-reductase. Proc. Natl. Acad. Sci., USA 95, 12803–12808.

Saraf, V. P., Glasser, W. G., and Wilkes, G. L., J. Appl., 1985. Polym. Sci., 30 , 2207-2224.

Scalbert, A., Monties, B., Guittet, E., Lallemand, J. Y., 1986. Comparison of wheat straw lignin preparation. I. Chemical and spectroscopic characterization. Holzforschung, 40, 119–127.

Schubert, H.-L., Fuchs, K., 1992. The ASAM Process: A New Approach for Chemical Pulping and Closing the Water Cycle. Proceedings of the 4th International Conference: New Available Techniques and Current Trends. Bologna, Italy, 19-22 May.

Seisto, A., Poppius-Levlin, K., Jousimaa, T., 1997. Peroxyformic acid pulping of non-wood plants by the Milox method. TAPPI Journal, 80(9), 215-221.

Sixta H. (Ed.), Handbook of Pulp, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.

Stenius, P. 2000. Forest Products Chemistry. Fapet Oy, Helsinki, Finlande.

Stewart, D., 2008. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. Industrial Crops and Products 27, 202–207.

Strassberger Z., Tanase S. and Rothenberg G., 2014. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. RSC Advances, 4 , 25310.

Thielemans, E., Can, E., Morye, S.S., Wool, R.P., 2002. Novel applications of lignin in composite materials. J. Appl. Polym. Sci. 83, 323-331.

Toledano, A., García, A., Mondragon, I., Labidi. J., 2010. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. Separation and Purification Technology 71, 38–43.

Tomani, P., 2010. The LignoBoost Process. Cellulose Chem. Technol. 44, 53-58.

Tomani, P., Axegard, P., Berglin, N., Lovell, A., Nordgren, D., 2011. Integration of lignin removal into a kraft pulp mill and use of lignin as a biofuelCellul. Chem. Technol. 45, 533-540.

Tsujino, J., Kawamoto, H., Saka, S., 2003. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds. Wood Sci. Technol. 37, 299–307.

Venkatesh, V., Nguyen, N., 1992. Evaporation and concentration of black liquor, In: R.P. Green, G. Hough, editors. "Chemical recovery in the alkaline pulping processes". Atlanta: TAPPI, pp. 5-12.

Villar, J. C., Caperos, A., Garcia-Ochoa, F., 2001. Oxidation of hardwood Kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. Wood Science and Technology, 35, 245–255.

Zakis, G. F., 1994. Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives. Translation Edited by T. Joyce and R. Brezny. Tappi Press, Atlanta, USA. 102 pages.

Zhao, L-W, Griggs, B. F., Chen, C.-L., Gratzl, J. S., Hse, C.-Y., 1994. Utilization of softwood kraft lignin as adhsive for the manufacture of reconstituted wood. J. Wood Chem. Technol. 14(1):127-145.

Chapitre II Oxypropylation de la lignine pour la synthèse de mousses rigides de polyuréthanes

Ce chapitre est consacré à l'utilisation de la lignine comme un macromonomère dans la synthèse de mousses rigides de polyuréthane après une modification chimique. A cet effet, la lignine déjà extraite de la liqueur noire d'Alfa a été convertie en polyols liquides par réaction d'extension de chaîne avec de l'oxyde de propylène (oxypropylation).
La formulation du polyol a été optimisée en variant le ratio entre la lignine et l'oxyde de propylène, la teneur en catalyseur et la température. L'influence des variables étudiées a été inspectée en suivant l'évolution de la distribution du poids moléculaire et du poids moléculaire moyen, l'indice d'hydroxyle, la viscosité et la température de transition vitreuse.

II.1 Etude bibliographique

II.1.1 Oxypropylation de la lignine

La préparation des polyols à faible coût à partir d'une ressource abondante et renouvelable telle que la biomasse végétale a été un sujet important dans l'industrie de polyuréthane. Dans ce contexte, la réaction d'oxypropylation a été largement appliquée et plus particulièrement à différents types de saccharides, y compris des monomères, des oligomères et des polymères. Le champ d'application principale de ces modifications chimiques de substances naturelles est d'obtenir des polyols, sous forme de liquides visqueux, qui peut être un comonomère intéressant dans la fabrication des polyuréthanes (Pavier & Gandini, 2000).
Le grand nombre de groupes OH disponibles par molécule d'un saccharide est un atout indéniable pour considérer ces molécules comme un substitut potentiel bon marché des dérivés provenant de source fossile : le pétrole. Ainsi, des polymères naturels tels que l'amidon de riz (Seow & Thevamalar, 1993), de pomme de terre (Hjermstad & Rapids, 1971 ; Kim et al., 1992), ou du maïs (Wootton & Manatsathit, 1983), la cellulose (Patton, 1971 ; Lee & Perlin, 1982), la chitine et la chitosane (Velasquez-Morales et al., 1998 ; Fernandes et al., 2008.) et les simples sucres tels que le sorbitol (Woods, 1987), mais également d'autres monomères comme le glycérol (Pruitt et al., 1960), ont été soumis à une oxypropylation dans ce contexte.
Les lignines (Hsu & Glasser, 1975 ; Hsu & Glasser, 1976 ; Wu & Glasser, 1984 ; Yoshida et al., 1987 ; Gandini et al., 2002 ; Nadji et al., 2005) ont également été étudiées par rapport à cette réaction. Dans tous les cas, l'objectif fondamental de ces travaux était de libérer les groupes OH pour les rendre beaucoup plus accessibles à une chimie ultérieure et de transformer des OH phénoliques acides en alcool aliphatique primaire ou secondaire. Dans ce contexte, leur réaction avec des molécules portant des groupements isocyanates (NCO) dans les réactions de polycondensation conduisant aux polyuréthanes a été investiguée en profondeur.

Une variété de conditions expérimentales a été appliquée à l'oxypropylation de ces produits naturels. L'oxypropylation de la lignine a fait l'objet de certains travaux antérieurs et particulièrement ceux effectués par les groupes de recherche de Glasser et celui de Gandini (Wu & Glasser, 1984 ; Gandini et al., 2002 ; Nadji et al., 2005 ; Gandini et al., 2002). Différents types de lignines ont été étudiés avec ou sans catalyseur, et en présence ou en l'absence de solvant, pour plusieurs ratios lignine / oxyde de propylène (L / OP). Différents types et quantités de catalyseurs ont également été utilisés, y compris la triéthylamine (TEA), la pyridine, le diazobicyclooctane (DABCO), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH). Néanmoins, KOH et NaOH se sont avérés plus efficaces que les bases de Lewis (Hsu & Glasser, 1975 ; Hsu & Glasser, 1976 ; Wu & Glasser, 1984 ; Gandini et al., 2002 ; De Groote, 1953 ; Hornof & Hombek, 1990). Les acides ont été également testés (Pavier & Gandini, 2000 ; Nadji et al., 2005 ; Glasser et al., 1977 ; Glasser et al., 1981 ; Still et al., 1986 ; Cateto et al., 2009), mais ils se sont avérés moins efficace et ont conduit à la formation de quantités importantes de sous-produits (éthers cycliques). Ces catalyseurs étaient ajoutés soit sous forme de granules solides soit sous forme de solutions dans un solvant spécifique ou bien, quand ceci est possible, directement dans le substrat. D'autres catalyseurs, tels que, le polyphosphazenium, le tétraphényl porphine aluminium et l'hydroxyde de césium se sont également avérés d'excellents catalyseur d'alcoxylation des groupes hydroxyle. Néanmoins, ils sont très coûteux et donc rarement utilisés (Ionescu, 2005).

L'oxypropylation de la lignine a également été réalisées en solution en utilisant des solvants organiques tels que l'acétone, le toluène, etc. Bien que sur le plan académique, ces études présentaient un intérêt certain, sur le plan industriel, ils avaient peu de chance de se réaliser (Glasser et al., 1983 ; Daniel et al., 1970).

Lors de la réaction d'oxypropylation, les groupes hydroxyles, en particulier ceux phénoliques piégés à l'intérieur de la molécule et d'accès difficile, sont libérés des contraintes stériques et / ou électroniques tel qu'il est présenté dans la figure 1. De plus, la lignine solide devient un polyol liquide, grâce à l'introduction de multiples liaisons éther.

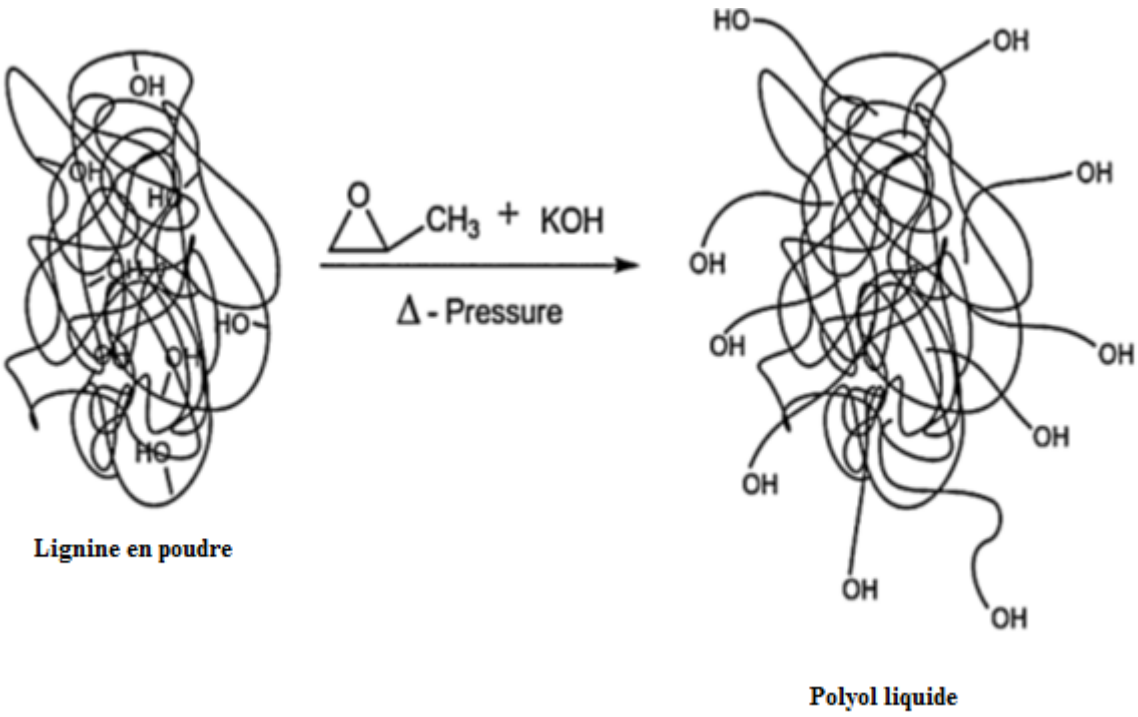
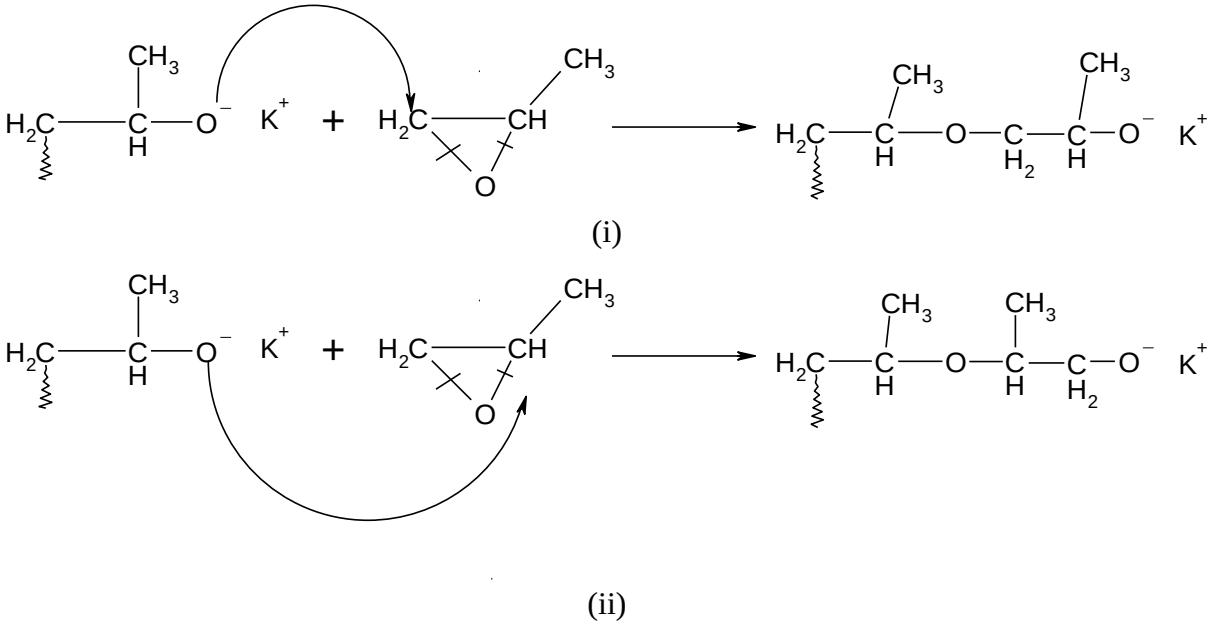


Figure 1. Libération des groupes phénoliques lors de la réaction d'oxypropylation

D'une manière générale, la réaction commence par l'oxypropylation de groupes hydroxyle par l'activation du catalyseur, à savoir, la formation d'un groupe alcoolate (RO-). Ensuite, ce groupe attaque l'anneau oxirane de la molécule d'oxyde de propylène (OP) qui donne un autre groupe alcoolate, après l'insertion d'une unité de l'OP. Ensuite, la chaîne s'allonge jusqu'à la consommation totale de l'OP.

Cette attaque est faite préférentiellement au niveau du carbone α de l'anneau oxirane en raison du faible encombrement stérique de cet atome. Par conséquent, les groupes hydroxyles seront principalement des groupes hydroxyles secondaires (94-96%) et l'enchaînement des monomères insérés est de type tête à queue (Head-to-Tail) (90%). Bien que moins probable, l'attaque du groupement alcoolate peut également se produire au niveau du carbone en position β. Cette situation, conduit à l'obtention de groupes hydroxyle primaires (4-6%). Les réactions décrites sont, en fait, une addition de type Marcovnikov impliquant l'attaque d'un groupe alcoolate fortement nucléophile sur les atomes de carbone du cycle oxirane (Ionescu, 2005). La figure 2 illustre le mécanisme d'addition pour les deux modes d'ouverture du cycle époxyde.

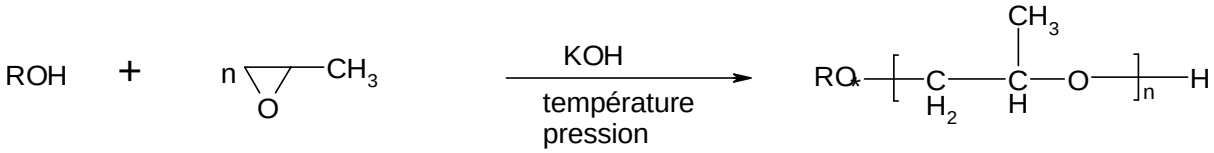


(i)

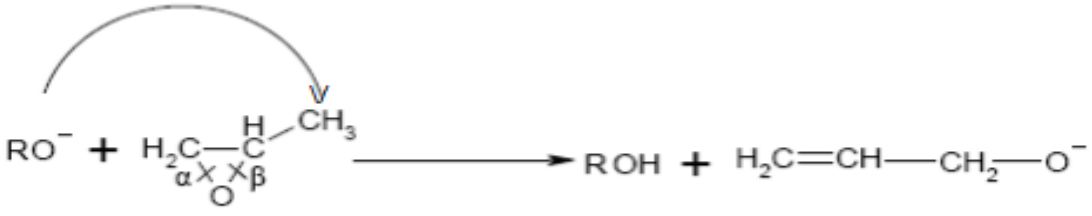
(ii)

Figure 2. Représentation schématique de la réaction d'addition de type Markovnikov : (i) attaque en position α et (ii) attaque en position β.

La réaction d'oxypropylation est toujours accompagnée de l'apparition des réactions secondaires à savoir, l'homopolymérisation de l'oxyde de propylène et l'isomérisation. L'homopolymérisation de l'OP a lieu lorsque de l'humidité résiduelle est présente dans le milieu réactionnel. Cette situation conduit à l'apparition d'espèces OH qui peuvent directement activer l'OP conduisant à la formation de propylène glycol qui est à son tour attaqué par de l'OP pour former le poly (propylène glycol) de taille plus au moins grande. L'isomérisation de l'oxyde de propylène est causée par l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupe méthyle de l'OP conduisant à la formation d'un allylate et enfin à l'initialisation de la polymérisation anionique de l'OP. Dans ce cas, des mono-alcools de polyéther avec une double liaison terminale sont obtenus comme produits secondaires. Cette réaction de transfert est favorisée lorsque des températures et des concentrations de catalyseur élevées sont utilisées (Ionescu, 2005). La figure 3 illustre les réactions secondaires qui se produisent au cours de la réaction d'oxypropylation.



(i)



(ii)

Figure 3. Les réactions secondaires qui se produisent lors de la réaction d'oxypropylation : (i) l'homopolymérisation de l'OP et (ii) réaction d'isomérisation.

Dans la réaction d'oxypropylation de la lignine, les produits de réactions secondaires, principalement le poly (oxyde de propylène) ou les oligomères de PPO, sont normalement laissés dans le mélange final étant donné qu'ils constituent des co-monomères bi-fonctionnels très utiles pour diminuer la viscosité et la température de transition vitreuse des polyols obtenus (Belgacem & Gandini, 2008).

Une représentation schématique, illustrant des réactions impliquées dans l'extension de chaîne de la lignine par l'oxyde de propylène est présentée dans la figure 4.

Oxypropylation

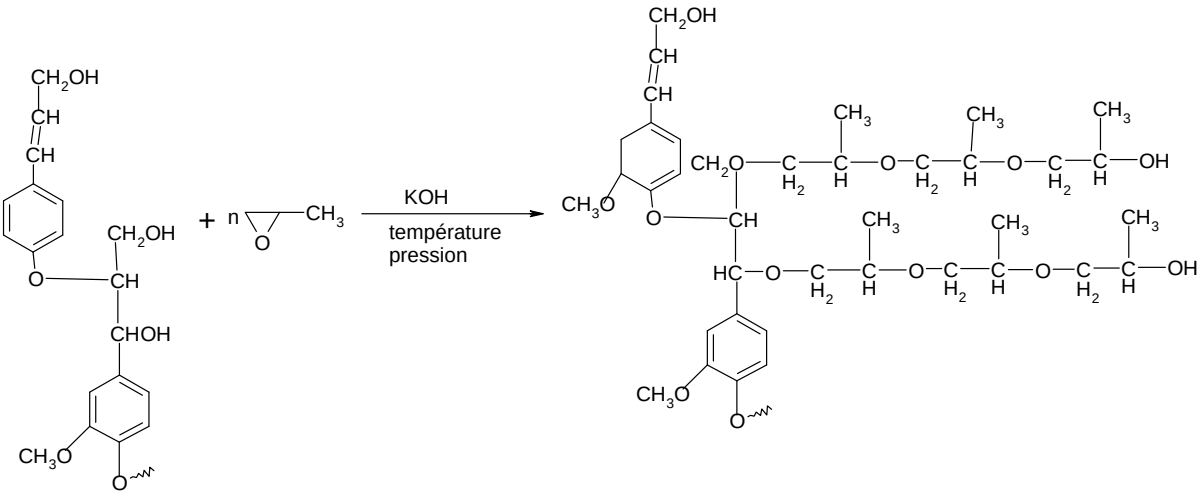


Figure 4. Représentation schématique des réactions impliquées dans l'oxypropylation de la lignine.

Selon le travail effectué par le groupe de recherche de Glasser, l'utilisation de températures et pressions très élevées, peut provoquer une auto-condensation de la lignine et conduit à l'apparition de fractions insolubles. L'utilisation de basses températures, en particulier des températures inférieures à la température de transition vitreuse (Tg) de la lignine d'origine, aboutissent à une réaction d'extension de chaîne inefficace (Wu & Glasser, 1984).

L'achèvement de la réaction d'allongement de chaîne de la lignine est également influencée par l'origine botanique de la lignine et le procédé d'extraction appliqué, comme démontré dans le travail du groupe de recherche de Gandini qui a étudié une variété large de types de lignine y compris, la lignine organosolve du bois et la lignine non ligneuse de la pâte à soude (lignine de résineux de pâte à kraft), à une procédure d'oxypropylation (Nadji et al., 2005 ; Gandini & Belgacem, 2002). Cette étude systématique a montré que les lignines avec un faible poids moléculaire et de haute pureté (lignine organosolve de feuillus et lignines de plante annuelle isolé par le procédé alcalin**)** réagissent plus facilement avec l'OP que les lignines présentant un poids moléculaire élevé et des quantités considérables de groupes carbonyle et carboxyle (lignine de résineux de pâte à kraft).

Bien que la recherche réalisée dans ce domaine ait permis de générer des connaissances précieuses pour produire des polyols à base de lignine, l'industrialisation de ces recherches n'a pas été mise en œuvre jusqu'à présent. Cette situation est causée par l'hétérogénéité de la lignine, la possibilité d'obtention d'une fraction insoluble et des conditions de fonctionnement qui nécessitent souvent des températures et des pressions élevées qui rendent le processus moins attrayant, du point de vue énergétique.

Les études consacrées à l'incorporation de polyols à base de lignine dans les matériaux polymères sont principalement axées sur la synthèse des mousses de polyuréthane rigide (RPU). Cette tendance est le résultat de la forte fonctionnalité normalement associée aux polyols à base de lignine qui les rend adaptés à cet effet (Nadji et al., 2005 ; Gandini & Belgacem, 2002). Le groupe de recherche de Glasser a effectué une série d'études relatives à l'utilisation de polyols à base de lignine dans la production d'une large gamme de matériaux, tels que des films de polyuréthane, des revêtements et des résines époxy, ainsi que des mélanges de polymères (polyols à base de lignine avec du poly (méthacrylate de méthyle), l'alcool (poly vinylique) et l'hydroxy-propyl-cellulose) et les matériaux composites.

L'étude réalisée a donné lieu à une série d'articles scientifiques et des brevets et reste jusqu'à ce jour, comme l'une des contributions les plus pertinentes à l'application de la lignine dans la synthèse de matériaux polymères (Glasser et al., 1984 ; Saraf et al., 1985 ; Ciemniecki & Glasser, 1988 ; Glasser & Kelley, 1990 ; Glasser et al., 1991 ; Hofmann & Glasser, 1993 ; Oliveira & Glasser, 1994a ; Oliveira & Glasser, 1994b ; Evtiouguina et al., 2000).

Il était en fait assez complet puisque, outre l'utilisation directe de polyols à base de lignine, d'autres approches ont été tentées, à savoir (i) la combinaison de polyols à base de lignine avec du poly(éthylène glycol) (PEG) de différents poids moléculaires et de diols de polybutadiène, (ii) le conversion des groupes hydroxyle avec l'oxyde d'éthylène pour convertir des groupes hydroxyle secondaires dans les primaires et (iii) l'utilisation de polyols à base de lignine après d'autres modifications chimiques. Dans ce dernier cas, les lignines oxypropylées ont été soumises à une modification chimique supplémentaire comprenant: (i) la chaîne de la réaction d'extension avec l'OP directement ou après un blocage partiel de groupes hydroxyle par éthylation et (ii) une extension de chaîne par polymérisation anionique avec l'ε-caprolactone.

L'objectif principal était de produire des polyols soit plus appropriés pour la synthèse de certains matériaux polymères ; soit d'améliorer les propriétés des matériaux à base de lignine pour l'utilisation exclusive de la lignine oxypropylée. Dans tous les cas, une caractérisation structurelle approfondie et l'évaluation des propriétés physiques et technologiques des lignines modifiées et les matériaux qui ont suivi a été effectuée. Les propriétés de ces matériaux ont été ensuite évaluées et des applications possibles ont été proposées sur la base de ses performances spécifiques. Un brevet décrivant un procédé d'obtention de polyols à base de lignine par réaction d'alkylation à la fois par l'oxyde de propylène et par l'oxyde d'éthylène pour produire des polyols pour la synthèse de polyuréthane a été présenté (Kurple & Kurke 2000).

Il est à souligner que les nombreux articles et brevets qui couvrent le sujet sont généralement peu disponibles dans la littérature. Il reste de la place pour une étude plus rigoureuse et argumentée sur la façon d'optimiser la réaction d'oxypropylation pour un substrat donné.

II.1.2 Mousse rigide de polyuréthane (RPU)

L'utilisation de la lignine en tant que matière première de synthèse et de remplacement partiel des résines phénol-formaldéhyde (El Mansouri et al., 2007 ; Akhtar et al., 2009 ; Muller et al., 1984 ; Saraf et al., 1985 ; Silva et al., 2009 ; Chung & Washburn, 2012 ; Ciobanu et al., 2004 ; Tan, 1996 ; Yoshida et al., 1990 ; Hatakeyama et al., 2002), et de résines époxy (Delmas et al., 2013 ; Neih et al., 1989 ; Nonaka et al., 1997). D'autres travaux plus récents ont concernés la préparation de mélange de lignine et de polypropylène (Chen et al., 2011) ainsi que des mélanges de lignine et d'un ter-polymère composé de trois blocs : le polystyrène-éthylène-butylène (Barzegari et al., 2012). Dans les deux cas, les propriétés physiques, rhéologiques et mécaniques ont été étudiées.

Les polyuréthanes (PU) sont des polymères ayant une large gamme d'applications. En effet, ils possèdent des propriétés très différentes selon les monomères de départ utilisés dans leur synthèse. En particulier, les mousses de polyuréthane sont des matériaux ayant des propriétés très intéressantes telles que la capacité d'absorption de l'énergie, particulièrement utile pour l'amortissement des chocs, et la faible conductivité thermique due à la présence d'un squelette composée de cellules plus ou moins régulières (ouvertes ou fermées) (Mosiewicki et al., 2013). Les systèmes de polyuréthane rigide sont obtenus à partir des polyols et des isocyanates hautement fonctionnalisés et polymériques.

Les polyuréthanes ont déjà été préparés pour une variété d'applications potentielles de polyols à partir de matières renouvelables, y compris les matériaux comme le tannin (Peng et al., 2013 ; Ge et al., 2003 ; Ge et al., 1993 ; Cateto, et al., 2014 ; Tondi et al., 2008) et de lignine (Faruk & Sain, 2013 ; Hatakeyama & Hatakeyama, 2013; Liu et al., 2013 ; Wang et al., 2013). Les mousses de polyuréthane rigides constituent une classe très polyvalente et commercialement importante de matériaux expansés. Cela est dû à leurs propriétés d'isolation thermique résultant d'une combinaison de propriétés isolante de l'agent de gonflement et la taille et la morphologie des cellules. En fait, les performances d'isolation thermique des mousses de RPU sont connues pour être supérieure à celles des autres matériaux isolants tels que le polystyrène expansé et extrudé, la laine minérale, le liège, le bois, les blocs de béton et les briques. Ces matériaux, moins coûteux, nécessitent une plus grande épaisseur de matériau pour atteindre la même performance que celle obtenue en utilisant des mousses de RPU (Szychers, 1999 : Lee & Ramesh, 2004).

Cette propriété n'est pas la seule qui rend les mousses RPU attrayantes dans différentes applications industrielles. Les autres caractéristiques importantes sont leur résistance mécanique élevée, leur forte propension adhésive et surtout, leur facilité de mise en œuvre. La combinaison de tous ces avantages est particulièrement appréciée dans certaines applications telles que les réfrigérateurs et les panneaux sandwich, où les mousses RPU sont sans aucun doute supérieures aux autres matériaux isolants tout en utilisant une faible épaisseur du matériau isolant (Lee & Ramesh, 2004).

Typiquement, la formulation des mousses RPU comprend généralement un isocyanate ayant une fonctionnalité de 2,7 environ, un polyol, un agent de co-réticulation tel que le glycérol, des agents de gonflements physiques (pentane) et / ou chimiques (eau), un catalyseur et un agent tensioactif pour stabiliser les alvéoles. Ces produits ont chacun un rôle spécifique dans les réactions chimiques impliquées dans la formation de mousses de RPU. Les réactions

impliquées dans ce procédé comprennent la formation d'uréthane, les réactions de réticulation et les réactions responsables pour le moussage.

La formation d'un groupe uréthane résulte de la réaction entre un groupe isocyanate et un groupe hydroxyle comme le montre la figure 5.

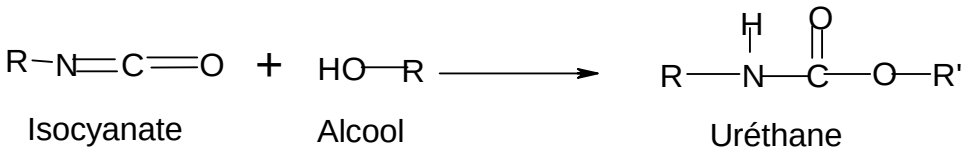


Figure 5. Réaction de formation de l'uréthane

Dans des conditions spécifiques (catalyseur et excès d'isocyanate), la fonction uréthane peut réagir avec un autre isocyanate pour former une liaison nommé : allophanate (figure 6).

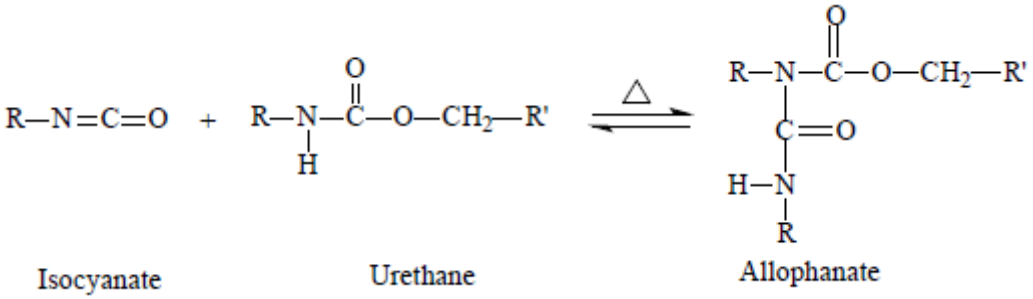
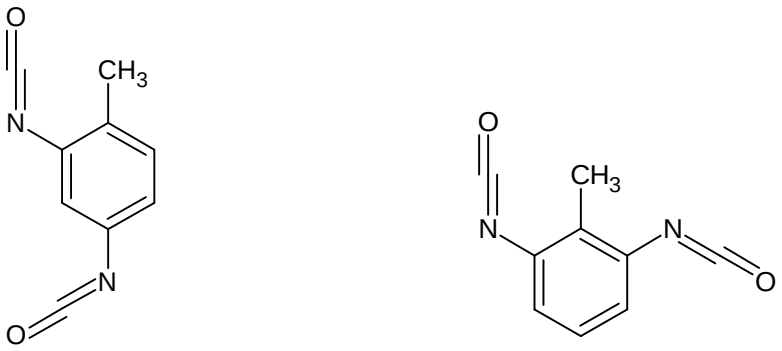


Figure 6. Réaction de formation d'un allophanate

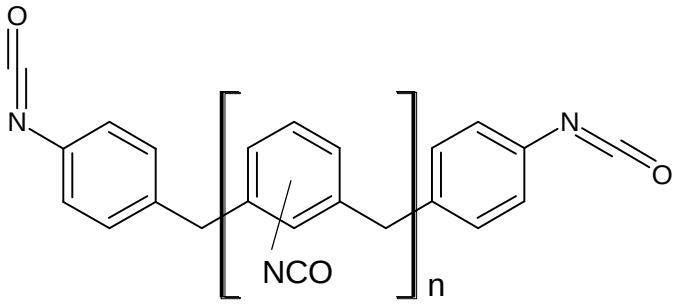
Les isocyanates les plus couramment utilisés dans les formulations de RPU sont le toluène diisocyanat (TDI) et le diphényl méthane isocyanate polymérique (PMDI), bien que le dernier ait été plus utilisé dans ces dernières années. Le TDI est souvent un mélange de deux isomères : le 2,4- et le 2,6-TDI (Figure 7) avec une contribution molaire respective de 80/20, pour le 2,4- et le 2,6-TDI. Les deux monomères sont strictement bi-fonctionnels. Le 2,4-TDI est une molécule asymétrique et les réactivités des deux fonctions NCO ne sont pas équivalentes. En effet, pour des raisons stériques et électroniques, la fonction en position 4 est 6 fois plus réactive que celle en position 2.

Le MDI pur est un produit cristallin qui fond à 38-39°C. Il est peu stable car il dimérise à basse température. Le produit commercial est beaucoup moins pur car il s'agit d'un mélange de structures di- et trifonctionnelles. Dans l'industrie, la manipulation de ce produit est facile car il est liquide. Sa formule est présentée dans la figure 8. Le PMDI est un mélange de molécules à base du MDI avec une fonctionnalité moyenne de 2,7.



