

Table des Matières

Avant-Propos	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Table des Matières	vi
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux.....	xiii
Liste des Abréviations.....	xv
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Les objectifs du projet.....	3
Chapitre 2 - Revue de la littérature	5
2.1 Composition des polysaccharides du bois	5
2.1.1 La cellulose	5
2.1.2 Les hémicelluloses	7
2.2 La lignine	8
2.2.1 Structure de la lignine	9
2.2.2 Procédé Kraft – Extraction de la lignine	13
2.3 Modifications chimiques de la lignine	15
2.4 Caractérisation de la lignine.....	24
2.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	25
2.4.2 Spectroscopie RMN du ³¹ P	27
2.4.3 Spectroscopie RMN du ¹³ C.....	32
2.4.4 Acétylation puis titrage des OH totaux	33
2.5 Les polyuréthanes.....	34
2.5.1 Préparation de polyuréthanes	35

Chapitre 3 - Matériel et Méthodes.....	38
3.1 Matériel	38
3.2 Modification chimique de la lignine par le glycidol	38
3.3 Modification chimique de la lignine par l'épichlorhydrine	40
3.4 Plans d'expériences.....	41
3.4.1 Plan d'expérience du type composite centré.....	41
3.4.2 Plans d'expériences au sein de l'étude.....	42
3.5 Méthodes de caractérisation de la lignine	43
3.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	43
3.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	44
3.5.3 Spectroscopie RMN du ³¹ P	44
3.5.4 Acétylation puis titrage des OH totaux	46
Chapitre 4 - Résultats et Discussions	48
4.1 Caractérisation de la lignine LowAsh.....	48
4.1.1 Spectroscopie IRTF.....	48
4.1.2 Analyse thermogravimétrique.....	49
4.1.3 Spectroscopie RMN du ³¹ P	51
4.1.4 Acétylation puis titrage des OH totaux	54
4.2 Modification chimique de la lignine par le glycidol – 1 ^{ère} partie.....	56
4.2.1 Analyse thermogravimétrique.....	59
4.2.2 Spectroscopie RMN du ³¹ P	61
4.2.3 Acétylation puis titrage des OH totaux	70
4.2.4 Analyse statistique du plan d'expérience.....	71
4.3 Modification chimique de la lignine par le glycidol – 2 ^{ème} partie.....	82
4.4 Modification chimique de la lignine par l'épichlorhydrine	95

4.4.1	Analyse thermogravimétrique	97
4.4.2	Spectroscopie RMN du ^{31}P	99
4.4.3	Analyse statistique du plan d'expérience	104
Chapitre 5 -	Conclusions	109
Bibliographie.....		111

Liste des Figures

Figure 1-1	Représentation schématique des objectifs du projet	4
Figure 2-1	Représentation de la chaîne de cellulose.....	6
Figure 2-2	Représentation des liaisons hydrogènes au sein des fibres de cellulose.....	7
Figure 2-3	Exemples d'(arabino)glucuroxylane et de (galacto)glucomannane	8
Figure 2-4	Structures des monomères de la lignine et des résidus aromatiques que l'on retrouve dans le polymère.....	10
Figure 2-5	Schéma proposé d'un fragment de lignine selon Adler (1977).....	11
Figure 2-6	Structure de différentes fonctions hydroxyles aliphatiques et phénoliques présentent dans la lignine.....	12
Figure 2-7	Schéma du procédé LignoBoost d'extraction de la lignine de la liqueur noire Kraft [14]	15
Figure 2-8	Réaction d'oxypropylation de la lignine et formation du produit secondaire.....	18
Figure 2-9	Réaction d'époxydation de la lignine par l'épichlorhydrine.....	19
Figure 2-10	Ouverture de l'époxyde pour la détermination de l'indice d'époxydation.....	20
Figure 2-11	Phénolation de la lignine [10]	22
Figure 2-12	Réaction d'acétylation des hydroxyles de la lignine par l'anhydride acétique.....	23
Figure 2-13	Rôle du catalyseur 1-méthylimidazole dans la réaction d'acétylation de la lignine par l'anhydride acétique [32].....	23
Figure 2-14	RMN du ^{31}P : Réactif I et II pour la phosphorylation de la lignine	27
Figure 2-15	Spectres RMN du ^{31}P de lignines résiduelles dérivatisées par le réactif R-II avec les étalons internes cholestérol (A) [41], cyclohexanol (IS#1) (B) et endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (IS#2) (B) [42]	29
Figure 2-16	RMN du ^{31}P : Etalons internes de type N-hydroxy.....	29
Figure 2-17	Réaction de phosphorylation de la lignine par le réactif R-II	31
Figure 2-18	Spectre RMN du ^{13}C d'une lignine Alcell acétylée [48]	32

Figure 2-19	Réaction d'acétylation des hydroxyles de la lignine (a) suivi de l'hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique en acide acétique (b) puis de la réaction du dosage de l'acide acétique par la soude (c).....	34
Figure 2-20	Réaction générale de synthèse d'un polyuréthane	35
Figure 2-21	Exemples de polyisocyanates utilisés dans l'industrie des polyuréthanes	35
Figure 2-22	Exemples de polyols utilisés dans l'industrie des polyuréthanes.....	36
Figure 3-1	Réaction du glycidol sur la lignine.....	39
Figure 3-2	Réaction de l'épichlorhydrine sur la lignine suivie de l'hydrolyse de l'époxyde formé	40
Figure 3-3	Plan d'expérience de type composite centré.....	42
Figure 3-4	Spectromètre RMN Bruker AVANCE III 400 utilisé pour l'acquisition des spectres RMN du ³¹ P	45
Figure 4-1	Spectre IRTF de la lignine non-modifiée LowAsh	49
Figure 4-2	Courbe ATG de la lignine LowAsh	50
Figure 4-3	Courbe DTG de la lignine non-modifiée LowAsh.....	51
Figure 4-4	Spectre RMN du ³¹ P de la lignine non modifiée LowAsh.....	52
Figure 4-5	Spectre IRTF de la lignine LowAsh acétylée pour la méthode de titrage des hydroxyles	54
Figure 4-6	Spectre RMN du ³¹ P de la lignine LowAsh acétylée pour la méthode de titrage des hydroxyles.....	55
Figure 4-7	Représentation graphique des essais de PExp-GCD-I	58
Figure 4-8	Courbes thermogravimétriques des PExp-GCD-3, 4, 11 et 12	59
Figure 4-9	Influence de la modification chimique sur la stabilité thermique des échantillons PExp-GCD-3, 4, 11 et 12.....	60
Figure 4-10	Spectres RMN du ³¹ P d'une lignine modifiée X acquis immédiatement après que l'agent de phosphorylation ait été ajouté ainsi que d'une lignine Y acquis 30 min après l'ajout.	61
Figure 4-11	Spectres RMN du ³¹ P des lignines LowAsh, PExp-GCD-Référence, 8, 11 et 12	63

Figure 4-12	Répartition et évolution théorique des fonctions hydroxyles de la lignine modifiée par une réaction complète avec le glycidol.....	65
Figure 4-13	Evolution des hydroxyles dans les essais 1 et 11 de PExp-GCD-I.....	66
Figure 4-14	Evolution des OH aliphatiques et phénoliques en fonction de l'essai réalisé pour le PExp-GCD-I (répétitions points centraux en vert)	67
Figure 4-15	Evolution de la quantité totale de OH dans le PExp-GCD-I.....	68
Figure 4-16	Evolution du gain ou de la perte en OH totaux dans le PExp-GCD-I.....	69
Figure 4-17	Evolution du gain en OH aliphatiques dans le PExp-GCD-I.....	69
Figure 4-18	Résultats de quantification des OH par la méthode acétylation/titrage de PExp-GCD-I.....	71
Figure 4-19	Rendements massiques obtenus pour le PExp-GCD-I.....	73
Figure 4-20	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour le rendement massique de PExp-GCD-I	74
Figure 4-21	Diagramme de Pareto standardisé pour le rendement massique de PExp-GCD-I.....	75
Figure 4-22	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-I	76
Figure 4-23	Diagramme de Pareto standardisé pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-I.....	77
Figure 4-24	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH phénoliques de PExp-GCD-I	78
Figure 4-25	Diagramme de Pareto standardisé pour les OH phénoliques de PExp-GCD-I.....	79
Figure 4-26	Profileur de prévision de PExp-GCD-I.....	80
Figure 4-27	Variation des OH aliphatiques, phénoliques et du rendement en fonction du dosage de lignine pour un dosage de NaOH fixe (1 g) dans le PExp-GCD-I	81
Figure 4-28	Représentation graphique du PExp-GCD-II	84
Figure 4-29	Rendements massiques obtenus pour le PExp-GCD-II	86

Figure 4-30	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour le rendement massique de PExp-GCD-II.....	87
Figure 4-31	Diagramme de Pareto standardisé pour le rendement massique de PExp-GCD-II	88
Figure 4-32	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-II	89
Figure 4-33	Diagramme de Pareto standardisé pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-II	90
Figure 4-34	Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH phénoliques de PExp-GCD-II	91
Figure 4-35	Diagramme de Pareto standardisé pour les OH phénoliques de PExp-GCD-II	92
Figure 4-36	Profileur de prévision de PExp-GCD-II.....	93
Figure 4-37	Variation des OH aliphatiques, phénoliques et du rendement en fonction du dosage de lignine pour le PExp-GCD-II.....	95
Figure 4-38	Courbes thermogravimétriques des PExp-ECH-1, 4, 7 et 12.....	98
Figure 4-39	Influence de la modification chimique sur la stabilité thermique des échantillons PEXp-ECH-1, 4, 7 et 12	99
Figure 4-40	Spectres RMN du ³¹ P des lignines LowAsh, PExp-ECH-1, 4 et 7	100
Figure 4-41	Evolution de la quantité totale de OH dans le PExp-ECH.....	102
Figure 4-42	Evolution du gain ou de la perte en OH totaux dans le PExp-ECH.....	103
Figure 4-43	Evolution du gain en OH aliphatiques dans le PExp-ECH.....	103
Figure 4-44	Rendements massiques obtenus pour le PExp-ECH.....	106
Figure 4-45	Evolution des OH aliphatiques et phénoliques en fonction de l'essai réalisé pour le PExp-ECH (répétitions points centraux en vert)	107
Figure 4-46	Représentation schématique de PExp-ECH avec résultats écrits sous forme OH aliphatiques/phénoliques	108

Liste des Tableaux

Tableau 2-1	Exemples de proportion d'hydroxyles pour différentes lignines mesurés par RMN du ^{31}P [12] (S = syringyle, G = guaïacyle, H = hydroxyphényle)	13
Tableau 2-2	Matières organiques contenues dans les liqueurs noires Kraft de pin [8].....	14
Tableau 2-3	Principales valeurs des bandes de lignine observées en IRTF [8] [35] [37]	26
Tableau 2-4	Déplacements chimiques en RMN du ^{31}P et temps de relaxation spin-réseau de différents étalons internes référencés dans la littérature [47].....	30
Tableau 2-5	Zones d'intégration des différents hydroxyles de la lignine phosphorylée par le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane (R-II)	31
Tableau 3-1	Résumé des plans d'expériences utilisés	43
Tableau 3-2	Plages d'intégration des fonctions hydroxyles en RMN du ^{31}P utilisées dans cette étude	46
Tableau 4-1	Données relatives au endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (étalon interne) pour la RMN du ^{31}P	52
Tableau 4-2	Teneur et distribution des différents hydroxyles de la lignine non-modifiée LowAsh par RMN du ^{31}P	53
Tableau 4-3	Détermination des hydroxyles totaux de la lignine LowAsh par la méthode acétylation/titrage	56
Tableau 4-4	Variables et niveaux du PExp-GCD-I.....	57
Tableau 4-5	Essais du PExp-GCD-I.....	57
Tableau 4-6	Référence du PExp-GCD	59
Tableau 4-7	Tableau récapitulatif des résultats obtenus en RMN du ^{31}P pour le PExp-GCD-I.....	64
Tableau 4-8	Résultats obtenus pour la quantification des hydroxyles totaux par la méthode acétylation/titrage de PExp-GCD-I	70
Tableau 4-9	Résultats du PExp-GCD-I.....	72

Tableau 4-10	Analyse de variance du rendement massique de PExp-GCD-I.....	74
Tableau 4-11	Analyse de variance des OH aliphatiques de PExp-GCD-I.....	76
Tableau 4-12	Analyse de variance des OH phénoliques de PExp-GCD-I.....	78
Tableau 4-13	Analyse du profileur de prévision de PExp-GCD-I.....	81
Tableau 4-14	Variables et niveaux du PExp-GCD-II.....	82
Tableau 4-15	Essais du PExp-GCD.....	83
Tableau 4-16	Résultats du PExp-GCD-II.....	85
Tableau 4-17	Analyse de variance du rendement massique de PExp-GCD-II.....	87
Tableau 4-18	Analyse de variance des OH aliphatiques de PExp-GCD-II.....	89
Tableau 4-19	Analyse de variance des OH phénoliques de PExp-GCD-I.....	91
Tableau 4-20	Analyse du profileur de prévision de PExp-GCD-II.....	94
Tableau 4-21	Variables et niveaux du PExp-ECH.....	96
Tableau 4-22	Essais du PExp-ECH.....	97
Tableau 4-23	Tableau récapitulatif des résultats obtenus en RMN du ³¹ P pour le PExp-ECH.....	101
Tableau 4-24	Résultats du PExp-ECH.....	105

Liste des Abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
CCD	Design composite centré
DGEBA	Diglycidyl éther de bisphénol A
DMCHA	N,N-diméthylcyclohexylamine
ECH	Epichlorhydrine
EI	Etalon interne
GCD	Glycidol
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
OH	Groupement hydroxyle (alcool)
PExp-ECH	Plan d'expérience de l'épichlorhydrine
PExp-GCD	Plan d'expérience du glycidol
PF	Résine Phénol-Formaldéhyde
R-I	2-chloro-1,2,3-dioxaphospholane
R-II	2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane (TMDP-Cl)
RMN du ¹³ C	Résonnance magnétique nucléaire du carbone
RMN du ¹ H	Résonnance magnétique nucléaire du proton
RMN du ³¹ P	Résonnance magnétique nucléaire du phosphore
TD ₅₀	Température de dégradation médiane

Chapitre 1 - Introduction

Avec les nombreux débats soulevés par l'utilisation des ressources fossiles concernant les problématiques environnementales et de raréfaction, l'industrie (notamment celles des polymères et des matériaux) tend à s'orienter de plus en plus vers l'utilisation de nouvelles ressources naturelles tirées de la biomasse comme la cellulose. Ces nouveaux matériaux appelés matériaux biosourcés permettent non seulement de s'affranchir en partie des ressources fossiles et ainsi de diminuer le bilan carbone, mais aussi de répondre à l'attente des consommateurs pour des produits plus écologiques et d'amorcer la transition entre les matériaux pétrochimiques et les renouvelables.

Les avancées technologiques du XXI^e siècle ayant amené le déclin des industries papetières mondiales et tout particulièrement du Québec, de nombreuses études sont menées pour relancer ces industries. Cette crise économique touche plus particulièrement la production de papier d'impression et de papier journal qui représentent respectivement 40 % et 30 % des papiers fabriqués au Canada. Cependant, la production de papier au niveau mondial augmente chaque année de 2,5 % [1]. Cette augmentation n'est pas due à la vente de papiers journaux toujours en décroissance mais en partie au développement de papiers spéciaux possédants de nouvelles fonctionnalités innovantes comme les papiers antimicrobiens, les papiers conducteurs ou encore des papiers bloquant les ondes wifi. La reconversion de machineries papetières est elle aussi à l'étude notamment pour des projets de transformation de biomasse, de récoltes algales ou encore pour l'industrie enzymatique. La ressource exploitée par l'industrie des pâtes et papier est le bois et plus particulièrement la cellulose. Un grand nombre d'études se concentrent donc sur la valorisation de cet homopolymère dans de nombreux domaines. Cependant, les industries papetières produisent aussi une macromolécule possédant un grand potentiel, la lignine, qui est le deuxième polymère naturel le plus abondant sur Terre après la cellulose.

La lignine possède de nombreuses propriétés comme une richesse importante en groupement hydroxyles OH (aliphatiques et aromatiques) et donc en groupements phénoliques, un pouvoir calorifique élevé, une résistance à divers agents chimiques et à la dégradation biologique ou encore une forte hydrophobicité (pour les lignines Kraft). De plus, c'est un polymère thermoplastique qui peut être incorporé dans la plupart des thermoplastiques pour faire des composites. Pour finir, la lignine est la deuxième source de polymère renouvelable la plus abondante sur Terre.

Dans l'industrie des pâtes et papiers, ce polymère est brûlé dans le procédé pour régénérer des produits chimiques de mise en pâte et fournir de l'énergie. Avec l'amélioration des rendements thermiques des machineries industrielles, le bilan énergétique des procédés de pâte et papier est devenu positif et on estime qu'environ 20 % de la liqueur noire qui contient la lignine est potentiellement disponible pour être valorisée. En 2010, l'industrie des pâtes et papiers mondiale générait environ 55 millions de tonnes de lignine par an [2], dont la plus grande partie était brûlée dans les fours de récupération. Au Québec, on estime

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

dans 40-45 ans [5]) tandis que leurs prix augmentent. La politique des gouvernements contre le changement climatique et d'autres défis liés à l'énergie pousse donc au développement du « renouvelable », que ce soit dans le domaine énergétique ou dans celui des matériaux.

Ainsi, dans le cadre de la synthèse de polyuréthane, le polyol d'origine pétrochimique peut être remplacé par la lignine qui est un biopolyol de source renouvelable. Cependant, sans modification chimique, notre partenaire industriel n'est capable de remplacer le polyol pétrochimique qu'à hauteur de 20 % en masse. Cette étude vise donc à modifier chimiquement les fonctions alcools (hydroxyles) de la lignine en s'inspirant des réactions d'oxypropylation ou d'époxydation, dans le but d'augmenter la compatibilité de la lignine avec la matrice polymérique polyuréthane.

1.1 Les objectifs du projet

Dans le cadre de cette étude, nous souhaitons augmenter la quantité d'hydroxyles aliphatiques de la lignine LowAsh. Ces derniers sont plus accessibles et réactifs que des phénoliques. Nous voulons également augmenter la quantité totale d'hydroxyles. La Figure 1-1 présente le cheminement de notre projet qui va se diviser en deux axes : la lignine va tout d'abord être modifiée chimiquement par le glycidol (GCD). Elle sera ensuite caractérisée par diverses méthodes analytiques et tout particulièrement la spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN), afin de déterminer l'évolution des groupements hydroxyles. Les résultats de quantification permettront ainsi d'optimiser les conditions de réactions pour obtenir un gain en hydroxyles optimal. Le même cheminement sera suivi pour une modification par l'épichlorhydrine (ECH). Le but final est d'obtenir un polyol de lignine biosourcé qui pourra nous permettre d'augmenter la part de celui-ci dans les polyuréthanes. Cela nous permettrait de passer d'un taux initialement de 20 % à un proche de 25-30 %.

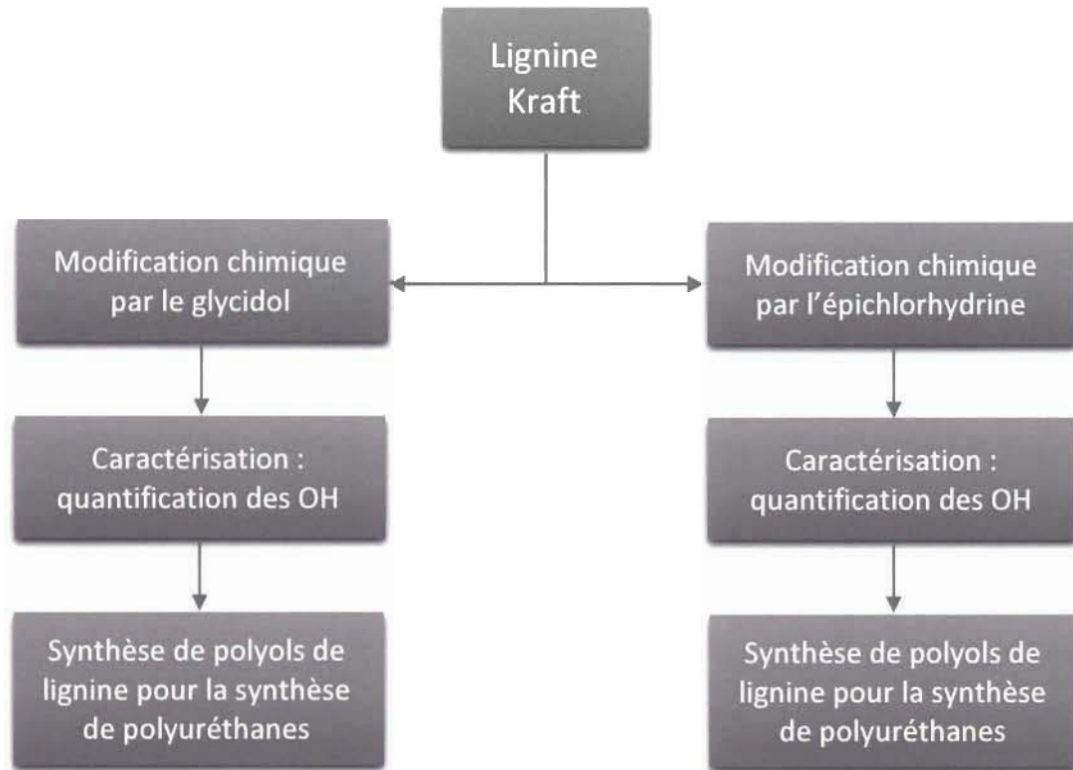


Figure 1-1 Représentation schématique des objectifs du projet

Chapitre 2 - Revue de la littérature

Avant de voir les méthodes que nous avons employées pour produire nos polyols biosourcés en vue de la synthèse de polyuréthane, une étude bibliographique a été menée pour évaluer les possibilités déjà existantes de modifications chimiques de la lignine. Dans ce chapitre, nous définirons donc la structure chimique du bois de façon globale puis nous nous étendrons sur cette fameuse macromolécule qu'est la lignine et sur les modifications de celle-ci qui peuvent s'avérer intéressantes dans le cadre de notre projet. Enfin, nous évaluerons les différentes méthodes d'analyses de la lignine qui pourront nous apporter les informations nécessaires pour caractériser notre modification chimique, puis nous ferons un point sur les polyuréthanes.

2.1 Composition des polysaccharides du bois

Le bois est un tissu végétal rigide constituant les arbres. Il assure trois fonctions principales, la conduction de la sève brute des racines jusqu'aux feuilles, le soutien mécanique de la plante et la réserve de substances nutritives comme l'amidon. Les arbres peuvent être divisés en deux grandes familles, les bois feuillus et les bois résineux, différenciés par les types de cellules qui les composent. Les principaux constituants chimiques qui le définissent sont faits de polysaccharides (cellulose, hémicellulose) et de polyphénols (lignine). Il contient aussi d'autres constituants non structuraux (extractibles) en quantité mineure, qui sont composés majoritairement de substances à faibles poids moléculaires (tanins, terpènes, acides gras, etc.).

2.1.1 La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur Terre, et le principal constituant du bois. Elle compose environ 40 à 45 % de la masse sèche pour les bois résineux et de 40 à 50 % pour les bois feuillus. C'est un homopolymère linéaire constitué d'unités D-

glucopyranose reliées par des liaisons β (1-4). Son unité répétitive est la cellobiose, constitué de deux motifs de glucose reliés par une liaison glycosidique C₁-O-C₄ (Figure 2-1) [6].