2,4-TDI 2,6-TDI

Figure 7. Structures des deux isomères 2,4-TDI et 2,6-TDI



n= 0, 1, 2, 3, …

Figure 8. Structure de di-phényl méthane diisocyanate-4,4'

Pour la fabrication des mousses rigides de PU, le rapport stœchiométrique entre les fonctions NCO et les groupements OH est habituellement compris entre 1,05 et 1,20, ce qui correspond à un excès de NCO de 5 à 20%. Les polyols utilisés pour la synthèse de RPU doivent avoir un indice des fonctions OH compris entre 250 et 800. Cet indice correspond à la quantité en mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1 g de polyol (Thébault et al., 2014).

Au cours de la formation de la mousse, en plus des réactions de bases (la formation de la fonction uréthane) telle que présentée dans la figure 4, plusieurs autres réactions sont mises en jeu, en particulier celle responsable de la formation de l'agent de gonflement (le dioxyde de carbone) qui est l'agent porogène chimique et qui est formé in-situ: en effet, l'isocyanate peut réagir avec l'eau (possédant un hydrogène mobile) pour former un acide carbamique instable qui se transforme à son tour en amine en libérant dioxyde de carbone (figure 9).

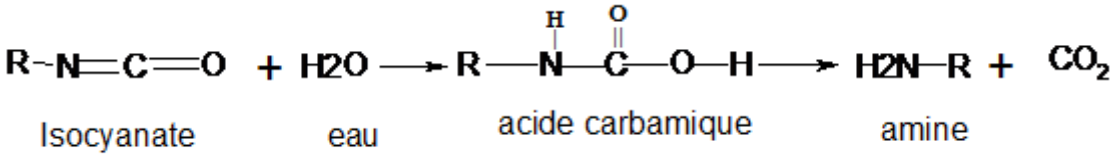


Figure 9. Réaction de formation de l'agent de gonflement.

L'amine formée peut réagir avec une autre fonction isocyanate pour donner une fonction urée bi-substitué. L'origine de la formation de la mousse est le dioxyde de carbone libéré. D'autres réactions peuvent avoir lieu, telles que la réticulation grâce au polyol et au polyisocyanate, mais aussi grâce à la formation de l'allophanate et du biuret (figure 10).

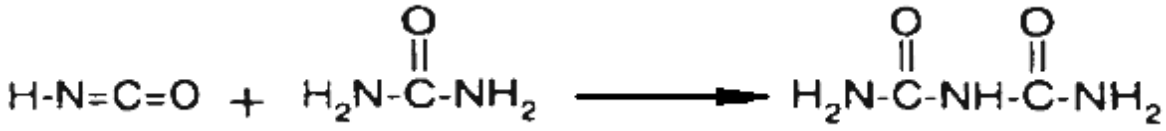


Figure 10. Réaction de formation d'un Biuret

Dans des conditions particulières de stœchiométrie et de catalyses (nature du catalyseur et la quantité utilisée), d'autres réactions telles que la dimérisation et la trimérisation des groupes NCO peuvent également se produire surtout quand un grand excès de groupes isocyanate est présent. Les figures 11 et 12 illustrent les réactions de dimérisation et trimérisation d'isocyanates, respectivement.

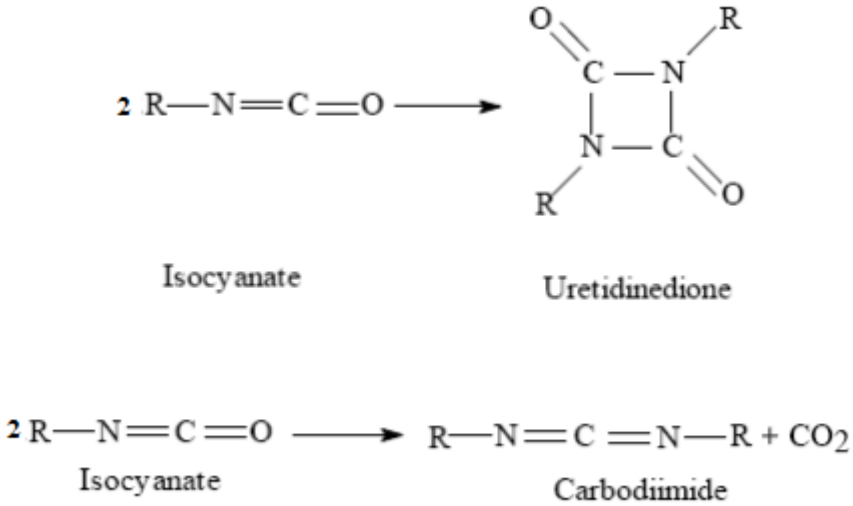


Figure 11. Les réactions de dimérisation d'isocyanates.

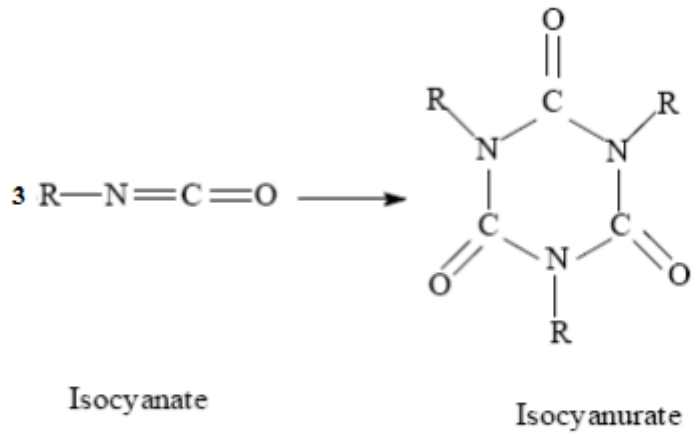


Figure 12. Réaction de trimérisation d'isocyanate.

Récemment, il a été reporté que les polyuréthanes peuvent être synthétisés sans isocyanate par carbonisation hydrolysable du tannin du châtaignier, l'unité de base est le simple phénol de l'acide gallique, qui réagit avec une diamine primaire (Thébault et al., 2014).

Au-delà du dioxyde de carbone généré par la réaction entre l'eau et les isocyanates, d'autres agents moussants (agents physiques), sont généralement impliqués dans la formation de la structure cellulaire de la mousse. Par définition, les agents physiques sont des molécules à bas point d'ébullition inertes dans le contexte de formation de la fonction uréthane. En effet, la libération de la chaleur lors de la formation des fonctions uréthanes (réaction exothermique), ces molécules s'évaporent permettant l'expansion de la matière.

Jusqu'au début des années 1990, les chlorofluorocarbones (CFC) ont été largement utilisés comme agents gonflants physiques dans la production de RPU. Depuis, leur utilisation a été interdite en raison de préoccupations environnementales liées au potentiel de destruction d'ozone associé. Plus tard, les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) ont été choisis pour remplacer les CFC parce qu'ils possèdent des caractéristiques de performance et de mise en œuvre similaires, tout en offrant un impact réduit sur la couche d'ozone (entre 2 et 10% de celle du CFC).

Le choix d'un catalyseur ou d'une combinaison adéquate de catalyseurs, ainsi que la quantité à utiliser est d'une importance cruciale afin de contrôler la cinétique des réactions chimiques responsables de la formation des mousses. L'utilisation de tensio-actif permet de stabiliser les alvéoles formées et confère au matériau cellulaire de bonnes propriétés physiques. Trois

grandes classes de catalyseurs sont utilisées, à savoir les amines tertiaires telles que la diméthylcyclohexylamine (DMCHA) et di-azobicyclooctane (DABCO); et les catalyseurs organométalliques tels que le dilaurate de dibutyl étain (DBTDL) ou l'octanoate de bismuth, bien que ces derniers sont moins utilisés (Lee et al., 2004 ; Gurunathan et al., 2015 ; Hepburn, 1982 ; Oertel, 1985 ; Woods, 1982) et finalement les sels alcalins et alcalineux-terreux (de sodium, de potassium et de calcium) qui catalysent la trimérisation des isocyanates en triisocyanurates. Les catalyseurs organométalliques sont connus pour favoriser la formation d'uréthane tandis que les catalyseurs de type amine peuvent catalyser des réactions de formation d'agents de moussage et celles responsables de la réticulation (Szychers, 1999). L'activité catalytique des amines tertiaires dépend de sa structure et de son caractère basique. D'une manière générale, son activité catalytique augmente avec l'augmentation de sa basicité mais est réduite par l'encombrement stérique de l'atome d'azote (Woods, 1990).

Les agents tensioactifs présentent plusieurs fonctions tout au long du processus de formation de mousse, notamment: (i) la réduction de tension de surface, (ii) l'émulsification du mélange de composants réactifs, (iii) la promotion de nucléation de bulles pendant le mélange et (iv) la stabilisation des parois cellulaires au cours de l'expansion de la mousse. Actuellement, les tensioactifs les plus couramment utilisés dans la synthèse de mousses RPU sont des copolymères de polydiméthyl siloxane-polyéther (Lee et al., 2004 ; Szychers, 1999).

La réticulation de mousses de RPU peut également être ajustée par l'introduction d'agents de co-réticulation dans la formulation. Ce sont généralement des composés de bas poids moléculaire possédant soit des groupements hydroxyles soit des groupements amines. Les plus utilisés sont le glycérol, le triméthanol propane, les glycols, et les diamines (Szychers, 1999).
Des additifs peuvent être ajoutés pour améliorer les propriétés de la mousse. A cette fin une grande variété de composés peut être utilisée y compris, des colorants et des pigments, des plastifiants, des ignifugeants, des fibres synthétiques organiques et des charges inertes, entre autres (Szychers, 1999). La lignine a également été utilisée à cette fin, plus concrètement comme charge ou, d'un point de vue plus réaliste, comme charge réactive. La participation de la lignine dans la réaction de polymérisation a été détectée par la réaction de certains des groupes hydroxyle de surface (Gandini et al. 2002 ; Glasser & Leitheiser, 1984).

La plupart des travaux consacrés à l'intégration des lignines oxypropylés en mousses RPU a été réalisée par le groupe de recherche de Gandini. Les mousses RPU produites se sont avérées posséder des propriétés isolantes, une stabilité dimensionnelle et un comportement de

vieillissement accéléré très similaires à celles préparées avec leurs homologues commerciales (Gandini et al. 2002). Le groupe de recherche de Glasser a également mené des études consacrées à l'utilisation de polyols à base de lignine dans la synthèse de mousses RPU. Leurs travaux ont essentiellement porté sur l'étude des propriétés de résistance au feu des matériaux cellulaires résultant (Glasser & Leitheiser, 1984).

II.2 Matériels et méthodes

II.2.1 Réaction d'oxypropylation

Les réactions d'oxypropylation ont été effectuées en utilisant notre lignine extraite de la liqueur noire d'Alfa présentée et caractérisée dans le premier chapitre. Les produits chimiques utilisés, l'oxyde de propylène et l'hydroxyde de potassium, sont des produits de commerce de pureté standard.

Pour réaliser la réaction d'oxypropylation, on a utilisé un autoclave Parr 4842 équipé d'un agitateur mécanique, d'un système de chauffage électrique réglable, ainsi qu'une sortie des gaz contrôlée par une vanne de dégazage (voir figure 13). Le réacteur possède deux manomètres (l'un supporte des pressions jusqu'à 15 bar, l'autre jusqu'à 250 bar, avec néanmoins une précision moindre), ainsi qu'un thermocouple. Le volume du réacteur est de 450 mL, cependant afin d'éviter d'avoir une pression trop importante lors de la réaction, on limite de charger son volume à 40%, soit 100 mL. Il est nécessaire de laisser la lignine dans un dessiccateur 24 heures avant de réaliser la manipulation, dans le but d'éliminer toute trace d'humidité.

On introduit successivement dans le réacteur la lignine, puis le catalyseur sous forme de poudre et enfin l'oxyde de propylène. On réalise un pré-mélange avec une spatule, afin d'être certains que lors de l'agitation mécanique toute la lignine se retrouve bien en suspension. Le réacteur est scellé au moyen de 6 vis de serrage. On démarre ensuite l'agitateur, le thermocouple et le système de chauffage électrique. On relève la température et la pression dans l'autoclave, en fonction du temps de réaction. La réaction est terminée lorsque la pression retombe brutalement car la réaction est très rapide et exothermique. On a réalisé les différentes oxypropylations de la lignine avec un volume d'oxyde de propylène constant de 100 mL.

Figure 13. Montage du réacteur utilisé pour l'oxypropylation de la lignine

Les expériences consistent à faire varier les concentrations du catalyseur et de la lignine ainsi que la température de consigne du réacteur. La formulation a été optimisée en modifiant le rapport de la lignine/ oxyde de propylène [L / OP (g / mL)], la température et la teneur en catalyseur. Des rapports L / OP de 20/80, 30/70 et 40/60 et le contenu de catalyseur de 3% à 5% par rapport à la masse de la lignine, ont été utilisés. La température de consigne a été variée de 120 à 140°C. L'apparence de la lignine oxypropylée obtenue est similaire à celle de la liqueur noire, elle est en effet visqueuse et noire (Figure 14).

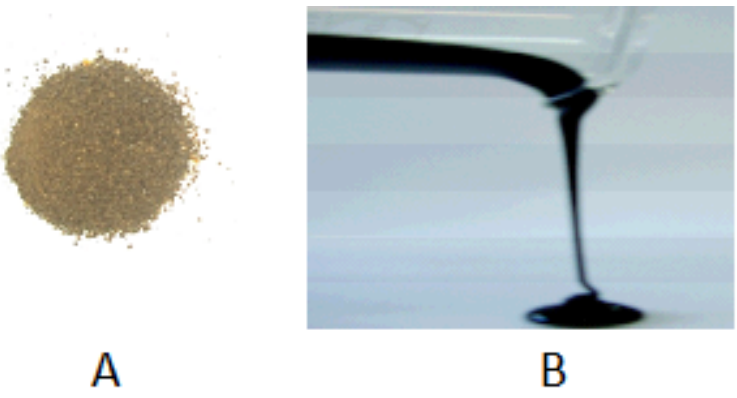


Figure 14. Lignine en poudre (A) et oxypropylée (20/80/5% à 140°C) (B)

II.2.2 Caractérisation des lignines oxypropylées

Les lignines oxypropylées ont été caractérisées par Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR), résonnance magnétique nucléaire du ^{13}C-et du ^{1}H et chromatographie par exclusion stérique (SEC). En outre, l'indice d'hydroxyle (I_{OH}), la viscosité et la température de transition vitreuse ont été déterminés.

II.2.2.a Analyse Spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer (modèle Spectrum 65) en mode transmission. La gamme des longueurs d'ondes balayées lors de la mesure se situe entre 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 8 accumulations. Les lignines oxypropylées étant un fluide visqueux, on l'a introduit entre deux plaques de fluorure de calcium. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes d'absorbtion supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les plaques ont donc été lavées a l'acétone.

II.2. 2.b Analyse RMN du proton et du ^{13}C

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Bruker AV III MHz, les mesures ont été réalisées avec les paramètres spectroscopiques suivants :

RMN ^{1}H

Spectres enregistrés avec une sonde 5 mm « smart probe ».

^{1}H quantitatifs, à 400.132 MHz – largeur spectrale 4807Hz

Délai de relaxation + temps d'acquisition = 30s – impulsion : pw à 60°

Température : 300K – solvant DMSO-d6

Traitement : zéro-filling suivi d'une apodisation par exponentielle LB=0.30Hz

RMN ^{13}C

Spectres enregistrés avec la sonde 10mm BB

^{13}C quantitatifs (découplage ^{1}H uniquement pendant l'acquisition), à 100.6228 MHz – largeur spectrale 24038Hz

Délai de relaxation + temps d'acquisition = 12s – impulsion : pw à 60°

Température : 323K – solvant DMSO-d6

Traitement : zéro-filling suivi d'une apodisation par exponentielle LB=10 Hz

II.2. 2.c Chromatographie par Exclusion Stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC - Size Exclusion Chromatography), également connue sous le nom de chromatographie de perméation de gel (GPC - Gel Permeation Chromatography), est une technique qui permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique.

Les chromatogrammes obtenus indiquent la distribution des masses moléculaires des polymères analysés. A partir de l'analyse des chromatogrammes, des informations sur la dispersité et sur la masse moléculaire moyenne du polymère peuvent être facilement obtenues. Avec l'utilisation de colonnes adaptées, la SEC peut être également utilisée pour la quantification de composés à faibles masses moléculaires tels que des additifs ou des produits de dégradation.

L'appareil de SEC utilisé est un "Viscotek GPCmax VE 2001, équipé d'un solvant SEC / module de l'échantillon et le four à colonne "Chrom Tech". Ce chromatographe est équipé de deux détecteurs différents, qui sont:
-Un détecteur de diffusion de la lumière "Viscotek 270 double détecteur"
-Un détecteur d'indice de réfraction: "Viscotek VE3580 RI Detector"
Deux colonnes en série ont été utilisées: "la colonne PolarGel-M, 300x7.5mm" précédée par une pré-colonne "PolarGel-M Garde".
Les conditions d'injection sont les suivantes : Le débit de l'éluant Q est égal à 1 mL / min, la température de la colonne et celle du détecteur de RI est de 75 et 35°C, respectivement. Un volume de 100 µL de solution de l'échantillon étudié a été injecté pour chaque essai. Le solvant utilisé est le DMAC / LiCl (0,5% en pourcentage massique).

II.2. 2.d Détermination de l'indice hydroxyle (I_{OH})

Si les échantillons présentent une acidité ou une alcalinité, l'indice d'hydroxyle doit être corrigé. Pour cela, 10 g de polyol est mis dans un erlenmeyer avec 50 mL d'un mélange 1/1 eau-éthanol, le mélange a été agité jusqu'à ce que l'échantillon de polyol soit complètement dissous et le pH est ensuite mesuré. Si le pH enregistré est basique, la solution sera titrée par une solution de HCl (0,5 M). Par contre, si le pH est acide, la solution sera titrée par une solution de NaOH (0,5 M). L'acidité ou l'alcalinité, en mg de KOH / g de polyol, a été déterminée conformément à l'équation 1.

$$A = \frac{V * C * 56,1}{W} \qquad \textbf{Equation 1}$$

Où : *V* – le volume nécessaire de HCl ou NaOH pour le dosage, en mL. C : concentration de la solution de HCl ou NaOH en mol/L. W : masse de polyols en g.

L'indice d'OH corrigé a été calculé en utilisant les expressions 2 et 3, selon son caractère initial. Si au départ l'échantillon avait un caractère acide, alors on utilise l'équation 2, par contre si le caractère initial de l'échantillon est alcalin, alors, on utilise l'expression 3.

Indice d'hydroxyle corrigé = indice d'hydroxyle déterminé + acidité **Equation 2**

Indice d'hydroxyle corrigé = indice d'hydroxyle déterminé - alcalinité **Equation 3**

L'indice d'OH a été déterminé selon la norme ASTM D1638, dont le principe consiste à acétyler la lignine oxypropylée et une solution de référence «blanc» à l'aide de l'anhydride acétique. L'excès d'anhydride acétique est dosé dans les deux solutions et la différence de volume de NaOH permet de déterminer l'indice $I_{OH.}$ Le réactif d'acétylation doit être préparé un jour avant la réaction, pour cela on mélange 127 mL d'anhydride acétique avec 1000 mL de pyridine et 16 g d'imidazole comme catalyseur.

Avant l'acétylation, la lignine doit être séchée à 40°C, sous vide. A partir de ce réactif on prépare deux solutions de 25 mL dont l'une contient 1 g de lignine oxypropylée. Les deux solutions sont maintenues à une température de 105°C sous reflux. Après 1 heure, les deux solutions sont refroidies et l'excès d'anhydride acétique est dosé par une solution de soude 0.5 M.

L'indice d'OH, en mg de KOH/g, est déterminé selon l'équation 4 suivante :

$$I_{OH} = \frac{(V1 - V2) * C * 56,1}{W} \qquad \textbf{Equation 4}$$

Avec :

V1 : volume d' NaOH nécessaire au dosage du blanc en mL

V2 : volume d' NaOH nécessaire au dosage de polyol en mL

C : concentration de la solution de soude en mol / L

W : masse de lignine oxypropylée en g

II.2. 2.e Mesure de la viscosité

La viscosité a été mesurée à 25 ° C en utilisant un rhéomètre doté par d'une géométrie cône-plan (Anton Paar, viscosimètres MCR301 physiques). Le principe consiste à appliquer sur le fluide des contraintes de cisaillement qui provoquent son écoulement et à mesurer la variation de viscosité en fonction de temps.

Les fluides peuvent réagir de manière différente au cisaillement. En effet, certaines matières voient leurs viscosités dépendre des contraintes qu'on leur applique, on les appelle les fluides non newtoniens. Un fluide dont la viscosité est indépendante des contraintes de cisaillement (ou du gradient de vitesse) est newtonien.

On distingue deux types de fluide non newtonien, les rhéofluidifiants et les rhéoépaississants. Pour un fluide rhéofluidifiant, la viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente, alors que pour un fluide rhéoépaississant, la viscosité augmente lorsque le gradient de cisaillement augmente. Un fluide non newtonien peut être caractérisé selon la loi de puissance d'Ostwald :

$$\sigma = K.\dot{\gamma}^{n} \quad \text{avec } n \leq 1 \qquad \textbf{Equation 5}$$

avec :

σ : contrainte de cisaillement

K : consistance

$\dot{\gamma}$: vitesse du cisaillement

n : indice de fluidité

Pour un fluide rhéofluidifiant $n < 1$

Pour un fluide newtonien $n = 1$

Pour un fluide rhéoépaissisant $n > 1$

Pour déterminer n il faut utiliser la fonction logarithme, tel que l'équation 6:

$$\ln \sigma = \ln K + n \ln \dot{\gamma} \qquad \textbf{Equation 6}$$

II.2. 2.f Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures DSC ont été effectuées en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (dispositif DSC Q100 de l'instrument TA) avec une augmentation de la température avec une vitesse de 10°C / min et sous atmosphère inerte d'azote. Un échantillon d'environ 5 mg de polyol est encapsulé dans un porte échantillon en aluminium. Ce dernier vide a été utilisé comme une référence. Les analyses ont été effectuées de -100 à 200 ° C.

II.2.2 Préparation de mousses rigides de polyuréthanes

II.2.2.1 Matières et produits utilisés

Le mélange de polyol commercial (DALTOFOAM TD 43204) et SUPRASEC® 5025, le surfactant Dabco DC 5604 et les catalyseurs bis (diméthylaminoéthyl) éther (NIAX) et diméthylcyclohexylamine (DMCHA), ont été aimablement fournis par HUNTSMAN Holland BV (France). Le glycérol est un produit commercial. Il a été introduit dans la composition pour agir comme agent de co-réticulation et un mélange de deux catalyseurs ont été utilisés, Il est prévu que le DMCHA favorise la réaction entre l'eau et l'isocyanate et la réaction entre NIAX et les polyols. Certaines propriétés représentatives des produits utilisés dans la synthèse des mousses de RPU sont résumées dans le tableau 1 et les photos des mousses synthétisées sont présentées dans la figure 15 numérotées de 1 à 8 dont la première est la mousse commerciale et celles qui suivent sont synthétisées avec nos lignines oxypropylées.

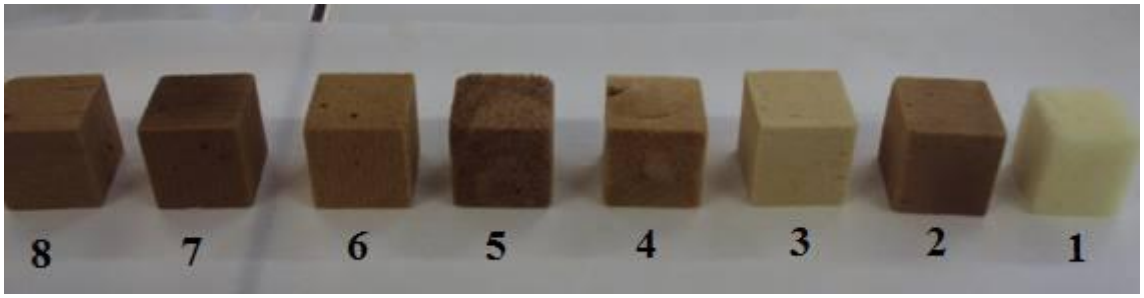
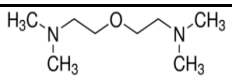
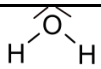
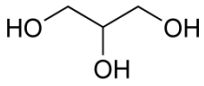
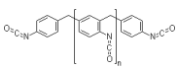
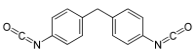


Figure 15. Les mousses de polyuréthanes produites par les polyols à base de lignine

Pour bien caractériser la mousse de lignine oxypropylée, la préparation de la mousse commerciale avec le DALTAFOAM comme référence a été faite.

Les mousses ont été obtenues par la méthode de montée libre à la température ambiante (Nadji et al., 2005 ; Silva et al., 2010).

Tableau 1. Propriétés des produits utilisés pour la synthèse des mousses RPU

Matière	Nom des produits	Composition	Formule chimique	Masse (g)
Mélange de polyol/Lignine oxypropylée	DALTOFOAM TD 43204			20
Surfactant	DabcoDC 5604	Dabco DC 5604		0.4
Catalyseur 1	DMCHA	N,N-Dimethylcyclohexylamine		0.15
Catalyseur 2	NIAX	Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]ether		0.15
Agent de moussage	Eau distillée	H_2O		0.4
Agent de reticulation	Glycerol	Glycerol		2
Isocyanate	SUPRASEC® 5025	Isocyanic acid polymethylene polyphenylene ester 4,4'-methylenediphenyl Diisocyanate	 	39.53

Les mousses de polyuréthane sont préparées en mélangeant d'abord par agitation mécanique, pendant 1 minute, 20 g de mélange de polyols ou la lignine oxypropylée en combinaison avec 2g de glycérol, 0,4g d'agent tensioactif (Dabco DC 5604), 0,4g d'eau et la combinaison de 2 catalyseurs (0,5g de DMCHA et 0,5g de NIAX). Ensuite, on agite le mélange pendant 30 s. Enfin, le PMDI est ajouté et le mélange résultant est agité énergiquement jusqu'à ce que la mousse forme une crème homogène. Le mélange est alors transféré dans un récipient pour une expansion libre et laissé durcir pendant 48 heures à température ambiante. Le pourcentage en poids de glycérol, d'agent tensioactif, de l'eau et des catalyseurs donne relativement à un poids total du polyol. Le contenu de polyol à base de lignine varie entre 25 à 100% (p / p) et

le rapport molaire de l'isocyanate aux groupes hydroxyle ([NCO] / [OH]), également connu sous le nom indice d'isocyanate, a été maintenu à 1,1 pour tous les échantillons.

II.2.2.3 Caractérisation des mousses (RPU)

Toutes les mousses sont laissées à température ambiante pendant au moins 48 heures avant l'essai. Elles ont été caractérisées par FTIR et par détermination de leurs densités (ρ), leurs modules de compression (E) et leurs morphologies (SEM).

II.2.2.3.a Détermination de la densité apparente

La densité de la mousse a été déterminée selon la méthode standard ASTM D1622. Des cubes avec des dimensions de 40 × 40 × 40 mm^3 (largeur x longueur x épaisseur) ont été coupés et conditionnés pendant 24 heures à 23°C. Les échantillons ont ensuite été pesés et leurs dimensions exactes mesurées. La densité apparente a été obtenue en calculant simplement le rapport entre le poids et le volume de chaque échantillon.

II.2.2.3.b Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un spectrophotomètre PerkinElmer (modèle Spectrum 65) équipé d'un système macro-ATR (réflectance totale atténuée). Les autres conditions sont identiques à celles utilisées pour les polyols.

II.2.2.3.c Etude de la résistance à la compression

La résistance à la compression a été mesurée en utilisant un instrument Instron (modèle 5985) dans la direction de montée de la mousse. Comme pour la détermination de la densité, les mousses RPU ont été coupés avec des dimensions de 4,0 cm x 4,0 cm x 2,0 cm. Les échantillons ont été placés entre deux plaques parallèles et la force nécessaire pour comprimer la mousse a été mesurée avec une vitesse de 10 mm / min.

Pour les matériaux alvéolaires tels que les mousses polymères, les propriétés mécaniques sont souvent mesurées par des tests de compression. Ainsi, l'échantillon est comprimé entre deux plateaux de compression et la résistance à la compression est mesurée (Figure 16). La variation de la contrainte appliquée pour déformer l'échantillon est mesurée par un capteur de force et est enregistrée tout au long de la déformation. Grâce à l'analyse des données, les

valeurs de contrainte sont visualisées en fonction des valeurs de déformation pour donner la courbe contrainte - déformation.

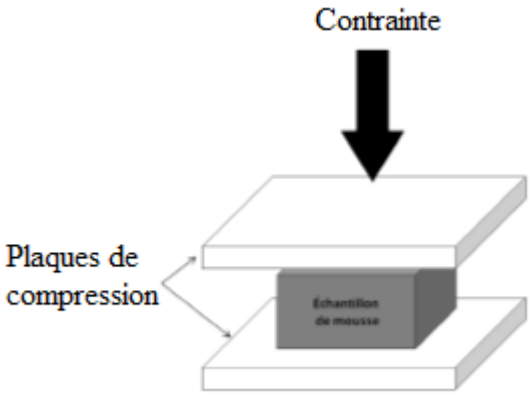


Figure 16. Représentation d'un essai mécanique en compression

La courbe contrainte-déformation et la valeur finale de contrainte après soixante secondes, définie comme étant la résistance à la compression, sont enregistrées. La valeur du module de Young (E) est calculée par le logiciel d'acquisition selon la loi de Hooke (Équation 7) et enregistrée.

$$E = \sigma/\varepsilon \qquad \textbf{(Equation 7)}$$

Où :

σ est la contrainte mesurée

ε est la déformation appliquée

II.2.2.3.d Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la structure des matériaux alvéolaires. Les images obtenues par MEB informent sur la structure d'une mousse polymère à travers l'épaisseur des parois des alvéoles, leur morphologie et leur diamètre.
La microscopie électronique à balayage utilisée est ULTRA55 Zeiss avec une tension d'accélération de 12,5 kV. La surface et la section transversale des mousses ont été étudiées.

II.3 Résultats et Discussions

II.3.2 Etude d'optimisation de l'oxypropylation

II.3.2.1 Considérations Générales

La température et la pression ont été mesurées en fonction du temps, comme l'illustre la figure 17 pour la réaction d'oxypropylation avec un rapport L/OP de 20/80, avec un taux de catalyseur par rapport à la lignine de 5%, et une température de consigne de 140°C.

La température évolue progressivement en fonction du temps jusqu'à T = 140 °C. A cette température, la pression augmente rapidement (5 minutes) jusqu'à Pmax = 39,8 bars et diminue jusqu'à 5 bar. La température s'élève aussi rapidement (5 minutes) jusqu'à T max = 330°C, puis retombe plus lentement jusqu'à la température ambiante. Lorsque la pression commence à diminuer la température atteint sa valeur maximale. Cette évolution reflète la consommation totale de l'oxyde de propylène.

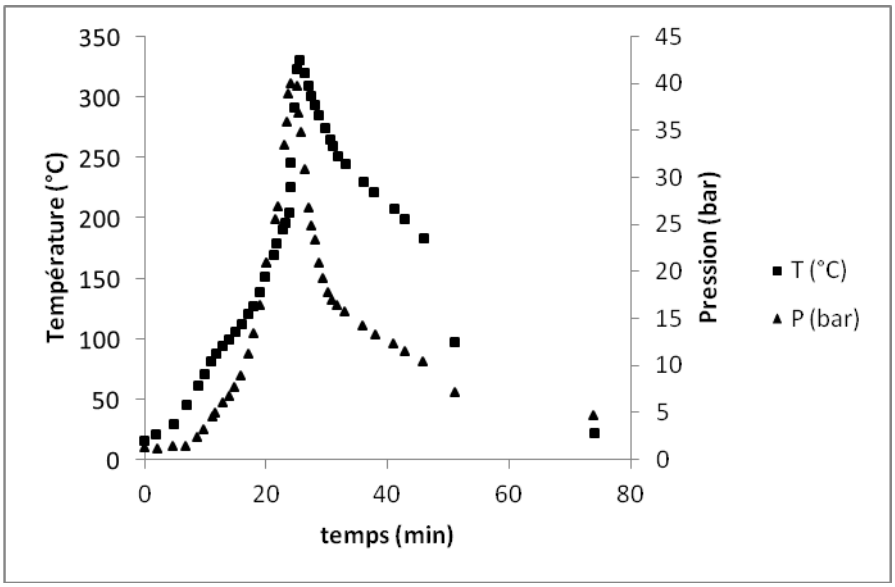


Figure 17. Suivi de la température et de la pression en fonction du temps, de la réaction d'oxypropylation 20/80, 5% de KOH, et température de consigne 140°C

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.

On observe que pour un rapport L/OP et un taux de KOH donnés, si la température de consigne augmente, Tmax et Pmax augmente, tandis que Δt diminue. On observe de même que plus Δt augmente plus Tmax et Pmax diminue. Donc l'énergie donnée au système pour que la réaction démarre la température de consigne, est lié à la vitesse de la réaction.

Pour un taux de catalyseur et une température de consigne donnés, si le rapport L/OP augmente on n'observe aucune tendance nette sur le Tmax et Pmax, ainsi que sur Δt. Il est difficile d'interpréter ces résultats du fait que le volume du mélange réactionnel est variable, en effet seul le volume de l'oxyde de propylène est fixé pour ces différentes manipulations. En effet, on pouvait s'attendre que lorsque le rapport L/OP augmente, on observerait une augmentation de Tmax et Pmax, car la quantité de chaleur libérée lors de l'exotherme de réaction augmenterait. Il est possible que la variation des rapports n'as pas été suffisamment forte pour détecter des différences significatives. Il est également vrai que le nombre de point expérimentaux est trop faible pour pouvoir tirer des conclusions solides.

L'effet du passage du taux de catalyseur de 5% à 3% sur Δt est remarquable, en effet il est doublé, l'augmentation de la quantité du catalyseur augmente la vitesse de la réaction. Le rôle du catalyseur dans cette réaction est l'activation des groupements fonctionnels. Donc plus il y a de catalyseur, plus la lignine sera prête à réagir avec l'oxyde de propylène.

Tableau 2. Les conditions d'exploitation liées à l'étude d'optimisation de l'oxypropylation. Dans tous les échantillons 100g d'OP ont été utilisés.

N° Echantillon	**Lignine**		**KOH**		**Temperature (°C)**		**P_{max} (bar)**	**Δt (min)**
	en %	**en g**	**en %**	**en g**	**$T_{consigne}$**	**T_{max}**		
1	20	25	5	1.25	140	330	40	5
2	20	25	5	1.25	120	218	21.5	9.5
3	20	25	5	1.25	130	303	35	6
4	30	43	5	2.15	130	313	39.8	4.5
5	30	43	3	1,29	130	280	30.5	9.5
6	40	67	5	3.33	130	297	36.5	4
7	40	67	3	2	130	297	35	8.5

Avec **Δt** : Le temps entre l'atteinte de la température de consigne et la fin de la réaction, soit le temps pour laquelle Pmax est atteinte. Cette donnée est représentative de la vitesse de réaction.

II.3.2.2 Détermination de la structure des lignines oxypropylées

Un spectre FTIR de la lignine présentée dans la figure 18A est comparé avec les 3 spectres 18B des polyols à base de lignine oxypropylée ayant le rapport L/OP de 20/80 et 5% de KOH à 120, 130 et 140°C (figure 17B). Ces spectres présentent plusieurs bandes qui soulignent le greffage de l'OP sur la lignine, à savoir: (i) une augmentation de l'intensité relative entre 2971-2870 cm^{-1} attribués à l'élongation de CH_3, CH_2 et CH aliphatique; (ii) une diminution de l'intensité du pic de carbonyle à 1714 cm^{-1}; (iii) une augmentation de l'absorption de la région de C-O dans O-C-O (1000-1100 cm^{-1}) associé à des groupements éthers; et (iv) une augmentation de la bande à 1371 cm^{-1}, confirmant l'introduction de groupes CH_3.

Pour le spectre RMN du proton illustré dans la figure 19, l'introduction de grandes quantités de PPO greffés génère des pics de CH_3 à 1 ppm, CH_2 à 2,5 ppm, et les groupes CH à 3,2 ppm, comme précédemment reporté (Nadji et al., 2005).

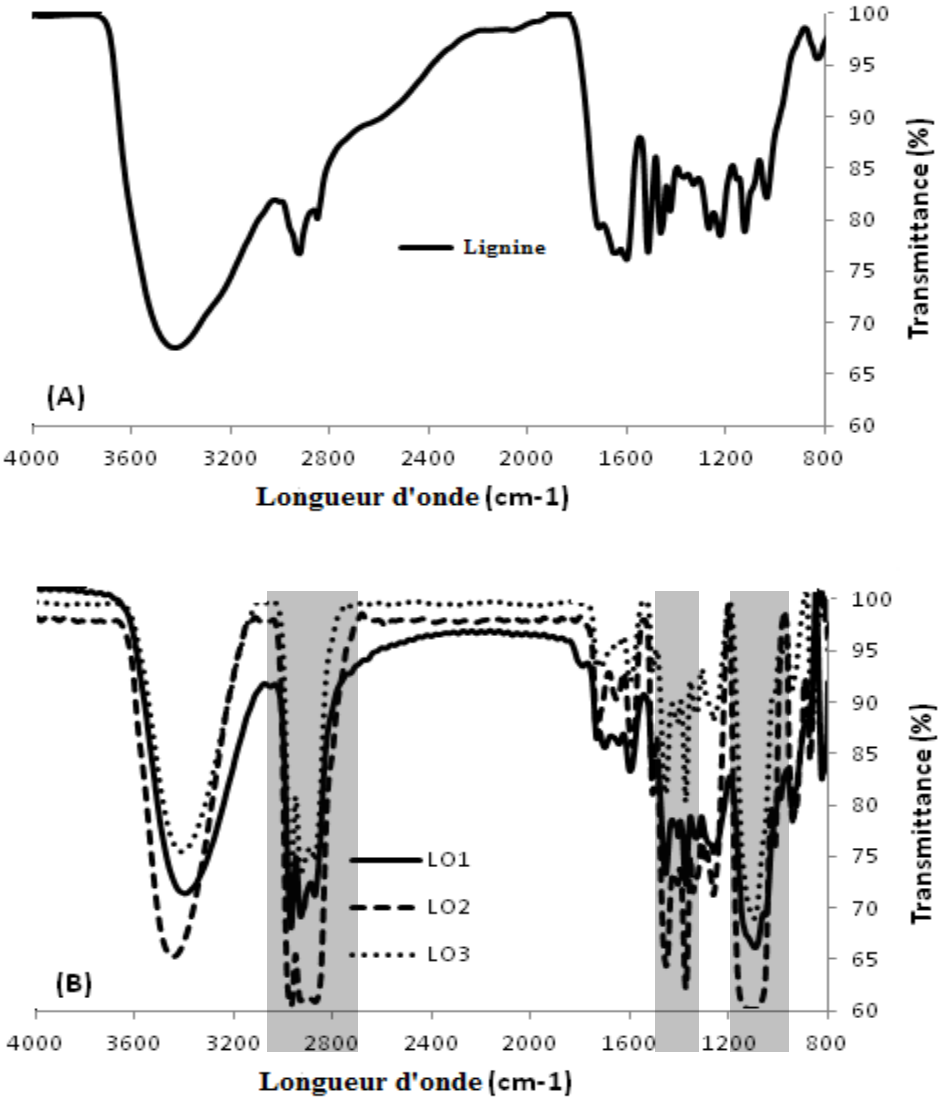


Figure 18. Spectres FTIR de : (A) lignine originale et (B) lignines oxypropylées (LO1: 20/80/5 à 140°C) ; (LO2: 20/80/5 à 130°C) ; (LO3: 20/80/5 à 120°C).

Le spectre RMN du ^{13}C de la lignine oxypropylée (**Figure 20)** peut être divisé en trois régions:

1) La région des groupements carbonyle et carboxylique (160-200 ppm);

2) La région des carbones aromatiques, qui peuvent être divisés plus loin en deux familles : ceux qui sont substitués (125-160 ppm) et ceux qui sont protonés (100-125 ppm);

3) La région des carbone aliphatiques, qui permettent l'observation des principaux liaisons entre les unités de phénylpropane (10-100 ppm).

Le signal fort du spectre ^{13}C -RMN de la lignine à 56-57 ppm (Figure 20a) a été attribué au groupement méthoxyle dans les unités guaicyles. Dans le spectre des lignines oxypropylées les PPO greffées génèrent des pics intenses de carbone aliphatiques. Les résonnances des CH_3 ont été identifiées à 17 et 20 ppm, relative aux chaines introduites dans la structure de la lignine (Lignine-(CH2)n-CH3). Les résonances de CH_2 et de CH ont été identifiées entre 74 et 77ppm. Les CH-OH ont été identifiés à 65 et 67 ppm. Les analyses spectroscopiques montrent que l'opération d'oxypropylation est réussie.

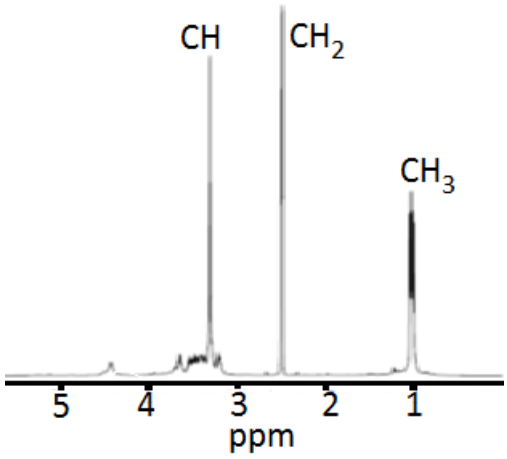
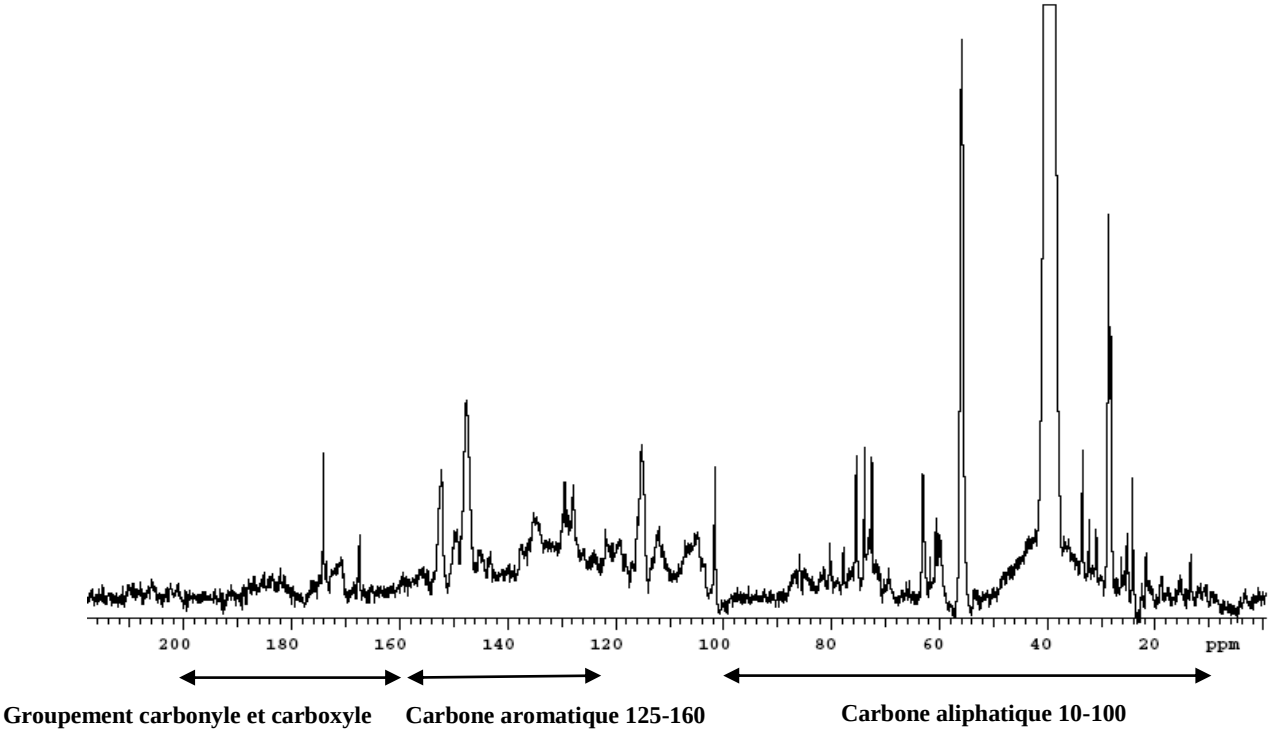


Figure 19. Spectre ^{1}H RMN de la lignine oxypropylée 20/80/5 à 140°C

(a)



(b)

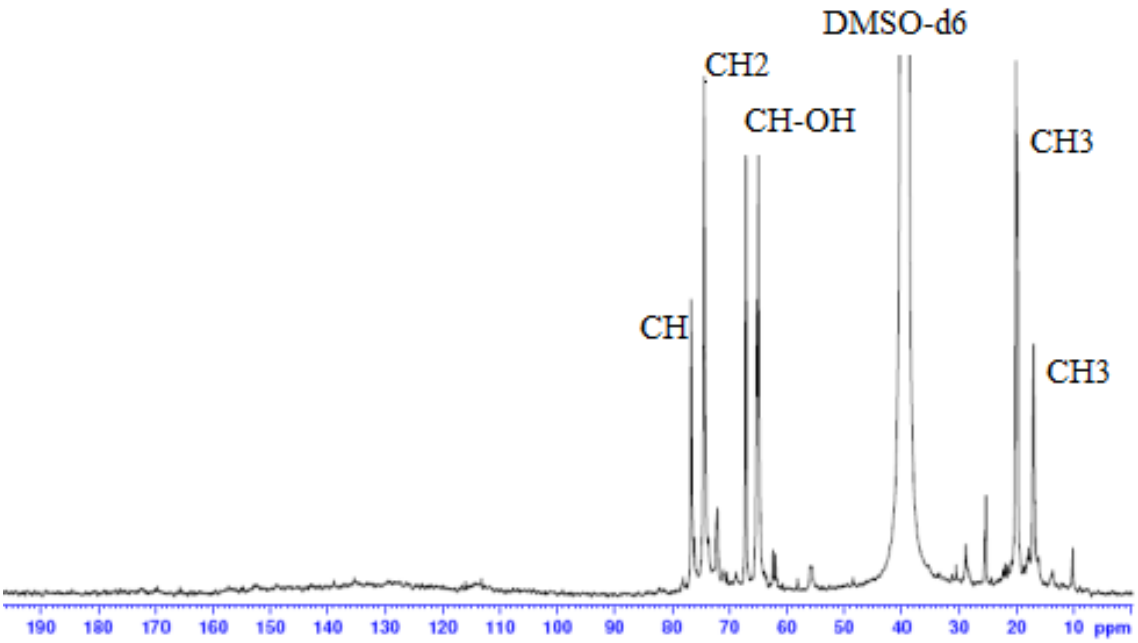


Figure 20. Spectres ^{13}C RMN de la lignine originale (a) et la lignine oxyprpylée (b)

Le tableau 3 présente un résumé des propriétés obtenues pour les polyols à base de lignine (I_{OH}, la viscosité, la masse moléculaire moyenne, la dispersité et la Tg).

Tableau 3. Caractéristiques des polyols (Indice d'OH, viscosité, masse moléculaire moyenne, la dispersité et Tg).

N° Echantillon	Viscosité (à 20°C), (Pa.s)	I_{OH} mg KOH/g	M_n (Da)	M_w (Da)	D	T_g (°C)
1	0,5	246	764	6111	8,0	-42
2	2,5	272	337	1424	4,2	-41
3	0,7	289	270	1140	4,2	-43
4	1,9	293	356	2460	6,9	-42
5	3,3	224	451	6420	14,2	-50
6	2,5	373	439	7690	17,5	-40
7	4,2	289	401	3660	9,1	-39

II.3.2.3 Détermination de la masse moléculaire des lignines oxypropylées

Les valeurs des masses moléculaires moyennes des lignines oxypropylées augmentent avec l'augmentation du taux de lignine (échantillons 3,4 et 6) qui ont été préparés avec une température de consigne et un taux de catalyseur de 130°C et 5% respectivement.

La figure 21 montre les distributions des masses moléculaires de la lignine simple et des lignines oxypropylées. Seuls trois lignines oxypropylées ont été représentées, choisies comme représentant de la gamme de variation de masses moléculaires.

La lignine non traitée se caractérise par une répartition relativement large dans la région de poids moléculaire élevés et de plus petits pics sont représentatifs de monomères de la lignine et des oligomères. Mn, Mw, Mpic et la dispersité ont été déterminés et sont égaux à 1730 Da, 12,8 kDa, 10 kDa et 7,4, respectivement, et les plus longues chaînes ont un poids moléculaire de 90 kDa, correspondant à un degré de polymérisation d'environ 500.

Contrairement à la lignine traitée, les lignines oxypropylées sont caractérisées par des masses moléculaires inférieures et une très grande population de petites molécules (M <200 Da). Par conséquent, il apparaît que la dépolymérisation de la lignine pendant l'oxypropylation est très sévère, et il masque l'observation de l'étendue moléculaire au cours de la réaction. La dégradation de la lignine est due à la fragilité des différents types de liaisons ether aryl-alkyl lorsqu'elles sont soumises à haute température.

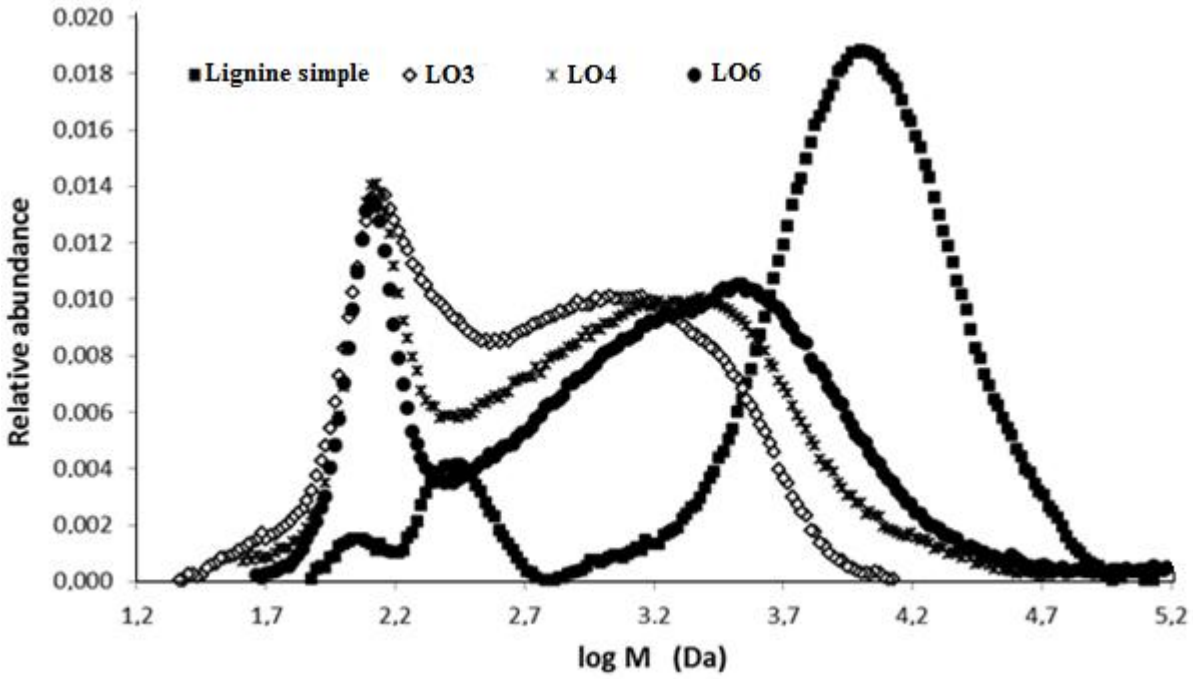


Figure 21. Distribution des masses molaires de la lignine non traitée et des lignines oxypropylées (échantillons 3, 4 et 6 choisi comme représentant de la gamme de masse molaire).

Les données du tableau 3 montrent que parmi les trois propriétés mesurées des lignines oxypropylées (viscosité, I_{OH} et T_g), la seule qui présente une certaine corrélation avec le poids moléculaire est la viscosité. La figure 22 montre que la viscosité tend à augmenter de façon non linéaire avec la masse moléculaire moyenne en nombre. La corrélation avec la masse moléculaire moyenne en poids, n'étant pas significative puisqu'elle a une valeur de R^2 égal à 0,43.

Il est donc assez clair que la viscosité du polymère est plus affectée par l'abondance de petites chaînes dans le polymère, et aussi, éventuellement, par la présence de chaînes d'homopolymère oligomères POP.

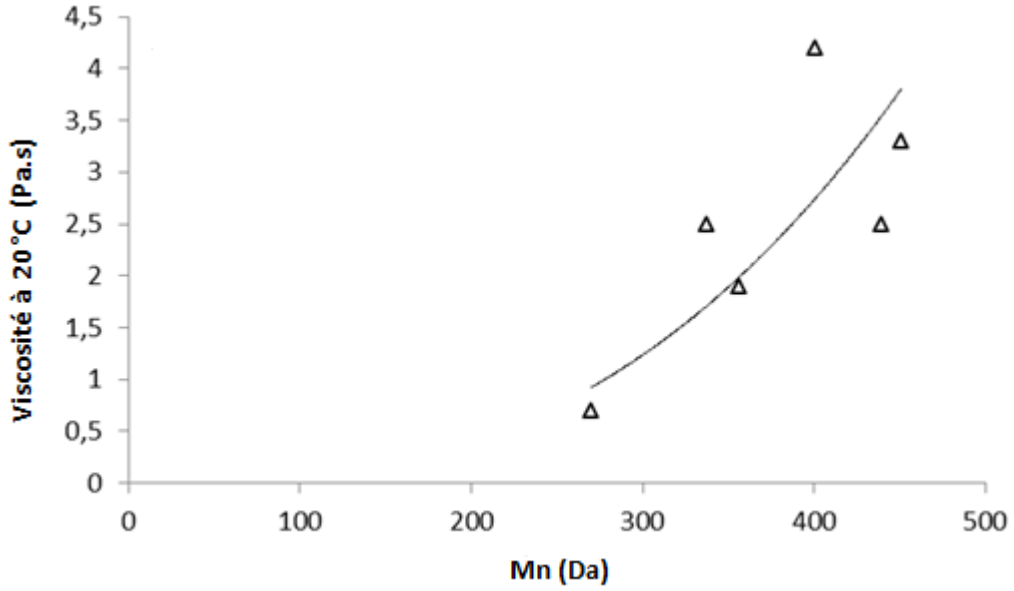


Figure 22. La viscosité en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) pour les différents échantillons de lignines oxypropylés

La figure 23 montre qu'une excellente corrélation entre l'indice de polydispersité (PI) et Mw, peut être justifiée par la faible variation de Mn par rapport à la variation de Mw. En effet, la très forte augmentation de dispersité avec la longueur de chaîne peut avoir plusieurs origines, notamment (i) la température élevée peut induire des réactions d'auto-condensation (ou même réticulation); (ii) la quantité de l'homopolymère (POP: poly (oxyde de propylène)) peut varier d'une réaction à l'autre.

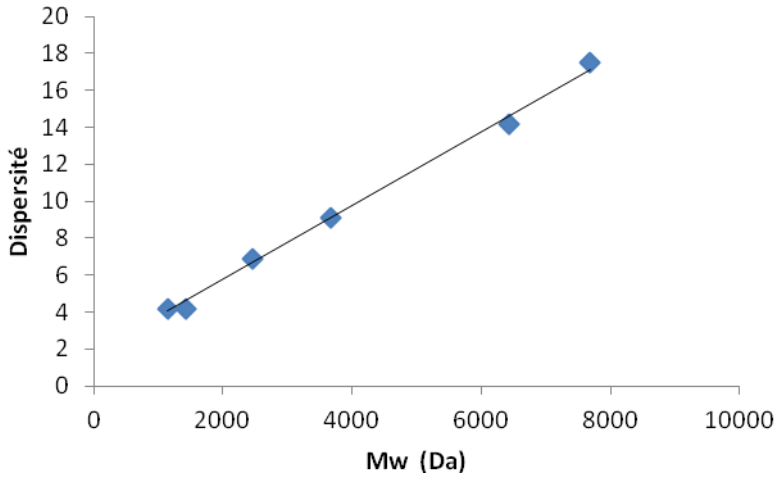


Figure 23. La variation de la dispersité (D) en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw)

Enfin, en comparant les données du tableau 2 et tableau 3, il est montré que le pourcentage de lignine dans le polymère est le seul paramètre qui affecte sa masse moléculaire. Plus le pourcentage de lignine est élevé, plus la masse moléculaire est élevée. En effet, les chaînes les plus longues dans les échantillons 4 à 6 atteignent les valeurs de poids moléculaires dans la gamme de 40 à 60 kDa et environ 10 kDa dans les échantillons 2 et 3.

II.3.2.4 Indice de OH (I_{OH})

La figure 24 présente le dosage acido-basique de la lignine oxypropylée 20/80/5 à 140°C. Le pH initial du mélange lignine/ (éthanol-eau) est de 10,25. Par conséquent l'indice d'OH doit être corrigé par la soustraction de l'alcalinité de la solution.

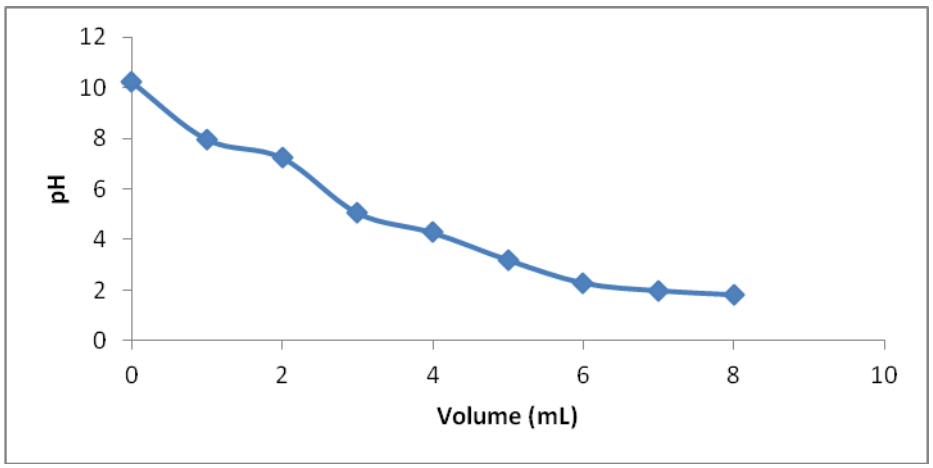


Figure 24. Courbe de dosage acido-basique

Le volume à l'équivalence est V = 2,1 mL et la valeur de l'alcalinité calculée par l'équation (1) est égal à 5,89.

Les courbes de dosage des deux solutions, le blanc et la lignine oxypropylée (20/80/5 à 140°C) sont représentées respectivement dans les figures 25 et 26 :

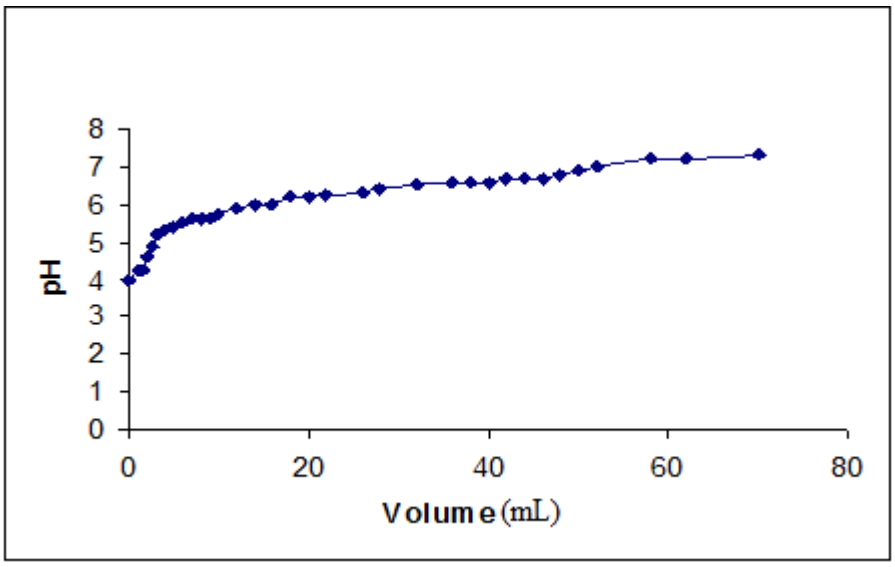


Figure 25. Dosage du blanc par la soude

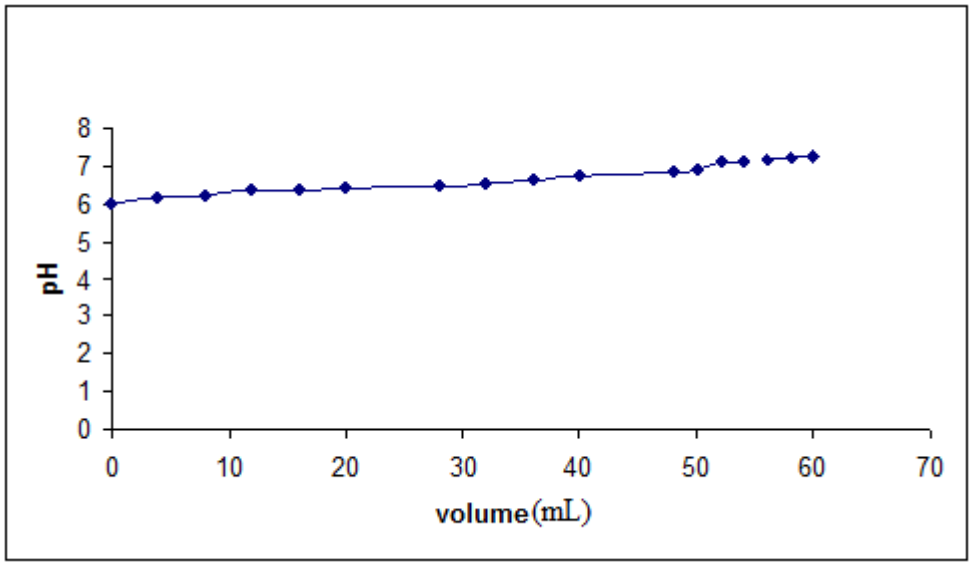


Figure 26. Dosage de la lignine oxypropylée (20/80/5 à 140°C) par la soude

A partir des deux courbes, on trouve V1 = 70 ml et V2 = 61 ml avec C = 0.5 mol/L,

V1 et V2 sont les volumes de NaOH nécessaires, respectivement, au dosage de solution de blanc et la lignine oxypropylée.

Après calcul de l'indice d'hydroxyle corrigé on obtient :

I'_{OH} = 252,45 avec le facteur d'alcalinité est 5,89.

Donc l'indice d'OH, en mg de KOH/g est égal à 246,56.

II.3.2.5 Viscosité

La courbe de la figure 27 montre la variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse, pour une rampe de gradient de vitesse croissante et une décroissante. On traite la lignine oxypropylée avec les conditions : 20/80/5 à 140°C.

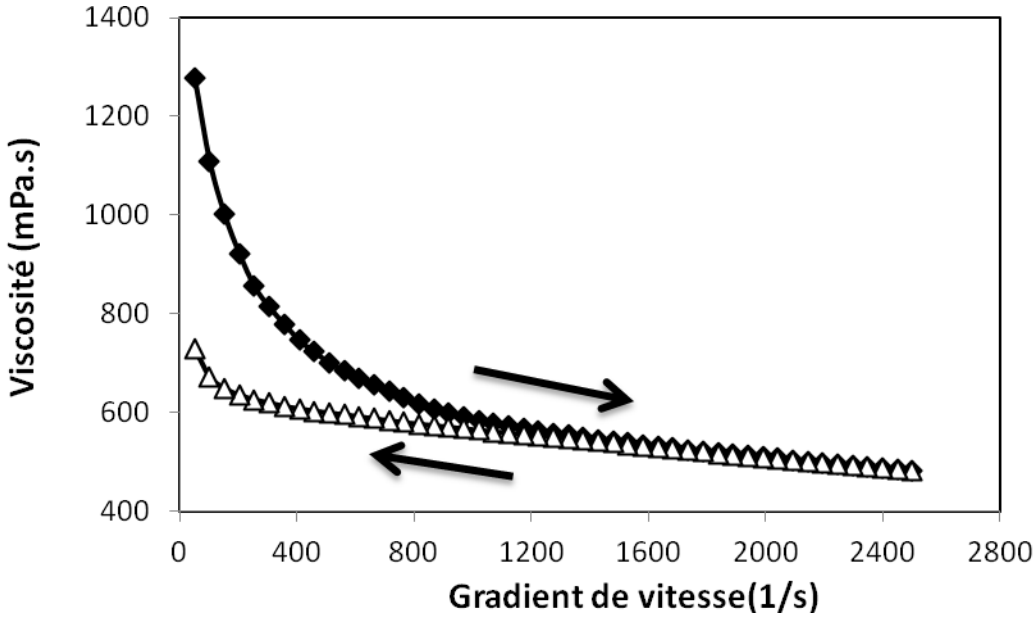


Figure 27. Viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour une lignine oxypropylée 20/80/5 à 140°C. Les flèches indiquent le sens d'évolution du gradient de vitesse.

D'après cette courbe la lignine oxypropylée est un fluide non newtonien, de type rhéofluidifiant. La viscosité du fluide mesurée à une vitesse de cisaillement égale 2500 s^{-1}, pour cette lignine est de 0.48 Pa.s.

On observe que lors du cycle décroissant du taux de cisaillement à une vitesse nulle, la viscosité ne suit pas le même chemin que celui observé lors du cycle croissant. On est donc en présence d'un cas hystérésis négatif, en effet pour un même taux de cisaillement, la lignine oxypropylée voit sa viscosité au premier passage (à l'accélération) être inférieure au second passage (à la décélération).
Ce phénomène s'appelle la thixotropie, il peut être dans notre cas expliqué par la destruction de liaisons physiques, telles que les liaisons hydrogènes entre les macromolécules des lignines oxypropylée lors du cisaillement. Ce type d'effet peut être, ou pas, réversible. Il faudrait réaliser la même expérience, mais en augmentant la durée des changements de vitesse du taux de cisaillement. Ces effets ont aussi été observés sur les autres lignines analysées.