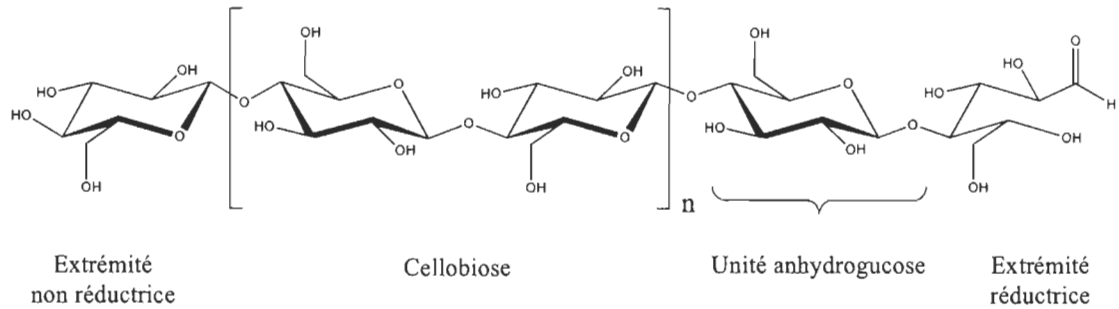


Figure 2-1 Représentation de la chaîne de cellulose

Une chaîne de cellulose possède une extrémité réductrice et une non réductrice. L'extrémité réductrice correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle est libre et peut donc passer sous sa forme ouverte. L'extrémité non réductrice possède son groupement hydroxyle engagé dans une liaison osidique. Selon son origine et les procédés d'isolation employés, le degré de polymérisation peut varier de 10 000 pour de la cellulose native à 1000 pour les pâtes Kraft [7]. Dans la nature, les chaînes linéaires de ce biopolymère s'associent entre elles par formation de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (Figure 2-2) pour former des microfibrilles dans lesquelles des régions cristallines fortement ordonnées alternent avec des régions amorphes moins ordonnées. Le rassemblement de plusieurs microfibrilles constitue la fibre.

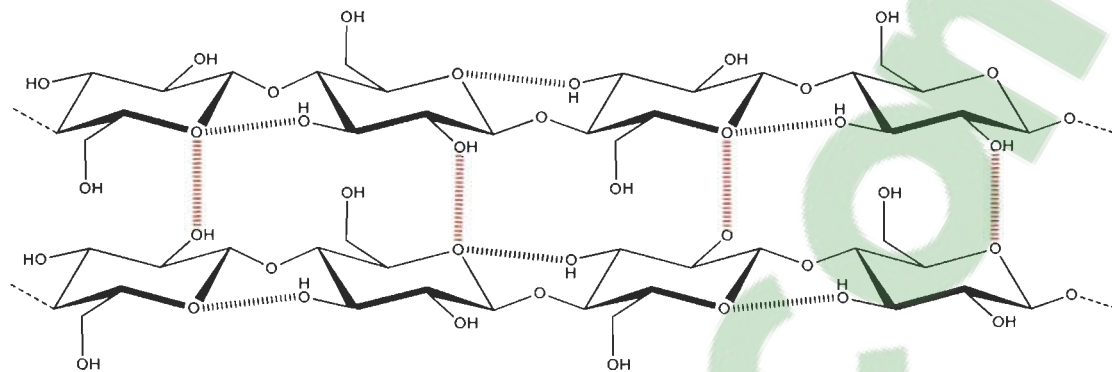


Figure 2-2 Représentation des liaisons hydrogènes au sein des fibres de cellulose

2.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés représentant 20 à 30 % de la masse sèche du bois. Avec la cellulose, elles forment ce qu'on appelle l'holocellulose. Elles sont composées de saccharides à 5 et 6 carbones comme le xylose, l'arabinose, le galactose, le glucose, le mannose, et les acides uroniques [8]. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses et sont composées principalement de galactoglucomannanes et arabinoglucuronoxylanes (Figure 2-3), alors que celles des résineux contiennent généralement davantage d'hexoses et sont composées principalement de glucuronoxylanes [7].

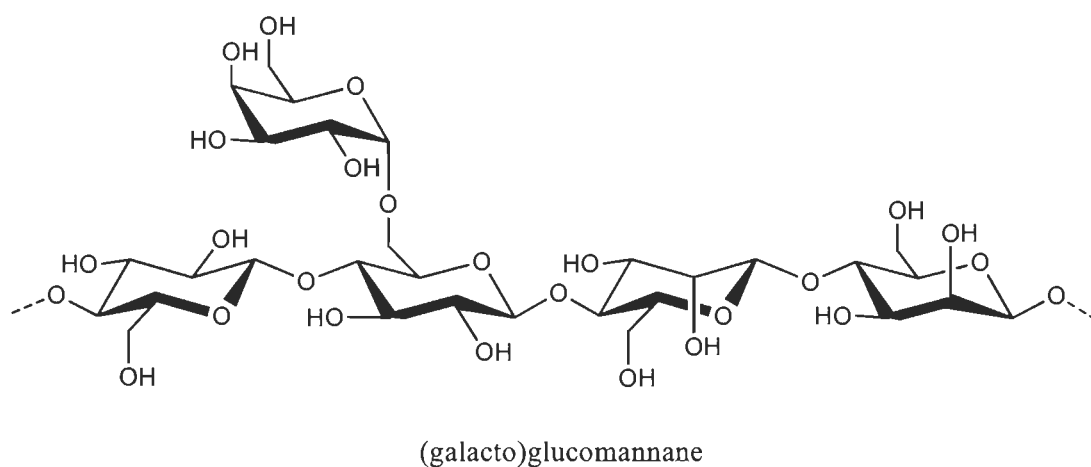
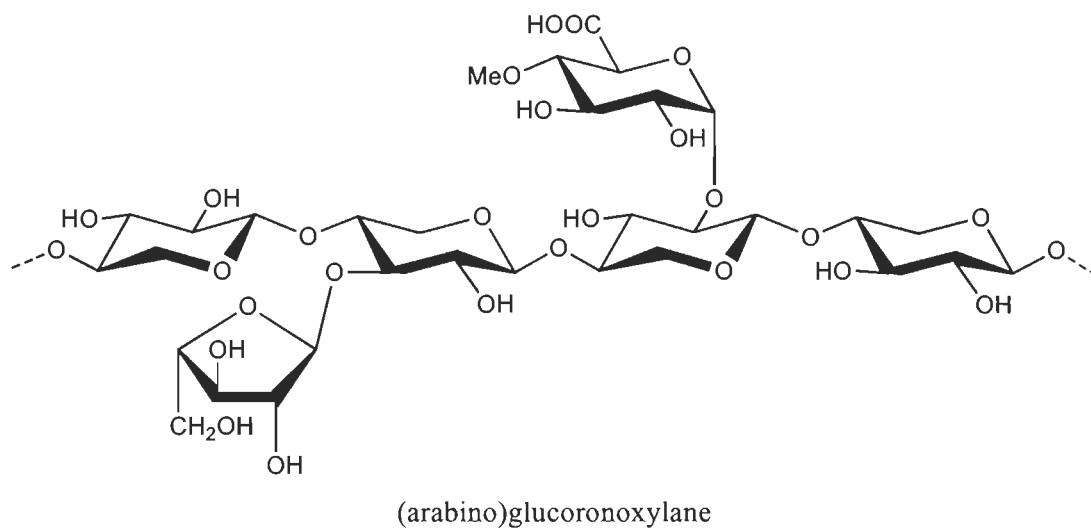


Figure 2-3 Exemples d'(arabino)glucuroxylane et de (galacto)glucomannane

2.2 La lignine

L'histoire de la lignine ne date pas d'aujourd'hui, mais elle fut longue à s'écrire. En effet, c'est en 1838 que le français Anselme Payen traita du bois par de l'acide nitrique et de la soude caustique et obtint deux produits différents. Il appela le premier produit « cellulose », mais ne nomma pas le second qui était caractérisé par une teneur en carbone plus élevée, le considérant comme un « matériau incrustant » noyant les fibres de cellulose. Ce n'est qu'en 1865 que Schulze employa pour la première fois le terme de « lignine » et confirma la « théorie d'incrustation » [8] [9] [10]. Par la suite, depuis les

années 1960, la recherche sur la lignine s'est fortement accélérée lorsque de nouveaux outils analytiques modernes sont apparus. De plus, du fait de la forte présence des industries de pâtes et papier, la recherche sur les lignines s'est beaucoup développée au Québec. Dorénavant, du fait que la lignine est un des matériaux renouvelables les plus abondants sur Terre, de nombreuses études sont réalisées pour lui trouver des applications de plus grandes valeurs.

2.2.1 Structure de la lignine

La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel relativement complexe, dont la structure peut varier selon l'espèce végétale, selon la partie de la plante étudiée ou encore selon des paramètres moins explicite comme les conditions climatiques de croissance, le sol, l'âge de l'arbre [2]... De plus, les procédés industriels de séparation qui ont principalement pour but de produire de la cellulose ont aussi une forte influence sur la structure de la lignine étudiée en la modifiant de la structure native. L'influence des procédés d'extraction est une des raisons de la complexité de définir la structure de la lignine à un seul modèle [3]. C'est pourquoi les études menées sur ce polymère ont souvent tendance à ne pas dire « la lignine », mais « les lignines ».

La lignine est l'un des constituants structuraux principaux du bois, liés à la cellulose et aux hémicelluloses, elle constitue les parois cellulaires de la plante. Les feuillus contiennent environ 25 % de lignine tandis que les résineux en contiennent environ 30 % [11].

Sa structure chimique peut se résumer à une unité phénylpropane. En réalité, elle est composée de trois monomères différents appelés monolignols que sont l'alcool paracoumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Les structures de ces monomères sont présentées en Figure 2-4. Une fois condensés, ces monolignols ne se retrouvent plus que sous la forme de résidus aromatiques que l'on appelle respectivement unités *para*-hydroxyphényles, unités guaïacyles et unités syringyles. La nature aromatique de ces unités phénoliques rend la lignine particulièrement hydrophobe.

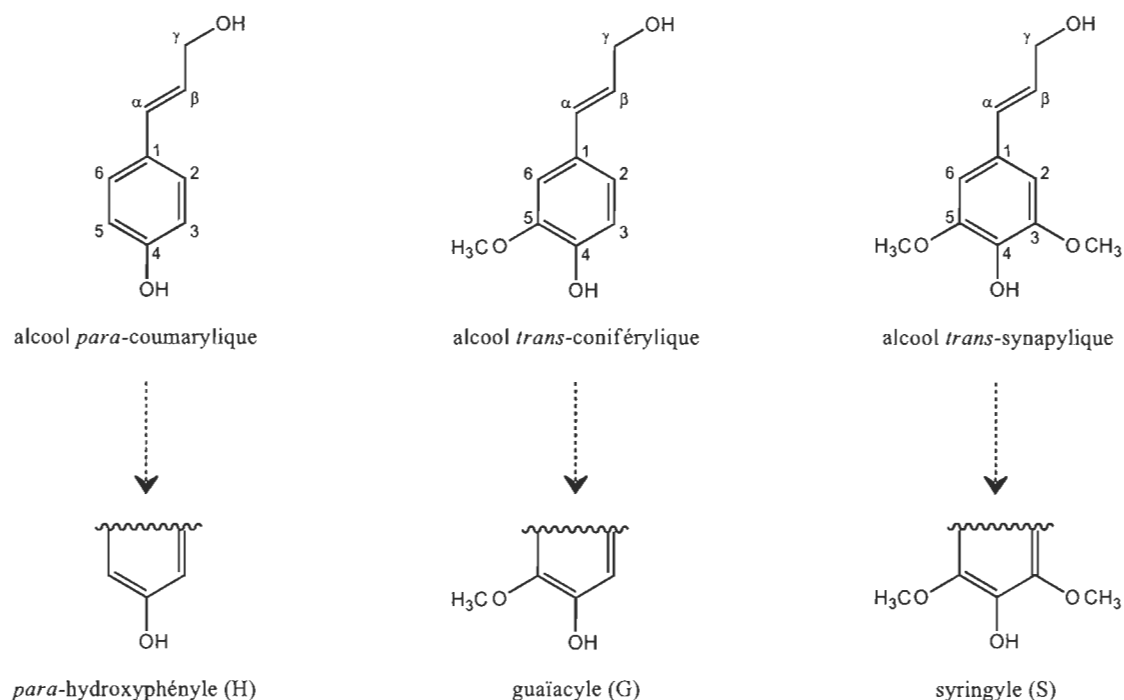


Figure 2-4 Structures des monomères de la lignine et des résidus aromatiques que l'on retrouve dans le polymère

Au sein de la lignine, ces unités phénoliques sont liées de façon covalente par différents types de liaisons éthers (α -O-4, β -O-4 et 4-O-5) et carbone-carbone comme il est possible de le constater sur la Figure 2-5 représentant la structure d'un fragment de lignine proposée par Adler en 1977 [10]. Ces liaisons carbone-carbone particulièrement stables rendent la dégradation de la lignine en fragments de petites masses molaires difficiles.

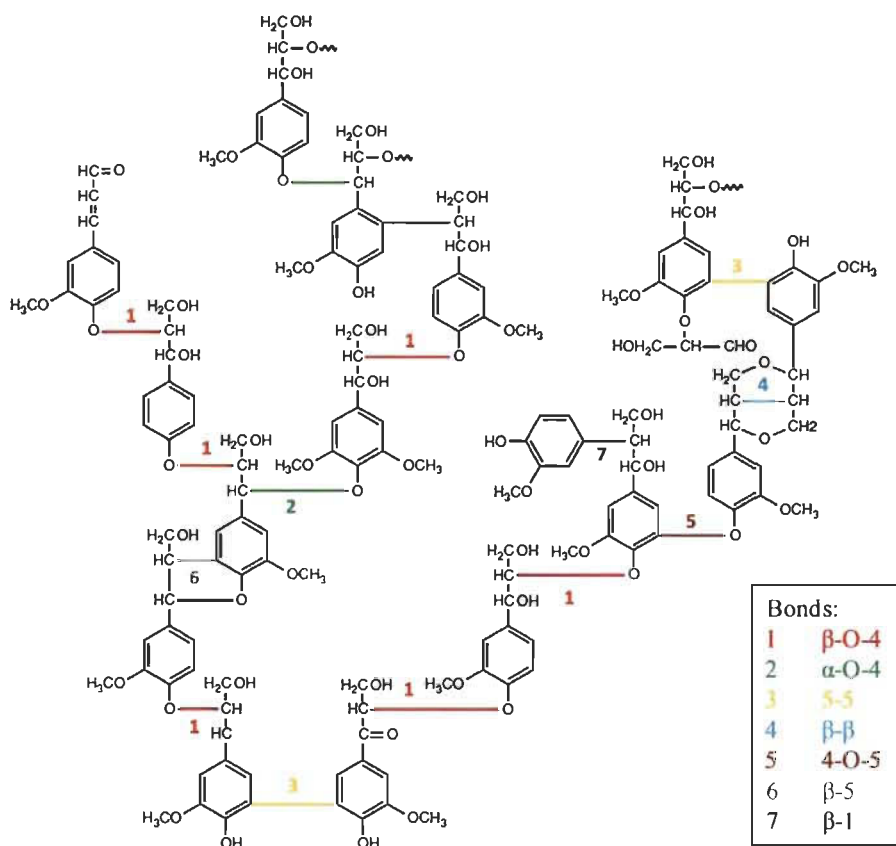


Figure 2-5 Schéma proposé d'un fragment de lignine selon Adler (1977)

La réactivité de la lignine est principalement due à la présence de ses nombreux groupements hydroxyles, qu'ils soient aliphatiques, phénoliques, ou encore carboxyliques, mais aussi à celle des fonctions méthoxyles, carbonyles et carboxyles [3].

Les hydroxyles aromatiques sont ceux qui sont portés par une fonction aromatique. Dans le cas de la lignine, la fonction aromatique courante est le phénol (la lignine est un polyphénol), d'où la dénomination d'hydroxyles phénoliques. Cependant, comme nous venons de le voir, la lignine est composée de trois types de résidus phénoliques. Il existe donc dans un premier temps trois types de fonctions alcools phénoliques, dépendamment de l'unité phénolique qui la porte : *p*-hydroxyphényle, guaiacyle et syringyle. De plus, ces unités monomériques peuvent se condenser de différentes façons dans la lignine, créant ainsi des fonctions alcools possédant un environnement différent. De la même manière, il existe un certain nombre de groupements OH aliphatiques en fonction de la condensation des monolignols. Certains de ces groupements sont présentés sur la Figure 2-6.

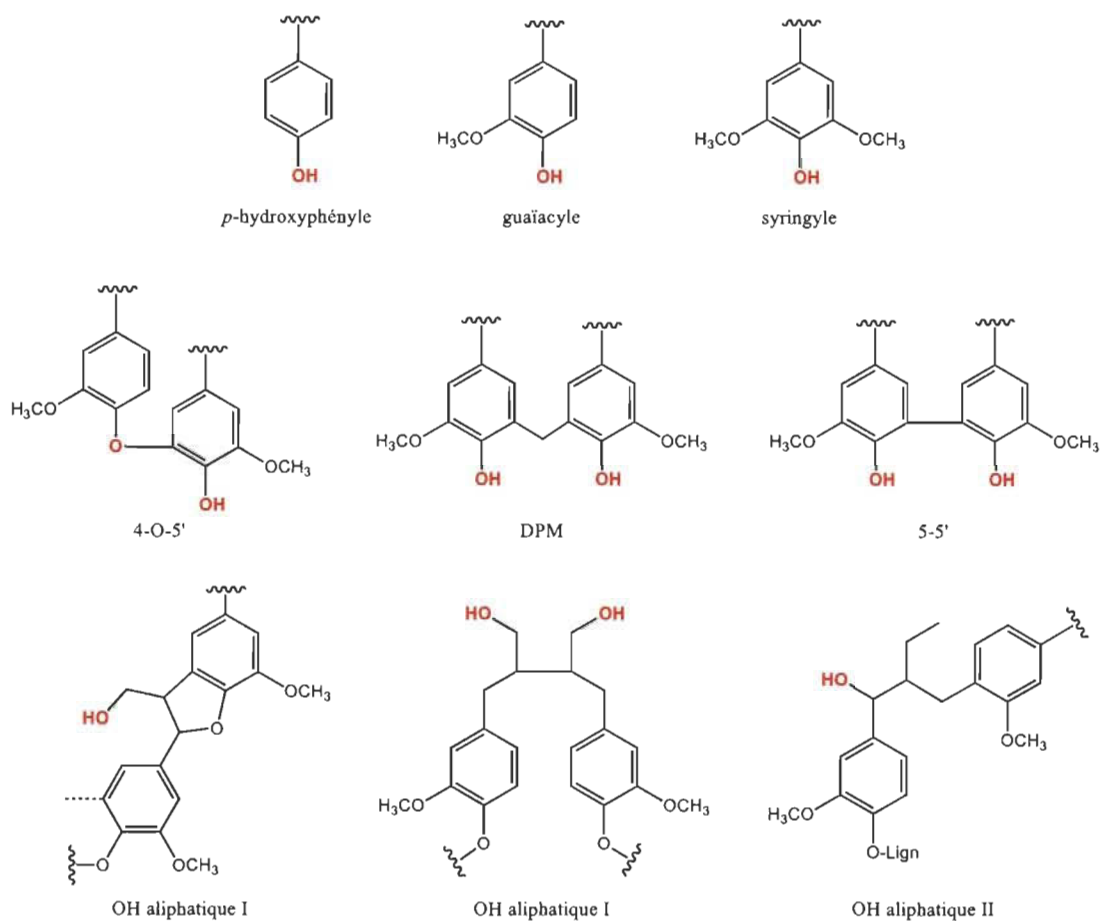


Figure 2-6 Structure de différentes fonctions hydroxyles aliphatiques et phénoliques présentés dans la lignine

La proportion de ces groupements fonctionnels peut varier selon l'origine de la lignine étudiée et selon le procédé d'extraction qu'elle a subi comme le montre le Tableau 2-1 tiré de l'étude de Cateto et Coll.

Tableau 2-1 Exemples de proportion d'hydroxyles pour différentes lignines mesurés par RMN du ^{31}P [12] (S = syringyle, G = guaïacyle, H = hydroxyphényle)

Type de lignine	OH aliph.	OH-S	OH-G	5-condensés	OH-H	OH phén.	OH totaux	COOH
Alcell	1,10	1,63	0,80	1,18	0,13	3,74	4,84	0,23
Indulin AT	2,34	0,33	1,96	1,58	0,26	4,13	6,47	0,39
Sarkanda	1,89	0,80	0,82	0,65	0,47	2,74	4,63	0,62
Curan 27-11P	2,16	0,29	2,01	1,49	0,23	4,02	6,18	0,47

2.2.2 Procédé Kraft – Extraction de la lignine

L'industrie des pâtes et papiers est le principal producteur de lignine. Dans ses procédés industriels, la lignine est en fait un sous-produit. C'est du procédé Kraft, aussi appelé cuisson Kraft, qu'est produite la plus grande quantité de lignine industrielle, car ce procédé est encore à ce jour le plus utilisé.

Pour ce faire, les copeaux de bois sont traités par une solution alcaline appelée « liqueur blanche » pour délignifier le bois et le réduire en pâte. Cette liqueur blanche contient entre autres deux ions actifs que sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium (Na_2S). Les copeaux sont imprégnés de liqueur à une température choisie pour assurer une imprégnation uniforme, puis la température est portée approximativement une heure à une température de cuisson d'environ 170 °C [2] [8]. Durant la cuisson Kraft, les deux ions actifs vont réagir avec la lignine provoquant son hydrolyse alcaline, durant laquelle les liaisons entre la cellulose et la lignine sont coupées. De plus, des liaisons de type éther au sein de la lignine sont aussi coupées tandis que des réactions de condensations peuvent se produire [8] [13]. À la fin de la cuisson Kraft, une solution alcaline appelée « liqueur noire » est obtenue, contenant principalement comme matière organique des fragments de lignine solubles ainsi que des produits de dégradation d'hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) et une petite fraction de matières extractibles (Tableau 2-2).

Tableau 2-2 Matières organiques contenues dans les liqueurs noires Kraft de pin [8]

Composition	% (sec)
Lignine	46
Acides hydroxyliques	30
Acide formique	8
Acide acétique	5
Extractibles	7
Autres composés	4
Total	100

Par la suite, la liqueur noire est séparée de la pâte Kraft et traitée dans un circuit de récupération des produits chimiques. Ce dernier régénère les agents de cuisson (Na_2S et NaOH) tout en récupérant l'énergie thermique du résidu organique pour produire de la vapeur.

Mais grâce à l'évolution des technologies, le rendement thermique des procédés Kraft est maintenant positif et un excédent de liqueur noire peut être dégagé du procédé (environ 20 %). De cette liqueur noire, il est possible d'extraire la lignine par différents procédés comme la précipitation à l'acide, la précipitation au dioxyde de carbone (CO_2) aussi appelé procédé LignoBoost, ou encore par des méthodes électrochimiques.

Le principe de la précipitation à l'acide est l'inverse du procédé Kraft qui dissout la lignine dans une solution alcaline. L'abaissement du pH de la liqueur noire entraîne une protonation de la lignine, la faisant ainsi précipiter.

La lignine que nous utilisons dans le cadre de nos travaux est extraite par précipitation d'une liqueur noire de pâte Kraft par le procédé LignoBoost. Ce procédé mis au point par la société Innventia en association avec l'Université Chalmers de Göteborg peut être divisé en deux grandes parties (Figure 2-7).