Pour mieux connaître le comportement rhéologique du fluide il faut le modéliser par une équation, on doit tracer la contrainte du cisaillement en fonction du gradient de la vitesse, comme le montre la figure 28.

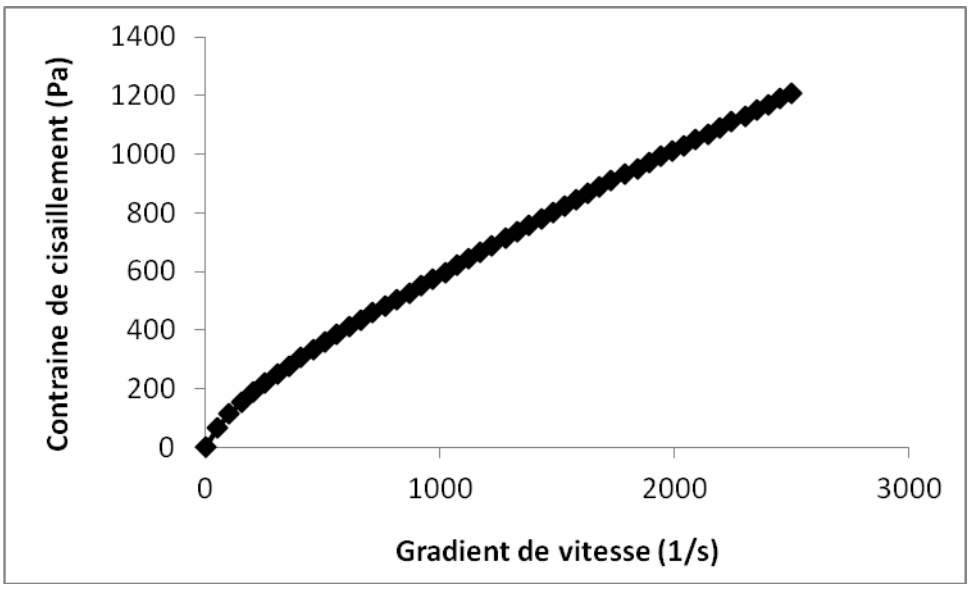


Figure 28. Variation de la contrainte du cisaillement en fonction du gradient du vitesse

D'après l'allure de la courbe le fluide est rhéofluidifiant. Il peut être décrit par l'expression suivante :

$$\sigma = K.\dot{\gamma}^{n} \quad \text{avec } n < 1$$

σ : contrainte de cisaillement **(Equation 8)**

K : consistance

$\dot{\gamma}$: vitesse du cisaillement

n : indice de fluidité

D'après la figure 29, on peut déterminer n (l'indice de fluidité) calculé et représenté dans le tableau 3.

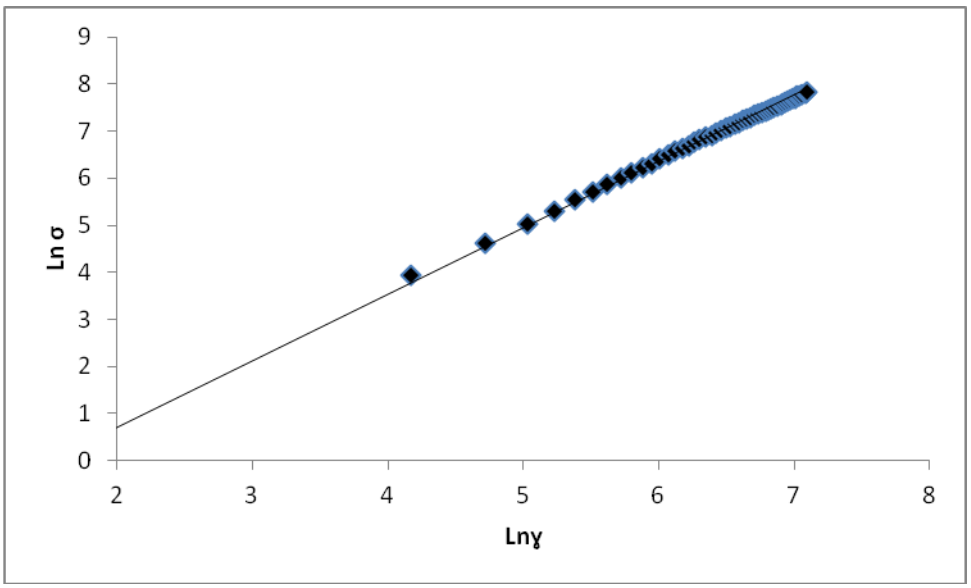


Figure 29 : Variation de Ln (σ) en fonction de Ln($\dot{\gamma}$)

Tableau 4. Propriétés rhéologiques des polyols préparés.

	L/OP	**%KOH**	**$T_{consigne}$ (°C)**	**Viscosité ɣ=2500 s^{-1}**	**Indice de fluidité (n)**
1	20/80	5%	140	0,48	0,25
2	20/80	5%	120	2,48	0,42
3	20/80	5%	130	0,65	0,29
4	30/70	5%	130	1,87	0,34
5	30/70	3%	130	3,25	0,62
6	40/60	5%	130	2,5	0,45
7	40/60	3%	130	4,2	0,64

Au vu des résultats obtenus on observe que toutes les lignines oxypropylées sont des fluides rhéofluidifiants.

Pour pouvoir comparer les fluides rhéofluidifiant, on prend une viscosité à un gradient de vitesse fixe. Cette viscosité est appelée viscosité apparente. Le choix de la valeur de gradient de vitesse est souvent guidé par l'application future du fluide. Dans notre cas, nous avons fixé une valeur de γ=2500 s^{-1}. Cette valeur est proche de celle subite par les polyols lors de la formulation de la mousse.

Globalement, plus le rapport L/OP est important, plus la viscosité augmente. De même, plus la température de consigne est élevée, plus la viscosité diminue. Il est nécessaire de rappeler que plus la température de consigne de la lignine oxypropylée est haute, plus la Température et la Pression sont élevées. Donc, plus la température atteinte lors de la fabrication de la lignine est importante, plus la viscosité est faible.

Diminuer le taux de catalyseur augmente la viscosité de la lignine. On peut relier ce résultat avec la vitesse de la réaction d'oxypropylation. En effet, plus le taux de catalyseur est élevé, plus la vitesse de la réaction est rapide. Donc plus la vitesse de réaction est importante et plus la viscosité devient faible. En effet, le polymère obtenu est constitué d'un noyau rigide (la lignine) et de branches très souples (les séquences éthers). Plus l'extension de la chaine qui part du noyau vers l'extérieur est importantes (séquences polyéthers plus longues), plus la viscosité baisse.

En conclusion, pour diminuer la viscosité de la lignine oxypropylée, il faut diminuer le rapport L/OP, augmenter la température de consigne, et augmenter le taux de catalyseur. Ces conditions sont les plus favorables pour convertir la lignine en liquide fluide, mais ne permettent pas de valoriser une grande quantité de lignine. Il y a donc un compromis à trouver.

II.3.2 Mousse rigide de polyuréthane

Les propriétés des mousses synthétisées sont résumées dans le tableau 4, elles possèdent une densité variant entre 40 et 70 kg / m^3.

Dans la Figure 30, les modules de compression (E) de tous les échantillons ont été tracés en fonction de la densité. La courbe expérimentale montre que le module de compression (E) augmente avec la densité.

En général, les propriétés physiques de la mousse ne dépendent pas seulement de la rigidité de la matrice polymère, mais portent également sur les structures cellulaires de la mousse. Ainsi, il est intéressant d'observer la morphologie des mousses à l'aide de MEB, pour analyser la forme et la taille des alvéoles. La figure 31 montre les microphotographies de coupes de différentes mousses et montrent que ces mousses ont des cellules fermées.

Tableau 5. La densité, le module de compression et la taille moyenne des cellules obtenues pour les mousses RPU.

Mousses	**Rapport polyol L/OP/%KOH/T°C**	**Densité (kg/m^3)**	**Taille moyenne des cellules (µm)**	**E (MPa)**
Commerciale (1)	-	44,9	799	2.5
2	20/80/5/140	39,9	419	-
3	20/80/5/120	41,7	312	2,1
4	20/80/5/130	32,7	453	0,1
5	30/70/5/130	41,1	586	-
6	30/70/3/130	54,8	412	5,0
7	40/60/5/130	69,0	424	7,9
8	40/60/3/130	71,5	351	8,7

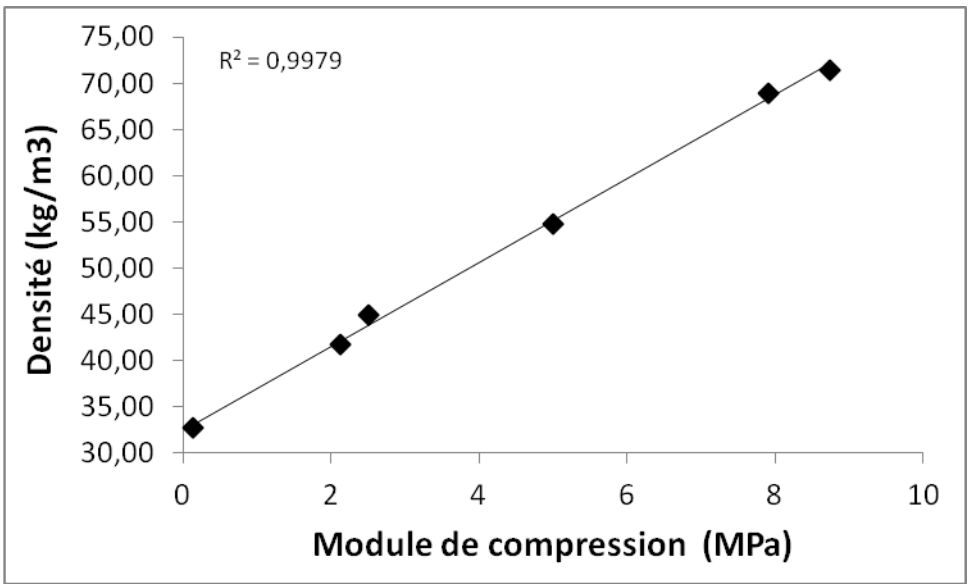


Figure 30. La variation de la densité en fonction du module E de compression des mousses de RPU commerciaux et les mousses produites RPU avec des polyols à base de lignine.

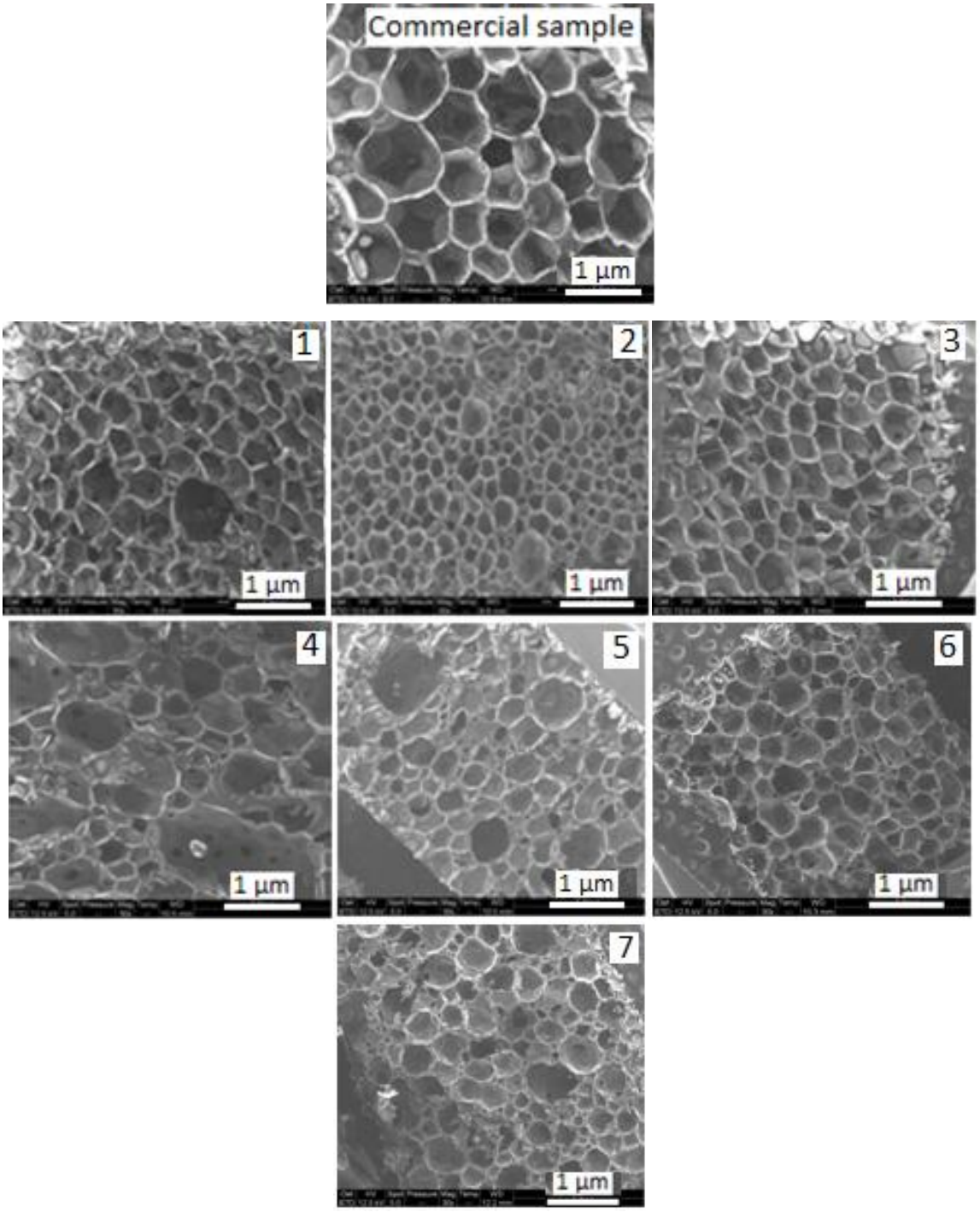


Figure 31. Micrographies MEB obtenues pour des mousses de RPU commerciaux et les mousses produites RPU avec des polyols à base de lignine.

En cas de haute valeur de densité, les cellules sont plus uniformes, bien définies, et les parois des cellules sont plus minces (mousses commerciale, 6 et 7).

La taille moyenne de cellule a été calculée à partir de logiciel « image J », De plus, il est à noter que pour chaque échantillon on a effectué 50 mesures. Donc, les valeurs indiquées dans le tableau 4 est la moyenne de 50 mesures pour chaque mousse. On remarque que lorsque la viscosité augmente, la taille des cellules diminue.

II.4 Conclusions

Ce travail montre sans laisser place à l'ombre d'un doute que la lignine obtenue à partir de la cuisson à la soude de l'alfa (*Stipa tenacissima L*) peut être transformée en polyols liquides par oxypropylation avec l'oxyde de propylène et d'hydroxyde de potassium comme catalyseur. Les polyols obtenus sont des liquides visqueux et possèdent un indice d'hydroxyle relativement élevé. Ces deux paramètres sont proches de celles des polyols commerciales utilisées dans un contexte similaire et ont ouvert la voie de les tester dans ce domaine d'application. Ainsi, les mousses de polyuréthane rigides à base de lignine ont été élaborés et affichent des propriétés très prometteuses. Ces matériaux peuvent être utilisés pour l'isolation thermique et acoustique.

II.5 Références

Akhtar, T., Lutfullah, G., Nazli, R., 2009. Synthesis of lignin-based phenolic resin and its utilization in the exterior grade plywood. J Chem Soc Pak. 31(2), 304–308.

Barzegari, M. R., Alemdar, A., Zhang, Y., Rodrigue, D., 2012. Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. Polym Compos. 33(3), 353–361.

Belgacem, N.M., Gandini, A., 2008. Partial or total oxypropylation of natural polymers and the use of the ensuing materials as composites or polyol macromonomers. In: Monomers, polymers and composites from renewable resources. Belgacem, N.M. Gandini, A., (Eds). Elsevier publications, 273-288.

Cateto, C.A., Barreiro, F. M., Ottati, C., Lopretti, M., Rodrigues, A. E., Belgacem M. N., 2014, Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation. J. Cellular Plastics, 50(1), 81–95.

Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., Belgacem, M.N., 2009. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. Ind. Eng. Chem. Res., 48, 2583–2589

Chen, F, Dai, H, Dong, X, Yang, J, Zhong, M., 2011. Physical properties of ligninbased polypropylene blends. Polym Compos., 32(7), 1019–1025.

Chung, H., Washburn, N. R., 2012. Improved lignin polyurethane properties with lewis acid treatment. ACS Appl Mater Interfaces, 4(6), 2840–6.

Ciemniecki, S. L., Glasser, W. G., 1988. Multiphase materials with lignin: 2. Blends of hydroxypropyl lignin with poly(vinyl alcohol). Polymer 29, 1030-1036.

Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ignat, L., 2004. Ungureanu D, Popa VI. Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method. Ind Crops Prod., 20(2), 231–241.

Daniel, T. C., Leandro, S., Look, M., Cerito, E., Nobell, A., Armstrong, T. S., 1970. United States Patent 3,546,199.

De Groote, M., 1953. Process for breaking petroleum emulsions. US Patent 2,626,910

Delmas, G. H., Benjelloun-Mlayah, B., Bigot, Y. L., Delmas, M., 2013. Biolignin™ based epoxy resins. J Appl Polym Sci., 127(3),1863–1872.

El Mansouri, N. E., Pizzi, A., Salvado, J., 2007. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. J Appl Polym Sci., 103(3), 1690–1699.

Evtiouguina, M., Barros, A.M., Cruz-Pinto, J.J., Neto, C.P., Belgacem, N., Pavier, C., Gandini, A., 2000. The oxypropylation of cork residues: preliminary results. Bioresource Technology, 73, 187-189

Faruk, O., Sain, M., 2013. Continuous extrusion foaming of lignin enhanced thermoplastic polyurethane (TPU). J. Biobased Mater. Bioenergy 7 (3), 309–314.

Fernandes, S., Freire, C. S. R., Pascoal-Neto, C., Gandini, A., 2008. The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterisation of the ensuing polyols. Green Chem., 10, 93-97.

Gandini, A., Belgacem, M.N., Guo, Z.-X., Montanari, S., 2002. Lignin as macromonomers for polyesther and polyurethanes. In: Chemical modification, properties, and usage of lignin. Hu, T. Q. (Ed). Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 57-80.

Ge, J.-J., Sakai, K., 1993. Compressive properties and biodegradabilities of polyurethane foams derived from condensed tannins. Mokusai Gakkaishi, 39 (7), 801–806.

Ge, J.-J., Shi, X., Cai, M., Wu, R., Wang, M., 2003. A novel biodegradable antimicrobial PU foam from wattle tannin. J. Appl. Polym. Sci., 90 (10), 2756–2763

Glasser, W. G., Leitheiser, R. H., 1984. Hydroxypropyl lignins as components of fire resistant foams. Polymer Bulletin, 12, 1-5.

Glasser, W. G., Barnett, C. A., Rials, T. G., Saraf, V. P., 1984. Engineering plastics from lignin. II. Characterisation of hydroxyalkyl lignin derivatives. J. Appl. Polym. Sci., 29, 1815-1830

Glasser, W. G., Hsu, O. H. H., 1977. Polyurethane intermediates and products and methods of producing same from lignin. US Patent 4,017,474.

Glasser, W. G., Hsu, O. H. H., Reed, D. L., Forte, R. C., Wu, L. C. F., 1981. Lignin-derived polyols, polyisocyanates, and polyurethanes. In: Edwards, K. (Ed.), Urethane Chemistry and Applications. In: ACS Symp. Ser, vol. 172. American Chemical Society, Washington, DC.

Glasser, W. G., Leitheiser, R. H., 1984. Engineering plastics from lignin. 11. Hydroxypropyl lignins as components of fire resistant foams. Polymer Bulletin, 12, 1-5.

Glasser, W. G., Oliveira, W., Kelley, S. S., 1990. Method of producing prepolymers from hydroxyalkyl lignin derivatives. United States Patent 4918167 A

Glasser, W. G., Oliveira, W., Kelley, S. S., Nieh, L. S., 1991. Method of producing start-like polymers from lignin. United States Patent 5,066,790.

Glasser, W. G., Wu, L. C. F., Selin, J F., 1983. Synthesis, structure and some properties of hydroxylpropyl lignins. In: Wood and Agricultural residues-Research on the use for feed, fuels and chemicals. Soltes, E.J. (Ed). Academic Press, New York, 149-166.

Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak., S. K., 2015. Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. Progress in Organic Coatings 80, 39–48

Hatakeyama, T., Izuta, Y., Hirose, S., Hatakeyama H., 2002. Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives. Polymer, 43(4),1177–1182.

Hatakeyama, H., Hatakeyama, T., 2013. Advances of polyurethane foams derived from lignin. J. Renew. Mater., 1 (2), 113–123

Hepburn, C., 1982. Polyurethane Elastomers, Applied Science Publishers, London and New York,

Hjermstad, E. T., Rapids, C., 1971. Highly hydroxypropylated granule potato starch. United States Patent 3,577,407.

Hofmann, K., Glasser, W. G., 1993. Engineering plastics from lignin. 21. Synthesis and properties of epoxidized lignin-poly(propylene oxide) copolymers. J. Wood Chem.Techn.13, 73-95.

Hornof, V., Hombek, R., 1990. Surface-active agents based on propoxylated lignosulfonate. J. Appl. Polym. Sci., 41, 2391–2398.

Hsu, O. H. H., Glasser, W. G., 1975. Polyurethane foams from carboxylated lignins. Appl. Polym. Symp., 28, 297–307.

Hsu, O. H. H., Glasser, W. G., 1976. Polyurethanes adhesives and coatings from modified lignin. Wood Sci., 9 (2), 97– 103.

Ionescu, M., 2005. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom.

Kim, H.R., Hermansson, A. M., Eriksson, C. E., 1992. Structural characteristics of hydroxyl propyl potato starch granules depending on their molar substitution. Stärke, 44 (3), 111–116

Kurple, K., Kurple, N., 2000. Lignin based polyol from black liquor and glycerine United States Patent 20120202907 A1.

Lee, D. S., Perlin, A. S., 1982. 13C-NMR-spectral and related studies on the distribution of substituents in O-(2-hydroxypropyl)-cellulose. Carbohydr. Res., 106, 1–19.

Lee, S.-T., Ramesh, N. S., 2004. Polymeric Foams: mechanisms and materials. Boca Raton London New York Washington, D.C.

Liu, J., Liu, H.-F., Deng, L., Liao, B., Guo, Q.-X., 2013. Improving aging resistance and mechanical properties of waterborne polyurethanes modified by lignin amines. J. Appl. Polym. Sci., 130 (3), 1736–1742

Mosiewicki, A., Dell'arciprete G. A., Aranguren, M. I., Marcovich, N. E., 2009. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour, J. Comp. Mat., 43 (25), 3057-3072.

Muller, P. C., Kelley, S. S., Glasser, W. G., 1984. Engineering plastics from lignin: IX. Phenolic resin synthesis and characterization. J Adhes., 17(3),185–206.

Nadji, H., Bruzzèse, C., Belgacem, M.N., Benaboura, A., Gandini, A., 2005. Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. Macromol. Mater. Eng. 209, 1009-1016.

Nakamura, K., Morck, R., Reimann, A., Kringstad, K., 1989. Compression properties of polyurethane foam derived from kraft lignin. In: Wood processing andutilisation. Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds). Ellis Horwood Limited, Chichester, 175-180.

Neih, W. L. S., Glasser, W. G., 1989. Lignin derivatives with epoxy functionality (Engineering Plastics from Lignin. XIX.). In: Glasser WG, Sarkanen S., editors. Lignin: Properties and materials. ACS Symposium Series 397.Washington, DC: American Chemical Society, Chapitre 40, pp. 506–514,

Nonaka, Y., Tomita, B., Hatano, Y., 1997. Synthesis of lignin/epoxy resins inaqueous systems and their properties. Holzforschung, 51(2), 183–187.

Oertel, G., 1985. Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York.

Oliveira, W., Glasser, W. G., 1994a. Multiphase materials with lignin. 11. Startlike copolymers caprolactone. Macromolecules 27, 5-11.

Oliveira, W., Glasser, W. G., 1994b. Multiphase materials with lignin. 13. Block copolymers with cellulose propionate. Polymer 35, 1977-1985.

Patton, J. T. Jr., 1971. Polyurethane products prepared from oxyalkylene condensates of cellulose and method of producing same. United States Patent 3,567,661.

Pavier, C., Gandini, A. 2000. Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction. Industrial Crops and Products, 12, 1–8.

Peng, Y., Zheng, Z., Sun, P., Wang, X., Zhang, T., 2013. Synthesis and characterization of polyphenol-based polyurethane. New J. Chem. 37 (3), 729–734.

Pruitt, M. E., Rogers, W. A., Jackson, L., 1960. Trihydroxy polyoxyalkylene ethers of glycerol. United States Patent 2,948,757.

Saraf, V. P., Glasser, W. G., Wilkes, G. L., McGrath, J. E., 1985. Engineering plastics from lignin: VI. Structure–property relationships of PEG-containing polyurethane networks. J Appl Polym Sci., 30(5), 2207–24.

Saraf, V. P., Glasser, W. G., Wilkes, G. L., 1985. Engineering plastics from lignin. VII. Structure property relationships of poly(butadiene glycol)-containing polyurethane networks. J. Appl. Polym. Sci., 30, 3809-3823.

Seow, C. C., Thevamalar, K., 1993. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation: effects on phase transitions associated with gelatinization. Stärke 45 (3), 85–88.

Silva, E. A. B., Zabkova, M., Araujo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., Rodrigues, A. E., 2009. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. Chem. Eng. Res. Des., 87(9), 1276–92.

Silva, M. C., Takahashi, J. A., Chaussy, D., Belgacem, M. N., Silva, G. G., 2010. Composites of Rigid Polyurethane Foam and Cellulose Fiber Residue, J. Appl. Polym. Sci., 117, 3665–3672.

Still, R. H., Stanford, J. L., Cawse, J. L., 1986. Formation of polyols. WO 86/02635.

Szychers, M., 1999. Szycher`s Handbook of Polyurethanes. CRC press, Boca Raton.

Tan, T. T. M., 1996. Cardanol–lignin-based polyurethanes. Polym. Int., 41(1), 13–16.

Thébault, M., Pizzi , A., Dumarcay, S., Gerardin, P., Fredon, E., Delmotte., L., 2014. Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates. Industrial Crops and Products 59, 329–336

Tondi, G., Pizzi, A., Olives R., 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels, Maderas. Ciencia y tecnología. 10(3), 219-227.

Velasquez-Morales, P., Le Nest, J.F., Gandini, A., 1998. Polymer electrolytes derived from chitosan/polyether networks. Electrochim. Acta 43, 1275–1279.

Wang, Z., Xu, S., Hu, W.-P., Xie, Y.-J., 2013. Fractionation of the biopolyols from lignocellulosic biomass for the production of rigid foams. BioEnerg. Res., 6 (3), 896–902.

Woods, G., 1987. The ICI Polyurethanes Book. Wiley, Chichester.

Woods, G., 1990. The ICI polyurethanes book. Wiley, New York.

Woods, G., 1982. Flexible Polyurethane Foams, Applied Science Publishers, London and New York.

Wootton, M., Manatsathit, A., 1983. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. Starke 35 (3), 92–94

Wu, L. C. F., Glasser, W. G., 1984. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin. J. Appl. Polym. Sci., 29, 1111–1123.

Yoshida H, Morck R, Kringstad KP, Hatakeyama H. Kraft lignin in polyurethanes: II. Effects of the molecular weight of kraft lignin on the properties of polyurethanes from a kraft lignin–polyether triolpolymeric MDI system. J Appl Polym Sci 1990;40(11–12):1819–32.

Yoshida, H., Merck, R., Kringstad, P., Hatakeyama, H., 1987. Kraft lignin in polyurethanes. I. Mechanical properties of polyurethanes from a kraft lignin-polyether triol-polymeric MDI system. J. Appl. Polym. Sci., 34, 1187–1198.

Chapitre III Adsorption des cations métalliques lourds sur un charbon de la lignine extraite de la liqueur noire

Ce troisième chapitre traite de l'utilisation de la lignine comme précurseur pour la fabrication de charbon actif (CL). Dans ce contexte, la lignine été soumise à une opération de pyrolyse simple et le charbon actif obtenu a été caractérisé par granulométrie, potentiel zêta, analyses élémentaires et MEB avant d'être utilisés comme adsorbant. Quatre cations métalliques lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+}) ont été testés. Ainsi, le pouvoir d'adsorption du charbon préparé par nos soins et celui disponible commercialement (CC) (pris comme référence) vis-à-vis des cations mentionnés plus haut a été testé. En effet, nous avons réalisé une étude cinétique et établi les isothermes d'adsorption en faisant appel à deux procédés : un discontinue (batch) et l'autre continue (colonne). La régénération du charbon après adsorption a été effectuée par l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA).

III.1. Etude bibliographique

L'augmentation des quantités des métaux lourds qui sont rejetés dans l'environnement par l'industrie, conduit à l'accumulation des ions métalliques dans divers organismes et à leur transfert à l'homme à travers la chaine alimentaire. Ils ne sont pas biodégradables, ils sont potentiellement toxiques et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants provoquant diverses maladies en raison de leurs effets néfastes (Figure 1). Le traitement des métaux lourds est particulièrement préoccupant en raison de leur réticence et de la persistance dans l'environnement.

De nos jours, les métaux lourds sont les polluants environnementaux prioritaires et sont devenus l'un des problèmes environnementaux les plus graves (Fu & Qi, 2011). A cet égard l'accumulation de métaux lourds dans les eaux, l'air et les sols constitue un sérieux problème environnemental qui touche presque tous les pays du monde. Il est donc indispensable soit d'éliminer totalement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels, soit au moins de réduire leurs concentrations en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

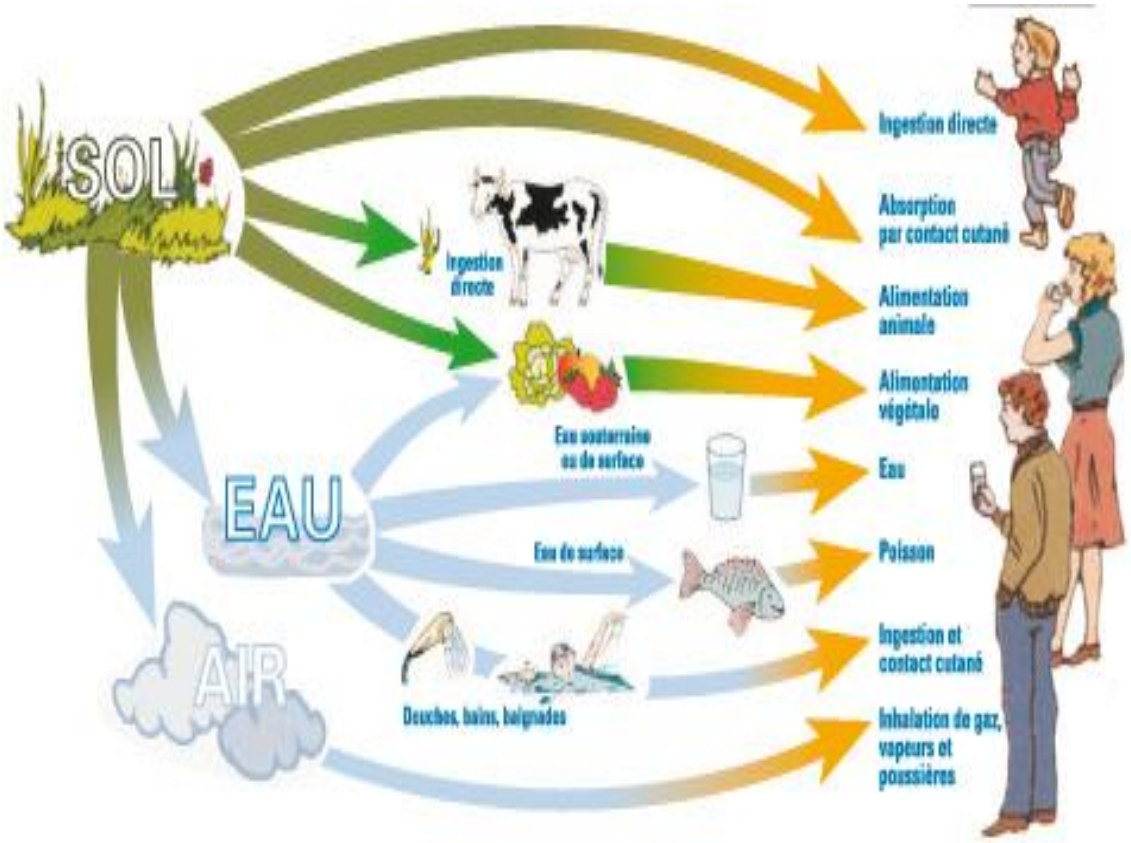


Figure 1. Effets néfastes des métaux dans les organismes

Les polymères organiques macroporeux sont une famille de matériaux ayant des applications très diverses : supports de catalyseur (Cetinkaya et al., 2006), charbons actifs (Schwab et al., 2009), électrodes de carbone (Zhang & Cooper, 2005), supports chromatographiques (Jing et al., 2010), adsorbants d'hydrogène (Su et al., 2008) et supports de culture cellulaire (Busby et al., 2001).

L'objectif de notre étude repose sur l'adsorption de différents cations métalliques, en particulier le Cd^{2+}, le pb^{2+}, le Ni^{2+} et le Hg^{2+} sur le charbon issu de la lignine extraite de la liqueur noire et caractérisée dans le premier chapitre. Le présent chapitre constitue une deuxième voie de valorisation de ce sous-produit de l'industrie papetière. Le domaine visé est le traitement des effluents liquides contenant des métaux lourds comme polluants. Des points des vues techniques, économiques et environnementaux, la plupart des applications actuelles concentrées sur la préparation d'adsorbants visent divers déchets de la biomasse agricole ou industrielle comme matière première. Ces matériaux ne coûtent pas chers, sont biodégradables, renouvelables et respectueux de l'environnement (Mack et al., 2007).

La lignine, un polymère naturel issu de la biomasse végétale, est l'un des déchets industriels largement générés. Elle est présente en grande quantité dans les parois cellulaires des plantes

terrestres et est le principal agent de liaison pour les composants de plantes fibreuses, comprenant typiquement de 16% à 33% de la biomasse végétale (Guo et al., 2007).

La composition et la structure des unités de lignine varient en fonction de la source de la biomasse à partir de laquelle la lignine est extraite. Chaque année, environ 50 millions de tonnes de lignine sont générées par les industries du papier au niveau mondial (Cheung et al., 2007), mais moins de 10% d'entre elles sont utilisées dans des applications autres que la combustion en vue d'une valorisation énergétique. L'utilisation de la lignine peut constituer une activité et des revenus supplémentaires pour l'industrie (Zakzeski et al., 2010). Au cours de procédé kraft, la lignine est séparée des fibres de cellulose. La cellulose est utilisé pour la fabrication du papier, et la lignine qui est dissoute dans la phase de mise en pâte (connu sous le nom " liqueur noire ") est envoyée dans un système de récupération.

Pendant ces dernières années, plusieurs technologies ont été développées pour la séparation de la lignine de la liqueur noire, rendant disponible des quantités commerciales. La lignine présente une structure complexe tridimensionnelle aromatique contenant un nombre de groupes fonctionnels tels que les groupements méthoxyle, hydroxyle, carboxyle, et des groupements aldéhyde (Sarkanen & Ludwig, 1971 ; Bronow, 2001). La lignine s'est révélée ayant un potentiel d'adsorption de métaux lourds des eaux usées. En fait, la lignine a été utilisée pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir d'effluents aqueux (Brdar, 2012 ; Selik & Demirbas, 2005 ; Lalvani et al., 2000 ; Wu et al., 2008 ; Srivastava et al., 1994 ; Guo, S et al., 2008). De plus, la lignine a trouvé des applications dans le domaine des adhésifs, des agents cosmétiques et en tant que précurseur pour produire le charbon actif, un adsorbant bien connu et extrêmement utile (Suhas, et al., 2007).

L'adsorption est un processus efficace qui a été largement exploité dans l'élimination d'ions métalliques dans les solutions aqueuses. L'adsorbant le plus généralement utilisé est le charbon actif. Bien qu'il soit efficace dans l'élimination des ions métalliques à partir des eaux usées, il est coûteux (Pollard et al., 1992) et nécessite un agent chélateur pour améliorer ses performances, ce qui augmente le coût du traitement (Oliveira et al., 2005). Pour cette raison, une recherche intensive pour des adsorbants à faible coût et efficaces est impérative. Ces adsorbants peu coûteux incluent les produits industriels ou les déchets agricoles tels que la lignine, l'hydroxyde de fer, la paille et les noix de coquilles, la sciure et l'écorce (Babel & Kurniawan, 2003 ; Demirbas, 2004 ; Mohan et al., 2006).
Jusqu'à présent, de nombreuses méthodes telles que la coagulation et floculation (Panswed & Wongchaisuwan, 1986), la séparation membranaire (Ciardelli et al., 2000), la précipitation

chimique (Korbahti et al., 2011) les échanges d'ions et d'adsorption (Prelot et al., 2014 ; Bilgic, 2005 , Tong et al., 2011 ; Roy et al., 2013) ont été utilisées pour piéger des colorants et des ions de métaux lourds. Les techniques d'adsorption sont avérées efficaces et intéressantes pour le traitement des eaux usées (Alslaibi et al., 2013). En fait, le charbon actif (CA) est l'un des plus adsorbants largement utilisé pour l'élimination des polluants en raison de sa grande capacité d'adsorption et le taux de retrait rapide (Rafatullah et al., 2010).

L'adsorption est l'une des méthodes physico-chimiques les plus utilisées pour la purification des eaux usées en comparaison avec d'autres techniques comme la coagulation, l'échange d'ions, l'oxydation, la précipitation chimique, électrolytique et la séparation membranaire. La raison principale réside dans la forte efficacité d'élimination pour différents types d'effluents, la facilité d'utilisation, la disponibilité d'une variété d'adsorbants bon marché, et l'absence de formation de boues et sous-produits nocifs (Hena, 2010).

Des études récentes sur l'élimination des effluents par adsorption sont axés sur l'utilisation de matériaux biosourcés et bon marché comme le maïs (Sonawane & Shrivastava, 2009), les déchets agricoles (Sreelatha et al., 2011), les fibres de jute (Roy et al., 2012), la balle de riz (Ramaraju et al., 2014) et les graines de mangue (Kumar et al., 2014).

Le tableau 1 (Sreelatha et al., 2011 ; Ramaraju et al., 2014 ; Wu et al., 2008 ; Kriaa et al., 2011 ; Filho et al., 2007 ; Aydin & Aksoy, 2009 ; Ergene et al., 2009 ; Hossain, et al., 2012 ; Peng et al., 2014) présente un résumé des capacités d'adsorption de différents matériaux d'origine biologique pour l'élimination des colorants et des ions métalliques.

Tableau 1. Liste des différents bio-adsorbants et leurs capacités d'adsorption pour l'adsorption des colorants et ions métalliques rapporté dans la littérature.

Bio adsorbants	Colorant/ ion métallique	Capacité d'adsorption mg/g	Références
Lignine	Cr (III)	17,97	Wu et al., 2008
Poudre de coquille de palme	Reactive Blue 21	24,86	Sreelatha et al., 2011
Balle de riz traité par le peroxyde	Marachite verte	26,6	Ramaraju et al., 2014
Lignine activée tunisienne	Bleu de méthylène	147	Kriaa et al., 2011
Lignine de la bagasse de canne	Bleu de méthylène	34,2	Filho et al., 2007
Chitosane	Cr (VI)	7,94	Aydin & Aksoy, 2009
Algues vertes immobilisées (Quadricauda Scendesmus)	RBBR	68	Ergene et al., 2009
Herbe du jardin	Cu (II)	58,34	Hossain, et al., 2012
Cellulose-Chitosane	Cu (II)	75,82	Peng et al., 2014
Chitosane- Lignine alkaline	RBBR	111,11	Nair, et al., 2014

Les chercheurs ont utilisé des lignines extraites par les procédés kraft et Organosolve pour l'adsorption des colorants et des ions métalliques (Wu et al., 2008 ; Kriaa et al., 2011 ; Filho et al., 2007 ; Harmita et al., 2009). En règle générale, les lignines sulfonées peuvent être utilisées comme adsorbants en raison de leur insolubilité dans l'eau et une grande résistance aux réactions chimiques. Cependant, la structure de la lignine varie en fonction du type de biomasse (par exemple, résineux, feuillus, herbeux), et par conséquent, il est impératif que la surface des lignines soit modifiée. Les composites à base de lignine sont aussi développés comme matériaux potentiellement adsorbants.

Les études publiées, y compris les résultats représentés dans le tableau 2, montrent que la lignine peut être un bon adsorbant sur une large gamme de concentration. Cependant, il y a eu des différences significatives entre les résultats rapportés par différents auteurs. De plus, du point de vue fondamental, un débat concernant le mécanisme d'adsorption a été soulevé. La

question est : l'adoption des adsorbats par la lignine est un processus d'adsorption simple, ou une combinaison de processus ?

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé. Brièvement un charbon activé est un matériau solide résistant aux hautes températures en absence d'oxygène avec une capacité d'adsorption définie par le volume poreux et une structure moléculaire aromatique de couches de graphène et des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006), qui se trouvent à la surface. La structure interne du CA est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB) et présentée dans la figure 2. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon (figure 3).
Par ailleurs, les sites d'adsorption non-uniformes dans le charbon actif (CA) fournissent un complexe et des interactions variées au cours du processus d'adsorption. Pour étendre l'application du CA, il est important de comprendre les détails de ces interactions.

Cependant, la plupart des études antérieures ont mis l'accent sur la modélisation tout en laissant généralement les mécanismes d'interaction des processus d'adsorption multi-composants indiscutés. La plupart des procédés d'adsorption à plusieurs composants sont basés sur l'adsorption compétitive (Li et al., 2011 ; Matsui et al., 2012 ; Padilla-Ortega et al., 2013 ; Porter et al., 1999 ; Papageorgiou et al., 2009 ; Yang et al., 2014 ; Issa et al., 2014 : Hajati et al., 2014).

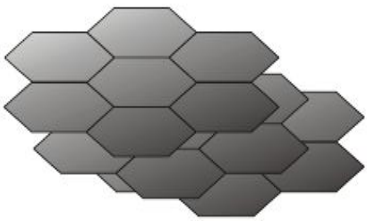


Figure 2 : Modèle de l'USB (Stoeckli, 1991).

Figure 3 : Représentation de la microstructure d'un charbon actif (Stoeckli, 1991).

Les applications principales du charbon activé sont la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques et alimentaires. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières premières nouvelles, telles que les déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets d'origine végétale, animale ou minérale est très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure 4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

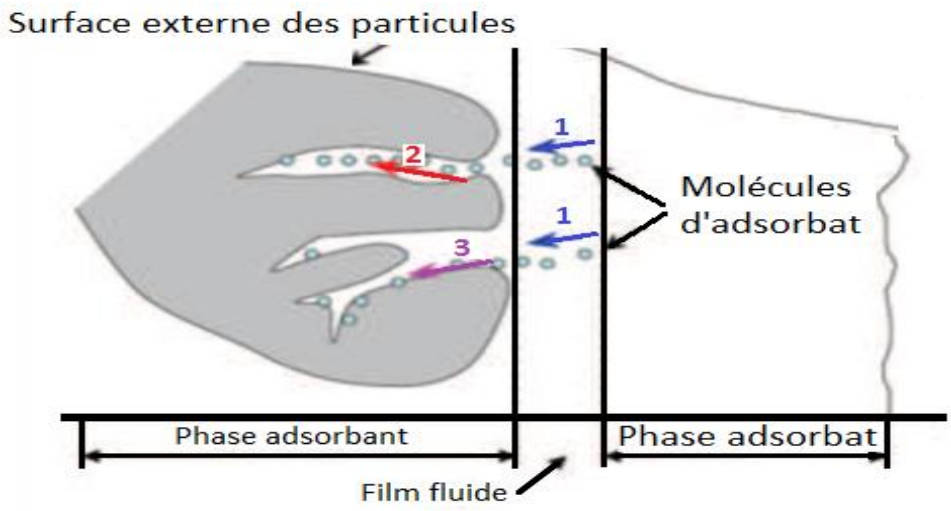


Figure 4 : Description du mécanisme d'adsorption (C. M. CREANGÃ, 2007)

1. Diffusion externe : cette étape correspond au transfert des molécules à travers le film liquide de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant.

2. Diffusion interne : les molécules se propagent de la surface des particules vers les sites actifs en remplissant les pores.

3. Diffusion de surface : Réaction d'adsorption se produit au contact des sites actifs, une fois adsorbées, la molécule est considérée comme immobile.

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories :

• **L'activation physique** qui consiste en une carbonisation suivie d'une oxydation à haute température.

• **L'activation chimique** qui met en jeu un agent chimique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles.

Le tableau 2 résume les différentes méthodes de préparation et activation de la lignine.

Tableau 2 Activation physique et chimique de la lignine (Suhas, et al., 2007).

Références	**Lignine utilisée**	**Activation**	**conditions**	**Surfaces spécifiques (m^2/g)**
(Rodriguez-Mirasol et al., 1993)	Lignine kraft	Physique : carbonisation – N2	C (350°C, 2 h) + A(800°C + 40 h), C (350°C, 2 h) + A(850°C + 20 h)	1613 1853
(Hayashi et al., 2000)	Lignine[b]	Physique: carbonisation – N2	C (500–900°C)	10-50
(Baklanova et al., 2003)	Lignine hydrolytique	Physique : carbonisation – activation Ar-vapeur	C (600°C, 2 h) + steam (800°C),	865
(Kuznetsov & Shchipko, 1995)	Lignine hydrolytique	Physique: pyrolyse - air (avec Catalyseur Al-Cu-Cr) activation-vapeur	pyrolyse– 700°C, Activation à la vapeur 780° C	769
(Gergova et al., 1994)	Lignine hydrolytique	Physique- activation vapeur	700°C, 2 h	-
(Khezami et al., 2005)	Lignine Kraft	Chimique : carbonisée puis activée par KOH	Lignin:KOH = 4:1 (700°C, 1 h)	514
(Hayashi et al., 2000)	Lignine[b]	Chimique: $ZnCl_2$, H_3PO_4, K_2CO_3, Na_2CO_3, KOH, NaOH	imprégnation ratio 1 pour tous	~800-2000
Gonzalez-Serrano et al., 1997)	Lignine kraft	Chimique : $ZnCl_2$	Lignine:ZnCl2 = 1:2.3 (500°C,1h)	~1800
(Gonzalez-Serrano et al., 2004)	Lignine kraft	Chimique : H_3PO_4	Lignin:H_3PO_4 = 1:2 (427°C, 2 h)	1459
(Zou & Han, 2001)	Hydrolysis lignin	Chimique : carbonisée puis activée par KOH	Lignin:KOH = 1:4 (850°C, 15min)	2753
(Fierro et al., 2003)	Lignine kraft	Chimique : H_3PO_4	Lignin:H_3PO_4 = 1:1.4 (600°C, 1h)	1370
(Wu et al., 2008)	Lignine extraite de la liqueur noire par SO_2	-	-	

C – carbonisation, A – activation.

[a] de la liqueur noire du procédé kraft.

[b] de la liqueur noire de la pâte kraft, acidulée avec du CO_2 pour obtenir la lignine.

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations qui décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Il y a quatre classes d'isothermes connues sous les appellations :

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) (Giles, et al., 1974). La figure 5 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

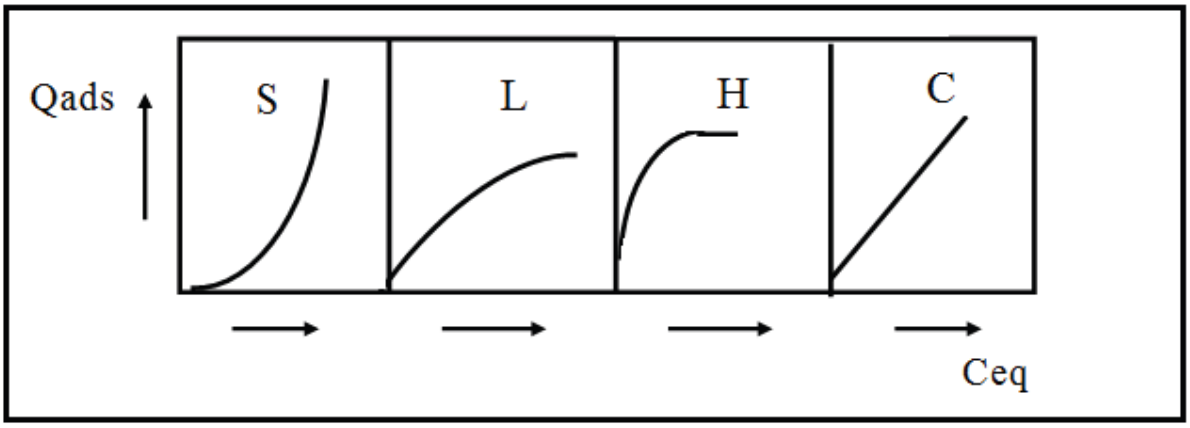


Figure 5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al., 1974.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir

Isotherme de classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles (Belmouden, 2000).

Isotherme de classe S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. Ces isothermes présentent, à faible concentration, une

concavité tournée vers le haut. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (Belmouden, 2000).

Isotherme de classe H

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, où le composé possède une grande affinité pour la phase solide. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés, à partir de molécules de soluté (Belmouden, 2000).

Isotherme de classe C

Les isothermes de cette classe décrivent une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant quel que soit la concentration en solution. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle du composé subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration (Belmouden, 2000).

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption exprimant la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté. Nous rappellerons ci-dessous les principaux modèles utilisés.

Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, à une température constante, la quantité adsorbée Qads est liée à la capacité maximale d'adsorption Q max, à la concentration à l'équilibre Ceq du soluté et à la constante d'adsorption KL par l'équation 1:

$$Qads = \frac{Ceq * Qmax * KL}{1 + KL * Ceq} \qquad \textbf{Equation 1}$$

Deux cas de linéarisation peuvent être envisagés.

1er cas

$$\frac{Ceq}{Qads} = \frac{1}{Qmax} * Ceq + \frac{1}{Qmax * KL} \qquad \textbf{Equation 2}$$

En portant $\frac{Ceq}{Qads} = f(Ceq)$, on obtient une droite de pente égale à $\frac{1}{Qmax}$ et d'ordonné à l'origine égal à $\frac{1}{Qmax*KL}$. Ceci permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation : Qmax et KL.

2ème cas

$$\frac{1}{Qads} = \frac{1}{Qmax} + \frac{1}{KL*Qmax} * \frac{1}{Ceq} \qquad \textbf{Equation 3}$$

Si on trace $\frac{1}{Qads} = f(\frac{1}{Ceq})$, on obtient une droite de pente égale à $\frac{1}{KL*Qmax}$ et d'ordonné à l'origine égal à $\frac{1}{Qmax}$.

La valeur de KL est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Qmax exprime la quantité du soluté fixée par gramme de solide, dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire.

Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption. L'équation 4 de Freundlich est écrite sous la forme: (Freundlich, 1906).

$$Q_{ads} = K_F * C_{eq}^{1/n_F} \qquad \textbf{Equation 4}$$

Avec :

Q_{ads}: La quantité adsorbée par gramme du solide.

C_{eq}: La concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F et **n_F**: Les constantes de Freundlich.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par le passage en échelle logarithmique, comme suit :

$$\text{Ln } Q_{ads} = \text{Ln } K_F + \frac{1}{nF} * \text{Ln } C_{eq} \qquad \textbf{Equation 5}$$

En traçant Ln Q_{ads} = f(Ln C_{eq}) , on obtient une droite de pente $\frac{1}{nF}$ et d'ordonné l'origine égal à Ln K_F.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $\frac{1}{nF}$ et pourra donner des informations importantes quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $\frac{1}{nF}$, on observe différentes allures d'isothermes comme définies auparavant. Ainsi on distingue :

- $\frac{1}{nF} = 1$: l'isotherme linéaire de type C,
- $\frac{1}{nF} > 1$: l'isotherme concave de type S,
- $\frac{1}{nF} < 1$: l'isotherme convexe de type L,
- $\frac{1}{nF} << 1$: l'isotherme de type H.

Plus la valeur de $\frac{1}{nF}$ est faible, plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant (Lenoble, 2003).

Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de donner des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des adsorbats de la phase liquide à la phase solide. En effet, plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption. Parmi ces modèles nous citons ci-dessous les modèles les plus employés dans la littérature.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de l'adsorption à un instant « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre « qe » et la quantité adsorbé « q_t » à cet instant et que l'adsorption est réversible. Ce modèle est donné par l'équation suivante : (Ben Douissa et al, 2013).

$$\frac{dqt}{dt} = k1\ (qe - qt) \qquad \textbf{Equation 6}$$

La forme intégrée de cette équation est comme suit :

$$Ln\ (q_e - q_t) = ln\ q_e - k_1.t \qquad \textbf{Equation 7}$$

Avc « q_e » et « q_t » sont respectivement les quantités d'adsorbat à l'équilibre et à l'instant « t » (mg/g), k_1 est la constante de la vitesse d'adsorption pour le premier ordre (1/min).

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être déduite en traçant la droite « ln (q_e-q_t)=f(t) », k_1 est la pente de cette droite et « ln (q_e) » en est l'ordonné à l'origine.

- **Modèle cinétique du pseudo second ordre**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour la cinétique d'adsorption de divers composés organiques sur les adsorbants. Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en tenant compte d'une fixation lente sur les sites de faible énergie. Les hypothèses de ce modèle sont :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption.

Ce modèle cinétique est donné par les équations suivantes sous sa forme non intégré et intégré (Ben Douissa et al, 2013).

$$\frac{dq}{dt} = K2(qe - qt)2 \qquad \textbf{Equation 8}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2q2} + \frac{t}{qe} \qquad \textbf{Equation 9}$$

Où K_2 représente la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/ (mg.min).
Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre qe (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation : t/q_t= f(t), où ($1/q_e$) est la pente et ($1/k_2.q_e^2$) est l'ordonné à l'origine.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH, ΔG et ΔS)

L'évaluation thermodynamique du processus d'adsorption se réalise avec la préparation des solutions métalliques à une concentration et un pH fixe et en variant la température de 35 à 55°C dans un bain thermostaté durant 24h.
L'estimation de la spontanéité de l'adsorption est déterminée à l'aide du calcul de l'enthalpie libre standard de l'adsorption (ΔG° en J/mol) en utilisant les 3 équations 10,11 et 12(Ozer & Dursun, 2007).

$$\Delta G° = - RT \, Ln \, K_d \qquad \textbf{Equation 10}$$

$$\text{Ln } K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \qquad \textbf{Equation 11}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \qquad \textbf{Equation 12}$$

Avec :

K_d est la constante d'équilibre apparente

R (8.314 J/(mol.K) est la constante des gaz parfait

T(k) désigne la température absolue.

Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG° est négative (L'enthropie libre décroit au cours de la réaction). Ce paramètre thermodynamique est souvent utilisé pour confirmer l'affinité entre adsorbant et adsorbat.

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1 Préparation du charbon

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Le matériau devient plus riche en carbone, Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ensuite, ces feuillets s'arrangent d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. La lignine obtenue après extraction de la liqueur noire a été carbonisée dans un four tubulaire électrique (figure 6) équipé d'une installation de gaz et permettant la régulation de la température, de la vitesse de chauffage et du temps de séjour. Cette opération a été réalisée sous un débit d'azote continu entre 200 et 300 cm^3/min pour éviter l'oxydation, avec une vitesse de chauffage égale à 10°C/min jusqu'à atteindre la température de 600°C.

Figure 6 : Représentation schématique du four tubulaire utilisé pour la pyrolyse

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolisat sont :

• la vitesse du chauffage du four
• la température finale de pyrolyse
• le temps de résidence dans le four
• la nature du matériau du départ.

Le rendement de la carbonisation et le degré « Burn-off » sont déterminés en se basant sur les équations 13 et 14 suivantes :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} * 100 \qquad \textbf{Equation 13}$$

$$\text{Burn off (\%)} = \frac{(\text{masse initiale} - \text{masse finale}) * 100}{\text{masse initiale}} \qquad \textbf{Equation 14}$$

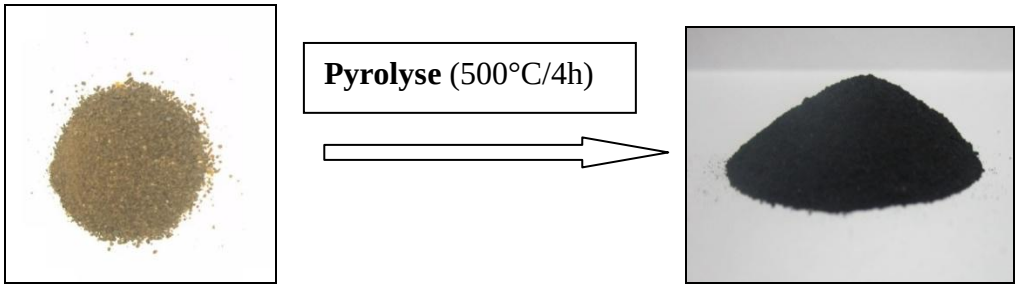


Figure 7 : Pyrolyse de la lignine pour l'obtention du charbon

III.2.2 Cations métalliques

En général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5g/cm^3, de numéro atomique élevé généralement supérieur à celui du Sodium (Z=11) et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn). Parmi ces métaux, le Pb, le Cd, le Hg et le Ni sont utilisés dans la suite de ces travaux.

Le Nickel dépassant son niveau critique pourrait apporter des maladies pulmonaire grave, des problèmes rénaux, des troubles gastro-intestinaux, de la fibrose et une dermatite (Borba et al., 2006). Le nickel est connu comme étant cancérogène pour l'homme.

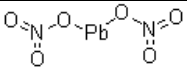
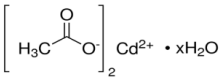
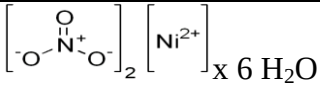
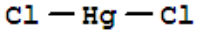
Le mercure est une neurotoxine qui peut causer des dommages au système nerveux central. Les concentrations élevées de mercure cause de la déficience pulmonaire, affecte la fonction rénale et provoque des douleurs thoraciques et des dyspnées (Namasivayam & Kadirvelu, 1999). L'exemple classique de l'empoisonnement au mercure est celui de la Baie de Minamata.

Le Cadmium a été classé par l'agence de protection environnementale Américaine comme cancérogène probable pour l'homme. Il expose la santé humaine à des risques graves. L'exposition prolongée au cadmium provoque le dysfonctionnement du rein et les niveaux élevés d'exposition entraînent la mort.

Le plomb peut endommager le système nerveux central. Il peut également endommager le rein, le foie, le système reproducteur et les fonctions cérébrales. Les symptômes toxiques sont l'anémie, l'insomnie, les maux de tête, les étourdissements, l'irritabilité, la faiblesse des muscles, les hallucinations et les dommages rénaux (Naseem & Tahir, 2001).

Le tableau 3 montre les formules chimiques des sels des métaux étudiés, leurs structures et leurs masses molaires.

Tableau 3 Propriétés des sels des métaux utilisés.

Ions métalliques	Formules chimiques	Structures	Masse Molaire composés (g/mol)	Masse molaire Métal (g/mol)
Pb^{2+}	**Pb** $(NO_3)_2$		331,2	207,2
Cd^{2+}	$(CH_3CO_2)_2$**Cd** .$2H_2O$		266,53	112,41
Ni^{2+}	**Ni**$(NO_3)_2$.$6H_2O$		290,79	58,69
Hg^{2+}	**Hg**Cl_2		271,59	200,5

III.2.3 Caractérisation de l'adsorbant (charbon lignine et charbon commercial)

III.2.3.1 Taux de cendre et analyse élémentaire

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Un échantillon de 1g de charbon est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset de porcelaine. Ce creuset est introduit dans le four qui est chauffé pendant 4 heures à 775±50°C. Une fois la carbonisation est terminée, on laisse refroidir le four et on pèse le creuset. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ Cendre} = \frac{p1-p0}{p1} * 100 \qquad \textbf{Equation 15}$$

p_0 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

p_1 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

L'analyse élémentaire a été réalisée par le «Service Central d'Analyse » (Vernaison, France) du "Centre national de la recherche scientifique" (CNRS). Les teneurs totales en C, H, N et S ont été déterminées par combustion sèche dans un analyseur automatique.

Afin d'avoir plus de précision sur le mécanisme d'adsorption, on a effectué une analyse de potentiel zêta du charbon issu de la lignine et le charbon commercial, en l'absence et en présence d'ions métalliques et en variant le pH d'une part et la concentration d'autre part.

III.2.3.2 La distribution de la taille des particules /Potentiel Zeta//MEB

La diffraction laser est une technique très courante pour la mesure de taille des particules en suspension. Son principe repose sur le fait que les particules passant à travers un faisceau lumineux (ici un faisceau laser monochromatique) diffractent la lumière avec un angle différent selon leur taille. Les petites particules diffractent aux grands angles alors que les particules de grande taille diffractent aux petits angles. Connaissant la longueur d'onde du faisceau incident et en mesurant les angles de diffraction, la taille des particules peut être déterminée en se basant soit sur la théorie de Fraunhofer, soit sur celle de Mie. L'approximation de Fraunhofer ne s'applique que pour des particules dont la taille est très supérieure à la longueur d'onde incidente. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si la taille des particules est inférieure ou comparable à la longueur d'onde, c'est la théorie de Mie qui s'applique (Henk, 2009). Elle se base sur la résolution des équations de Maxwell en faisant l'hypothèse d'une source de lumière monochromatique irradiant une particule sphérique, homogène et isotrope dispersée dans un milieu non absorbant à faible concentration.

Le résultat du calcul est une courbe représentant le volume cumulé des particules pour chaque classe granulométrique. C'est une représentation qui se base sur une distribution en volume où l'on représente en ordonné le pourcentage en volume et en abscisse le diamètre de la particule. Ce diamètre correspond à celui d'une sphère qui diffuserait de manière équivalente à la particule.

Le granulomètre laser utilisé est un appareil Cilas 1190. Il permet de mesurer des diamètres de particules allant, théoriquement, de 0,04 à 2500 µm. Les suspensions à analyser sont injectées dans le réservoir alimentant la cellule de mesure sous agitation continue pour une meilleure dispersion. La quantité de particules injectées est contrôlée par la barre d'obscuration. Lors de la phase de dispersion, les particules sont soumises à un traitement aux ultra-sons pour casser les agrégats.

Le potentiel zêta a été déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique en utilisant la technique d'électrophorèse laser Doppler.

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules en suspension, possédant une charge électrique, sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces de frottement subies par les particules tendent à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre entre ces deux forces opposées est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Connaissant cette vitesse, ainsi que l'intensité du champ électrique appliqué, on peut déterminer la mobilité électrophorétique de la particule en suspension, moyennant la relation suivante :

$$U_E = \frac{V}{E} \qquad \textbf{Equation 16}$$

U_E: mobilité électrophorétique de la particule en suspension, V : vitesse de la particule en suspension, E : intensité du champ électrique appliqué.

La mesure de la mobilité électrophorétique U_E permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta moyennant la relation d'Henry.

Etant donné que chaque particule en suspension est entourée d'un nuage d'ions et de contre ions formant la double couche électrique, l'équation 13 peut s'écrire :

$$\frac{V}{E} = U_E = \frac{Q}{6\pi a \eta} \qquad \textbf{Equation 17}$$

Q : charge effective sur la particule,

a : rayon de la particule,

η : viscosité du milieu.

La charge effective résulte à la fois de la charge à la surface et de la charge dans la double couche électrique. Si 1/K désigne l'épaisseur de la double couche électrique, alors le nombre K.a = a/ (1/K) mesure effectivement la proportion de la taille de la particule par rapport à l'épaisseur de la double couche. C'est un nombre sans unité et dépend également de la forme des particules. Ceci implique que la charge effective Q peut être estimée moyennant quelques approximations. En effet, pour des potentiels zêtas inférieurs à 30 mV, l'équation 18 peut s'écrire :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(Ka)}{6\pi\eta} \qquad \textbf{Equation 18} \qquad \text{Loi de Henry}$$

ζ : potentiel zêta

U_E: mobilité électrophorétique

ε: constante diélectrique du milieu

η : viscosité

f(Ka) : fonction d'Henry

On prépare une suspension extrêmement diluée en particules (de l'ordre de 0,01% en poids), pour qu'elles puissent ignorer la présence de leurs plus proches voisines. Les mesures ont été

effectuées à une force ionique de 5.10^{-3} M. Cette condition est nécessaire afin de maintenir la force ionique sensiblement la même durant les mesures.

La morphologie des échantillons ont été examinés par microscopie électronique à balayage à émission. La machine utilisée est ULTRA55 Zeiss avec une tension d'accélération de 12,5 kV.

III.2.3 Adsorption

III.2.3.1 Protocoles expérimentaux de l'adsorption

III.2.3.1.a en batch (discontinue*)*

Différentes solutions de concentrations métalliques variant de 1 à 800 ppm sont préparées, Après ajustement du pH à 5 par des solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) et la soude (NaOH), 100 mg de charbon sont ajoutés à chaque tube.

Les flacons scellés ont été équilibrés à la température ambiante sur un agitateur rotatif BIOSAN (Rocker-Shaker MR-12) avec une vitesse constante de 90 rpm. Une fois l'équilibre est atteint, les échantillons sont filtrés à travers des filtres à membrane de 0,45 µm. Ensuite, la concentration du métal résiduel restante dans la solution aqueuse a été analysée par absorption atomique en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer 560 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT). Les solutions ont été diluées comme il se doit avant analyse.

La quantité d'adsorption, q (mg / g), a été calculée à partir de l'équation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e).V / m \qquad \textbf{Equation 19}$$

Avec :

C_0 La concentration initiale de solution en (mg / L)

C_e La concentration finale de la solution en (mg / L)

V est le volume de la solution métallique en (mL)

m est la masse du charbon ajouté dans chaque flacon en (g)

III.2.3.1.b Par colonne (continue)

Des expériences d'adsorption ont été réalisées en continu dans des conditions isothermes et en utilisant une colonne remplie de charbon granulaire. La colonne utilisée était une colonne en verre à double enveloppe de 10 mm de diamètre et 10 cm de longueur, garnie avec environ

2,7 g de charbon. Les conditions isothermes dans la colonne ont été obtenues en faisant passer l'eau à la température ambiante. La solution a été acheminée à travers la colonne du bas vers le haut en utilisant une pompe péristaltique de précision. Les échantillons d'effluents ont été prélevés à intervalles réguliers (15 tubes chaque minute au début et ensuite tous les 5 minutes) et les concentrations ont été suivis par absorption atomique.