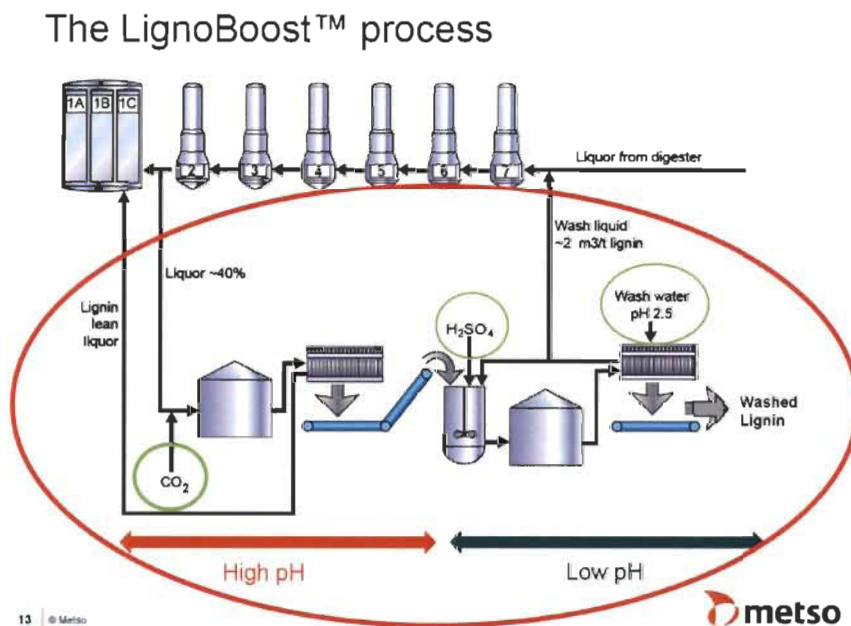


Figure 2-7 Schéma du procédé LignoBoost d'extraction de la lignine de la liqueur noire Kraft [14]

Dans un premier temps, la lignine contenue dans la liqueur noire est précipitée par acidification entre pH 9 et 10 par ajout de dioxyde de carbone gazeux. Le CO₂ dissout dans la liqueur noire se transforme en acide carbonique avant de protoner la lignine. La lignine précipitée est ensuite filtrée sous pression d'azote (1 à 2 bars) puis suspendue dans de l'eau acidifiée à un pH d'approximativement 2. Enfin, la lignine est filtrée puis lavée avec de l'eau et séchée à température ambiante. La pureté de la lignine issue du procédé LignoBoost est généralement estimée à 90 % [8].

2.3 Modifications chimiques de la lignine

Comme nous avons vu précédemment à la section 2.2.1, la réactivité de la lignine est due à la présence de ses groupements fonctionnels que sont les hydroxyles, les méthoxyles, les carbonyles et les carboxyles. Elle peut être utilisée directement sans modifications chimiques dans une matrice pour améliorer ou donner de nouvelles propriétés à un matériau, ou bien elle peut subir des modifications de structure pour créer de nouveaux sites réactifs.

Ces fonctions chimiques permettent un large panel de réactions, permettant de s'adapter à l'application que l'on veut faire de la lignine, comme des alkylations/désalkylation, des hydroxyalkylations, des aminations, des nitrations... Dans notre cas, nous nous intéresserons spécifiquement aux modifications appliquées sur les hydroxyles de la lignine que sont les estérifications, les étherifications et les phénolations.

De par sa structure phénolique encombrée, la lignine peut être utilisée directement (sans modification) dans diverses applications comme les antioxydants, les retardateurs de flammes, les thermoplastiques industriels (polyesters, polyamides...), et l'industrie des polymères [10]. Cette dernière est celle qui nous intéresse puisque nous souhaitons introduire la lignine dans des polyuréthanes, mais sans modification, cela ne peut se faire qu'en petite quantité. Effectivement, Yoshida et coll. ont montré qu'avec leur lignine Kraft, les polyuréthanes obtenus avec plus de 30 % en masse de lignine étaient durs et fragiles [15]. Dans leur cas, Ciobanu et son équipe ont fait la synthèse d'un film de polyuréthane à base de lignine Soda, mais le film obtenu était hétérogène et ne possédait pas une résistance mécanique suffisante lorsque la quantité de lignine était supérieure à 10 % en masse [16].

Afin d'augmenter le nombre d'applications ou d'augmenter le potentiel présent dans la lignine, elle peut être modifiée chimiquement. La plupart des modifications consistent à changer la nature des sites actifs ou bien à augmenter la réactivité des groupements hydroxyles dans le but d'accroître sa réactivité chimique, d'obtenir de meilleures propriétés structurelles ou pratiques dans les matériaux dérivés de lignine ou encore d'améliorer sa solubilité dans les solvants organiques. Comme le dit Laurichesse et Avérous [10], ces modifications se font toujours en vue de « synthétiser des macromonomères nouveaux, efficaces et plus réactifs ».

Nous allons donc nous intéresser aux fonctionnalisations des groupements hydroxyles de la lignine. Les fonctions chimiques les plus réactives de ce macropolymère sont les groupements hydroxyles phénoliques. Mais ces groupements ne sont pas toujours disponibles du fait de l'encombrement stérique dû aux cycles aromatiques. Certaines modifications ont pour but de convertir la majorité des groupements hydroxyles phénoliques en hydroxyles aliphatiques. De ce fait, plus de groupements hydroxyles

réactifs deviennent disponibles. Ces réactions peuvent permettre de modifier la solubilité de la lignine et la rendre plus conforme pour son utilisation dans les matrices polymères. Comme le mentionne Laurichesse et Avérous, la réaction de polymérisation de la lignine avec des composés bifonctionnels est une stratégie efficace pour parvenir à rendre des fonctions plus disponibles.

Parmi les réactions d'éthérisation, la plus utilisée est sans conteste la réaction d'oxypropylation qui est une réaction bien connue pour la modification de la lignine [2] [17] [18] [19]. L'oxypropylation est reconnue comme une approche viable et prometteuse pour dépasser les contraintes techniques imposées par la nature polymérique de la lignine. C'est une réaction sélective puisqu'elle ne touche que les groupements hydroxyles phénoliques de la lignine [20] [21]. Cette réaction permet de greffer des groupements dihydropropyles qui apportent des aliphatiques disponibles en bout de chaînes allongées. Ces chaînes qu'on peut considérer comme des bras espaceurs, permettent ainsi d'augmenter la compatibilité de la lignine avec la matrice utilisée pour la synthèse de différents polymères comme des polyuréthanes ou encore des polyesters.

La réaction présentée en Figure 2-8 consiste à faire réagir la lignine avec de l'oxyde de propylène en milieu alcalin. Il a été démontré que cette réaction est plus efficace en milieu basique qu'en milieu acide [20]. Il en résulte généralement une polymérisation par ouverture anionique du cycle de l'oxyde de propylène. L'oxypropylation est habituellement réalisée dans des conditions drastiques ($\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sim 1,75\text{ MPa}$, $\sim 9\text{ min}$) permettant une haute polymérisation de l'oxyde de propylène [2]. La longueur de la chaîne greffée peut être contrôlée par le ratio lignine/oxyde de propylène et par la quantité de catalyseur (KOH) utilisée. Lorsque ceux-ci sont plus élevés, les chaînes greffées sont plus courtes et vice versa [17]. Récemment, une méthode plus douce pour réaliser l'oxypropylation a été développée [21]. L'équipe de Sadeghifar réalise la réaction à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ seulement et à pression atmosphérique, cependant le temps de réaction est de 18 heures. La réaction a permis de limiter la polymérisation de l'oxyde de propylène à moins de deux unités en moyenne par hydroxyle phénolique.

La réaction d'oxypropylation est toujours accompagnée par l'homopolymérisation et l'isomérisation de l'oxyde de propylène. Le polyol obtenu est donc un mélange de lignine oxypropylée et d'oligomères d'oxyde de polypropylène. Cependant, l'homopolymère semble jouer un rôle important dans la réactivité du mélange de polyol avec un isocyanate (pour la synthèse de polyuréthanes) [10].

La modification est souvent observée par des méthodes spectroscopiques comme l'IRTF et les RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{31}P [2] [17].

L'oxypropylation de la lignine a beaucoup été étudiée notamment pour la synthèse de polyuréthanes. De plus, on peut noter que l'oxypropylation réalisée dans des conditions drastiques amène à la formation d'un polyol liquide, facilitant son usage lors de son incorporation dans les formulations de polyuréthanes. Cependant, les longs temps de réaction ainsi que les hautes températures et pressions demandées pour réaliser cette réaction sont des contraintes pour les applications industrielles dans l'élaboration de formulation de polyuréthanes, du fait des hauts coûts impliqués [18]. Les résultats de l'utilisation de lignines Organosolv et Soda oxypropylées de Nadji et son équipe s'avèrent être positifs, mais des travaux supplémentaires doivent être réalisés pour les lignines Kraft. En revanche, les résultats de Li et Ragauskas pour la lignine Kraft semblent être très prometteurs [2].

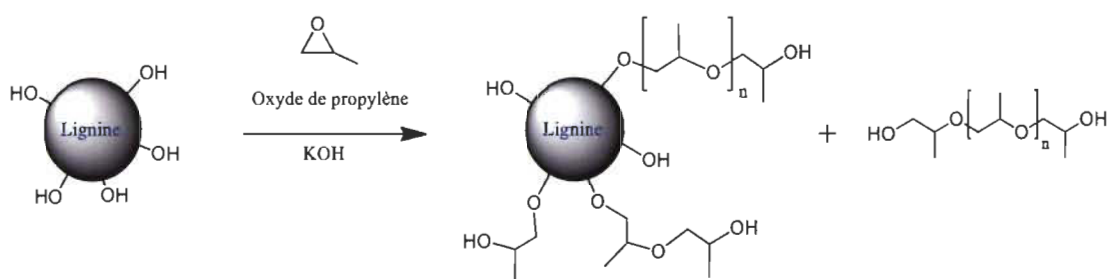


Figure 2-8 Réaction d'oxypropylation de la lignine et formation du produit secondaire

Une autre réaction d'éthérisation largement utilisée pour modifier la lignine est l'époxydation par l'épichlorhydrine (ECH). Cette réaction permet de greffer un époxyde réactif sur les fonctions hydroxyles de la lignine. Dans la littérature, elle est souvent

appliquée dans le but de produire des résines époxy biosourcées. Ces résines sont fabriquées par polymérisation de monomères époxy avec un durcisseur (le plus souvent une diamine aliphatique ou aromatique). Le monomère de base le plus couramment utilisé est le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) [22], mais le bisphénol A étant fortement soupçonné d'agir comme perturbateur endocrinien, il serait effectivement bon de le remplacer par un polyphénol naturel comme la lignine.

La réaction d'époxydation consiste à faire réagir en milieu basique (NaOH) la lignine avec l'épichlorhydrine (Figure 2-9). Sasaki et son équipe l'ont réalisée à l'aide d'un catalyseur de transfert de phase, le bromure de tétrabutylammonium [22]. On peut aussi noter que l'équipe de Wang [23] utilise la pyridine en absence de soude. Généralement, les réactions sont réalisées dans l'eau, mais certaines études sont réalisées dans d'autres solvants comme l'éthanol [24] ou le DMF [23]. Notons toutefois que l'utilisation de pyridine ou de DMF n'entre pas dans une optique de chimie verte.

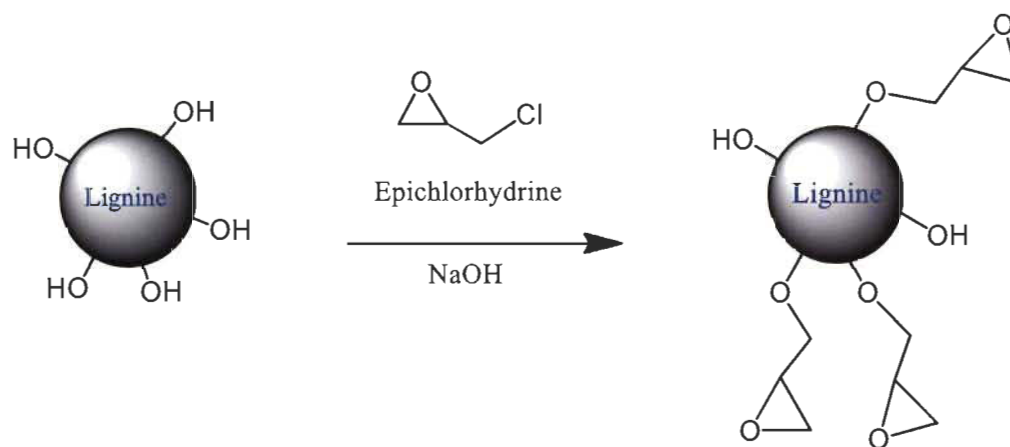


Figure 2-9 Réaction d'époxydation de la lignine par l'épichlorhydrine

Plusieurs groupes de recherche ont étudié l'influence des conditions de réaction comme la température, le temps de réaction, le ratio NaOH/lignine et le ratio ECH/lignine [25] [26] [27] [28]. Le paramètre observé pour conclure sur l'efficacité de la réaction est l'indice d'époxydation. Il consiste à faire réagir les époxydes greffés par HCl puis à titrer

l'excès d'acide par une solution de NaOH à 0,1 N (Figure 2-10). L'autre paramètre parfois observé est le rendement.



Figure 2-10 Ouverture de l'époxyde pour la détermination de l'indice d'époxydation

Globalement, la température appliquée est comprise entre 50 et 90 °C. Les équipes de Malutan et de El Mansouri [25] [27] concluent que le taux d'époxydation augmente avec la température de 50 à 70 °C, mais qu'il diminue de 70 à 90 °C. El Mansouri et coll. rajoutent même que 70 °C leur paraît être une température idéale pour l'époxydation de la lignine. En revanche, Feng et Chen [28] situent la température optimale entre 40 et 50 °C car malgré le taux d'époxydation augmente avec la température, ceci n'est plus le cas dans la plage 60-80 °C (une réaction secondaire entre la lignine et la lignine époxydée serait renforcée au-delà de 60 °C). De plus, les travaux des trois équipes concluent aussi que le rendement augmente avec la température.

Concernant le temps de réaction, il a été constaté que son augmentation de 3 h à 7 h provoque une diminution du taux d'époxydation [27]. On peut donc déduire de ces études que 3 h est suffisant pour effectuer la réaction d'époxydation de la lignine. De plus, les trois études précédentes sont d'accord pour dire que le rendement augmente avec le temps de réaction.

Lorsque la réaction est effectuée à 90 °C ou pendant 7 h, les fonctions époxydes ont tendance à disparaître. Dans ces conditions, les fonctions époxydes sont dans un premier temps greffées sur la lignine, puis elles réticulent dans un second temps par réaction des hydroxyles de lignine restés libres sur les fonctions époxydes greffées [29]. Le constat peut aussi être dressé dans l'étude de Saidane et coll. [30] lorsque la réticulation est constatée pour une réaction menée pendant 4 h à 40 °C.

Le ratio lignine/NaOH (m/m) revêt aussi son importance, mais sur ce point-là les auteurs ne sont pas d'accord. Selon Malutan et El Mansouri, le taux d'époxydation diminue avec l'augmentation du ratio, tandis que selon Feng il augmente avec le ratio.

Le taux d'époxydation quand à lui augmente avec la quantité d'épichlorhydrine. Comme le conclut Delmas [29], la lignine époxydée ne réticule pas lorsque la quantité d'épichlorhydrine est en très large excès.

On peut aussi ajouter que les trois études s'entendent à dire que la modification préalable des fonctions hydroxyles par méthylation, glyoxalation ou encore phénolation permet d'augmenter la réactivité de la lignine vis-à-vis de la réaction d'époxydation.

Concernant la caractérisation des lignines, la réaction d'époxydation peut être suivie en infrarouge, notamment par l'apparition des pics à $1230-1280\text{ cm}^{-1}$, 910 cm^{-1} et 854 cm^{-1} caractérisant la formation de l'époxyde. De plus, le nombre d'hydroxyles aliphatiques et phénoliques libres diminuant au cours de la réaction, il est possible d'observer une diminution des bandes caractéristiques ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) indiquant que la réaction se soit bien faite. La RMN du ^{13}C peut aussi permettre de distinguer le greffage de l'épichlorhydrine par l'apparition des signaux caractéristiques de ses trois carbones.

Une fois la lignine époxydée, il est possible d'effectuer une substitution nucléophile sur l'époxyde. La littérature fait principalement état d'aminations [23] [24] [28]. Ces réactions se font entre 50 et $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un temps de réaction compris entre 3 et 7 h. Selon la chimie des époxydes, les alcools sont aussi de bons nucléophiles pour réaliser leurs ouvertures. Par exemple, comme nous l'avons vu plus haut, les époxydes formés sur la lignine peuvent réagir avec les hydroxyles libres présents sur la lignine pour réticuler (résines époxy).

La phénolation de la lignine est une modification chimique qui permet d'augmenter le nombre de fonctions hydroxyles phénoliques, afin d'améliorer la réactivité de la lignine en tant que substitut du phénol dans le cadre de la synthèse de résines phénol-formaldéhyde (PF) par exemple. La réaction de phénolation consiste à traiter la lignine avec du phénol en milieu acide, conduisant à la condensation du cycle phénolique avec les cycles aromatiques et les chaînes latérales de la lignine (Figure 2-11). On peut noter

que la phénolation de la lignine peut être intéressante dans le cadre de notre projet puisqu'elle donne à la lignine une plus grande réactivité vis-à-vis des époxydes [26] [31]. En réalisant la phénolation d'une lignine de paille de blé, Liu et coll. [4] ont réussi à substituer 70 % du phénol dans la formulation de résine PF, tout en maintenant les mêmes performances que la résine PF originale. That a aussi utilisé la phénolation de la lignine par le cardanol pour la synthèse de films de polyuréthanes [32] améliorant ainsi la flexibilité, la résistance à la traction ainsi que la température de transition vitreuse des films de polyuréthane synthétisés.

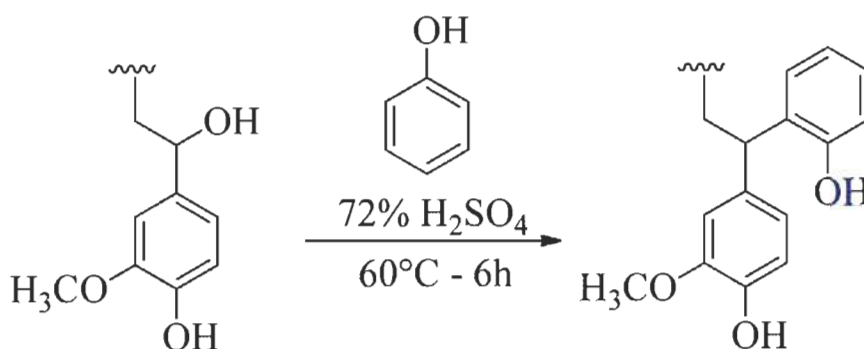


Figure 2-11 Phénolation de la lignine [10]

Concernant les réactions d'estérifications, la plupart sont réalisées avec différents anhydrides ou chlorures d'acyles [3]. Il existe différentes façons de procéder selon la littérature, mais elles sont généralement basées sur l'utilisation d'un anhydride d'acide car il est le composé le plus réactif [10]. Généralement, l'anhydride acétique est celui utilisé pour réaliser l'acétylation [33] [34] (Figure 2-12).

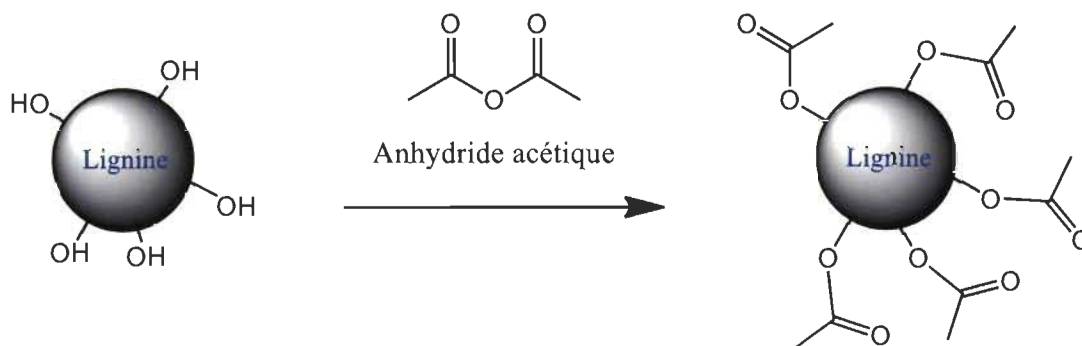


Figure 2-12 Réaction d'acétylation des hydroxyles de la lignine par l'anhydride acétique

La réaction d'acétylation des hydroxyles de la lignine est largement reconnue. Dans notre cas, elle nous intéresse pour l'application de différentes analyses comme la RMN du ^{13}C ou encore le titrage des hydroxyles totaux de la lignine. C'est une réaction facile à mettre en œuvre, cependant, l'utilisation d'un catalyseur comme le 1-méthylimidazole permet de la rendre plus efficace. Le 1-méthylimidazole va réagir avec l'anhydride pour former une molécule plus réactive vis-à-vis des fonctions hydroxyles (Figure 2-13).

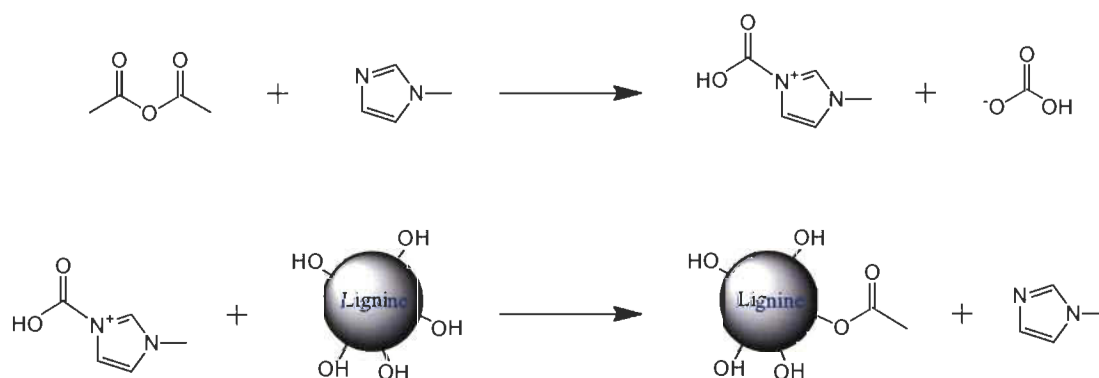


Figure 2-13 Rôle du catalyseur 1-méthylimidazole dans la réaction d'acétylation de la lignine par l'anhydride acétique [32]

Dans ce travail, nous nous sommes inspirés de la réaction d'oxypropylation qui permet de convertir des hydroxyles phénoliques en hydroxyles aliphatiques disponibles en bout de

chaîne, ainsi que de la réaction d'époxydation par l'épichlorhydrine, qui permet de greffer sur les hydroxyles un époxyde réactif en bout de chaîne.

Nous envisageons dans un premier temps de reprendre les protocoles liés à l'épichlorhydrine, mais en la remplaçant par le glycidol, permettant ainsi d'obtenir directement deux fonctions hydroxyles aliphatiques disponibles. Dans un second temps, nous reprendrons l'époxydation de la lignine par l'épichlorhydrine, mais en finissant la réaction par une hydrolyse de l'époxyde greffé (les époxydes peuvent très facilement s'hydrolyser en milieu basique [29]).

Les deux méthodes que nous proposons devraient permettre d'obtenir le même résultat (sans prendre en compte le degré de substitution), mais en passant par l'utilisation de deux réactifs différents.

2.4 Caractérisation de la lignine

Il existe différentes méthodes de caractérisation de la lignine afin de caractériser les modifications qui lui sont appliquées. Dans notre étude, la caractérisation des groupements hydroxyles est le point qui nous intéresse le plus, car nos modifications ont pour but de toucher à ces hydroxyles. La littérature relate plusieurs techniques spectroscopiques pour les caractériser comme les RMN du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P). Il est également possible de le faire par titrage.

Les méthodes RMN du ^{31}P et du ^{13}C semblent donner des résultats similaires pour la détermination des hydroxyles phénoliques cependant, la RMN du ^{31}P permet une meilleure séparation des hydroxyles aromatiques attachés aux unités syringyles, guaïacyles et p-hydroxyphényles. En revanche, la RMN du ^{13}C permet la différenciation entre les hydroxyles aliphatiques primaires et secondaires.

En tant que macro-polymère, la lignine présente une structure complexe non définie et une solubilité qui lui est propre (même si celle-ci peut être changée par la modification chimique). Ceci peut représenter une barrière pour l'application de certaines analyses.