Figure 8. Montage d'adsorption par colonne (continue)

III.2.3.2 Etude cinétique

Afin de réaliser l'étude cinétique de notre adsorbant (charbon lignine) et le charbon commercial, une solution métallique de 10 ppm a été préparée et divisée en plusieurs flacons, chaque flacon contient 10 ml de la solution, ensuite 0,01g de charbon est ajoutée, puis les flacons sont laissés sous agitation. Enfin, le prélèvement est effectué dans un intervalle régulier de 5 min jusqu'à 3h. Un point à 24 h a aussi été enregistré.

III.2.3.3 Régénération du charbon

La régénération du charbon a été réalisée en utilisant l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) et l'acide nitrique (HNO_3) comme agents de désorption. Les charbons ont été trempés dans 100 mL de solution 10^{-2} M d'EDTA ou de HNO_3 à pH 5, et maintenus sous agitation pendant 3 h. Le cycle de désorption a été répété plusieurs fois.

III.3 Résultats et interprétations

III.3.1 Etude comparative entre le charbon de lignine et le Charbon commercial

III.3.1.1 Analyse élémentaire et Taux de cendre

Les premières analyses ont été effectuées par microscopie électronique à balayage couplée à une technique d'imagerie utilisant les rayons X. Les deux spectres de rayons X (Figure 9) montrent que le charbon lignine et le charbon commercial présentent des compositions chimiques différentes.

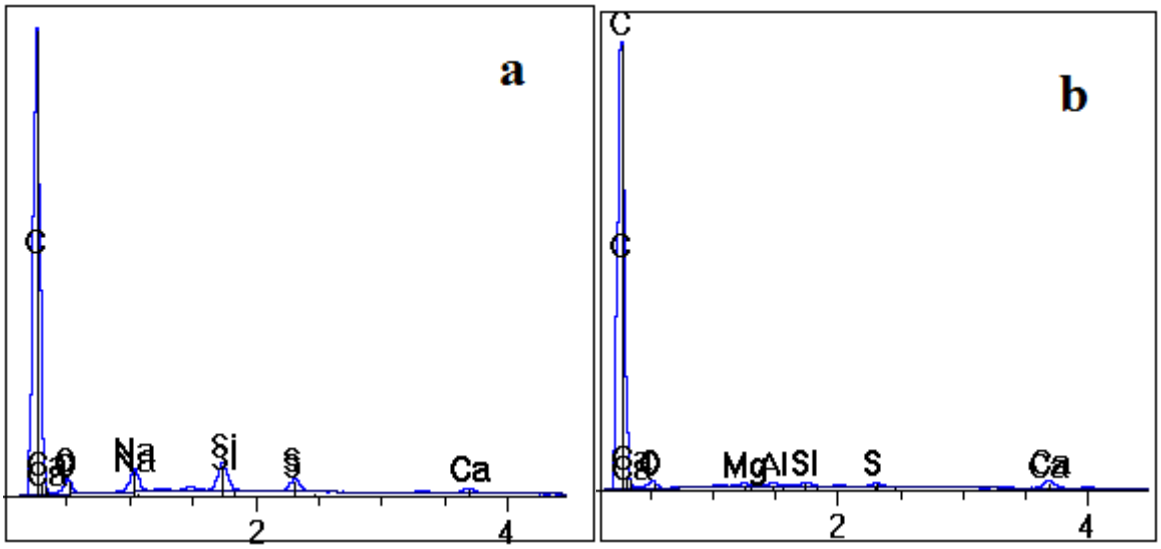


Figure 9. Spectre de rayons X des deux matériaux étudiés
(**a** : Charbon lignine et **b** : Charbon commercial).

L'analyse aux rayons X n'étant pas quantitative, nous avons déterminé la composition chimique des cendres par analyse élémentaire. Les résultats des analyses effectuées sur les deux types de charbon (Tableau 4) montrent sa teneur en éléments (C, O, H, N et S) et en cendre. Par comparaison avec le charbon commercial, le charbon issu de la lignine comporte plus d'Oxygène, d'azote et de souffre. Cette différence dans la composition chimique est vraisemblablement due à la différence des origines et au procédé d'obtention de la lignine. En effet, la lignine est obtenue à travers un procédé Kraft, qui va inévitablement introduire une certaine quantité de souffre dans les fragments de la lignine, sous forme de groupement sulfate. Ces groupements vont demeurer dans la structure du charbon en donnant lieu à des groupements sulftae après le traitement de pyrolyse de la lignine. La composition chimique du charbon va affecter la nature et la densité des sites d'adsorption à la surface du charbon. Parmi ces cites, on peut citer les groupements phénols, carboxyliques, lactones, sulfate, quinone.

Tableau 4 Rendement, Taux de cendre et analyse élémentaires des deux matériaux étudiés

Adsorbants	Rendement (%)	Taux de cendre (%)	Analyse élémentaire (%)				
			C	O	H	N	S
Charbon lignine	37,63	14,75	70,05	13,01	2,61	1,93	1,12
Charbon commercial	nd	nd	81,64	11,74	1,59	0,48	0,2

III.3.1.2 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude morphologique, par observation au microscope électronique à balayage (MEB), a été réalisée afin d'analyser la structure des particules de charbon et leur textures. Les observations à différents grossissement des deux types de charbon sont présentées sur la figure 10. Pour les deux types de charbon, les images font apparaitre une large distribution des particules de charbon, avec une taille allant de 5 à 100 µm. La distribution des tailles semble être plus large avec le charbon issue de lignine. De même, une observation à fort grossissement révèle pour le charbon commercial (CC) la présence d'une porosité interne avec des tailles de pore de l'ordre du µm, qui n'apparait pas au niveau du charbon lignine (CL). Cette porosité interne va contribuer à accroitre la surface spécifique et contribuer à augmenter la capacité d'adsorption.

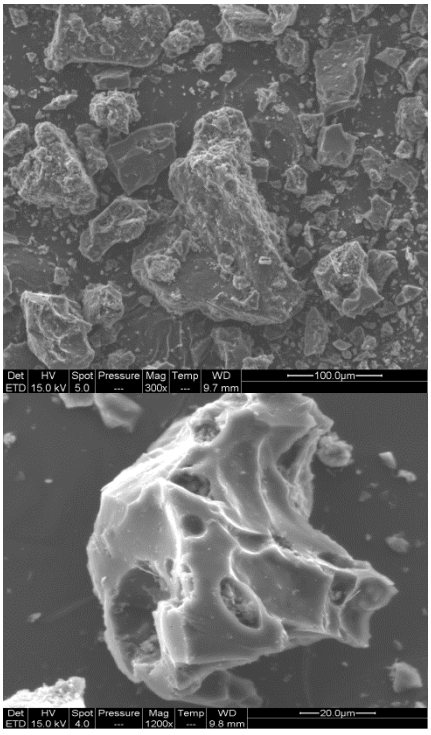


Figure 10.a. Images du charbon lignine obtenues en MEB à deux grossissements différents

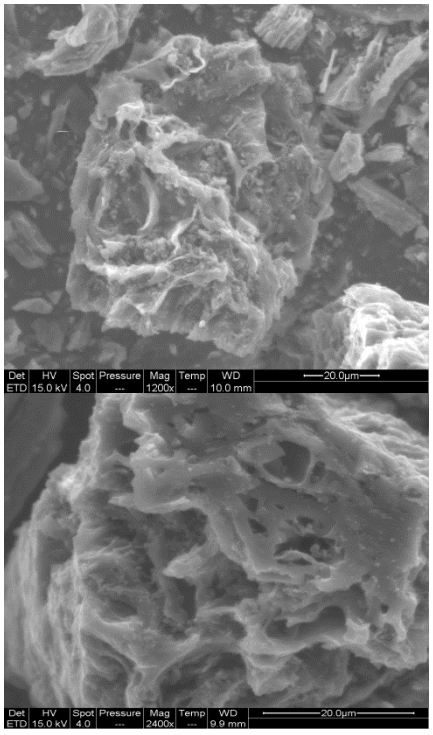


Figure 10.b. Images du charbon commercial obtenues en MEB à deux grossissements différents

III.3.1. 3 Caractérisation des charges en surface

La nature et la densité des charges en surface du charbon sont des composants essentiels du charbon actif destiné à l'adsorption des ions métalliques. Ces charges sont déterminées par l'origine du charbon, son mode de préparation et la méthode d'activation. Parmi les groupements ioniques ou ionisables susceptibles d'être présents à la surface des particules de charbon, on peut citer des phénols, acide carboxyliques, lactones, quinones, sulfate, anhydride.

La mesure du potentiel zêta des particules de charbon à différents pH est une technique puissante pour sonder la nature des groupements ioniques et suivre leur degré d'ionisation selon le pH. Le potentiel zêta des particules, qui correspond en fait à la différence de potentiel au niveau de la double couche électrique ou plus précisément entre la surface des particules et le plan de cisaillement**.** Le potentiel zêta permet de quantifier et de donner une indication sur la densité des charges en surface et leur signe une fois en suspension dans l'eau. L'évolution du potentiel zêta pour les deux types de charbon, présenté sur la Figure 11, indique que la surface des deux types de charbon est dominée par des charges négatives dans un domaine de pH allant de 3 à 12. Le point de charge nulle PCN, qui correspond à l'égalité entre l'activité des sites négatifs et des sites positifs est proche de 2 pour les deux types de charbon. Le potentiel zêta diminue rapidement quand le pH de la solution augmente pour atteindre un plateau qui se situe vers -33 et -4 mV pour le CL et CC, respectivement. La différence dans les valeurs signifie que la densité des charges négatives à la surface du CL est nettement plus importante que celle du CC, qui ne présente que peu de sites ioniques en surface. Par ailleurs, la valeur relativement faible du PCN, indique que les sites ioniques ou ionisables à la surface du CL sont de type acide, comme les groupements carboxyliques, des lactones et sulfate. Un exemple de groupement ionique susceptible d'être présents à la surface du CL est présenté sur la figure 11.

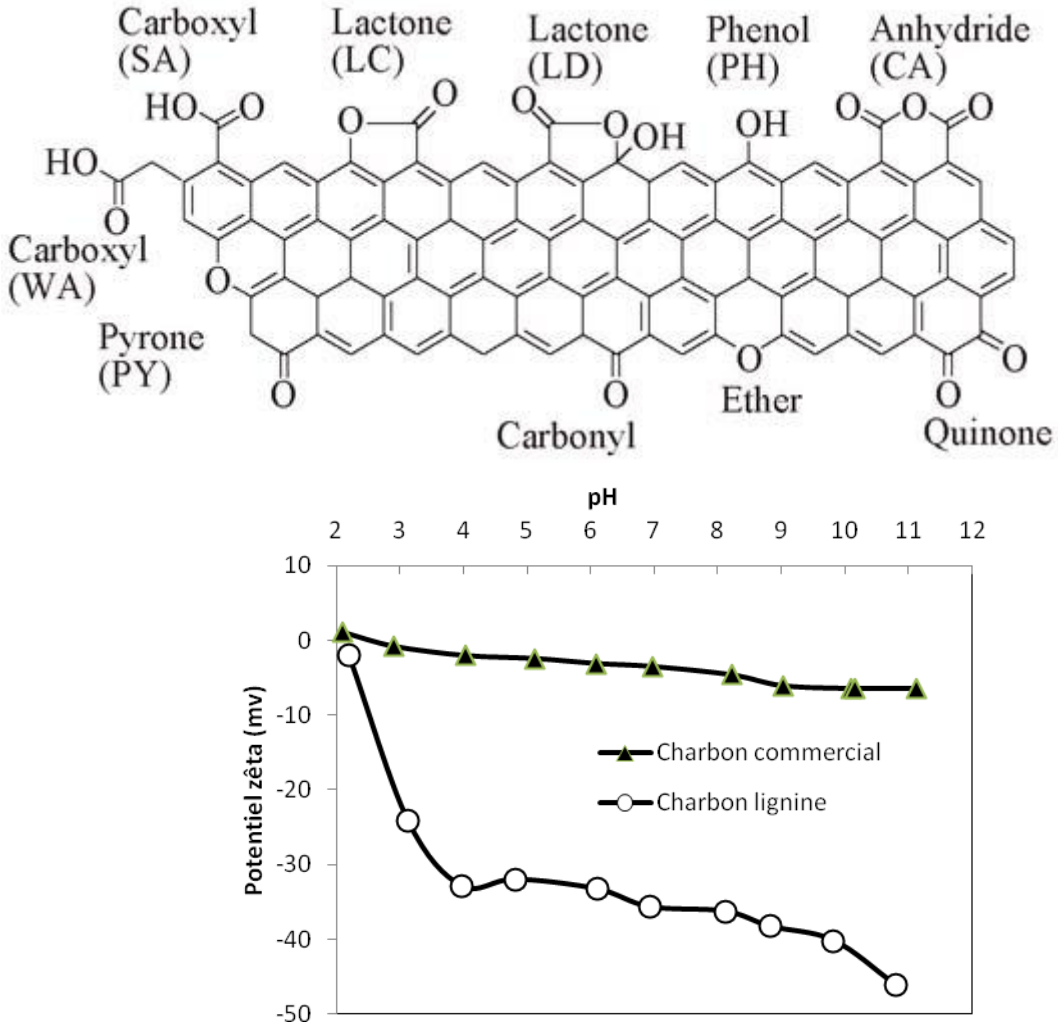


Figure 11. Exemple de groupement ionique susceptible d'être présents à la surface du CL

III.3.1.4 Distribution de la taille des particules

L'analyse de la distribution des tailles des poudres de charbon utilisées a été déterminée par analyse granulométrique en utilisant la technique de diffraction de la lumière. . C'est une représentation se basant sur une distribution en volume où l'on représente en ordonné le pourcentage en volume et en abscisse le diamètre de la particule. Ce diamètre correspond à celui d'une sphère qui diffuserait de manière équivalente à la particule. Les deux figures 11.a et 11.b montrent la distribution de taille des particules respectivement du charbon lignine et charbon commercial. Les diamètres des particules à 10%, 50% et 90% en pourcentage de volume pour le charbon lignine sont respectivement de 9,49 ; 51,42 et 119,84 µm tandis que pour le charbon commercial, ils sont de 5,45 ; 33,91 et 90,61 µm. Ces résultats sont en accord avec les observations MEB.

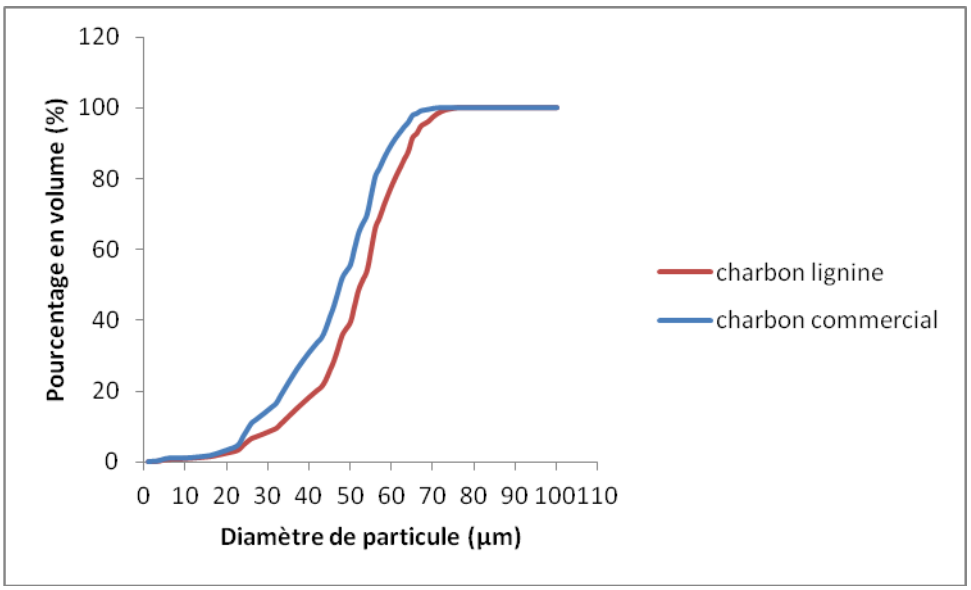


Figure 12. Diamètres des particules pour du charbon lignine et charbon commercial

III.3.2 Etude comparative de l'adsorption des métaux lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+}) sur les deux adsorbants

L'un des objectifs de conversion de la lignine en charbon actif est de pouvoir utiliser le charbon comme support pour l'adsorption de métaux lourds en solution dans l'eau et de voir dans quelles mesures le charbon ainsi préparé pourrait être compétitif avec le charbon commercial utilisé dans des fins de traitement de l'eau. Pour cela, tout au long de ce travail, les résultats obtenus en présence du charbon issus de la carbonatation de la lignine seront comparés à ceux obtenus à partir d'un charbon commercial. Par ailleurs, quatre ions métalliques ont été utilisés comme polluants modèle afin d'étudier l'efficacité d'adsorption des deux types de charbon. Ces ions présentent des différences importantes dans leur taille et leur domaine de prédominance.

La première partie de ce travail va concerner l'étude des propriétés d'adsorption en mode discontinue, où la cinétique, les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques d'adsorption seront étudiés. Par la suite, une étude en mode continue, en faisant appel à une colonne de filtration sera explorée.

III.3.2.1 Etude de la cinétique de l'adsorption

Le but de cette étude est d'analyser la cinétique d'adsorption par les deux types de charbon et de modéliser cette cinétique par équations qui vont permettre de mieux comprendre le processus d'adsorption.

L'évolution de la quantité de Cd^{2+} adsorbée en fonction du temps en présence du charbon issu de la lignine et d'un charbon commercial est présentée sur la figure 13. Pour les deux types de charbon, l'adsorption croit rapidement durant une première phase pour ralentir par la suite et atteindre un palier qui correspond à l'équilibre d'adsorption. La comparaison des deux types de charbon indique que la cinétique d'adsorption est nettement plus rapide en présence du charbon commercial, où on atteint le palier d'adsorption au bout d'environ 20 min contre environ 50 min pour le charbon issu de la lignine. Cette différence pourrait être attribuée à la surface spécifique plus élevée pour le charbon commerciale qui offrirait davantage de sites d'adsorption pour les cations métalliques.

(a) **(b)**

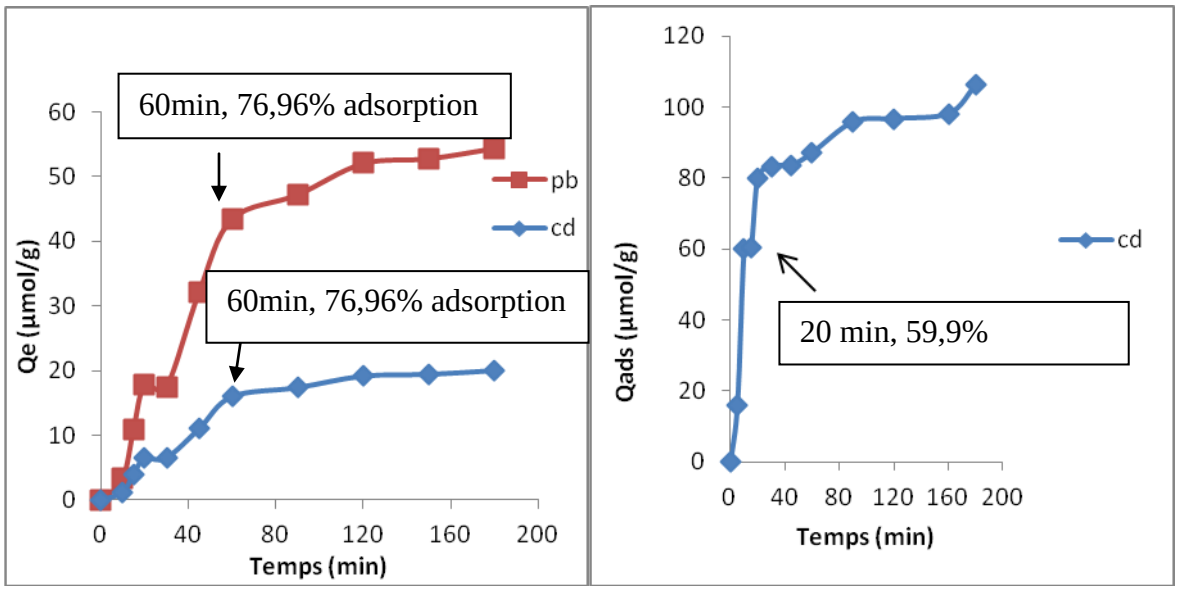


Figure 13. Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur (a) le charbon lignine et de Cd^{2+} sur (b) le charbon commercial à pH 5

L'analyse des données du tableau 6 et 7 et des figures 14 et 15 nous permet de conclure que, pour le charbon lignine, la cinétique d'adsorption suit un modèle de pseudo premier ordre et le charbon commercial suit le modèle de pseudo second ordre.

Le tableau 6 attribué au charbon commercial présente les données de K_2, R^2, et q_e en fonction de la température. Ces valeurs ont été calculées à partir de l'ordonné et de la pente de la représentation graphique de la variation de t/qt en fonction de t.

La cinétique de l'adsorption du cadmium sur le charbon commercial a été décrite par l'équation du pseudo second-ordre. L'équation du second degré de la cinétique d'adsorption est basée sur l'hypothèse que l'étape limitant l'adsorption est la chimiosorption qui implique des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Mohan et al., 2006; Suhas et al., 2007).

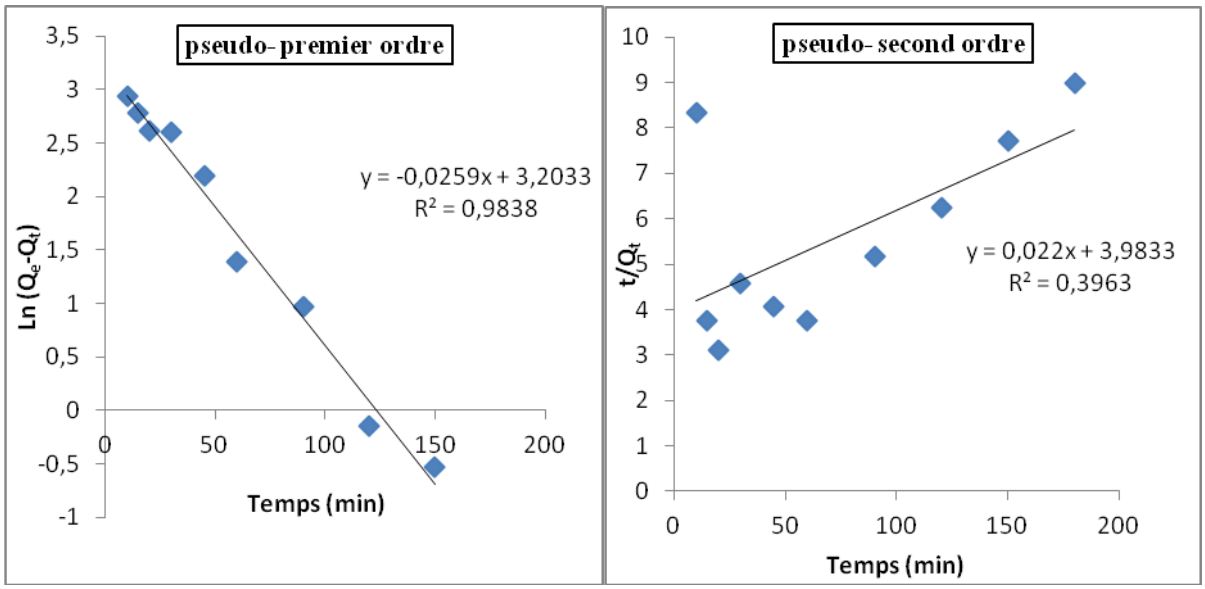


Figure 14. Représentation graphique de la variation de Ln (Qe-Qt) en fonction du temps pour l'adsorption du pb^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon lignine.

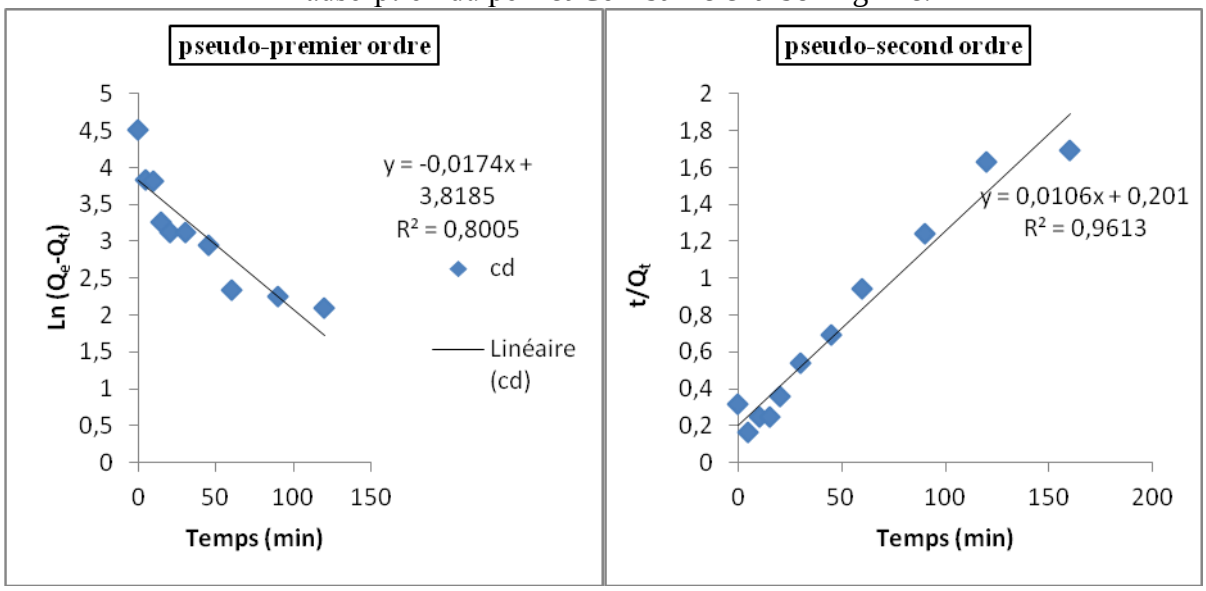


Figure 15. Représentation graphique de la variation de t/q_t en fonction du temps pour l'adsorption du Cd^{2+} sur le charbon commercial.

Tableau 6 Les valeurs de l'adsorption maximale du Cd^{2+} et les paramètres de l'équation cinétique de pseudo- premier ordre.

Charbon	Métal	Paramètres	Valeurs
Charbon lignine	Cd^{2+}	R^2 $k_1(min^{-1})$ q_e ($\mu mol.g^{-1}$)	0,9838 0,0596 24,61
Charbon commercial	Cd^{2+}	R^2 $k_1(min^{-1})$ q_e ($\mu mol.g^{-1}$)	0,8005 0,04 45,53

Tableau 7 Les valeurs de l'adsorption maximale du Pb^{2+} et Cd^{2+} et les paramètres de l'équation cinétique du pseudo-second ordre.

Charbon	Métal	Paramètres	Valeurs
Charbon commercial	Cd^{2+}	R^2 K_2 $q_e(\mu mol.g^{-1})$	0,9613 $2,01.10^{-5}$ 100
Charbon lignine	Cd^{2+}	R^2 K_2 $q_e(\mu mol.g^{-1})$	0,3963 $1,6.10^{-3}$ 50

III.3.2.2 Isothermes d'adsorption

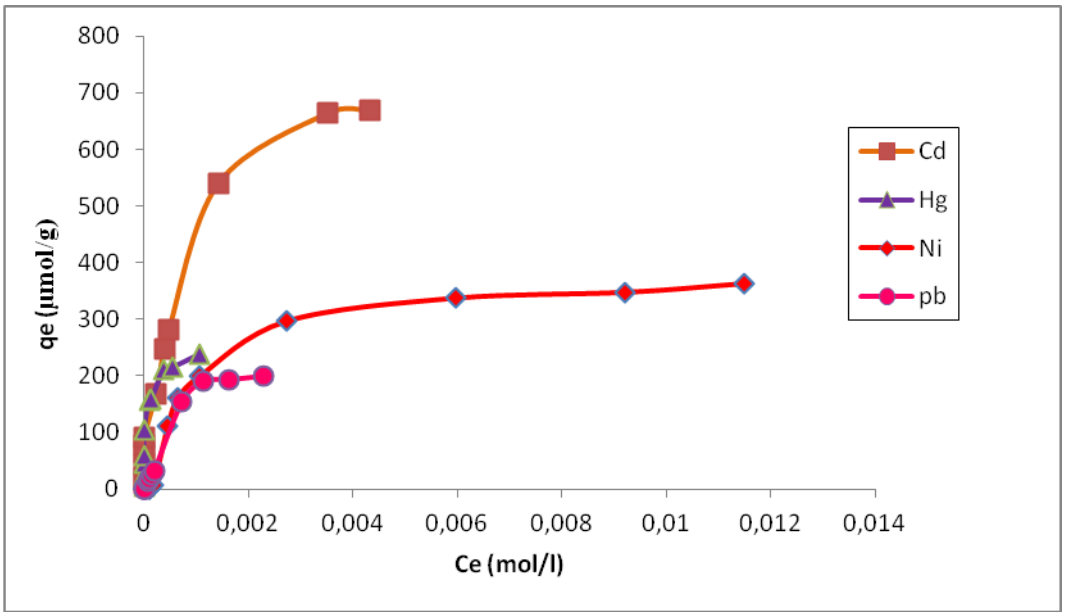
L'évolution de l'efficacité d'élimination selon la concentration initiale d'ions métalliques est donnée sur la figure 16. L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase liquide après équilibre d'adsorption. Elle est employée pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbats sur des adsorbants en µmol/g. Pour exploiter les données de l'isotherme d'adsorption des 4 cations métalliques (pb^{2+},Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+}) par les deux charbons, on a essayé les équations de Langmuir et de Freundlich sous leur forme linéaire.

Les paramètres d'équilibre obtenus avec les représentations de Langumir et Freundlich sont portés respectivement sur les tableaux 8 et 9 et tracées dans les figures 17 et 18. Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) sont plus élevées pour l'isotherme de Freundlich que pour l'isotherme de Langumir, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langumir représente

mieux le processus d'adsorption du Cd^{2+}, Pb^{2+} et Ni^{2+} par le charbon lignine et du Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+} par le charbon commercial. Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) sont plus élevées pour l'isotherme de Langumir, elle représente mieux le processus d'adsorption du Hg^{2+} et Pb^{2+} respectivement pour le charbon lignine et charbon commercial. Lorsque les concentrations initiales étaient inférieures à 10 ppm, le charbon lignine et commercial présentaient une performance élevée d'adsorption avec l'efficacité d'élimination de l'ordre de 79- 100%, en fonction des ions métalliques. L'augmentation de la concentration initiale du métal au-dessus de 10 ppm conduit à une augmentation de la quantité adsorbée.

Ces deux phénomènes peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration des ions métalliques tout en maintenant la masse de l'adsorbant constante, la probabilité d'interaction entre le métal et le site actif est favorisée. Les capacités d'adsorption pour les quatre ions ont varient de 200 à 668 µmol / g pour le charbon lignine et de 317 à 716 µmol / g en fonction du métal et sont classées dans l'ordre suivant: Cd> Ni> Hg>Pb.

(a)



(b)

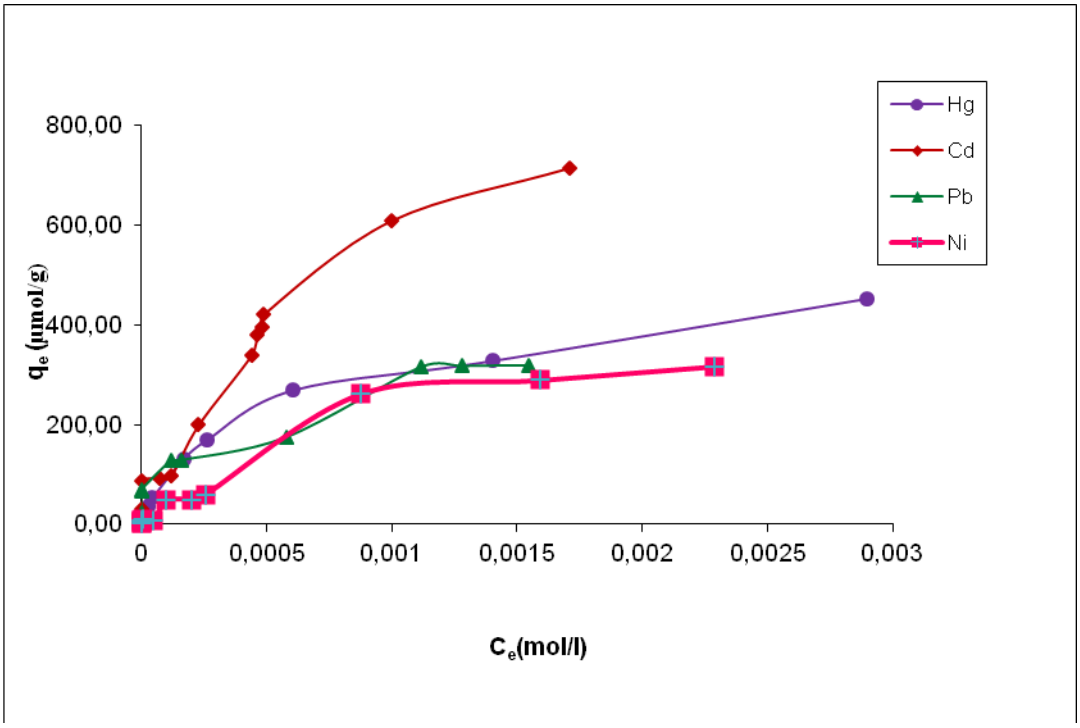


Figure 16. Les isothermes d'adsorption de (a) charbon lignine et (b) charbon commercial par les ions métalliques lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ni^{2+})

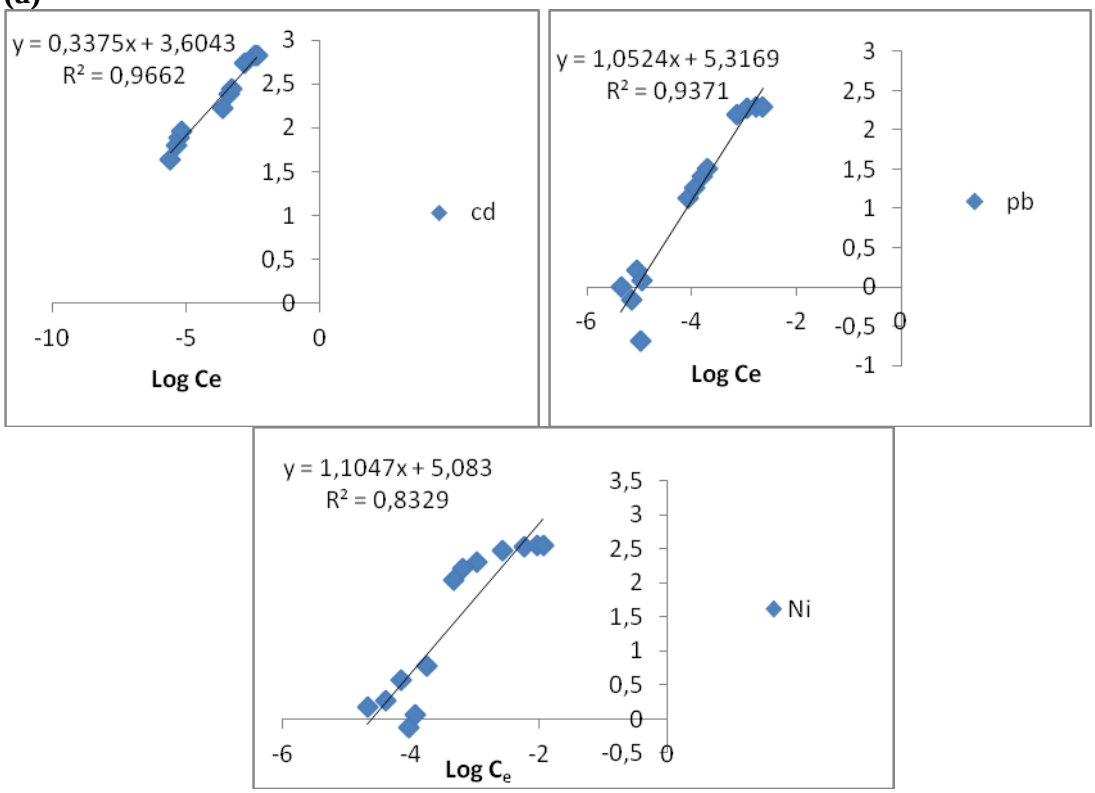
Tableau 8. Valeurs des constantes de Langmuir

Charbon	Métal	Paramètres	Valeurs
Charbon lignine	Hg^{2+}	R^2 $K_L(L.mol^{-1})$ Q_e	0,9933 59148,61 0,000235
Charbon commercial	Pb^{2+}	R^2 $K_L(L.mol^{-1})$ Q_e	0,9412 16543,007 0,000315

Tableau 9. Valeurs des constantes de Freundlich

Charbon	Métal	Paramètres	Valeurs
Charbon lignine	Cd^{2+}	R^2 K_F n	0,9662 4020,68 2,962
	Pb^{2+}	R^2 K_F n	0,9371 207443,5 0,95
	Ni^{2+}	R^2 K_F n	0,8329 121059,8 0,905
Charbon commercial	Cd^{2+}	R^2 K_F n	0,8345 6781,09 2,531
	Hg2+	R^2 K_F n	0,9635 10957,2 1,895
	Ni^{2+}	R^2 K_F n	0,9103 17386,013 1,51

(a)



(b)

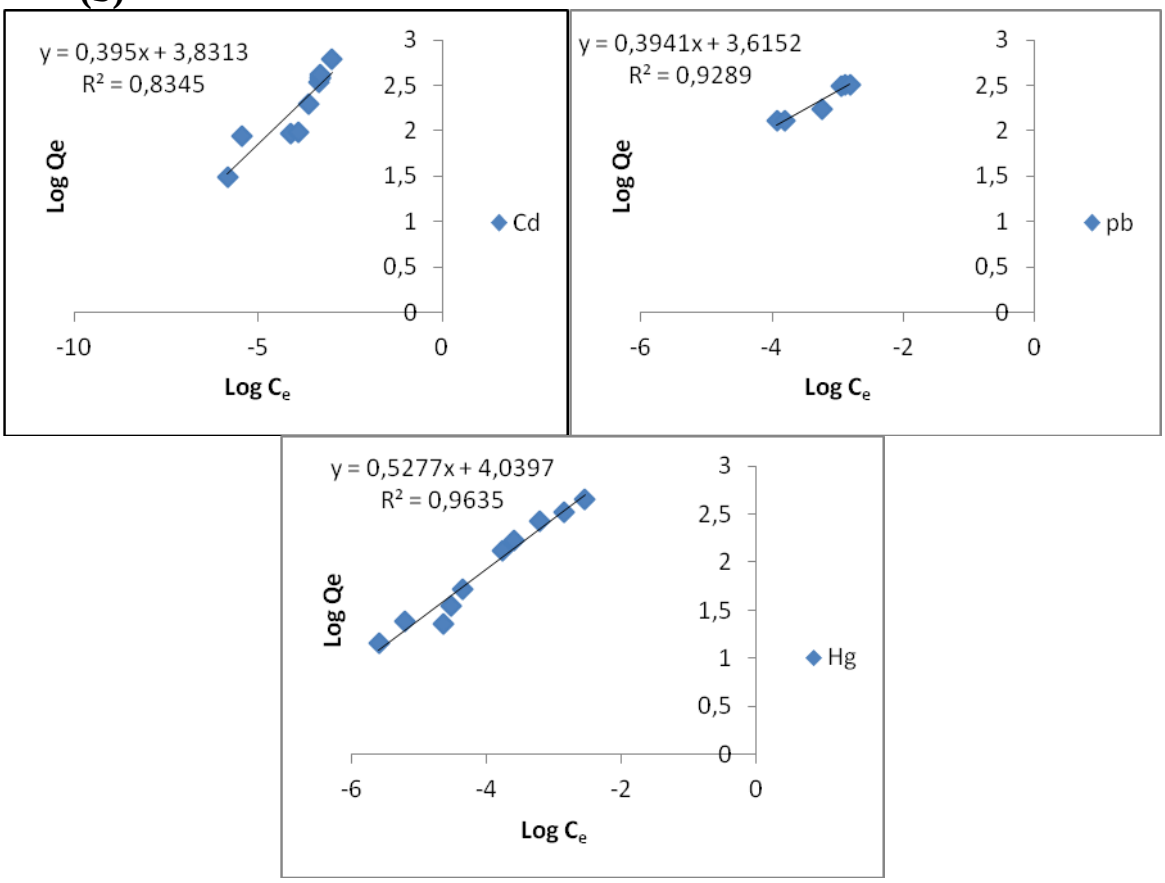


Figure 17. Modèle de Freundlich du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial

(a) **(b)**

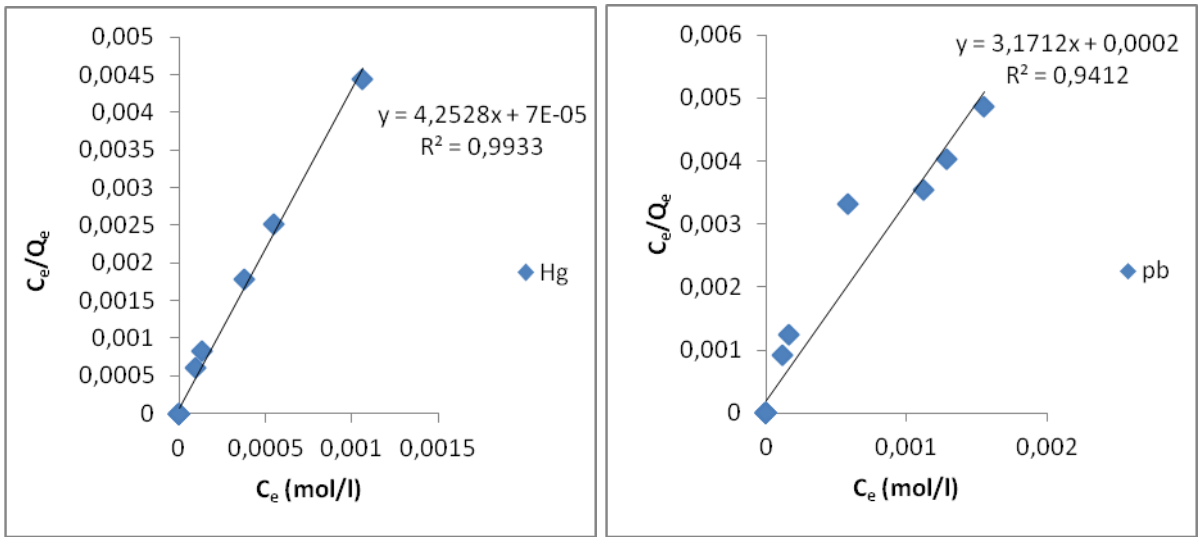


Figure 18. Modèle de Langumir du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial

III.3.2.3 Etude du mécanisme d'adsorption par des mesures des propriétés électrocinétiques

Certes, il est bien connu que le charbon actif est l'un des meilleurs adsorbant pour une large gamme de polluants dissouts dans l'eau, allant des polluants organiques aux metaux lourds sous forme ioniques ou sous forme d'hdroxyde. Le mechanisme d'adsorption par la charbon actif est essentiellement lié à sa surface spécifique extrêmement élevé (entre 500 à 1500 m2/g), à la présence de micropores et mésopores dans lesquels les molécules de polluants vont s'accumuler, mais également à la présence de site d'adsorption de type polaire ou ionique qui vont favoriser l'adsorption des molécules polaires et des ions à travers des interactions électrostatiques et par échange ionique. Ces sites sont essentiels pour favoriser l'adsorption des ions et molécules polaires, connues pour être moins efficacement adsorbée par le charbon actif par comparaison avec les molécules faiblement polaires. Afin, de comprendre davantage le mécanisme d'adsorption par les charbons utilisés, une étude de l'évolution des propriétés électrocinétiques par des mesures du potentiel zêta des particules de charbon en présence de différentes concentrations d'ions métalliques et à différents pH a été menée. Comme il a été indiqué dans la partie caractérisation, le CL comporte davantage de charges négatives ou ionisables que le CC comme le confirme la valeur nettement plus faible du potentiel zêta du CL (au environ de -30 mV au-delà d'un pH de 4) comparé à celui du CC (de l'ordre de -10 mV). La présence de ces charges négatives ou ionisables vont promouvoir l'adsorption des cations métalliques à travers un processus d'échange.

A pH constant de l'ordre de 5, le potentiel zêta augmente d'une façon continue avec l'addition des ions métalliques pour se stabiliser à un palier qui se situe entre -15 à -10 mV, et cela indépendamment de la nature de l'ion métallique. Comme à pH 5, les ions métalliques se présentent essentiellement sous la forme de cation métallique hydraté (M^{2+}), l'accroissement du potentiel zêta en présence des ions métalliques suggère que l'adsorption procède à travers une interaction électrostatique entre les sites chargés négativement à la surface du charbon et le cation métallique. Le métal va alors s'échanger avec le contre-ion ou le proton des sites ioniques ou acide à la surface du charbon. Par ailleurs, comme les ions métalliques sont divalents, l'interaction des cations métalliques avec les sites négatifs à la surface sera forte et va entrainer leur immobilisation à la surface. Cela va accroitre l'affinité des ions métalliques vis-à-vis de l'adsorbent et contribuer à éliminer efficacement, les ions métalliques en solution dans l'eau (taux de rétention proche de 100%), notamment pour des faibles concentrations en solution.

Afin d'étudier comment évolue les charges en surface du charbon en fonction du pH et en présence d'un taux fixe d'ion métallique ayant été adsorbé, nous avons suivie l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH, tout en maintenant la force ionique du milieu constante. Les résultats de cette étude pour les différents ions métalliques sont présents sur la figure 20. Pour les quatre espèces métalliques étudiés, le potentiel zêta diminue avec l'accroissement du pH pour atteindre un premier palier vers -15 mV qui va s'étaler entre un pH de 5-5.5 jusqu'à un pH de 8-9, selon la nature de l'ion métallique. Le potentiel zêta subit ensuite une deuxième chute pour atteindre un palier vers -25 mV au-delà d'un pH de 10. Cette diminution du potentiel zêta avec le pH, indique que la densité des charges négatives à la surface du CL croit avec l'augmentation du pH. Trois raisons, ou leur combinaison, pourraient expliquer cette évolution :

- Le premier est lié à la dissociation de groupement acide faible à la surface quand le pH dépasse le pKa du groupement acide en question.

- La deuxième est liée à la transformation du cation métallique en hydroxyde $M(OH)_2$ quand le pH dépasse une valeur critique (correspondant au pK de l'hydroxyde) dont la valeur dépend de l'espèce métallique.

- La troisième raison pourrait résulter d'un effet de désorption. Toutefois, cette hypothèse est à écarter, car les mesures par absorption atomique de la concentration, en ions libres, n'a pas révélé un accroissement de la concentration en solution quand le pH augmente.

Une tendance similaire a été observée dans le cas du charbon actif commercial, avec une magnitude nettement plus faible que celui du CL.

-

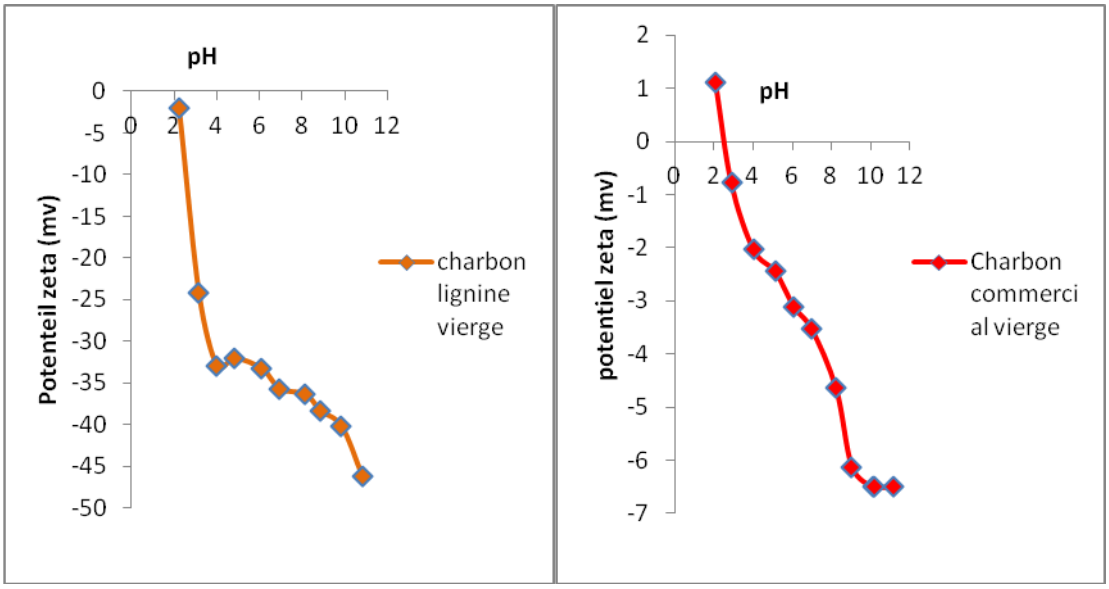
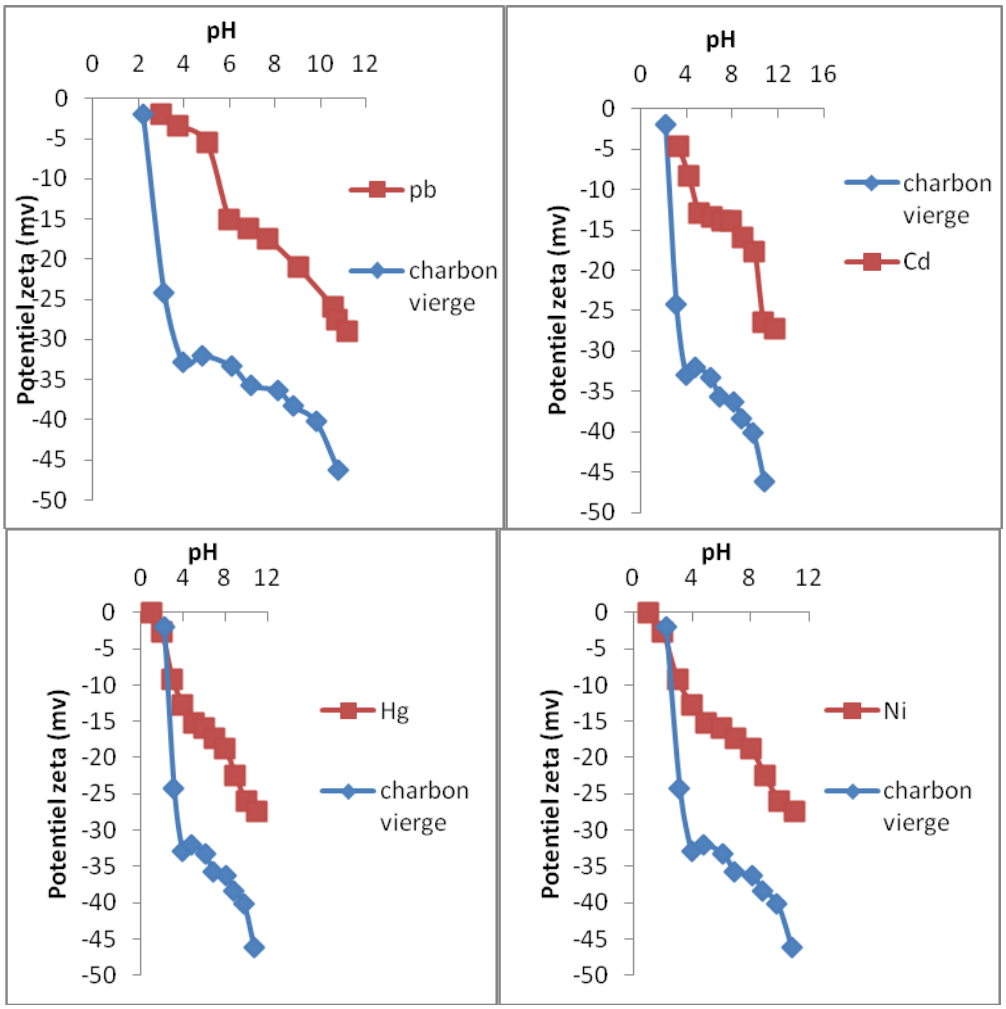


Figure 19. Potentiel zêta du (a) Charbon lignine et (b) Charbon commercial vierges

(a)



(b)

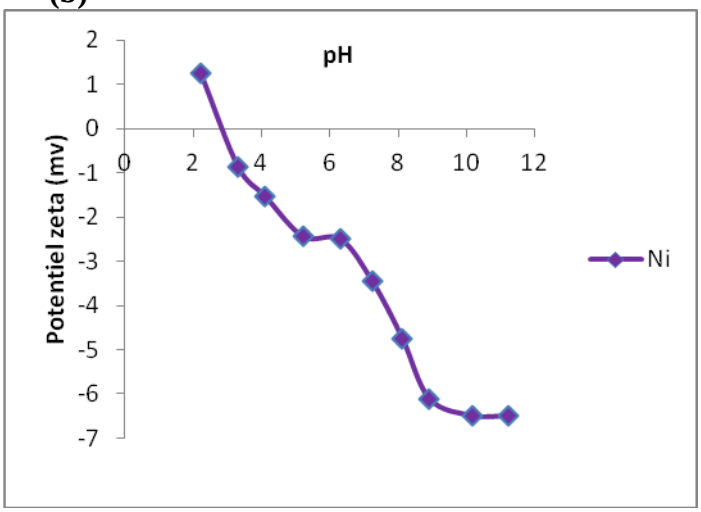


Figure 20. Comparaison de potentiel zéta en fonction de pH du (a) charbon lignine vierge+ métal et (b) charbon commercial+ métal à une concentration constante.

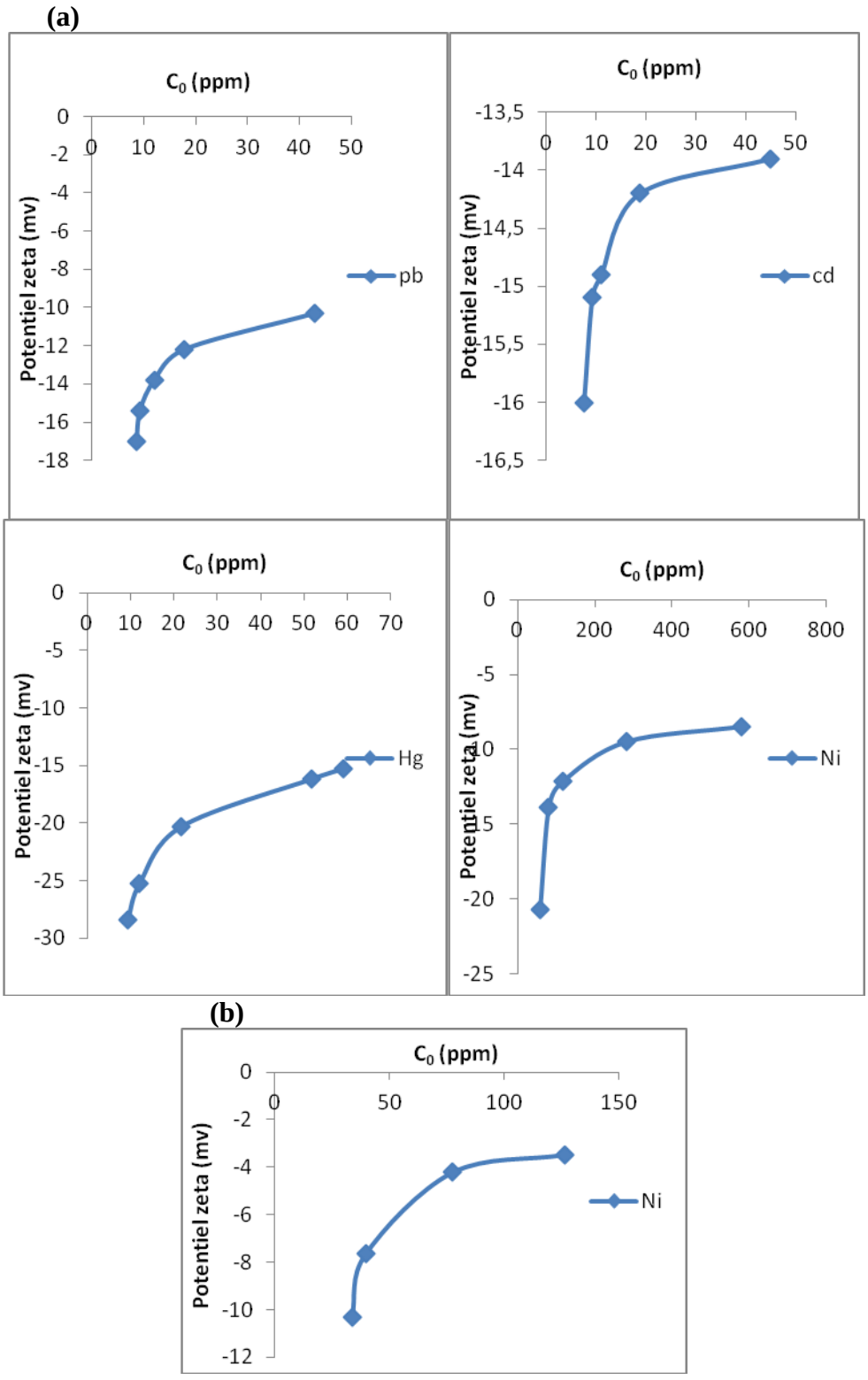


Figure 21. Potentiel zêta en fonction de la Concentration du cation métallique pour (a) charbon lignine et (b) charbon commercial à pH5

III.3.2.4 Paramètres thermodynamiques d'adsorption (ΔH, ΔG et ΔS)

Dans le but d'évaluer les paramètres thermodynamiques d'adsorption ; énergie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°), des essais d'adsorption à différentes températures ont été menés en calculant la constante d'équilibre d'adsorption pour une concentration donnée en métal. Connaissant la constante d'équilibre à différentes températures, il est possible de déterminer ΔG, ΔH° et ΔS° en utilisant la loi de Van't Hoff:

$$LnK_c = Ln\frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \qquad \textbf{Equation 20}$$

Où K_c est la constant d'équilibre ($K_c = q_e/C_e$), q_e et C_e correspondent à la quantité adsorbée à l'équilibre et C_e la concentration à l'équilibre, respectivement. R est la constante des gaz parfait (8.314 J mol^{-1} K^{-1}) et T la température (K).

La valeur de ΔH° et ΔS° sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe ln Kc en fonction de 1/T. Les résultats de cette étude menée avec le CL et le CC sont rassemblés dans le tableau 11.

Pour les deux types de charbon étudiés et les différents ions métalliques testés, l'énergie libre d'adsorption (ΔG°) est négative, ce qui reflète que le processus d'adsorption des ions métalliques par le charbon est spontané. Par ailleurs, les valeurs positives de l'enthalpie d'adsorption (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) indiquent que le processus d'adsorption est endothermique et s'accompagne par un accroissement de l'entropie du système. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux antérieurs concernant l'adsorption par le charbon actif (Sekar a, et al, 2004). A première vue, ce résultat pourrait sembler incohérent si on considère que les interactions par des effets électrostatiques sont relativement intenses et vont donc s'accompagner par une libération d'énergie. De même, l'immobilisation des ions métalliques à la surface du charbon va immobiliser les ions et par conséquent devrait entrainer une diminution de l'entropie. Pour expliquer ces effets, on doit tenir compte du fait que les cations métalliques se trouvent à pH 5 sous forme hydratée et coordinée avec 4 ou 6 molécules d'eau. Lors de l'adsorption sur des sites chargés négativement à la surface, les molécules d'eau seront détachées sous l'effet de l'interaction électrostatique entre le cation et la charge négative à la surface. Ce processus de déshydratation exige de l'énergie et l'énergie libérée par l'effet d'interaction n'est pas suffisent pour compenser l'énergie pour détacher les molécules d'eau, ce qui explique que le système a besoin d'énergie pour assurer l'adsorption. Par ailleurs, l'accroissement de l'entropie après adsorption s'explique par la contribution de deux effets antagonistes. D'une part, un accroissement du degré de mobilité des molécules d'eau détachées des cations, et d'autre part, une diminution de la mobilité des cations une fois

adsorbés à la surface. L'obtention d'une entropie positive laisse suggérer que globalement le système (cation molécules d'eau coordinée).

Tableau 11. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des 4 métaux par le charbon lignine et le charbon commercial.

Charbon	Métal	Température (K)	ΔG° (kJ.mol^{-1})	ΔH° (kJ.mol^{-1})	ΔS° (kJ.mol^{-1}.K^{-1})	Capacité d'adsorption (mg.g-1)
Charbon lignine	Pb^{2+}	308	-4,74	96,9	0,33	2,88
		318	-8,04			22,58
		328	-11,34			26,98
	Cd^{2+}	308	-16,63	29,57	0,15	72,9
		318	-18,13			88,72
		328	-19,63			101,48
	Ni^{2+}	308	-16,72	54,114	0,23	83,9
		318	-19,026			106,65
		328	-21,326			131,57
	Hg^{2+}	308	-16,734	48,87	0,213	72,934
		318	-18,864			85,142
		328	-20,9			118,163
Charbon commercial	Ni^{2+}	308	-14,407	37,029	0,167	136,3
		318	-16,077			179,347
		328	-17,74			248,162
	Hg^{2+}	308	-13,48	35,8	0,16	59,65
		318	-15,08			84,31
		328	-16,68			92,014

(a) **(b)**

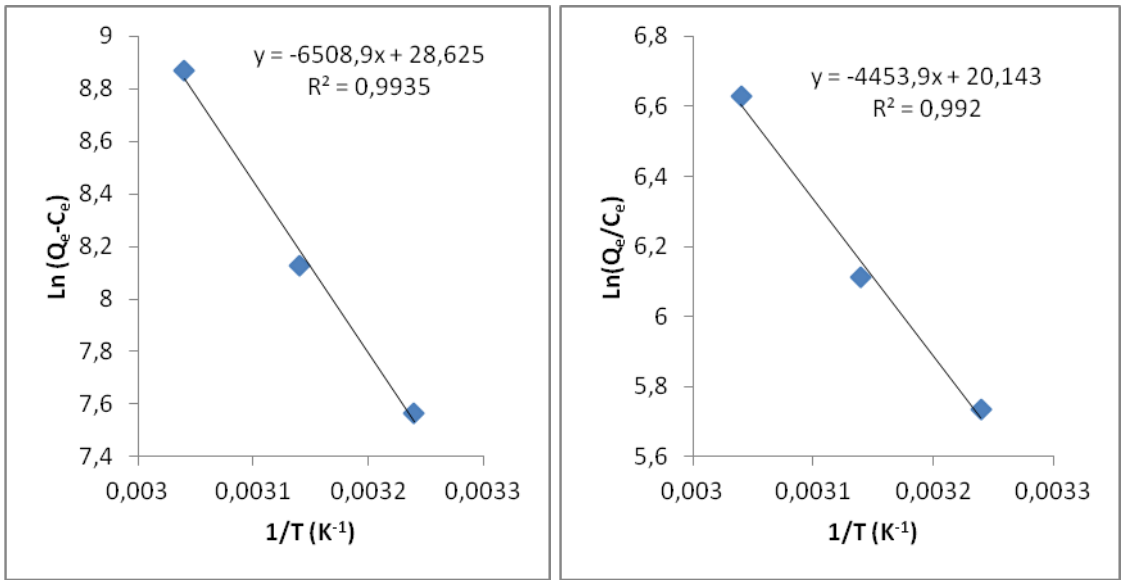


Figure 22. La courbe Ln(Qe/Ce) en fonction de 1/T du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial en utilisant le Nickel comme métal à pH 5.

III.3.2.5 Régénération du charbon après saturation

L'aptitude de régénération d'un adsorbent est un aspect essentiel et fondamental qui va déterminer de point de vue économique la viabilité de l'utilisation de l'adsorbant pour des applications de traitement d'eau. En effet, comme la préparation du charbon met en jeu une énergie pour la carbonatation, le support d'adsorption doit être régénérable et réutilisable, sans perte importante de sa capacité d'adsorption. Outre l'aspect économique lié à la réutilisation de l'adsorbant, la possibilité de désorber les métaux piégés permet de les concentrer et d'éviter des risques de contamination du sol.

Comme l'adsorption des ions métalliques par le charbon est dominée par des interactions électrostatiques et fait intervenir des sites acides ou ioniques à la surface du charbon, il est nécessaire de réduire les possibilités d'interaction entre les cations et les sites négatives à la surface. Cela pourrait être accompli à travers trois approches :

- La première approche est d'accroitre la concentration d'électrolyte neutre, afin d'écranter les interactions électrostatiques et réduire ainsi l'énergie d'adsorption par effet électrostatique.