2.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode permettant l'identification des groupements fonctionnels de la lignine. Le principe consiste à exposer l'échantillon à analyser à un rayonnement IR dont la fréquence (longueur d'onde) varie de 400 à 4000 cm^{-1} . Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel et ceux à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire, permettant ainsi leur identification. Le Tableau 2-3 montre quelques longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels de la lignine.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge dans notre cas est limitée, car les fonctions que nous greffons sur la lignine lors de nos modifications chimiques sont généralement des alcools, des alkyles et des éthers, or ces groupements sont déjà présents de façon naturelle sur la lignine. L'observation des liaisons caractéristiques de ces groupements rajoutés n'est donc pas aisée, voir pas observable, car ils se confondent avec ceux déjà présents sur la lignine.

Néanmoins, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier les époxydes greffés par réaction de la lignine avec l'épichlorhydrine, notamment par l'apparition des pics à 1230-1280 cm^{-1} , 910 cm^{-1} et 854 cm^{-1} caractérisant la formation de l'époxyde [25] [27].

En revanche, lors de nos réactions d'acétylation, la spectroscopie infrarouge est un atout majeur pour observer la modification chimique apportée. En effet, l'acétylation des groupements OH de la lignine a pour conséquence une diminution de la bande OH (3412-3460 cm^{-1}) voir une disparition complète dans le cas d'une réaction totale. De plus, l'acétylation apporte des groupements carbonyles qui tendent à fortement augmenter la bande de vibration C=O des acétyles aliphatiques (et plus globalement des esters) vers 1740-1760 cm^{-1} [35] [36]. On peut noter aussi l'augmentation de la bande situé vers 1200 cm^{-1} caractéristiques de la vibration des C-O aromatiques des acétyles.

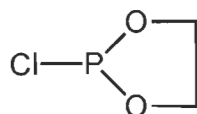
Tableau 2-3 Principales valeurs des bandes de lignine observées en IRTF
[8] [35] [37]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification
3460-3412	Étirement des OH
2935-2848	Étirement de C-H dans les groupes CH ₃ et CH ₂
2880-2689	Vibration de C-H dans les groupes méthoxyles
1738-1709	Étirement des C=O non conjugués des cétones et esters
1675-1645	Étirement des C=O conjugués
1605-1593	Vibration des noyaux aromatiques et étirement des C=O
1515-1505	Vibration des noyaux aromatiques
1470-1460	Déformation asymétrique des C-H dans CH ₃ and CH ₂
1430-1422	Vibration des C-H aromatique sur le plan
1370-1365	Étirement des C-H aliphatique dans CH ₃
1330-1325	Vibration de l'anneau syringyle avec l'étirement de C=O
1270-1266	Vibration de l'anneau guaïacyle avec l'étirement de C=O
1230-1221	Étirement de C-C, C-O et C=O, Anneau guaïacyle et C=O
1140	Déformation plane des C-H aromatiques des guaïacyles
1128-1125	Déformation plane des C-H aromatiques des guaïacyles, étirement des alcools secondaires et C=O
1086	Déformation des C-H des alcools secondaires et des éthers aliphatiques ou aromatiques
1035-1030	Déformation plane des C-H aromatiques, Déformation des C-O des alcools primaires, étirement des C=O
925-915	Déformation or du plan des C-H aromatique
858-853	Déformation or du plan des C-H en position 2,5 et 6 du guaïacyle
815	Déformation or du plan des C-H en position 2,5 et 6 du guaïacyle

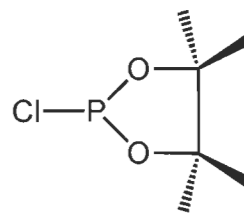
2.4.2 Spectroscopie RMN du ^{31}P

Développée depuis une vingtaine d'années principalement par le groupe de recherche de Argyropoulos [38] [39] [40] [41] [42], cette technique consiste à greffer un phosphore sur chaque groupement hydroxyle libre de la lignine avant de réaliser les mesures. Elle permet ensuite de déterminer la proportion de chacun des groupements hydroxyles phénoliques de la lignine (guaiacyles, syringyles et *p*-hydroxyphényles) et unités phénoliques condensées ainsi que les fonctions hydroxyles aliphatiques et acides carboxyliques. De plus, cette méthode offre un temps d'acquisition relativement rapide.

Dans ses études, Argyropoulos propose deux réactifs pour dériver la lignine. Le premier réactif à avoir été étudié est le 2-chloro-1,2,3-dioxaphospholane aussi appelé réactif I (R-I) tandis que le deuxième est le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane aussi appelé réactif II (R-II) (Figure 2-14).



Réactif I (R-I) :
2-chloro-1,2,3-dioxaphospholane



Réactif II (R-II) :
2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-
-dioxaphospholane

Figure 2-14 RMN du ^{31}P : Réactif I et II pour la phosphorylation de la lignine

Il a été déterminé que le réactif R-I pose des problèmes pour les lignines de feuillus et celles résultantes de divers procédés de fabrication de pâte et de blanchiment : un chevauchement a lieu entre les structures phénoliques syringiques et ceux appartenant à des groupes phénoliques primaires et condensés.

Le réactif R-II permet lui une excellente résolution des différents hydroxyles phénoliques y compris ceux présents dans les fragments condensés. Toutefois, cela est au détriment de

la résolution de la région des hydroxyles aliphatiques qui empêche une bonne détermination de leurs différentes origines.

Différents étalons internes (EI) ont aussi été mis en évidence pour la quantification des OH de la lignine, comme le cyclohexanol [38], le cholestérol [43], le diméthyl-L-tartrate [40] [41] [43], les phosphites de trialkyles [41], le Bisphénol A [41] [44], l'acide benzoïque [41] [45] ou encore l'hydroxynaphthalimide [46]. Certains sont plus adaptés pour l'utilisation du réactif R-I tandis que d'autres le sont plus pour le réactif R-II.

Cependant, certains de ces étalons internes se sont révélés inadaptés comme le diméthyl-L-tartrate, car la présence de deux groupements hydroxyles vicinaux entraîne une dérivation incomplète ou encore les phosphites de trialkyles, qui réagissent avec les chromophores et les acides carboxyliques présents dans la lignine [41]. Le même constat peut être dressé pour l'acide benzoïque, car son signal est recouvert par la résonance des groupements COOH de la lignine, faussant ainsi les résultats [45].

Il semble que le cyclohexanol et le cholestérol ne sont pas les plus appropriés non plus [34] [47], et ce malgré leurs utilisations courantes dans les études utilisant le réactif R-II. Ces deux molécules ont des structures chimiques très proches et il arrive que leurs déplacements chimiques chevauchent celui des structures aliphatiques et phénoliques dérivés de la lignine, comme on peut le voir sur les spectres présentés en Figure 2-15 A et B. En conséquence, du fait que la ligne de base de cette zone n'approche pas le zéro, l'intégration de l'étalon interne se retrouve augmentée par la contribution des OH de la lignine délivrant ainsi des résultats de quantification des OH inférieurs à ceux obtenus avec des étalons internes plus efficaces.

Le endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide et le N-hydroxy-1,8-naphthalimide sont les étalons internes qui semblent les plus intéressants [34] [47] (Figure 2-16), principalement grâce à la bonne séparation de leurs déplacements chimiques avec ceux de la lignine, comme on peut le constater sur la Figure 2-15 B.

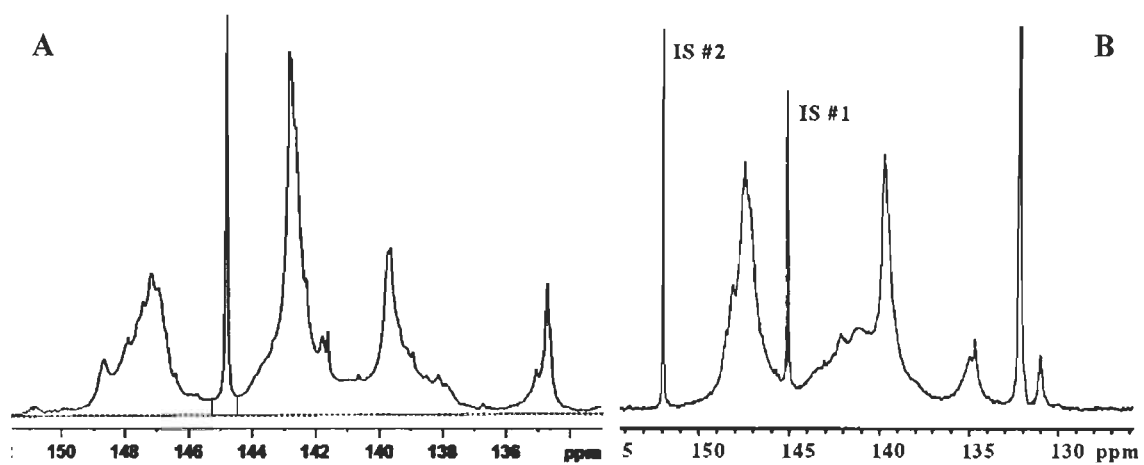
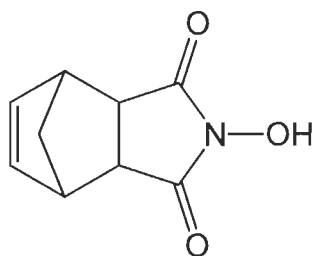
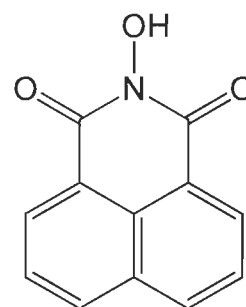


Figure 2-15 Spectres RMN du ^{31}P de lignines résiduelles dérivatisées par le réactif R-II avec les étalons internes cholestérol (A) [41], cyclohexanol (IS#1) (B) et endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (IS#2) (B) [42]



N-hydroxy-1,8-naphthalimide



endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide

Figure 2-16 RMN du ^{31}P : Etalons internes de type N-hydroxy

Le Tableau 2-4 reprend différents déplacements chimiques d'étalons internes présentés précédemment. On constate que les temps de relaxation spin-réseau sont les plus intéressants pour les composés N-hydroxy.

Tableau 2-4 Déplacements chimiques en RMN du ^{31}P et temps de relaxation spin-réseau de différents étalons internes référencés dans la littérature [47]

Composé	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	T_1 (sec)
Cyclohexanol	145,1	4,6
Cholestérol	144,9	< 5
N-hydroxy-phthalimide	150,7	ND
Endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide	150,6	1,3
N-hydroxy-1,8-naphthalimide	151,9	1,5

(ND : Non Déterminé)

Avec l'utilisation du réactif R-II, le N-hydroxy-1,8-naphthalimide fournit des résultats 5 % supérieurs au endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide tandis qu'avec l'utilisation du réactif R-I, les résultats sont supérieurs de 20 % [34]. Balakshin et Capanema ont mis en évidence l'instabilité des étalons N-hydroxy lorsqu'ils se sont rendu compte que ces valeurs changeaient significativement avec le temps écoulé entre l'introduction de l'agent de phosphorylation et l'acquisition du spectre. Il apparaît dans leur étude que le N-hydroxy-1,8-naphthalimide est plus instable dans le temps que le endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide, et que cette instabilité est d'autant plus prononcée par l'utilisation du réactif de phosphorylation R-I que le R-II.

La stabilité du endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide paraît être suffisamment bonne pour permettre l'obtention d'un spectre à partir du moment où celui-ci est acquis rapidement après l'ajout du réactif. Il apparaît donc comme le meilleur étalon interne du fait de sa bonne séparation avec les zones de résonance de la lignine, de sa stabilité suffisante dans le temps et de son faible temps de relaxation spin-réseau.

L'utilisation du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane (R-II aussi appelé TMDP-Cl) en tant qu'agent de phosphorylation semble être le choix le plus judicieux puisqu'il permet d'augmenter la stabilité de l'étalon interne.

La Figure 2-17 met en évidence la réaction de phosphorylation des fonctions hydroxyles de la lignine par le TMDP-Cl.

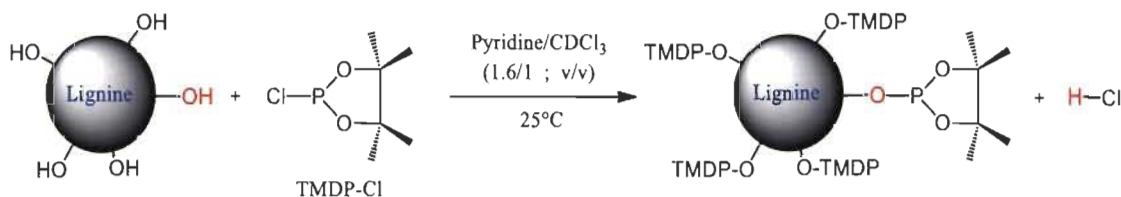


Figure 2-17 Réaction de phosphorylation de la lignine par le réactif R-II

Selon les auteurs, différentes tables d'interprétation des zones d'intégration des hydroxyles de la lignine peuvent être trouvées dans la littérature comme le Tableau 2-5 [2]. Bien sûr, les déplacements chimiques étant dépendants de l'environnement chimique du noyau observé, les tables sont propres à chaque réactif de phosphorylation. Dans notre cas, au vu des conclusions précédentes, nous nous sommes intéressés au réactif R-II.

Tableau 2-5 Zones d'intégration des différents hydroxyles de la lignine phosphorylée par le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane (R-II)

Groupes hydroxyles OH	Zones d'intégration	Valeurs des OH pour la lignine Kraft (mmole/g)	Valeurs des OH pour le polyol de lignine (mmole/g)
Aliphatiques	144,3 – 150,2	1,95	6,82
Phénoliques condensés	140,3 – 144,3	1,39	/
Phénoliques guaïacyles	136,4 – 140,3	1,85	/
Carboxyliques	133,3 – 136,4	0,43	0,09
Total	/	5,62	6,91

2.4.3 Spectroscopie RMN du ^{13}C

Parmi les méthodes spectroscopiques RMN, celle du ^{13}C permet aussi la quantification des fonctions hydroxyles de la lignine. Cette technique nécessite l'acétylation des lignines et l'utilisation d'un étalon interne. Elle fournit des données de structure qui permettent de déterminer les hydroxyles aliphatiques (primaires et secondaires) et les phénoliques totaux, comme on peut le voir sur la Figure 2-18.

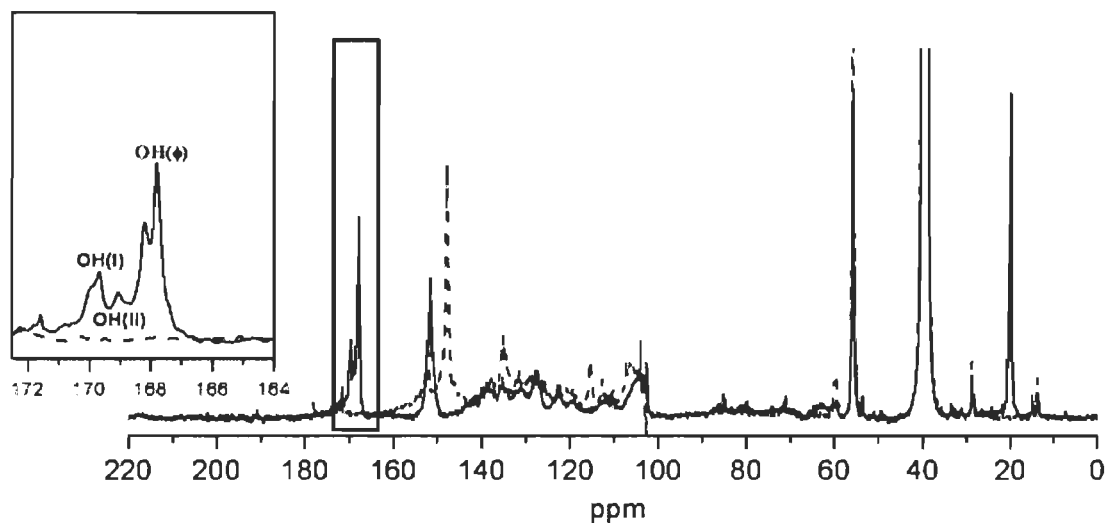


Figure 2-18 Spectre RMN du ^{13}C d'une lignine Alcell acétylée [48]

L'inconvénient de cette méthode est lié aux longs temps d'analyse nécessaires, mais l'utilisation d'un agent de relaxation, l'acétylacetonate de chromium, permet de réduire fortement les temps d'acquisition [49], tout comme en RMN du ^{31}P .

Une précédente étude met en avant deux molécules pouvant servir d'étalon interne : le 1,3,5-trioxane et le pentafluorobenzène [50]. Le trioxane est recommandé pour l'utilisation de la séquence « Inverse gated proton decoupling » alors que le pentafluorobenzène l'est pour la séquence DEPT. Ces étalons internes donnent un signal unique, clair, sans chevauchement avec d'autres signaux et au milieu du spectre RMN ^{13}C .

L'étude a reporté une bonne corrélation entre la méthode RMN du ^{13}C via l'utilisation d'étalons internes (pour une lignine non acétylée) et les analyses chimiques par voie humide des groupes méthoxyles, appuyant ainsi la fiabilité de la méthode (Balakshin et Capanema allant même à qualifier la RMN du ^{13}C plus précise que celle du ^{31}P [34]).

Dans leurs travaux, Balakshin et Capanema ont étudiés la lignine après acétylation. Ils montrent que la quantité totale d'hydroxyles est en bonne corrélation avec la quantité totale de groupements acétyles ($-\text{CH}_3\text{-CO-}$, intégrés entre 18 et 22 ppm). En revanche il semble que les fonctions carboxyles (COOH) soient plus élevées en RMN du ^{13}C car leurs intégrations regroupent les carboxyles et les structures esters en général. On peut aussi noter qu'ils ont démontré une bonne corrélation entre les RMN du ^{13}C et du ^{31}P , indiquant une réaction de phosphorylation totale.

2.4.4 Acétylation puis titrage des OH totaux

Une méthode simple pour estimer le taux d'hydroxyles total de la lignine est l'acétylation suivie du titrage [48]. Cette méthode est basée sur la méthode ISO 14900:2001(E) développée pour la détermination du taux d'hydroxyles des polyols polyéthers (généralement utilisés pour la synthèse de polyuréthanes) qui peuvent présenter un encombrement stérique. La méthode consiste à acétyler les fonctions hydroxyles de la lignine par réaction avec un excès d'anhydride acétique (Figure 2-19). En fin de réaction, l'excès est hydrolysé par de l'eau distillée pour former de l'acide acétique qui va ensuite être dosé en retour par une solution d'hydroxyde de sodium. La différence entre la concentration d'acide acétique du blanc (lignine non modifiée) et celle des lignines modifiées permet la détermination du taux d'hydroxyles de nos échantillons.

Selon Cateto et Coll., il semble que la méthode de détermination des hydroxyles par titrage donne des résultats similaires à ceux obtenus par les techniques de spectroscopie RMN. Ils ajoutent que cette méthode, en plus d'être efficace, est bien plus rapide que les techniques RMN et ne demande pas de matériel coûteux ni de technicien. Cependant, elle ne permet de déterminer que la quantité totale de fonctions hydroxyles et ne donne pas de précision sur leur nature (aliphatique ou phénolique).

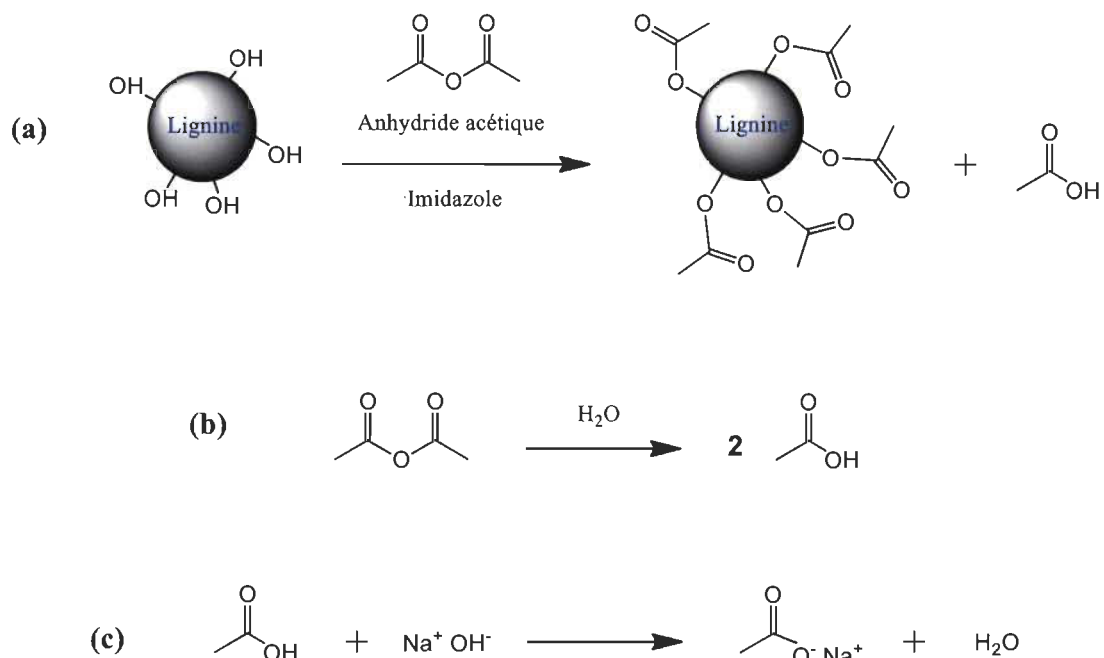


Figure 2-19 Réaction d'acétylation des hydroxyles de la lignine (a) suivi de l'hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique en acide acétique (b) puis de la réaction du dosage de l'acide acétique par la soude (c)

2.5 Les polyuréthanes

Les polyuréthanes sont les polymères synthétiques les plus utilisés au monde. Ils peuvent être utilisés pour de nombreuses applications comme les adhésifs, les revêtements, les mousses, les élastomères et les fibres. Ils peuvent être fabriqués avec une grande variété de textures et de duretés, dépendamment des monomères utilisés pour la préparation et des substances ajoutées. Les polyuréthanes sont principalement utilisés dans cinq grands domaines que sont la construction (isolation, peintures, liants), l'ameublement et la literie (matelas, sièges), les transports (isolation, thermoplastiques, sièges), la chaussure (semelles, colles) et l'électroménager (isolation thermique). La demande mondiale s'élevait à 17,5 Mt en 2011, dont 11,5 Mt pour les mousses de polyuréthanes [51] ce qui représente un marché de 76 milliards de dollars canadiens en 2011 (53 milliards d'euros).

2.5.1 Préparation de polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des polymères formés par la réaction exothermique d'un polyisocyanate avec un polyol. En faisant réagir ces deux composés chimiques ensemble, une fonction uréthane aussi appelée carbamate est formée (Figure 2-20).

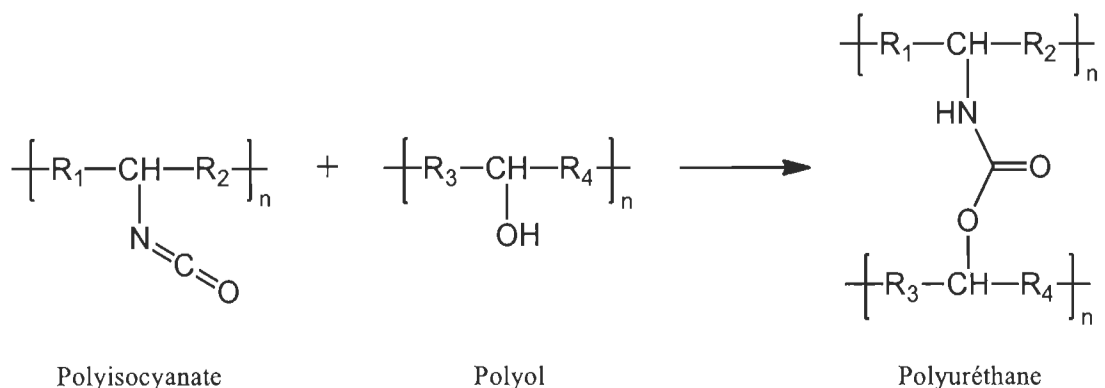
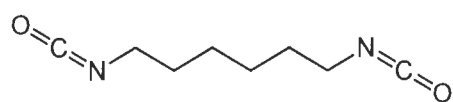
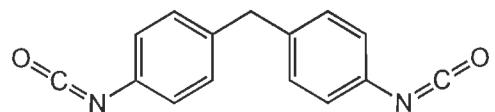


Figure 2-20 Réaction générale de synthèse d'un polyuréthane

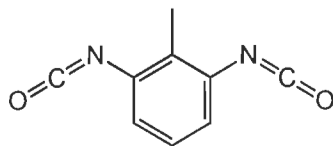
Les isocyanates sont généralement issus de l'industrie pétrochimique. Les plus utilisés sont le TDI et le MDI (Figure 2-21) [52].



Hexaméthylène diisocyanate (HDI)



Diphénylméthane diisocyanate (4,4-MDI)



Toluène diisocyanates (2,6-TDI)

Figure 2-21 Exemples de polyisocyanates utilisés dans l'industrie des polyuréthanes

Les polyols utilisés sont principalement des diols ou des triols avec des chaînes plus ou moins longues et ramifiées (Figure 2-22). Beaucoup d'industriels cherchent des alternatives biosourcées à ces composés chimiques et notamment l'utilisation de polyols renouvelables. La lignine peut être considérée comme un macro-polyol aromatique pouvant remplacer les polyols pétrochimiques, même si quelques modifications chimiques sont préférables pour surmonter ses propriétés intrinsèques comme sa haute polydispersité (répartition massique) et sa structure hyper ramifiée.

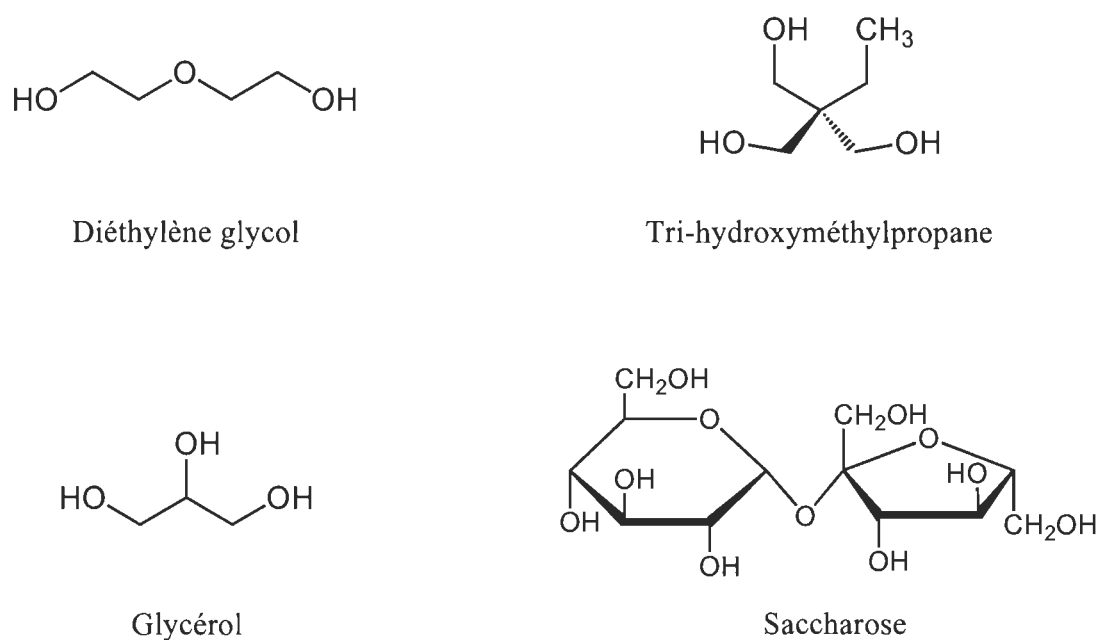


Figure 2-22 Exemples de polyols utilisés dans l'industrie des polyuréthanes

Un protocole de synthèse de polyuréthane comprend au moins un polyisocyanate, un polyol, un surfactant, un catalyseur et souvent un agent gonflant.

Lorsque la lignine est utilisée en tant que biopolyol, elle est généralement couplée à un polyol comme le glycérol ou le saccharose. Son utilisation résulte en un produit avec des propriétés comparables voir supérieures en comparaison des polyols conventionnels [2].

Les catalyseurs qui sont utilisés dans l'industrie de la synthèse de polyuréthanes sont souvent à base d'amines tertiaires. Pour exemple, les catalyseurs régulièrement employés

pour la synthèse de mousses sont le N,N-diméthylcyclohexylamine (DMCHA - mousses rigides) et le bis -2-diméthylaminoéthyléther (A1 - mousses souples) [52]. Ils jouent un rôle important dans le démarrage, le durcissement ou encore la vitesse d'expansion. L'importance de l'utilisation de catalyseurs a notamment été mise en évidence par Ni et Thring [53]. Sans catalyseur, leur étude n'a permis de synthétiser que des polyuréthanes avec des faibles ratios NCO/OH, de faibles taux de lignine et des propriétés mécaniques inférieures. Avec l'utilisation de catalyseur (le dilaurate de dibutylétain), ils ont réussi à produire des films possédant des propriétés uniformes, même à des taux de lignine allant de 45 à 50 % en poids.

Les surfactants utilisés dans l'industrie sont souvent à base de silicone. Leur principal rôle en tant qu'émulsifiant est d'améliorer la compatibilité des matières premières entre elles. Cependant, ils permettent aussi la nucléation des bulles, la prévention de la coalescence et la stabilisation des mousses [54] [55].

Enfin, les agents de gonflements permettent une meilleure expansion de la mousse. Selon le type utilisé, les cellules obtenues peuvent être plus ou moins fines. L'eau peut être utilisée directement en tant qu'agent gonflant, car elle va libérer du dioxyde de carbone lors de sa réaction avec les isocyanates [52]. Autrement, d'autres agents inertes comme le pentane que l'on retrouve souvent dans la littérature peuvent être employés.

L'utilisation de la lignine en tant que polyol biosourcé dans les polyuréthanes a été largement étudiée dans la littérature et de nombreux protocoles sont disponibles en fonction du type de polyuréthane voulu [2] [18] [19] [56].

Chapitre 3 - Matériel et Méthodes

A partir des données de la littérature scientifique, nous avons mis au point différents protocoles pour effectuer des modifications chimiques de la lignine en vue d'augmenter le nombre d'hydroxyles aliphatiques. Nous nous sommes directement inspiré des réactions d'oxypropylation et d'époxydation qui sont des réactions approuvées et éprouvées et qui sont déjà utilisées industriellement pour la synthèse de polyols. Dans ce chapitre, les méthodes mises au point seront présentées ainsi que les différentes techniques analytiques employées et leurs mises en œuvre.

3.1 Matériel

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser une lignine Kraft de résineux du fait qu'elle est la plus abondante sur le marché en Amérique du Nord. La lignine LowAsh est donc une lignine de pâte Kraft de résineux précipitée par le procédé LignoBoost dans une usine du nord-est du Canada.

Le glycidol a été fourni par Sigma Aldrich et l'épichlorhydrine par Fluka. Les produits suivants utilisés pour la RMN du ^{31}P ont été fournis par Sigma Aldrich :

- 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane ;
- endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide ;
- acétylacétonate de chromium.

3.2 Modification chimique de la lignine par le glycidol

La réaction du glycidol sur la lignine est présentée en Figure 3-1. On constate bien que la réaction permet de greffer des hydroxyles aliphatiques accessibles en bout de chaînes. Théoriquement, une polymérisation de chaînes de glycidol est possible.

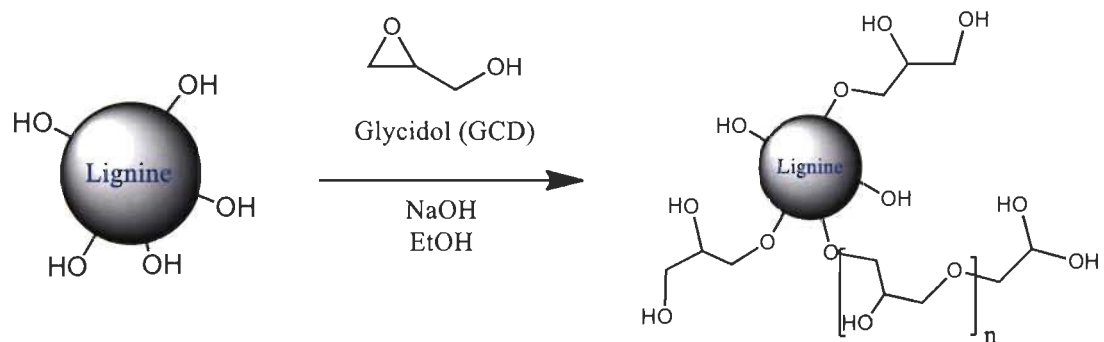


Figure 3-1 Réaction du glycidol sur la lignine

Les réactions du plan d'expérience du glycidol ont été menées de la manière suivante : dans un ballon de 250 mL muni d'un barreau aimanté, 50 g d'éthanol ont été introduits, suivis de 5 g d'eau déminéralisée puis de X g de NaOH solide selon les conditions du plan d'expérience. Le ballon a ensuite été bouché puis la soude a été dissoute sous agitation magnétique à température ambiante. Une fois la soude complètement dissoute (10-15 min), Y g de lignine Kraft LowAsh ont été introduits selon les conditions du plan d'expérience, et ce, toujours sous agitation. Le milieu réactionnel a ensuite été fermé hermétiquement puis mis à réagir durant 30 min. Ce premier temps de réaction permet à l'hydroxyde de sodium de déprotonner les fonctions hydroxyles de la lignine permettant d'activer la substitution nucléophile sur le glycidol. Après ces 30 min de réaction, Z g de glycidol sont ajoutés au milieu réactionnel dans le respect des conditions du plan d'expérience. Le milieu est ensuite complété avec de l'éthanol pour atteindre une quantité totale de 100 g. Le ballon est ensuite équipé d'un réfrigérant et la réaction est chauffée par un bain d'huile à 70 °C sous agitation magnétique pendant 3 h.

À la fin de la réaction, le ballon est sorti du bain d'huile puis laissé à refroidir à température ambiante puis dans un bain de glace, et ce, toujours sous agitation. La lignine est ensuite filtrée sur Büchner puis lavée à l'éthanol. Elle subit ensuite un lavage à l'éther sur fritté pour faciliter le séchage, puis elle est séchée à l'étuve à 85 °C.

3.3 Modification chimique de la lignine par l'épichlorhydrine

La réaction de l'épichlorhydrine sur la lignine est présentée en Figure 3-2. Nous constatons que la réaction permet de greffer des hydroxyles aliphatiques accessibles en bout de chaînes. Le résultat obtenu est censé être le même que pour la réaction du glycidol.

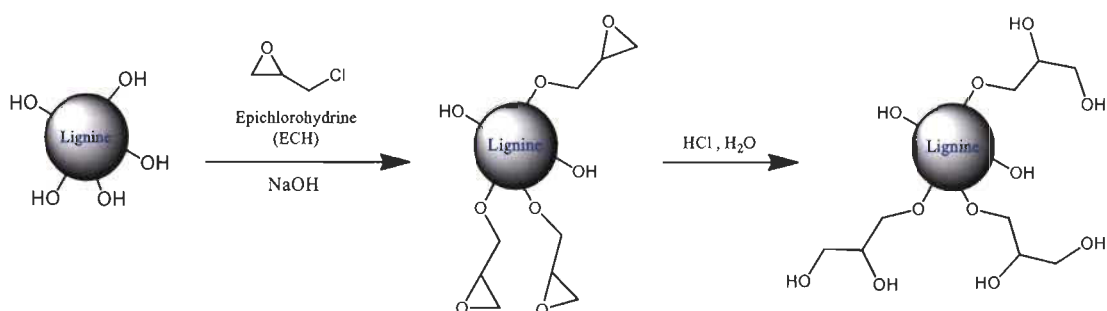


Figure 3-2 Réaction de l'épichlorhydrine sur la lignine suivie de l'hydrolyse de l'époxyde formé

Les réactions du plan d'expérience de l'épichlorhydrine ont été menées de la manière suivante : dans un ballon de 250 mL muni d'un barreau aimanté, 50 g d'éthanol ont été introduits, suivis de 5 g d'eau déminéralisée puis de X g de NaOH solide selon les conditions du plan d'expérience. Le ballon a ensuite été bouché puis la soude a été dissoute sous agitation magnétique à température ambiante. Une fois la soude complètement dissoute (10-15 min), Y g de lignine Kraft LowAsh ont été introduits selon les conditions du plan d'expérience, et ce, toujours sous agitation. Le milieu réactionnel a ensuite été fermé hermétiquement puis mis à réagir durant 30 min. Après ces 30 min de réaction, Z g d'épichlorhydrine sont ajoutés au milieu réactionnel dans le respect des conditions du plan d'expérience. Le milieu est ensuite complété avec de l'éthanol pour atteindre une quantité totale de 100 g. Le ballon est ensuite équipé d'un réfrigérant puis la réaction est chauffée par un bain d'huile à 70 °C sous agitation magnétique pendant 3 h.

Une fois que l'épichlorhydrine est greffée sur la lignine, l'époxyde formé est hydrolysé par ajout de 50 mL d'eau distillée. L'hydrolyse est menée toujours à 70 °C durant 1 h.

Une fois l'heure écoulée, le ballon est sorti du bain d'huile puis laissé refroidir à température ambiante puis dans un bain de glace, et ce, toujours sous agitation. Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé par une solution acide diluée de HCl jusqu'à un pH proche de 7, le tout contrôlé par un pH-mètre.

Faute de pouvoir être filtrée convenablement, la lignine subit une première centrifugation à 3400 tr/min durant 20 min. Le surnageant est éliminé puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés et le tout est homogénéisé. Une nouvelle centrifugation à 3400 tr/min durant 20 min est réalisée. Le surnageant est de nouveau éliminé puis la lignine est récupérée et mise à sécher à l'étuve à 100 °C durant environ 20 h.

3.4 Plans d'expériences

3.4.1 Plan d'expérience du type composite centré

Un plan expérimental de type composite centré (CCD) à 2 facteurs (Figure 3-3) permet d'obtenir un plan d'expérience orthogonal en ajustant la distance axiale et il permet également d'obtenir un modèle mathématique de la réaction ainsi étudiée afin d'optimiser le procédé.

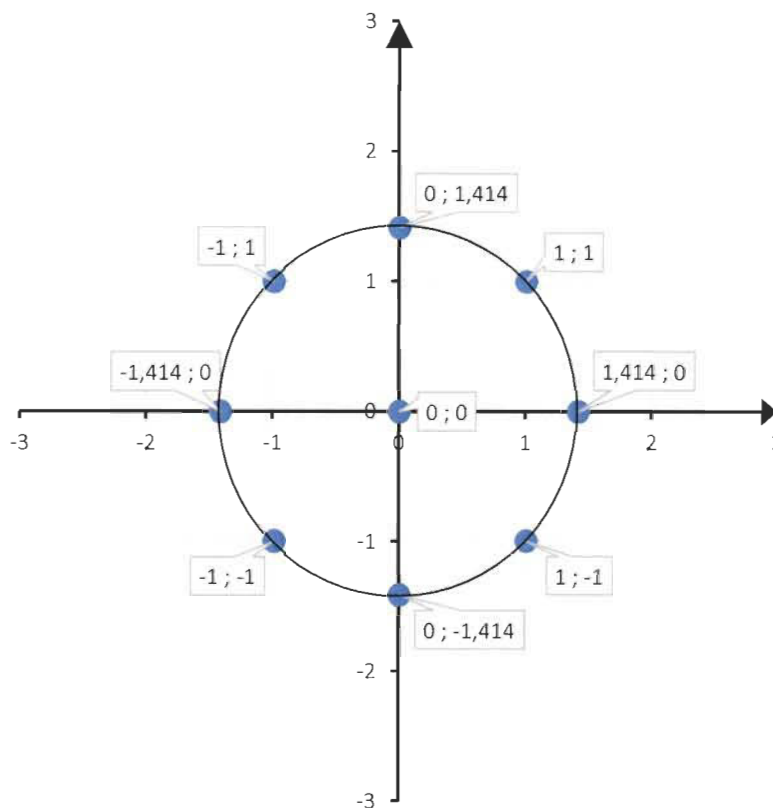


Figure 3-3 Plan d'expérience de type composite centré

3.4.2 Plans d'expériences au sein de l'étude

Les études menées sur les réactions du glycidol (GCD) et de l'épichlorhydrine (ECH) avec la lignine ont été traitées sous forme de plans d'expériences. L'utilisation de plans d'expériences de type composite centré à 2 variables permet d'optimiser les conditions de réactions. L'analyse des résultats obtenus s'est faite par l'utilisation du logiciel spécialisé de statistique JMP Pro 11 [57]. Les conditions des plans d'expériences sont résumées dans le Tableau 3-1, cependant elles seront plus clairement définies au Chapitre 4 – Résultats et Discussions. Le design PExp-GCD correspond au plan d'expérience appliqué à l'expérience du glycidol tandis que le design PExp-ECH correspond à celui appliqué pour l'épichlorhydrine.

Tableau 3-1 Résumé des plans d'expériences utilisés

	Variables	Constantes	Objectifs
PExp-GCD	Quantité de lignine Quantité de NaOH	Masse totale Ratio OH lignine/Réactif*	Optimisation de l'alcalinité et de la concentration en lignine
PExp-ECH		Température Temps	

*Réactif : Glycidol ou épichlorhydrine

3.5 Méthodes de caractérisation de la lignine

3.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les effets des différentes modifications chimiques réalisées sur la lignine et plus particulièrement des acétylations ont été examinés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Pour nombre d'analyses, les lignines doivent être au préalable acétylées. La spectroscopie IRTF nous permet notamment de déterminer si l'acétylation d'une lignine est bien complète. Les spectres ont été obtenus à la température ambiante sur un spectromètre Perkin Elmer System 2000 FT-IR sous balayage continu à l'air sec.

Pour l'analyse des échantillons, un spectre de référence d'une pastille de KBr a tout d'abord été pris afin d'éliminer la référence du spectre expérimental et de maximiser l'interprétation. Des pastilles contenant nos échantillons ont ensuite été préparées dans une matrice de KBr afin d'être analysées (1,5 mg de produit broyé dans 200 mg de KBr). Les spectres IRTF ont été enregistrés avec 16 numérisations entre 400 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} .

3.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction d'un programme de température qui lui est appliqué. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle sur une balance de précision. Cette même nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être effectuées sous atmosphère oxydante ou inerte. L'analyse thermogravimétrique nous permet donc de déterminer la stabilité thermique des lignines et d'étudier l'impact des modifications sur celles-ci.

Dans notre travail, nous utiliserons les courbes de variation de masse (ATG) mais aussi les dérivés des courbes de variation de masse (DTG) pour une meilleure interprétation.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Diamond Pyris TGA/DTA de Perkin – Elmer. Il est nécessaire de commencer l'analyse par une étape de déshydratation pour s'assurer que l'échantillon ne contienne plus d'eau. Pour cela, l'échantillon est soumis à une température de 105 °C durant 15 min.

Ensuite, l'échantillon a subi une hausse de température allant de 105 °C à 575 °C avec une augmentation de 5 °C/min sous atmosphère inerte (azote) puis, ce dernier a subi une hausse de température allant de 575 °C à 1000 °C avec une augmentation de 10 °C/min sous air pour déterminer la dégradation totale.

3.5.3 Spectroscopie RMN du ^{31}P

La spectroscopie RMN du ^{31}P est une analyse quantitative qui nous permet de quantifier les différents types d'hydroxyles des lignines. Elle permet d'identifier les hydroxyles aliphatiques et phénoliques tout en faisant la distinction entre les OH phénoliques guaiacyles, para-hydroxyphényles et C5-condensés.

La détermination des groupements hydroxyles de la lignine par RMN du ^{31}P a été réalisée sur un Bruker AVANCE III 400 équipé d'une sonde CPBBO de 5 mm (Figure 3-4).

La position des pics a été référencée par rapport à l'étalon interne endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide ($\delta = 150,74$ ppm). Les spectres RMN du ^{31}P ont été obtenus en utilisant une fenêtre spectrale de 23 000 Hz (245 ppm) et 83 K points de données pour avoir un temps d'acquisition d'environ 1 sec. Un angle d'impulsion de 90° a été appliqué pendant 12,5 μs . Un « zero-filling » a été appliqué et un élargissement de raie de 2 Hz.



Figure 3-4 Spectromètre RMN Bruker AVANCE III 400 utilisé pour l'acquisition des spectres RMN du ^{31}P

Les échantillons pour réaliser la RMN du ^{31}P ont été préparés comme suit : dans un tube de 8 mL, 40 mg de lignine sont ajoutés à 300 μL de DMF. Dans les cas de lignines modifiées difficilement solubles, il est préférable d'attendre que les lignines se soient solubilisées dans le DMF. Ensuite, 350 μL d'une solution pyridine / chloroforme deutérés (1,6/1 ; v/v) sont ajoutés. Dans le même mélange de solvants pyridine / CDCl_3 , une solution de endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (9,23 mg/mL, étalon interne) et une solution d'acétylacétonate de chromium (5,6 mg/mL, agent de relaxation) sont préparées. Par la suite, 200 μL de solution contenant l'étalon interne et 50 μL de solution contenant l'agent de relaxation sont ajoutés à l'échantillon de lignine.

Enfin, 100 μL de 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane (TMDP-Cl) sont ajoutés. Pour finir, le mélange est transféré dans un tube RMN de 5 mm pour analyse immédiate.

On peut retrouver sur le Tableau 3-2 les intégrations utilisées dans ce travail pour la quantification des différents groupements hydroxyles de la lignine (cf. Figure 2-6). Par conséquent, les spectres ont été étudiés dans la région allant de 132 à 152 ppm.

Tableau 3-2 Plages d'intégration des fonctions hydroxyles en RMN du ^{31}P utilisées dans cette étude

Fonction hydroxyle	δ (ppm)
Etalon interne	150,5 – 150,9
OH aliphatiques totaux	144,0 – 148,5
OH aliphatiques créés	144,0 – 145,5
OH phénoliques C-5 condensés	139,1 – 143,2
OH phénoliques guaïacyles	137,3 – 139,1
OH phénoliques p-hydroxyphényles	136,2 – 137,3
OH acides carboxyliques	132,5 – 135,0

3.5.4 Acétylation puis titrage des OH totaux

La méthode d'acétylation de la lignine suivi de la titration de l'excès de réactif nous permet de quantifier les hydroxyles totaux des lignines sans distinctions entre les aliphatiques et les phénoliques. Pour cela, les lignines doivent d'abord être acétylées. Le protocole utilisé s'inspire de celui décrit par Cateto et son équipe [48].

Tout d'abord, une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mole/L est préparée. La soude étant fortement hygroscopique, la masse de solide pesée pour préparer la solution n'est

pas nécessairement juste. La solution est donc ensuite standardisée par un acide standard primaire, l'hydrogénophthalate de potassium, en préparant précisément une solution à 0,30 mole/L.

Dans un second temps, une solution d'acétylation est préparée par le mélange de 127 mL d'anhydride acétique, 1 L de pyridine anhydre et 16 g d'imidazole. La solution se dégradant rapidement, elle doit être préparée le jour même pour être utilisée. Dans leur étude, Cateto et coll. précisent qu'il ne faut pas dépasser 80 % d'excès d'anhydride acétique.