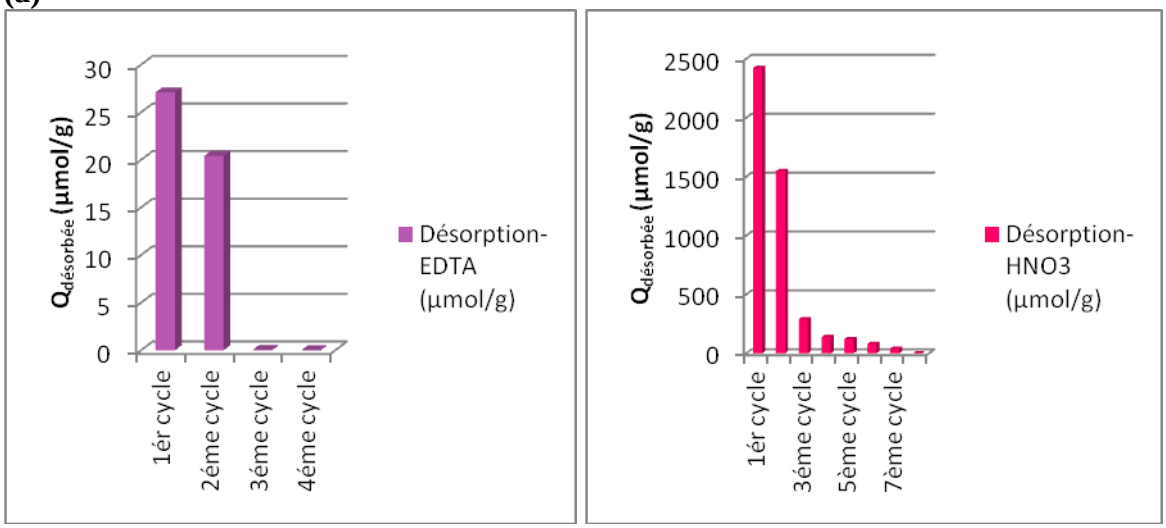
- La seconde possibilité est de réduire la densité des charges négatives à la surface par addition d'un acide, de façon à ramener le pH vers 2-3. Dans ces conditions, la surface devient peu chargée, comme cela a été confirmé par les mesures du potentiel zêta.

- La troisième possibilité est d'ajouter un agent capable de complexer fortement les cations métalliques, de façon à déplacer l'équilibre d'adsorption dans le sens de la désorption.

En se référant à la littérature, la régénération du charbon actif dans l'adsorption des métaux se fait essentiellement par lavage acide du charbon après saturation (Katsuya Kaikake et al, 2007 ; Wei-fang Chen et al, 2014).

Dans le présent travail, nous avons testé le traitement de désorption par l'acide et par une solution d'EDTA comme agent complexant. Après le cycle d'adsorption, le charbon est récupéré et mis en suspension dans la solution d'acide ou d'EDTA, puis la quantité d'ion métallique désorbée est dosée, et le cycle de désorption est répété, jusqu'à atteindre la quantité initiale ayant été adsorbée par le charbon. Les résultats de cette étude montrant l'évolution de la fraction désorbée après chaque cycle de lavage sont rassemblés dans les figures 23. Ces résultats montrent que les deux méthodes de régénération sont efficaces pour assurer la désorption totale des ions adsorbée. Toutefois, l'EDTA se révèle un meilleur agent de régénération, puisque deux cycles de lavage par une solution à 1 mM suffisent pour la désorption totale des ions métalliques. Ce résultat pourrait être expliqué par la forte capacité de l'EDTA à complexer par séquestration les cations métalliques, ce qui les rend moins disponibles pour s'attacher à la surface du charbon. Pour donner un ordre de grandeur sur le volume nécessaire pour le traitement de régénération, on estime que par gramme de charbon 300 et 400 ml d'une solution d'EDTA et de HNO_3 à 10^{-3}M, respectivement sont nécessaires pour assurer la régénération totale du charbon.

(a)



(b)

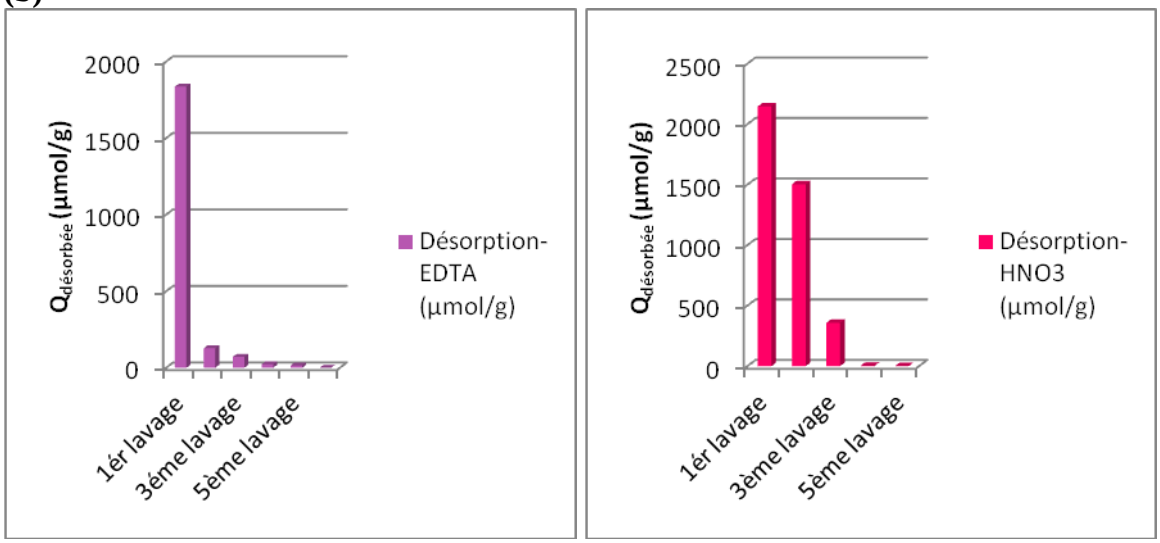


Figure 23. Courbes de régénération du (a) charbon lignine et (b) charbon commercial par l'acide nitrique (HNO3) et l'EDTA en utilisant le Nickel comme métal.

III 3.2.6 Etude de la colonne

L'étude en mode discontinu a montré que le CL constitue un substrat d'adsorption efficace pour les ions métalliques en solution dans l'eau. Pour envisager l'utilisation du charbon pour le traitement d'eau, nous allons aborder l'adsorption en mode continu en utilisant une colonne d'adsorption remplie par des grains de charbon.

Dans ce but, nous avons conçu à l'échelle de laboratoire un prototype d'unité de filtration constitué d'une colonne en verre de longueur 7cm et remplie de 3 g de charbon. Elle est alimentée de bas en haut, par la solution à traiter à l'aide d'une pompe doseuse capable de livrer un débit constant de 5ml/min. Des prises d'essai à intervalles réguliers sont effectuées pour suivre l'évolution de la concentration résiduelle en métal. Un schéma illustratif de l'unité de traitement est présenté sur la figure 24.

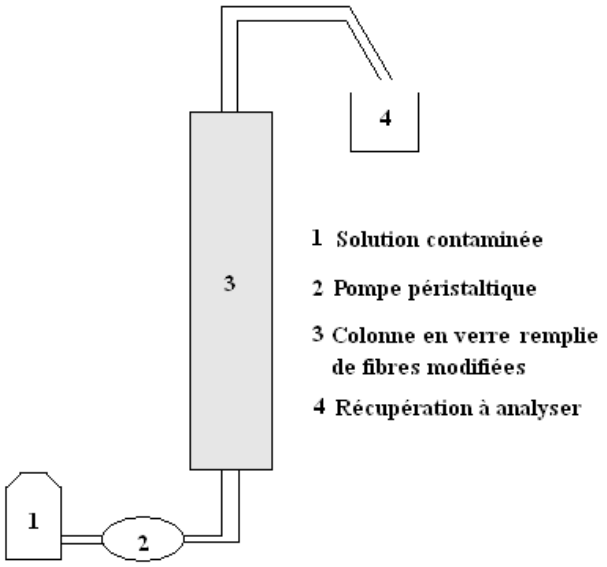


Figure 24: Représentation schématique de la colonne d'adsorption**.**

Les résultats d'adsorption sont présentés sous forme d'une courbe d'épuisement où le rapport $(C_{solution}/C_o).100$, représentant la fraction résiduelle, est porté en fonction du volume d'élution. Un exemple de courbe d'épuisement est donné sur la figure 24. A partir de cette courbe, le volume de percée correspondant à l'instant où la concentration résiduelle atteint 5% de la concentration à l'entrée peut être déterminé. La quantité adsorbée en fonction du temps est également présentée sur une autre courbe. En partant d'une solution de Pb(II) ayant une concentration de 25 ppm et avec un débit de 5ml/min, le volume de percée est de l'ordre de 450 ml, pour le CL. Il atteints environ 350 ml pour le CC, en utilisant une solution de Pb(II) de 37 ppm. En dessous de ce volume, la colonne est capable de piéger efficacement les ions Pb(II) en refoulant une eau avec une concentration en Pb inférieure à 0.1 ppm. Au-delà de ce volume, la concentration à la sortie croit progressivement à cause de la saturation progressive

du charbon. Ensuite, elle est régénérée par lavage avec une solution d'EDTA 10-3M jusqu'à désorption totale du Pb(II) piégé.

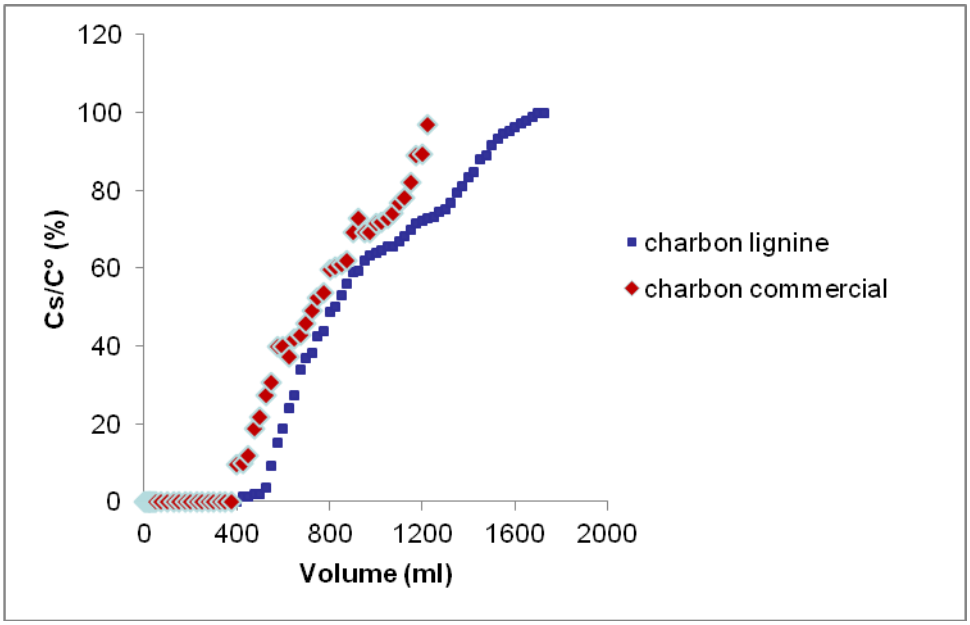


Figure 25. Taux d'élimination lors de lit fixe colonne adsorption de solution Pb2 +: concentration initiale: 24 et 37 mg.L^{-1} respectivement pour le charbon lignine et commercial; débit est de 5 ml.min^{-1}; pH = 5 et une température de 25 ° C.

III.3 Conclusion

Dans le présent chapitre la lignine a été utilisée comme une source pour préparer du charbon par un traitement de carbonatation, sans aucun traitement d'activation. Le charbon obtenu, sous forme d'une poudre, a été caractérisé en termes de morphologie, granulométrie, surface spécifique, composition chimique et charge en surface. Le potentiel d'utilisation du charbon ainsi obtenu, comme adsorbent pour les ions métalliques a été exploré et les résultats obtenus ont été comparés à un charbon actif d'origine commerciale utilisé dans le traitement de l'eau. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 50 min, en suivant un modèle de pseudo-premier ordre. Ces durées sont un peu plus longues que celles observées en présence du charbon actif, où l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min, environ. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le CL retient efficacement les ions métalliques, notamment pour des concentrations en métal inférieure à 20 ppm, dans un domaine de pH allant de 4 à 8 et présente une capacité d'adsorption qui varie de 200 à 400 µmol/g. Les mesures de potentiel zêta à différents pH et en présence de concentrations variables en ion métallique, a permis d'expliquer le mécanisme d'adsorption du CL, qui fait intervenir essentiellement un processus d'échange ionique. Par ailleurs, une fois le charbon saturé en ions métalliques, il est possible de le régénérer efficacement par lavage avec une solution d'EDTA ou une solution d'acide nitrique. Des études d'adsorption en régime en continu, en utilisant une colonne de filtration, ont montré que le charbon issu de la lignine permettait de retenir efficacement, en refoulant une eau avec une concentration résiduelle de métal inférieure à 0.2 ppm, tant que la quantité adsorbée est inférieure à environ 50% de la capacité maximale. La colonne de filtration peut être régénérée par simple lavage avec une solution d'EDTA, sans nécessité de ressortir le charbon.

III.4 Références

Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., Foulc, A. A., 2013. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 1183-1190.

Aydin, Y.A., Aksoy, N.D., 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, Chem. Eng. J., 151, 188–194.

Babel, S., Kurniawan, T. A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials, B97, 219–243

Baklanova, O.N., Plaksin, G.V., Drozdov, V.A., Duplyakin, V.K., Chesnokov, N.V., Kuznetsov, B.N., 2003. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. Carbon 42, 1793–1800.

Bilgic, C., 2005. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. J. Colloid Interface Sci. 281, 33-38.

Borba, C. E., Guirardello, R., Silva, E. A., Veit, M. T., Tavares, C. R. G., 2006. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. Biochem. Eng. J. 30,184-191.

Brdar, M., Šciban, M., Takaci, A., Došenovic, T., 2012. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin, Chem. Eng. J., 183, 108–111.

Bronow, G., 2001. Method to reveal the structure of lignin, Biopolymer: Lignin, Humic Substances and Coal, M. Horfricher, A. Steinbuchel, (eds): Wiley-VCH, 93–112.

Busby, W., Cameron, N. R., Jahoda, C. A. B., 2001. Emulsion-Derived Foams (PolyHIPEs) Containing Poly(E-caprolactone) as Matrixes for Tissue Engineering Biomacromolecules, 2 (2001) 154-164.

Cetinkaya, S., Khosravi E., Thompson, R., 2006. Supporting ruthenium initiator on PolyHIPE .J. Mol. Cat. A, 254, 138-144.

Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. Bioresour. Technol. 98, 2897–2904

Chih-Huang Weng , Y.C. Sharma , Sue-Hua Chu ., 2008. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. Journal of Hazardous Materials 155, 65–75

Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci M., 2000. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry . Resour. Conserv. Recycl. 31, 189-197.

Demirbas, A., 2004. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignication. J. Hazard. Mater., 109, 221–226

Dursun Ozer, Gulbeyi Dursun , Ahmet Ozer., 2007. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. Journal of Hazardous Materials 144, 171–179

Ben Douissa, N., Bergaoui, L., Mansouri, S., Khiari, R., Mhenni, M. F., 2013. Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from Posidonia oceanica, Industrial Crops and Products 45, 106–113

ELENA. FERNANDEZ IBONEZ. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. INAPL Décembre 2002.

Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katırcıoglu, H. , 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized Scenedesmus quadricauda: Equilibrium and kinetic modeling studies, Desalination 249, 1308–1314.

Fierro, V., Torne, V., Montane, D., Salvado, J., 2003. Activated carbons prepared from kraft lignin by phosphoric acid impregnation. In: Proc. Carbon 2003, Oviedo, Spain.

Filho, N. C., Venancio, E. C., Barriquello, M.F., Hechenleitner, A. A. W., Pineda, E. A. G., 2007. Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugarcane bagasse, Ecl. Quim. 32, 63–70.

Fu, F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management 92, 407-418

Furusawa, T. and Smith, J.M. 1973,. Fluid–particle and intraparticle mass transport rates in slurries', Ind. Eng. Chem. Fundam 12, 197–203.

Gergova, K., Petrov, N., Eser, S., 1994. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural byproducts by steam pyrolysis. Carbon 32, 693–702.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid Int. Sci. 47 (3),755-765.

Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., Rodriguez, J.J., 2004. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H3PO4 activation of lignin from kraft black liquors. Water Res. 38, 3043–3050.

Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Rodriguez, J.J., 1997. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl2. Ind. Eng. Chem. Res. 36, 4832–4838.

Guo, X., Shan, X., Zhang, S., 2007. Adsorption of metal ions on lignin. J. Hazard. Mater.. doi:10.1016/j.jhazmat. 2007.05.06.

Guo, X., Zhang S., Shan, X.-Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin, J. Hazard. Mater. 151, 134–142.

Hajati, S., Ghaedi, M., Karimi, F., Barazesh, B., Sahraei, R., Daneshfar, A., 2014. Competitive adsorption of Direct Yellow 12 and Reactive Orange 12 on ZnS:Mn nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent. J. Ind. Eng. Chem. 20, 564-571.

Harmita, H., Karthikeyan, K. G., Pan, X., 2009. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins, Bioresour. Technol. 100, 6183–6191.

Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P., 2000. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. Carbon 38, 1873–1878.

Hena, S., 2010. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly(3-methyl thiophene) polymer, J. Hazard. Mater. 181, 474–479.

Henk, G. M., 2009. Particle size measurements: fundamentals, practice, quality.**books**

Freundlich, H. M. F., 1906. Over the Adsorption in Solution. Z. Phys. Chem., 57, 385-470.

H. M. F. Freundlich., 1906. Uber die adsorption in lasungen, Z. Phys. Chem., 57(1906) 385-470.

Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Setiadi, T., 2012. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, Bioresour. Technol., 121, 386–395.

(http://www.sante-environnement-travail.fr/UserFiles/Image/23_5_new_Zoom.jpg)

Issa, A.A., Al-Degs, Y.S., Al-Ghouti, M.A., Olimat, A.A.M., 2014. Studying competitive sorption behavior of methylene blue and malachite green using multivariate calibration .Chem. Eng. J. 240, 554-564.

Jing, J., Gengliang, Y., Haiyan, L., Ligai, B., Qiaoxia, Z., 2010. Novel Porous Monolithic Column Using Poly(high internal phase emulsion) Methacrylate as Materials for Immunoglobulin Separation Performance on HPLC . Chin. J. Chem., 28, 229-234.

Katsuya Kaikake, Keiji Hoaki, Hiromasa Sunada, Rabindra Prasad Dhakal, Yoshinari Baba,. 2007. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). Bioresource Technology 98 (2007) 2787–2791

Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B., Capart, R., 2005. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan. Powder Technol. 157, 48–56.

Korbahti, B. K., Artut, K., Gecgel, C., Ozer, A., 2011. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures .Chem. Eng. J. 173, 677-688.

Kriaa, A., Hamdi, N., Srasra, E., 2011. Adsorption studies of methylene blue dye on tunisian activated lignin, Russ. J. Phys. Chem. A 85, 279–287.

Kumar, P. S., Palaniyappan, M., Priyadharshini, M. Vignesh, A. M., Thanjiappan, A., 2014. Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste, Environ. Prog. Sustain. Energy 33, 87–98.

Kuznetsov, B.N., Shchipko, M.L., 1995. The conversion of wood lignin to char materials in a fluidised bed of A1–Cu–Cr oxide catalysts. Bioresour. Technol. 52, 13–19.

Lalvani, S. B. Hubner, A., Wiltowski, T.S., 2000. Chromium adsorption by lignin, Energy Sources 22, 45–56.

Li, L. J., Liu, F. Q., Jing, X. S., Ling, P. P., Li, A. M., 2011. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling .Water Res. 45, 1177-1188.

Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J. R., Burgess, J.E., 2007. Biosorption of precious metals, Biotechnol. Adv., 25, 264–271.

Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006. Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books, New York, pp. 15–54.

Matsui, Y., Yoshida, T., Nakao, S., Knappe, D. R. U., Matsushita, T., 2012. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. Water Res. 46, 4741-4749.

M, Belmouden., 2000. Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluant organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences d'Agadir.

Mohan, D., Pittman, C.U., Steele Jr., P.H., 2006. Pyrolysis of wood/ biomass for bio-oil: a critical review. Energy Fuels 20, 848–889.

Nair, V., Panigrahy, A., Vinu, R., 2014. Development of Novel Chitosan-Lignin Composites for Adsorption of Dyes and Metal Ions from Wastewater, Chemical Engineering Journal, 254, 491-502. .

Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from unwanted agricultural solid by-product: coirpith. Carbon 37, 79-84.

Naseem, R., Tahir, S.S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent. Water Res. 35, 3982-3986.

Oliveira, E.A., Montanher, S.F., Andrade, A.D., Nobrega, J.A., Rollemberg, M.C., 2005. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. Process Biochem. 40, 3485–3490.

Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J.V., 2013. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays . Chem. Eng. J. 225 (2013) 535-546.

Panswed, T., Wongchaisuwan, S., 1986. Mechanisms of dye wastewater colour removal by magnesium carbonate-hydrated basic. Water Sci. Technol. 18, 139-144.

Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., Kanellopoulos, N. K., 2009. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu2+, Cd2+ and Pb2+ on calcium alginate beads from single adsorption data .J. Hazard. Mater. 162, 1347-1354.

Peng, S., Meng, H., Ouyang, H. Y., Chang, J., 2014. Nanoporous magnetic cellulose−chitosan composite microspheres: preparation, characterization, and application for Cu(II) adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 53(6), 2106-2113.

Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., 1992. Low-cost adsorbents for waste and waste-water treatment—a review. Sci. Total Environ. 116 (1–2), 31–52.

Porter, J. F., McKay, G., Choy, K. H., 1999. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory .Chem. Eng. Sci. 54, 5863-5885.

Prelot, B., Ayed, I., Marchandeau, F., Zajac, J., 2014. On the real performance of cation exchange resins in wastewater treatment under conditions of cation competition: the case of heavy metal pollution. Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 9334–9343.

Rafatullah, M,. Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater., 177, 70-80.

Ramaraju, B., Manoj, P., Reddy, K., Subrahmanyam, C., 2014. Low cost adsorbents from agricultural waste for removal of dyes, Environ. Prog. Sustain. Energy 33, 38-46.

Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodrı´guez, J.J., 1993. Activated carbons from CO2 partial gasification of eucalyptus kraft lignin. Energy Fuels 7, 133–138.

Roy, A., Adhikari, B., Majumder, S.B. , 2013. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Azo Dye Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Lignocellulosic Jute Fiber .Ind. Eng. Chem. Res. 52, 6502-6512.

Roy, A., Chakraborty, S., Kundu, S. P., Adhikari, B., Majumder, S.B., 2012. Adsorption of anionic-azo dye from aqueous solution by lignocellulose-biomass jute fiber: equilibrium, kinetics, and thermodynamics study, Ind. Eng. Chem. Res. 51, 12095–12106.

Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H., 1971. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, Wiley-Interscience, New York.

Schwab, M. G., Senkovska, I., Rose, M., Klein, N., Koch, M., Pahnke, J., Jonschker, G., Schmitz, B., Hirscher, M., Kaskel, S., 2009. High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system .Soft Matter 5, 1055-1059.

Sekar, M ., V. Sakthi , S. Rengaraj., 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, Journal of Colloid and Interface Science 279, 307–313

Selik, A. Demirbas, A., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes, Energy Sources 27, 1167–1177.

Sonawane, G. H., Shrivastava, V. S., 2009. Kinetics of decolourization of malachite green from aqueous medium by maize cob (zea maize): an agricultural solid waste, Desalination 247, 430–441.

Sreelatha, G., Ageetha V., Parmar, J. Padmaja, P., 2011. Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder (an agrowaste) and chitosan, J. Chem. Eng. Data 56, 35–42.

Srivastava, S. K., Singh, A. K., Sharma, A., 1994. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – A paper industry waste material, Environ. Technol. 15, 353–361.

Stoeckli, F., 1991. Evolution of microporosity during activation of carbon, Fuel, 70, 557-559.

Su, F., Bray, C. L., Tan B., Cooper, A. I., 2008. Rapid and Reversible Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates Using Emulsion-Templated Polymers .Adv. Mater, 20, 2663-2666.

Suhas, P. J. M., Carrott, M. M. L., Carrott, R., 2007. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: a review. Bioresour. Technol. 98, 2301–2312.

Tong, X. J., Li, J. Y., Yuan, J. H., Xu, R. K., 2011. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws . Chem. Eng. J. 172, 828-834.

Lenoble, V. 2003. Elimination de l'arcenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge.

Wei-fang Chen, Ling Pan, Li-fang Chenb, Zhe Yu, Qiong Wang, Chang-cheng Yan,. 2014. Comparison of EDTA and SDS as potential surface impregnationagents for lead adsorption by activated carbonWei. Applied Surface Science 309, 38–45.

Wu, Y., Zhang, S., Guo, X., Huang, H., 2008. Adsorption of chromium(III) on lignin, Bioresour. Technol., 99, 7709–7715.

Yang, L. J., Zhang, Y. Y., Liu, X. Y., Jiang, X. Q., Zhang, Z. Z., Zhang, T. T., Zhang, L., 2014. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws .Chem. Eng. J. 246, 88-96.

Y.S. Ho, J.F. Porter, G. Mckay., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, Water Air Soil Pollut. 141, 1–33.

Yang, L. J., Zhang, Y. Y., Liu, X. Y., Jiang, X. Q., Zhang, Z. Z., Zhang, T. T., Zhang, L., 2014. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws .Chem. Eng. J. 246, 88-96.

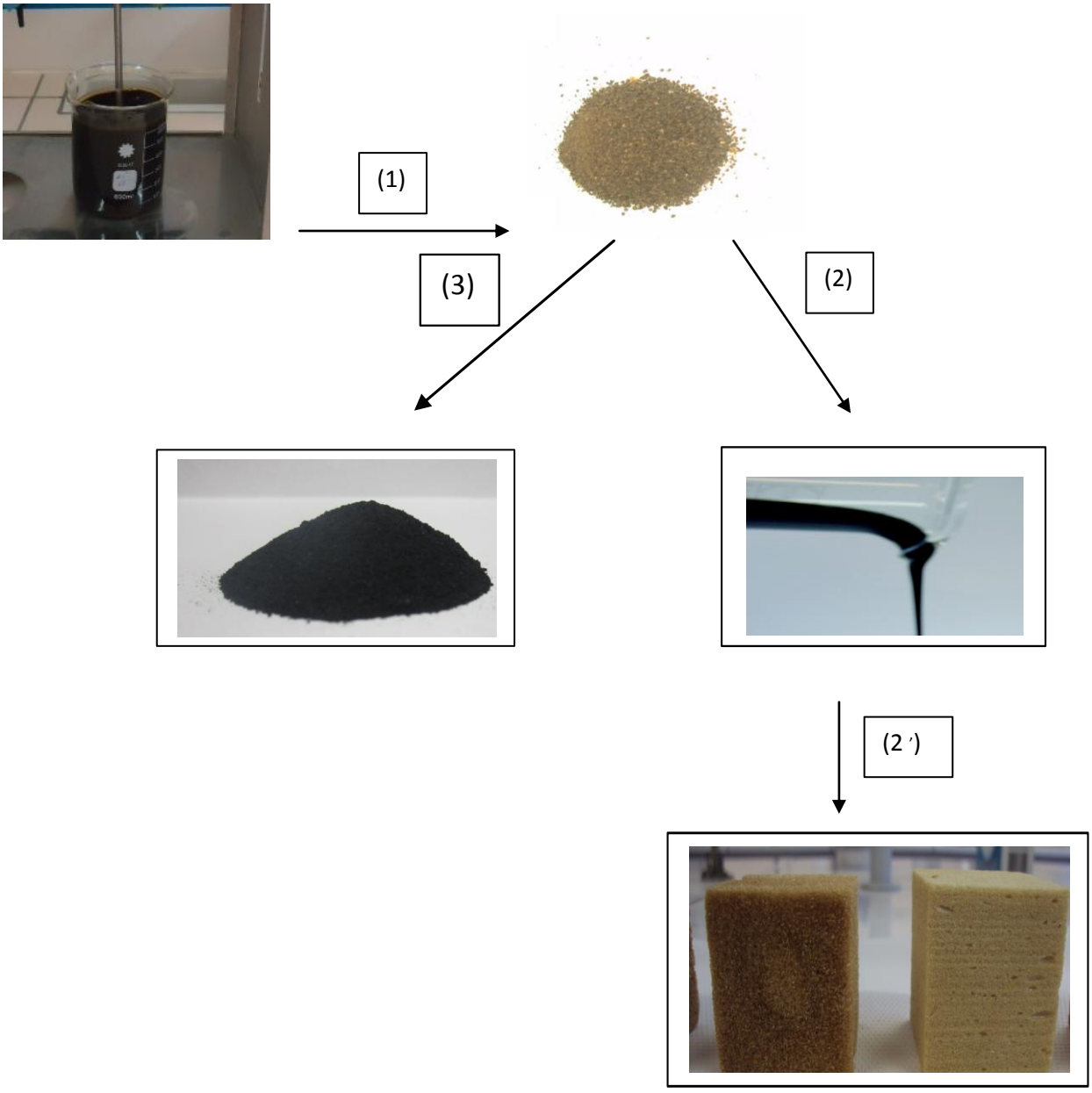
Zakzeski, J., Bruijnincx, P. C. A., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B.M., 2010. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, Chem. Rev. 110, 3552–3599

Zhang, H., Cooper, A. I., 2005, Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials, Soft Matter, 1, 107-113.

Zou, Y., Han, B-X., 2001. Preparation of activated carbons from Chinese coal and hydrolysis lignin. Adsorp. Sci. Technol. 19, 59–72.

Conclusion Générale

Dans ce travail, la pertinence d'utiliser la lignine comme un macromonomère dans la synthèse de polyuréthane et comme précurseur d'un charbon a été évaluée dans le but de promouvoir sa valorisation et d'exploiter ses propriétés intrinsèques. Un résumé des voies de synthèse suivies est représenté schématiquement à la figure suivante. Le chemin (1) montre l'étape de l'isolation de la lignine à partir de la liqueur noire, la lignine obtenue suit 2 voies différentes : Le chemin (2) illustre la transformation de la lignine en polyol par modification chimique (oxypropylation) suivi de la trajectoire (2') qui mène à la synthèse de la mousse rigide de polyuréthane. Le chemin (3) montre l'obtention d'un charbon après une simple pyrolyse de la lignine afin d'étudier sa capacité d'adsorption.



A cet effet, La lignine a été extraite de la liqueur noire de la plante « Alfa » est caractérisée par des techniques spectroscopiques (IR et RMN) et des méthodes de transformation telle que l'acétylation. Elle est de type *p*-hydroxyphenyle-guaiacyle-syringyle (HGS) et caractérisée par un taux élevé des sucres et de xylèmes. La lignine de liqueur noire à une structure faiblement dégradée ; L'acétylation de lignine en présence de pyridine permet l'introduction de groupements acétyles identifiés par les spectres IR et RMN du ^{13}C et la rupture des liaisons de type β-O-4 et β-β.

La lignine est transformée en polyols liquides par oxypropylation en utilisant l'oxyde de propylène et l'hydroxyde de potassium comme catalyseur. En outre, une étude d'optimisation de la réaction d'oxypropylation de la lignine a également été réalisée. Les polyols obtenus sont très visqueux et présentent un indice de groupement hydroxyde relativement élevé. Ces deux paramètres sont proches de celles des polyols commerciaux utilisés dans un contexte similaire et ont ouvert la voie de les tester dans ce domaine d'application. Les méthodes de caractérisation utilisées avec les conditions choisies de la réaction a permis d'identifier et interpréter certains phénomènes liés au processus de l'oxypropylation de la lignine. Ceci donne la possibilité de la synthèse de mousse de polyuréthane à base de lignine. La mousse rigide de polyuréthane à base de lignine présente une masse volumique inférieure à celle de la mousse commerciale, cette propriété peut varier selon le type de catalyseurs et le pourcentage des réactifs. Cette mousse peut être utilisée telle quelle ou bien comme matrice pour la synthèse des matériaux composites, pour l'isolation thermique et acoustique.

Le charbon obtenu, sous forme d'une poudre après un simple traitement de carbonatation, sans aucun traitement d'activation, a été caractérisé en termes de morphologie, granulométrie, composition chimique et charge en surface. Le potentiel d'utilisation du charbon ainsi obtenu, comme adsorbant pour les ions métalliques a été exploré et les résultats obtenus ont été comparés à un charbon actif d'origine commerciale utilisé dans le traitement de l'eau. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 50 min, en suivant un modèle de pseudo-premier ordre. Ces durées sont plus longues que celles observées en présence du charbon actif, où l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min environ. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le charbon issu de la lignine (CL) retient efficacement les ions métalliques, notamment pour des concentrations en métal inférieure à 20 ppm, dans un domaine de pH allant de 4 à 8 et présente une capacité d'adsorption qui varie de 200 à 400 µmol/g. Les mesures de potentiel zêta à différents pH et en présence de concentration variable en ion métallique, a permis d'expliquer le mécanisme d'adsorption du CL, qui fait intervenir essentiellement un processus d'échange ionique. Par

ailleurs, une fois le charbon saturé en ions métalliques, il est possible de le régénérer efficacement par lavage avec une solution d'EDTA ou une solution d'acide nitrique. Le charbon régénéré pourrait être réutilisé pour d'autres cycles d'adsorption sans perte de sa capacité d'adsorption. Des études d'adsorption en régime en continu, en utilisant une colonne de filtration, ont montré que le CL permettait de retenir efficacement, en refoulant une eau avec une concentration résiduelle de métal inférieure à 0.2 ppm, tant que la quantité adsorbée est inférieure à environ 50% de la capacité maximale. La colonne de filtration peut être régénérée par simple lavage avec une solution d'EDTA, sans nécessité de ressortir le charbon.

Cette étude montre indéniablement qu'un résidu industriel destiné à la combustion peut trouver des applications plus nobles et ayant une valeur ajoutée incontestable.