En vérifiant dans la littérature et d'après nos premiers résultats en RMN du ^{31}P , il semble que la quantité totale de fonctions hydroxyles dans les lignines ne dépasse généralement pas les 6 mmole/g. Nous nous sommes donc basés sur une quantité maximale de fonctions hydroxyles de 6 mmole/g pour déterminer la quantité de réactif d'acétylation à introduire. Nous nous sommes fixé un excès d'anhydride acétique de 50 %, soit 12 mmole d'anhydride acétique par gramme de lignine, soit un volume d'anhydride de 1,134 mL, ce qui représente un volume de solution d'acétylation de 10,07 mL. Avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5 mole/L, le volume de soude à introduire pour consommer la totalité de l'acide acétique formé est de 48 mL. Pour avoir un volume maximal de soude de 25 mL, les quantités ont été divisées par deux.

Dans un ballon de 50 mL, 500 mg de lignine sont introduits puis 5 mL de solution d'acétylation sont ajoutés. Le ballon est équipé d'un réfrigérant puis la réaction est menée à 110 °C pendant 1 h sous agitation magnétique.

En fin de réaction, 10 mL d'eau distillée sont ajoutés pour hydrolyser l'anhydride acétique, ce qui a tendance à précipiter la lignine. La couleur de la lignine compromettant le dosage colorimétrique, le solide est donc filtré et abondamment lavé par de l'eau distillée pour récupérer tout l'acide acétique formé dans le filtrat.

L'acide acétique contenu dans le filtrat est ensuite dosé en retour par la solution d'hydroxyde de sodium 0,5 mole/L, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Chapitre 4 - Résultats et Discussions

Premièrement, nous avons choisi l'éthanol comme solvant pour toutes nos réactions. Nous avons choisi de réaliser les expériences dans l'éthanol car l'eau pose de nombreux problèmes. Tout d'abord, des réactions parasites d'hydrolyses peuvent avoir lieu sur les époxydes que sont le glycidol et l'épichlorhydrine, induisant l'utilisation d'un excès non contrôlé de réactif (souvent un ratio massique lignine/ECH de 1/10 dans la littérature [25] [27]). Ensuite, solubiliser correctement la lignine dans l'eau demande une forte concentration alcaline, comme c'est le cas dans la liqueur noire (souvent un ratio massique lignine/NaOH allant de 1/3 à 1/6 [22] [25] [26] [27]). Enfin, des problèmes de formation de « grumeaux » de lignine apparaissent si la quantité de soude n'est pas assez élevée ou que l'agitation appliquée n'est pas adéquate.

Une solution éthanol/soude ne solubilise pas à proprement parler la lignine (bien que faiblement), surtout à nos basses concentrations alcalines, mais donne une très bonne dispersion fine de la lignine. En revanche, des problèmes peuvent apparaître pour une forte concentration en lignine comme une « sédimentation » dans le fond du ballon si le système d'agitation n'est pas adapté.

4.1 Caractérisation de la lignine LowAsh

4.1.1 Spectroscopie IRTF

La lignine LowAsh a été caractérisée par IRTF (Figure 4-1). Sur son spectre, on peut retrouver les bandes représentant les fonctions qui la caractérise comme celles de l'étirement des OH à 3411 cm^{-1} , l'étirement des CH à 2937 cm^{-1} , l'étirement des C=O à 1706 et 1599 cm^{-1} ou encore la vibration des noyaux aromatiques à 1512 cm^{-1} (cf. Tableau 2-3).

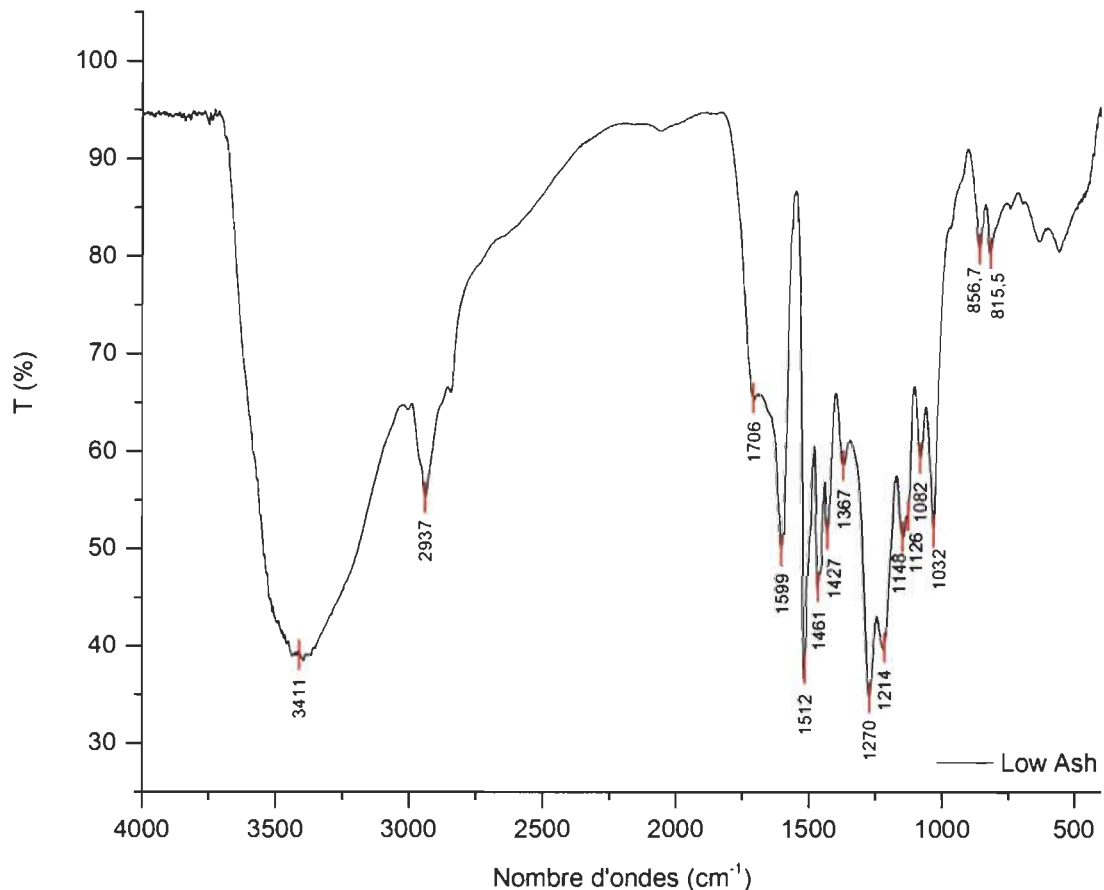


Figure 4-1 Spectre IRTF de la lignine non-modifiée LowAsh

4.1.2 Analyse thermogravimétrique

La Figure 4-2 montre la courbe thermogravimétrique de la lignine LowAsh. On constate qu'elle se dégrade graduellement entre 185 °C et 600 °C. Selon la littérature, la perte de masse observée à 185 °C est due uniquement à une condensation des groupes fonctionnels de la lignine tandis que cette dernière se dégrade réellement aux alentours de 400 °C [8].

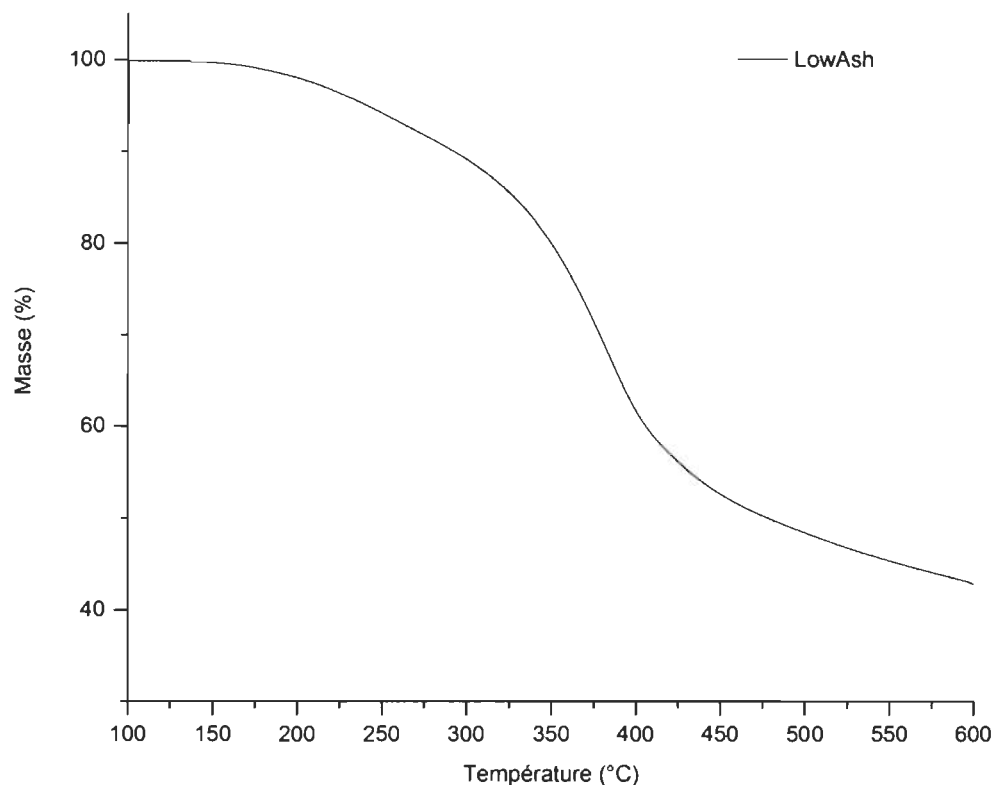


Figure 4-2 Courbe ATG de la lignine LowAsh

Le point minimum de la courbe DTG correspond au point d'inflexion de la courbe ATG. Dans le cas d'une courbe ATG parfaitement symétrique, il représente ainsi la température de dégradation médiane TD_{50} qui est la température pour laquelle 50 % du produit est dégradé. En observant notre courbe ATG, on remarque que ce n'est pas tout à fait le cas, autrement dit, nous ne sommes pas exactement à 50 % du produit dégradé. Cependant, nous continuerons de l'appeler TD_{50} dans cette étude. La courbe DTG visible en Figure 4-3 nous montre donc que la lignine LowAsh possède une température de dégradation médiane principale à 382,5 °C.

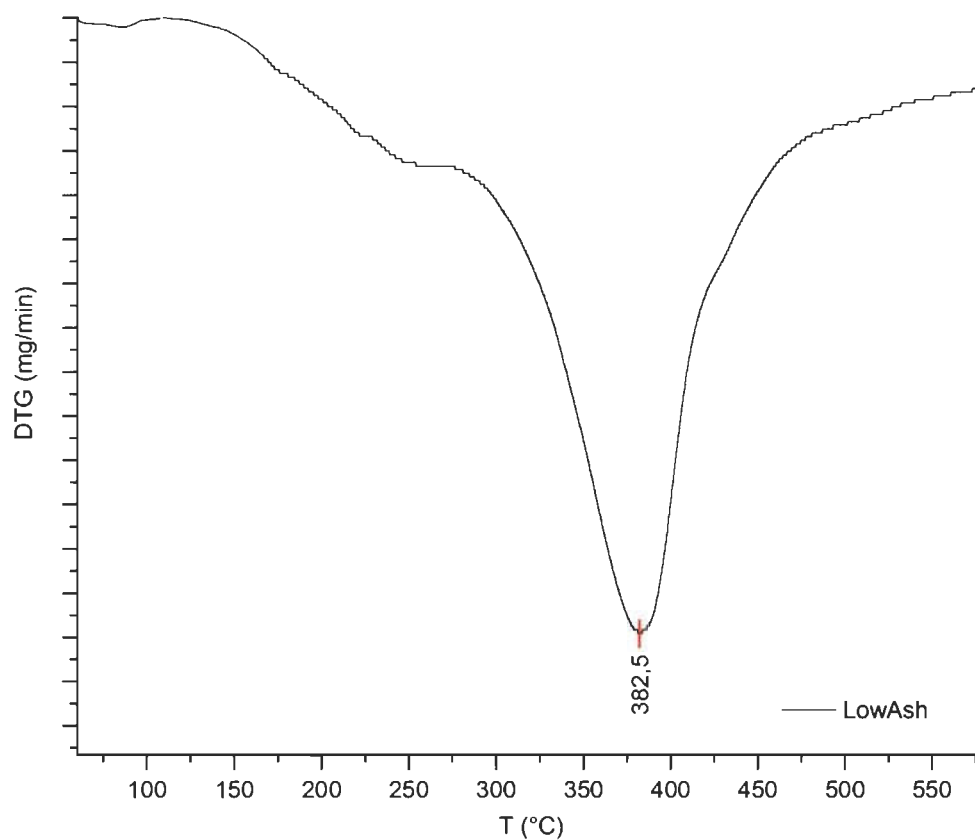


Figure 4-3 Courbe DTG de la lignine non-modifiée LowAsh

4.1.3 Spectroscopie RMN du ^{31}P

Parmi les techniques spectroscopiques RMN, celle que nous avons sélectionnée pour quantifier les hydroxyles de la lignine est la RMN du ^{31}P du fait qu'elle est la plus éprouvée dans la littérature et qu'elle nous fournit des informations plus complètes que la RMN du ^{13}C .

Notre lignine LowAsh a donc été caractérisée par la RMN du ^{31}P . Son spectre est visible sur la Figure 4-4. On distingue très bien les différentes régions du spectre liées à la nature des différents hydroxyles présents (cf. Tableau 3-2).

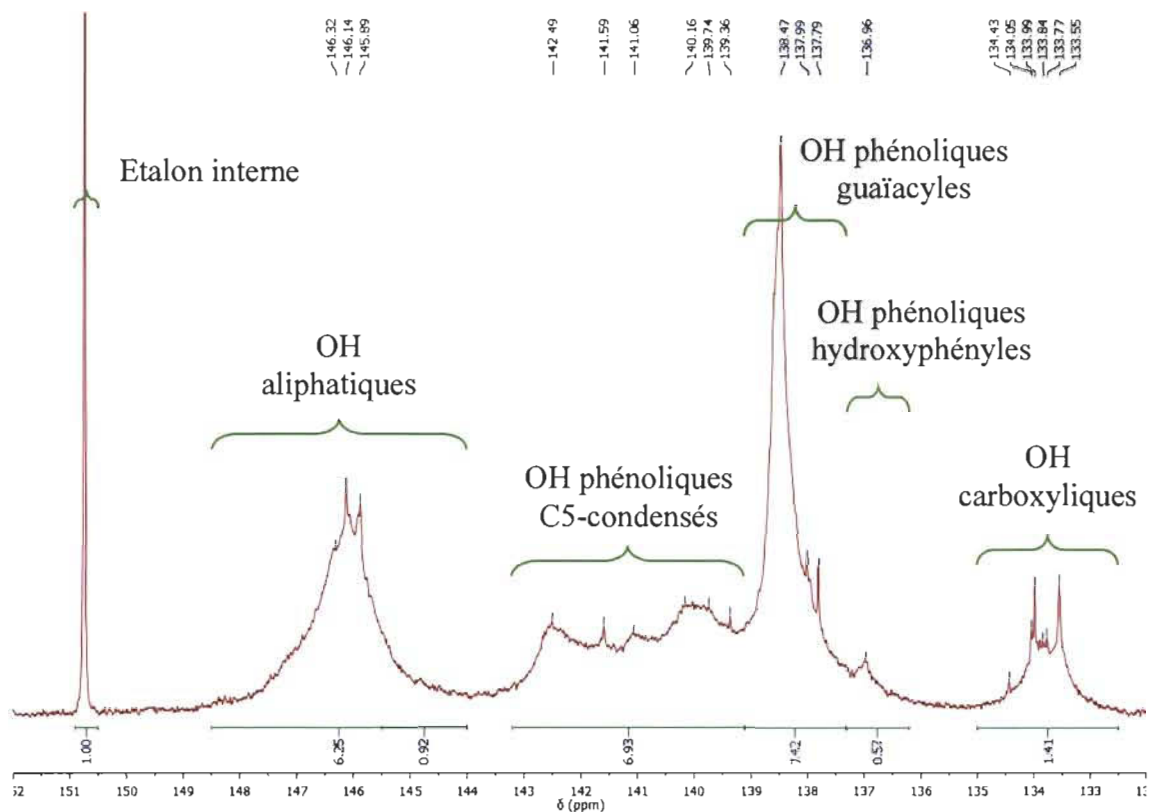


Figure 4-4 Spectre RMN du ^{31}P de la lignine non modifiée LowAsh

Les différentes régions ont été intégrées par rapport au pic de l'étalon interne situé à 150,74 ppm. Le Tableau 4-1 résume les informations liées à l'étalon interne qui ont permis les calculs des proportions d'hydroxyles dans la lignine pour toute la suite des travaux.

Tableau 4-1 Données relatives au endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (étalon interne) pour la RMN du ^{31}P

Concentration massique initiale	Masse molaire	Concentration molaire initiale	Volume introduit	Volume final	Concentration molaire finale
mg/mL	g/mole	mole/L	mL	mL	mmole/L
9,23	179,17	0,0515	0,20	1,0	10,30

Dans les tubes RMN, la concentration finale en étalon interne est donc de 10,30 mmole/L. En multipliant ensuite les intégrations par la concentration de l'étalon interne, il est possible de calculer les concentrations de chaque fonction hydroxyle de la lignine. Ces données sont résumées dans le Tableau 4-2. La proportion exprimée en mmole/g de chaque type d'hydroxyle peut ensuite être déterminée en divisant la concentration par la masse de lignine introduite dans le tube RMN (dans ce cas présent, elle était de 41,7 mg/mL).

Tableau 4-2 Teneur et distribution des différents hydroxyles de la lignine non-modifiée LowAsh par RMN du ^{31}P

	Intégration	Concentration (mmole/L)	Proportion (mmole/g de lignine)
OH aliphatiques totaux	6,25	64,38	1,54
OH phénoliques C5-condensés	6,93	71,38	1,71
OH phénoliques guaiacyles	7,42	76,43	1,83
OH phénoliques p-hydroxyphényles	0,57	5,87	0,14
OH phénoliques totaux			3,68
OH des COOH	1,41	14,52	0,35
OH totaux			5,22

On peut déduire de ce tableau que la quantité totale de fonctions hydroxyles présente dans notre lignine de départ est de 5,22 mmole/g de lignine. Ces fonctions hydroxyles sont réparties entre les types aliphatiques et phénoliques : respectivement 1,54 et 3,68 mmole/g.

4.1.4 Acétylation puis titrage des OH totaux

Afin de déterminer le nombre de OH total, la lignine a été acétylée puis l'excès d'anhydride dosé. Après titrage, elle a été observée en IRTF (Figure 4-5) et en RMN du ^{31}P (Figure 4-6).

Le spectre IRTF montre l'impact de l'acétylation sur les hydroxyles de la lignine. On remarque la présence d'un faible pic à 3627 cm^{-1} , mais après vérification, celui-ci n'est dû qu'aux traces d'éthanol et d'eau dans notre lignine. D'ailleurs, l'acétylation est bien confirmée par le spectre RMN sur lequel on voit la totalité des alcools disparaître.

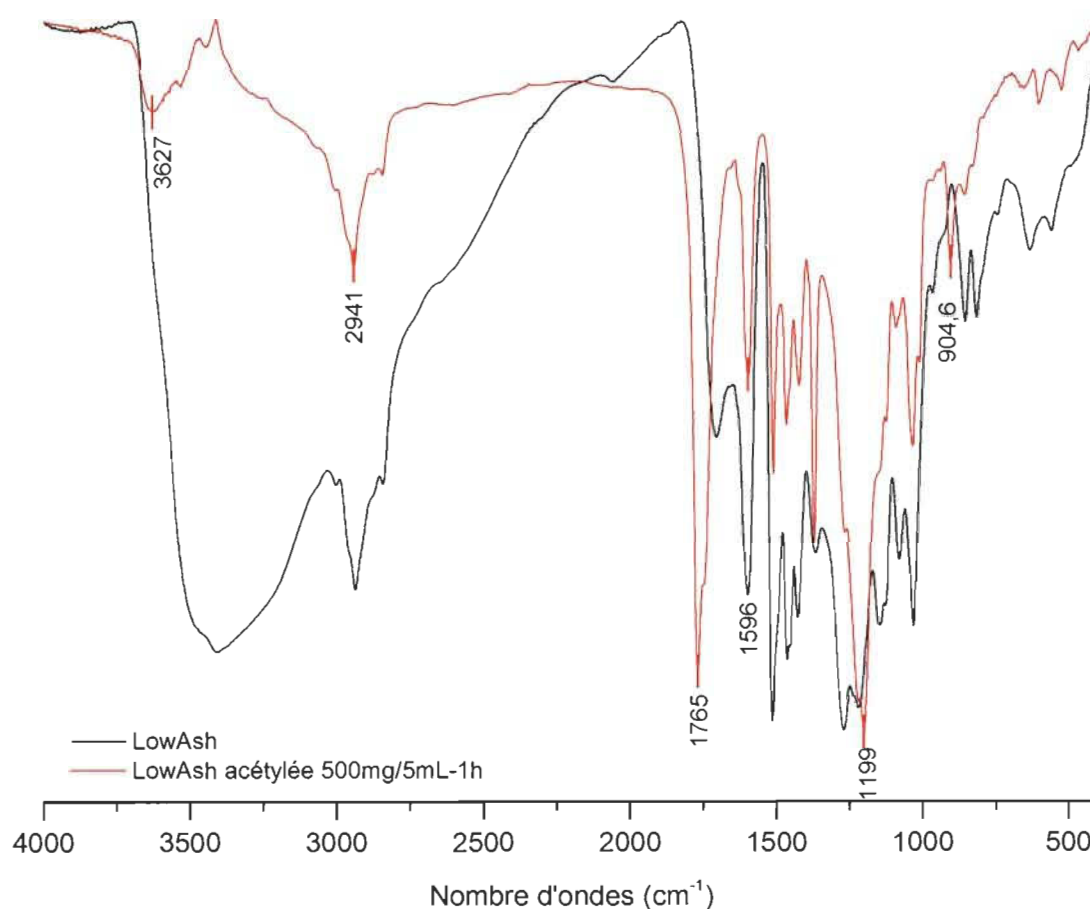


Figure 4-5 Spectre IRTF de la lignine LowAsh acétylée pour la méthode de titrage des hydroxyles

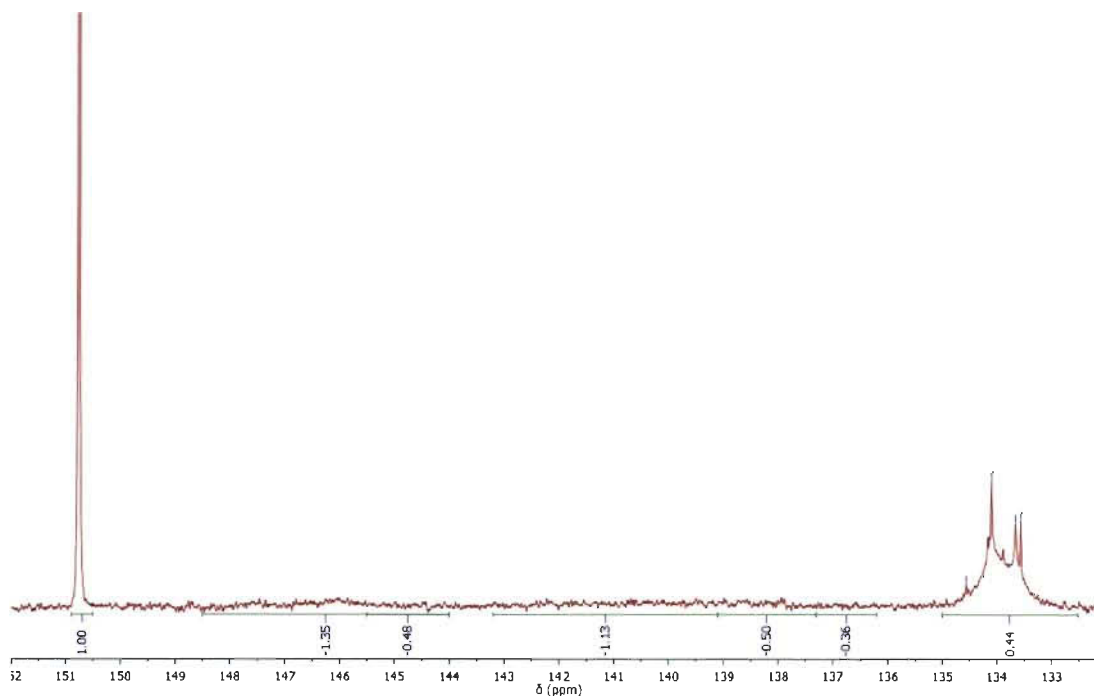


Figure 4-6 Spectre RMN du ^{31}P de la lignine LowAsh acétylée pour la méthode de titrage des hydroxyles

Le titrage de la lignine LowAsh a donc ensuite été réalisé. On peut retrouver les résultats dans le Tableau 4-3. Deux essais ont été réalisés et les résultats obtenus sont concordants entre eux. Cependant, selon cette méthode, notre lignine possède une quantité totale de fonctions hydroxyles d'environ 3 mmole/g, ce qui est presque deux fois moins que la quantité déterminée en RMN ^{31}P . Ceci peut être dû aux nombreuses erreurs de manipulation qui ont pu survenir lors de l'acétylation puis du dosage. En effet, la lignine après être acétylée est filtrée puis lavée à l'eau car la couleur qu'elle impose à la solution aqueuse empêche de distinguer clairement les virages colorimétriques. Cependant, malgré la filtration, une coloration brune subsiste toujours, augmentant ainsi l'erreur de manipulation. Pour résoudre ces problèmes, il aurait fallu titrer la lignine par pH-métrie plutôt que par virage colorimétrique.

Tableau 4-3 Détermination des hydroxyles totaux de la lignine LowAsh par la méthode acétylation/titrage

Essai	Masse	V _{Réactif}	C _{NaOH}	V _{NaOH}	n _{Acide Acét.}	n _{Anhyd. Acét.}	n _{OH Totaux}	OH Totaux
	mg	mL	mole/L	mL	mmole	mmole	mmole	mmole/g
LowAsh 1	500,0	5,00	0,492	16,9	8,31	4,16	1,50	3,00
LowAsh 2	500,5	5,00	0,501	16,7	8,37	4,18	1,47	2,95

4.2 Modification chimique de la lignine par le glycidol – 1^{ère} partie

Le PExp-GCD-I a pour but d'optimiser les conditions de réaction du glycidol sur la lignine via l'étude de l'influence de la concentration en lignine et de la concentration en NaOH. Le ratio molaire OH lignine/GCD, la masse totale de mélange, le temps de réaction et la température seront constants. Le ratio molaire OH lignine/GCD a été fixé arbitrairement à 1/0,3, traduisant une substitution d'environ un hydroxyle sur trois. Il s'agit bien d'une constante car la quantité de réactif (GCD ou ECH) introduite sera directement proportionnelle à la quantité de lignine introduite en respectant un ratio molaire de 1/0,3. Il s'agit d'un plan de type CCD orthogonal avec quatre répétitions du point central (Tableau 4-4).

Le PExp-GCD-I est composé d'un nombre total de 12 essais. Les expériences ont été effectuées en ordre aléatoire en répartissant de la façon la plus uniforme possible les répétitions des points centraux qui apparaissent en bleu dans le Tableau 4-5. Cette bonne répartition des répétitions des points centraux nous permet d'évaluer la présence et la provenance de possibles erreurs. Par exemple, si un nouveau solvant d'un fournisseur différent du précédent doit être utilisé au beau milieu du plan d'expérience, il sera possible de déterminer si celui-ci a eu une influence sur les résultats en observant le résultat du point central suivant. Si ce résultat est différent de la répétition du point central précédent, on pourra en conclure que le nouveau solvant influe sur les résultats du plan d'expérience.

Tableau 4-4 Variables et niveaux du PExp-GCD-I

Niveau	Lignine (g)	NaOH (g)
- 1,414	5,00	0,10
- 1	8,66	0,23
0	17,50	0,55
+ 1	26,34	0,87
+ 1,414	30,00	1,00
Ratio OH/GCD 1/0,3, masse totale 100 g, température 70 °C et temps de réaction 3 h		

Tableau 4-5 Essais du PExp-GCD-I

N° essai	Lignine (g)	NaOH (g)
PExp-GCD-1	17,50	0,55
PExp-GCD-2	5,00	0,55
PExp-GCD-3	17,50	0,10
PExp-GCD-4	26,34	0,23
PExp-GCD-5	17,50	0,55
PExp-GCD-6	30,00	0,55
PExp-GCD-7	17,50	0,55
PExp-GCD-8	17,50	1,00
PExp-GCD-9	8,66	0,23
PExp-GCD-10	17,50	0,55
PExp-GCD-11	26,34	0,87
PExp-GCD-12	8,66	0,87

Pour une meilleure visualisation, la répartition des essais du PExp-GCD-I peut être représentée graphiquement comme sur la Figure 4-7, avec l'essai central qui est répété quatre fois.

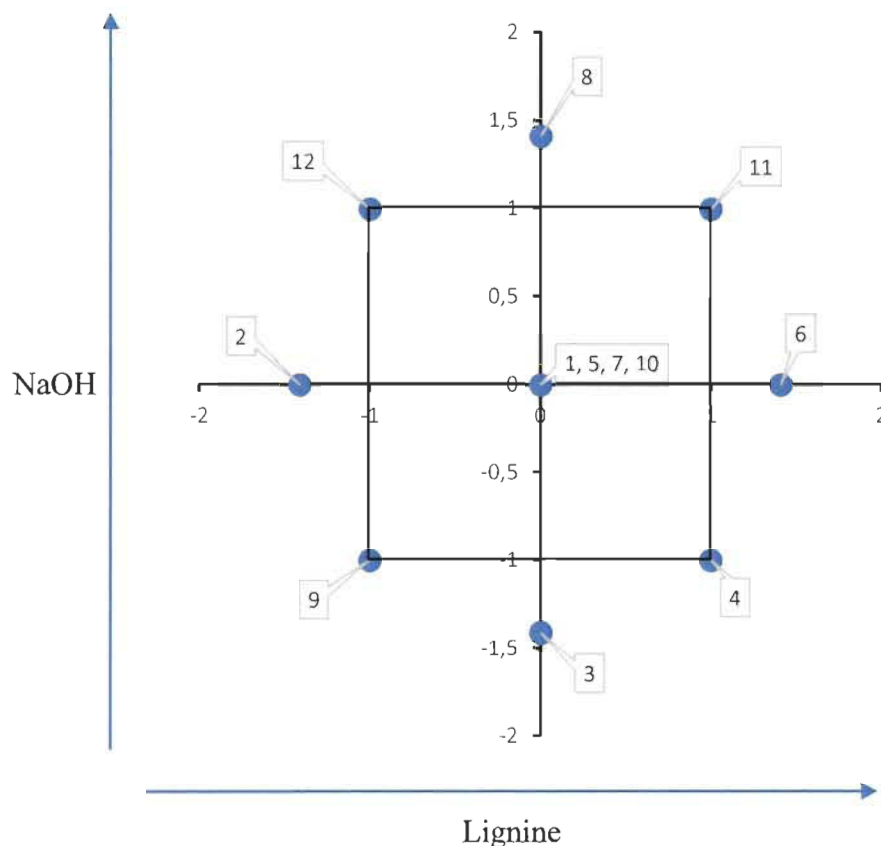


Figure 4-7 Représentation graphique des essais de PExp-GCD-I

Pour constater l'influence que le traitement d'un mélange éthanol/soude à 70 °C peut avoir sur la lignine, une référence a aussi été réalisée, dans les mêmes conditions qu'une expérience du plan, mais sans l'ajout de glycidol (Tableau 4-6). Ce point de référence correspond en fait aux conditions du PExp-GCD-18 que l'on retrouve dans le paragraphe 4.3 Modification chimique de la lignine par le glycidol – 2^{ème} partie. Il a été choisi parmi d'autres du fait qu'il présentait des résultats démontrant que la modification se réalisait bien dans ces conditions, permettant ainsi de mieux juger de l'influence du traitement seul d'un mélange éthanol/soude à 70 °C sur la lignine.

Tableau 4-6 Référence du PExp-GCD

N° essai	Lignine (g)	NaOH (g)
Référence-GCD	11,25	1,09

4.2.1 Analyse thermogravimétrique

Les lignines modifiées du plan d'expérience ont ensuite été caractérisées par analyse thermogravimétrique. En étudiant les courbes ATG des essais 3, 4, 11 et 12 (Figure 4-8), on remarque que la modification a légèrement modifié le profil en comparaison de la lignine LowAsh. Le profil des courbes étant une sigmoïde simple, il n'y a probablement qu'un seul produit qui se dégrade. En revanche, la lignine LowAsh subie une perte de masse plus importante lors de cette dégradation.

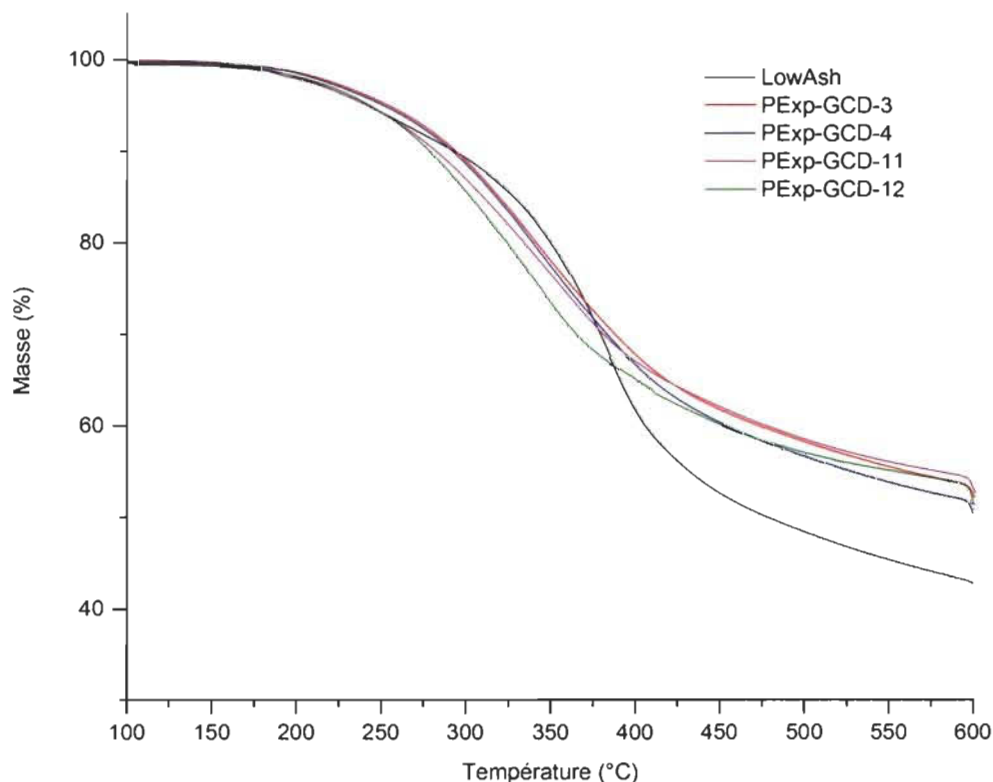


Figure 4-8 Courbes thermogravimétriques des PExp-GCD-3, 4, 11 et 12

Comme vu précédemment, la température de dégradation médiane principale TD_{50} de la lignine LowAsh se situe à 382,5 °C. Une fois que les lignines ont subies les modifications chimiques, les températures de dégradations médianes principales TD_{50} se situent entre 338 et 351 °C, soit légèrement inférieures à celle de notre lignine non modifiée, comme on peut le constater sur les courbes DTG en Figure 4-9. La modification a donc tendance à diminuer légèrement la stabilité thermique de notre lignine. Cela peut s'expliquer par le fait que la chaîne de glycidol greffée par formation d'un éther peut s'enlever facilement, diminuant la TD_{50} des lignines modifiées.

La modification de la lignine par le glycidol entraîne donc une baisse de la stabilité mais induit une dégradation moins importante de celle-ci.

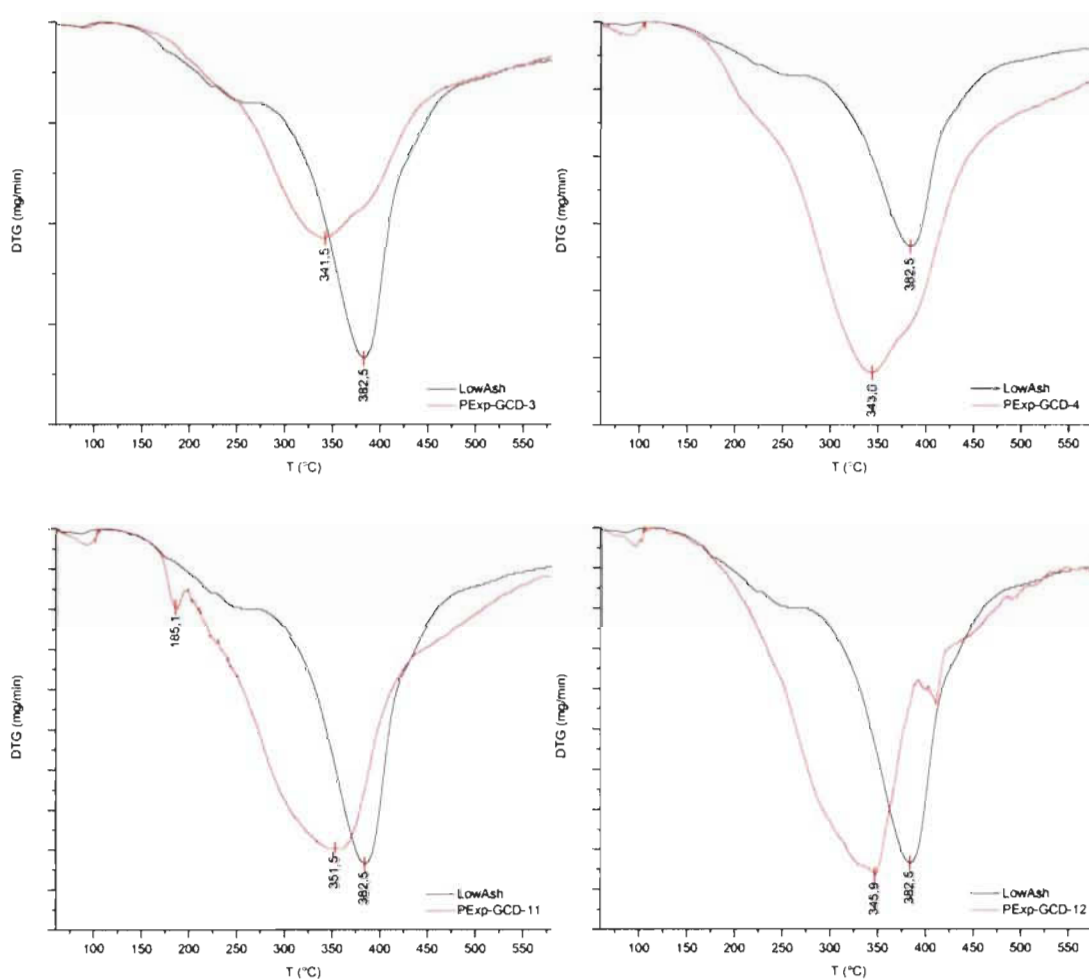


Figure 4-9 Influence de la modification chimique sur la stabilité thermique des échantillons PEXp-GCD-3, 4, 11 et 12

4.2.2 Spectroscopie RMN du ^{31}P

Tout d'abord, dans la revue bibliographique, il a été mentionné que l'étalon interne choisi (le endo-N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide) n'était pas stable dans le temps, mais suffisamment pour effectuer les analyses voulues. Néanmoins, cette dégradation rapide de l'étalon interne peut être mise en évidence sur la Figure 4-10. Le spectre de la lignine Y a été acquis une demi-heure après que l'agent de relaxation, l'étalon interne, puis l'agent de phosphorylation aient été ajoutés à la lignine.

On peut aisément remarquer que le pic de l'étalon interne situé à 150,74 ppm n'est presque plus visible, confirmant le fait que l'étalon interne s'est dégradé. Pour la suite des expériences, les lignines ont donc été analysées immédiatement après la phosphorylation.

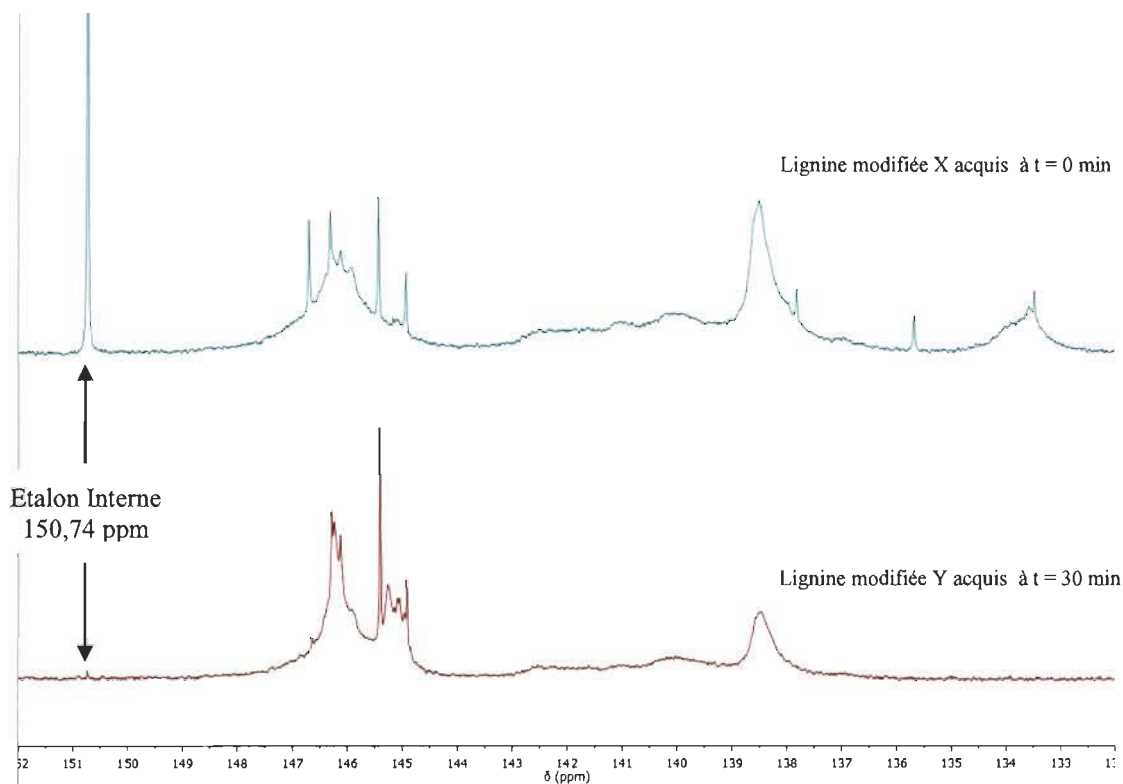


Figure 4-10 Spectres RMN du ^{31}P d'une lignine modifiée X acquis immédiatement après que l'agent de phosphorylation ait été ajouté ainsi que d'une lignine Y acquis 30 min après l'ajout.

En analysant les spectres obtenus, on remarque que de nouveaux hydroxyles aliphatiques apparaissent dans la zone comprise entre 144,0 et 145,5 ppm (Figure 4-11). En réalité, ces aliphatiques contribuent en majorité à l'augmentation des aliphatiques totaux, mais la zone comprise entre 145,5 et 148,5 ppm subit aussi une augmentation. Comme la lignine LowAsh possède déjà des aliphatiques dans la zone des « aliphatiques créés » (0,23 mmole/g), ils ont été soustraits lors de la quantification des aliphatiques créés des lignines modifiées. En revanche, en observant le spectre de la référence (sans glycidol), on constate que ces nouveaux aliphatiques ne sont pas présents, ce qui nous permet de conclure qu'ils sont uniquement dus au greffage du glycidol.

Un nouveau pic avec une faible intégration apparaît aussi à 135,7 ppm. Cependant, ce pic apparaissant aussi sur le spectre de l'expérience de référence on suppose qu'il est dû à la présence de traces d'éthanol dans le produit, qui ont aussi été remarquées en RMN du ^1H .

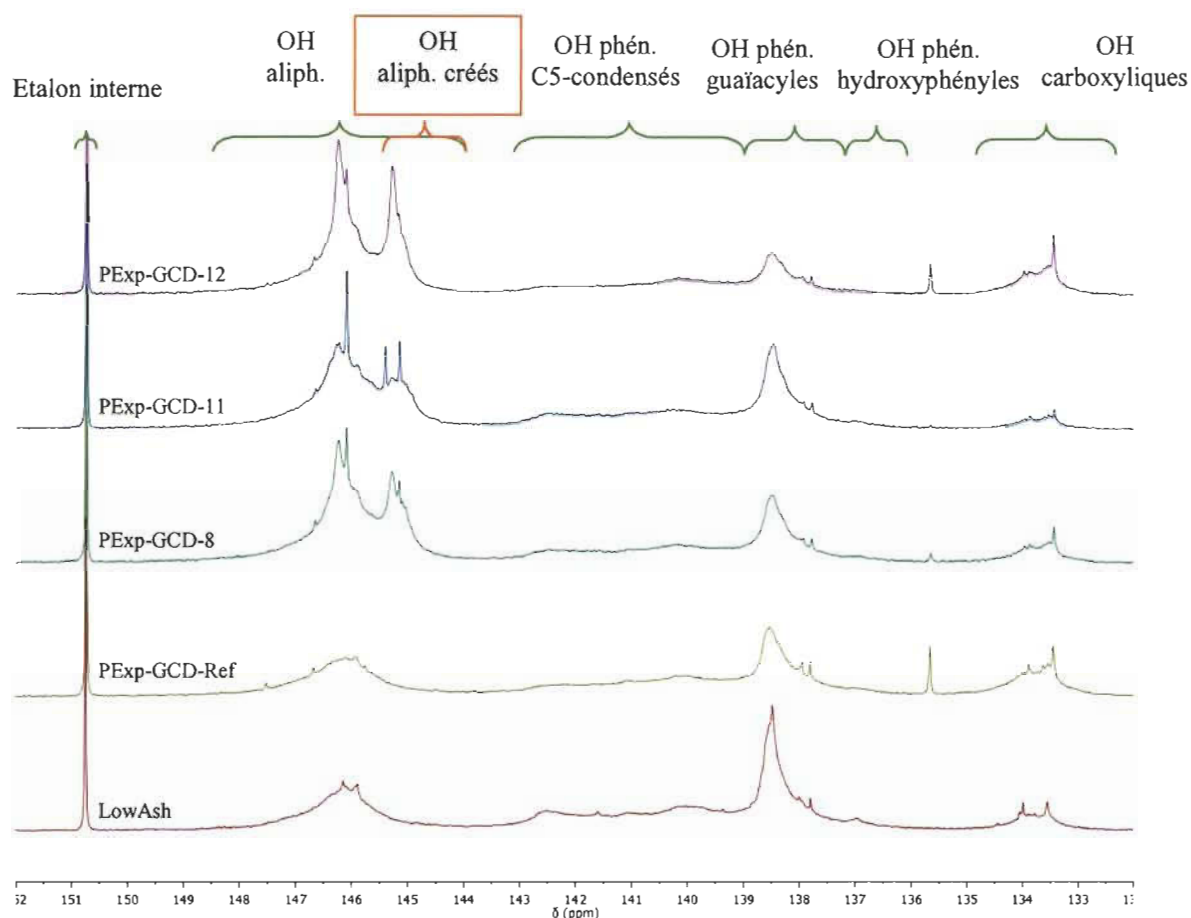


Figure 4-11 Spectres RMN du ^{31}P des lignines LowAsh, PExp-GCD-Référence, 8, 11 et 12 (de bas en haut)

On peut retrouver dans le Tableau 4-7 un récapitulatif des résultats obtenus pour la quantification des hydroxyles. Tout d'abord, on constate que l'expérience de référence possède un ratio OH aliphatiques/phénoliques de 0,54, ce qui ne représente pas une augmentation significative en comparaison de celui de la lignine LowAsh qui est de 0,42. Pour les lignines modifiées, celui-ci est généralement compris entre 0,65 et 2,10, ce qui implique que l'évolution du ratio est bien due au greffage du glycidol. En revanche, la quantité de OH totaux a diminuée, ce qui peut être dû aux pertes lors de l'expérience. Les parties de la lignine contenant le plus de fonctions alcools sont les plus polaires et donc les plus solubles dans un mélange éthanol/eau. Il est donc possible qu'on les ait perdues lors de la filtration, faisant ainsi diminuer la quantité totale d'hydroxyles par gramme.

Même si les résultats des acides carboxyliques ne sont pas présentés, on peut toutefois noter qu'ils ont légèrement augmenté après la réaction. Ceci peut être dû à des coupures d'esters. La réaction se déroulant en milieu basique (NaOH), les esters naturellement présents dans la lignine peuvent être saponifiés en acides carboxyliques.

Tableau 4-7 Tableau récapitulatif des résultats obtenus en RMN du ^{31}P pour le PExp-GCD-I

PExp-GCD-I	OH Aliphatiques		OH Phénoliques			OH Totaux	
	Créés	Totaux	C5-Condensés	Guaiacyles	p-Hydroxy-phényles	Totaux	
mmole/g de lignine							
LowAsh	0,23	1,54	1,71	1,83	0,14	3,68	5,22
1	0,28	2,19	1,55	1,51	0,12	3,18	5,37
2	0,66	3,00	0,92	0,83	0,04	1,79	4,79
3	0,22	2,25	1,69	1,50	0,13	3,32	5,57
4	0,32	2,48	1,67	1,53	0,11	3,31	5,79
5	0,36	2,46	1,54	1,54	0,12	3,20	5,66
6	0,54	2,95	1,54	1,49	0,11	3,14	6,09
7	0,40	2,53	1,57	1,60	0,13	3,30	5,83
8	0,84	3,51	1,10	1,12	0,06	2,28	5,79
9	0,19	2,13	1,67	1,57	0,12	3,36	5,49
10	0,32	2,45	1,64	1,61	0,12	3,37	5,82
11	0,72	3,30	1,38	1,43	0,09	2,90	6,20
12	0,92	3,64	0,90	0,78	0,04	1,72	5,36
Référence	0,22	1,41	1,22	1,29	0,11	2,62	4,03

La Figure 4-12 permet de constater la répartition des fonctions hydroxyles dans la lignine LowAsh et le glycidol. Elle représente aussi l'évolution théorique de ces hydroxyles lors de la modification par le glycidol pour une réaction complète.

Notre lignine LowAsh contient 3,68 mmole/g de OH phénoliques et 1,54 mmole/g d'aliphatiques pour 5,22 mmole/g de OH totaux. La réaction a été réalisée avec un ratio molaire (OH totaux LowAsh)/(GCD) de 1/0,3. Autrement dit, 1,566 mmole de GCD ont été introduits pour 5,22 mmole de OH totaux correspondant à 1 g de LowAsh. De ce fait, pour une réaction complète, la lignine modifiée devrait théoriquement perdre 1,566 mmole/g de OH phénoliques. Greffer le glycidol sur la lignine permet de produire deux fonctions OH aliphatiques, la première correspond à la conversion des OH phénoliques en aliphatiques, soit un gain de 1,566 mmole/g. La seconde correspond à la création d'une nouvelle fonction OH aliphatique soit un gain supplémentaire de 1,566 mmole/g.

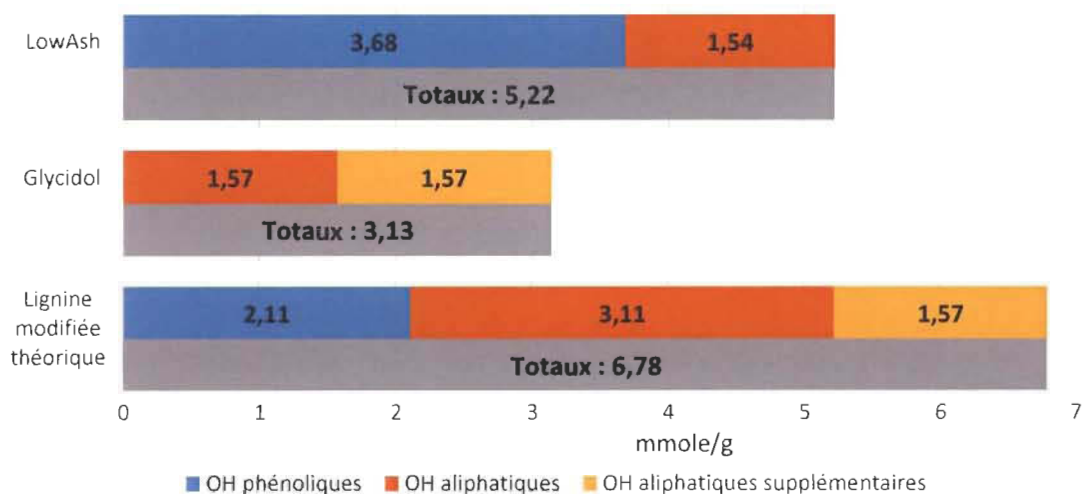


Figure 4-12 Répartition et évolution théorique des fonctions hydroxyles de la lignine modifiée par une réaction complète avec le glycidol

Une lignine modifiée devrait donc posséder 2,11 mmole/g de OH phénoliques, 4,68 mmole/g d'aliphatiques (3,11 + 1,57) et 6,78 mmole/g de OH totaux pour une

réaction complète. Les résultats présentés dans le Tableau 4-7 démontrent que la réaction n'est jamais complète à 100 % car ces résultats ne sont pas atteints. Cependant, on peut constater que la disparition d'un OH phénolique ne correspond pas à l'apparition de deux OH aliphatiques. Par exemple, pour l'essai 1, 0,5 mmole/g de OH phénoliques ont disparu pour l'apparition de 0,65 mmole/g de OH aliphatiques au lieu de 1,0 mmole/g (Figure 4-13). Autre exemple pour l'essai 11, 0,78 mmole/g de OH phénoliques ont disparu pour l'apparition de 1,76 mmole/g de OH aliphatiques au lieu de 1,56 mmole/g. En comparant les phénoliques disparus et les aliphatiques apparus, on constate donc que certains essais donnent moins d'aliphatiques que prévu tandis que d'autres en donnent plus. La Figure 4-14 qui présente l'évolution des hydroxyles aliphatiques et phénoliques en fonction de l'essai réalisé permet de constater que cette évolution est en effet aléatoire selon l'essai. Malgré tout, elle montre bien la cohérence entre la disparition des phénoliques et l'apparition des aliphatiques.

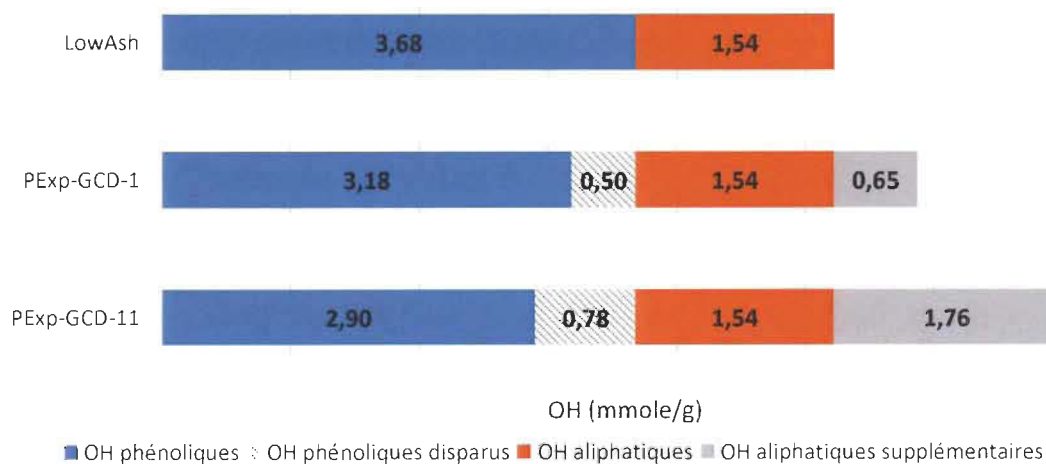


Figure 4-13 Evolution des hydroxyles dans les essais 1 et 11 de PExp-GCD-I

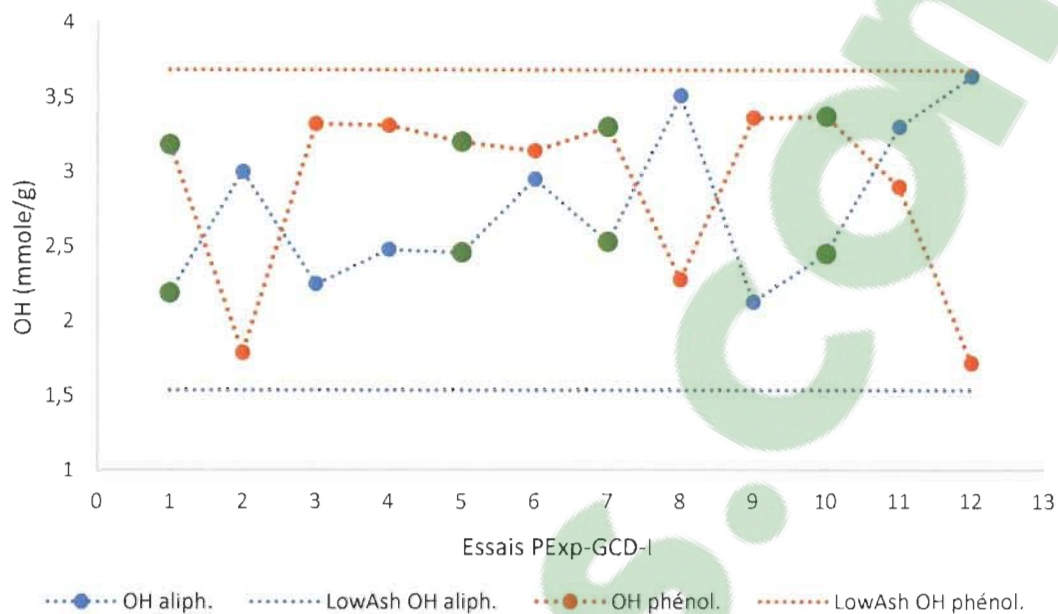


Figure 4-14 Evolution des OH aliphatiques et phénoliques en fonction de l'essai réalisé pour le PExp-GCD-I (répétitions points centraux en vert)

La lignine est une macromolécule qui comporte beaucoup de fonctions éthers, carbonyles, carboxyles, méthoxyles et alcools. On peut émettre l'hypothèse que des réactions secondaires de condensations et de coupures ont lieu durant la réaction, faisant ainsi varier la répartition des différentes fonctions hydroxyles. Cette théorie est appuyée par les variations des acides carboxyliques comme expliqué plus haut.

Sur l'histogramme présenté en Figure 4-15, on peut constater l'évolution des groupements alcools en fonction de l'essai réalisé. Ainsi, on peut remarquer que les hydroxyles aliphatiques situés à 1,54 mmole/g dans la LowAsh ont été augmentés jusqu'à 3,64 mmole/g pour l'essai 12. De plus, les phénoliques ont bien suivi une décroissance comme le veut la réaction que nous réalisons. Les hydroxyles totaux quant à eux étaient à 5,22 mmole/g dans la LowAsh et sont montés jusqu'à 6,20 mmole/g pour l'essai 11.

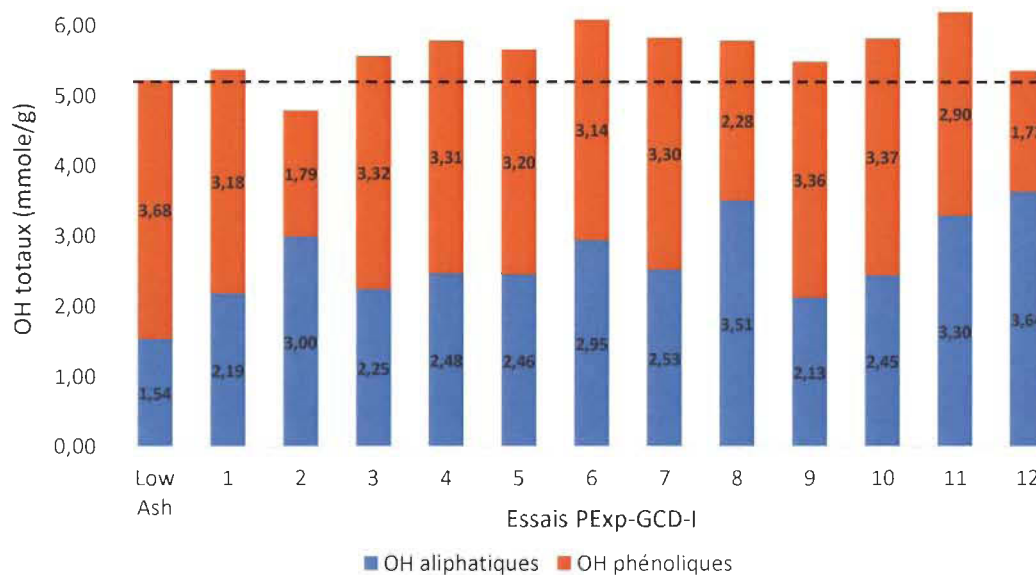


Figure 4-15 Evolution de la quantité totale de OH dans le PExp-GCD-I

En s'appuyant sur les Figure 4-16 et Figure 4-17 mettant en avant les gains en hydroxyles totaux et en hydroxyles aliphatiques, on peut constater que la réaction a permis dans la majorité des cas d'augmenter la quantité totale d'hydroxyles, et ce jusqu'à 19 % pour l'essai 11. De plus, les hydroxyles aliphatiques ont toujours subi une augmentation allant de 40 à 136 %, ce qui est un très bon résultat.

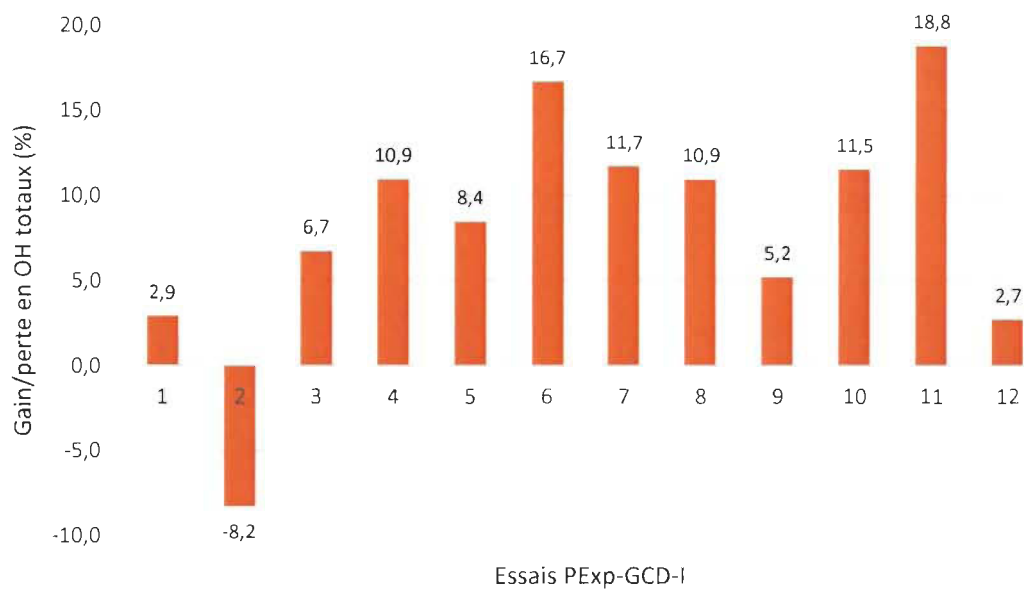


Figure 4-16 Evolution du gain ou de la perte en OH totaux dans le PExp-GCD-I

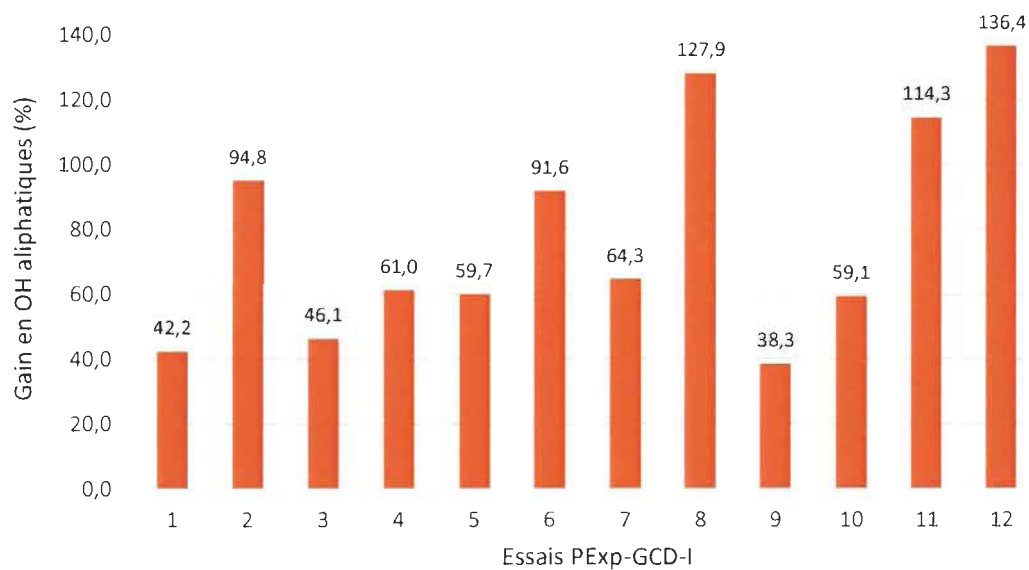


Figure 4-17 Evolution du gain en OH aliphatiques dans le PExp-GCD-I

4.2.3 Acétylation puis titrage des OH totaux

L'acétylation du PExp-GCD-I donne des résultats plutôt mitigés (Tableau 4-8). La Figure 4-18 montre clairement les disparités qu'il peut y avoir entre deux essais, les écarts-types pouvant aller jusqu'à 0,46 pour l'essai 12. Comme dit précédemment, ceci est certainement dû aux nombreuses erreurs de manipulation qui ont pu survenir lors de l'acétylation puis du dosage, la méthode employée ne se prêtant pas à des analyses quantitatives. Pour résoudre ces problèmes, il aurait fallu titrer la lignine par pH-métrie plutôt que par virage colorimétrique. Par la suite, nous ne tiendrons donc pas compte des résultats obtenus par la méthode acétylation/titrage mais nous baserons sur ceux obtenus par la RMN du ^{31}P qui sont plus cohérents avec la littérature et entachés de moins d'erreur.

Tableau 4-8 Résultats obtenus pour la quantification des hydroxyles totaux par la méthode acétylation/titrage de PExp-GCD-I

Essai	OH Totaux (mmole/g)		
	1	2	Moyenne
LowAsh	3,00	2,95	2,98
1	3,93	3,30	3,62
2	4,18	3,95	4,07
3	3,44	3,20	3,32
4	3,49	3,09	3,29
5	3,73	3,50	3,62
6	4,08	3,60	3,84
7	3,45	3,30	3,38
8	3,74	3,84	3,79
9	3,15	3,40	3,28
10	3,54	3,45	3,50
11	4,62	4,00	4,31
12	4,45	3,80	4,13

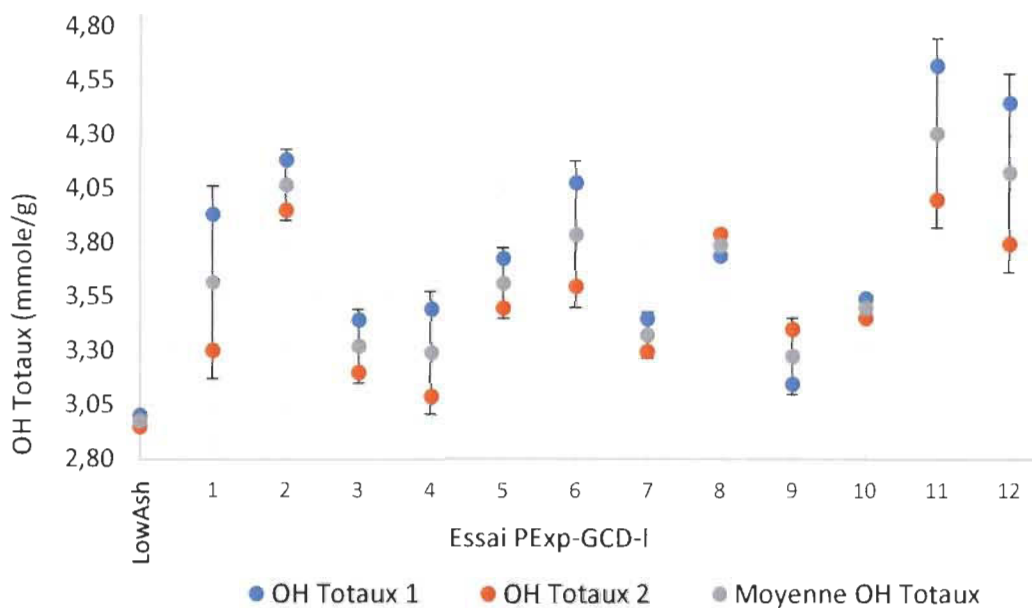


Figure 4-18 Résultats de quantification des OH par la méthode acétylation/titrage de PExp-GCD-I

4.2.4 Analyse statistique du plan d'expérience

Dans le but de déterminer les conditions optimales de concentration en lignine et en NaOH pour réaliser la réaction du glycidol sur la lignine, les variables mesurées ont été le rendement massique total et les quantités d'hydroxyles aliphatiques et phénoliques déterminées par RMN du ^{31}P . Les résultats obtenus lors des différents essais sont récapitulés dans le Tableau 4-9. Les rendements sont calculés de la façon suivante :

$$\text{Rendement massique} = \frac{m \text{ produit finale}}{m \text{ lignine introduite} + m \text{ glycidol introduite} * \frac{73,08}{74,08}}$$

où 73,08/74,08 représente la correction de la perte de masse du glycidol lors du greffage.

Tableau 4-9 Résultats du PExp-GCD-I

Essai	Rendement massique (%)	OH aliphatiques (mmole/g)	OH phénoliques (mmole/g)
LowAsh	/	1,54	3,68
PExp-GCD-1	70,5	2,19	3,18
PExp-GCD-2	87,0	3,00	1,79
PExp-GCD-3	57,8	2,25	3,32
PExp-GCD-4	63,7	2,48	3,31
PExp-GCD-5	70,2	2,46	3,20
PExp-GCD-6	69,3	2,95	3,14
PExp-GCD-7	71,3	2,53	3,30
PExp-GCD-8	81,0	3,51	2,28
PExp-GCD-9	65,1	2,13	3,36
PExp-GCD-10	69,7	2,45	3,37
PExp-GCD-11	76,6	3,30	2,90
PExp-GCD-12	90,2	3,64	1,72

Les rendements massiques du PExp-GCD-I varient de 58 % à 90 % (Figure 4-19) avec une moyenne de 74 %, ce qui est un peu faible pour une application industrielle. Cependant, les essais possédant 87 % (essai 2) et 90 % (essai 12) de rendement sont intéressants.

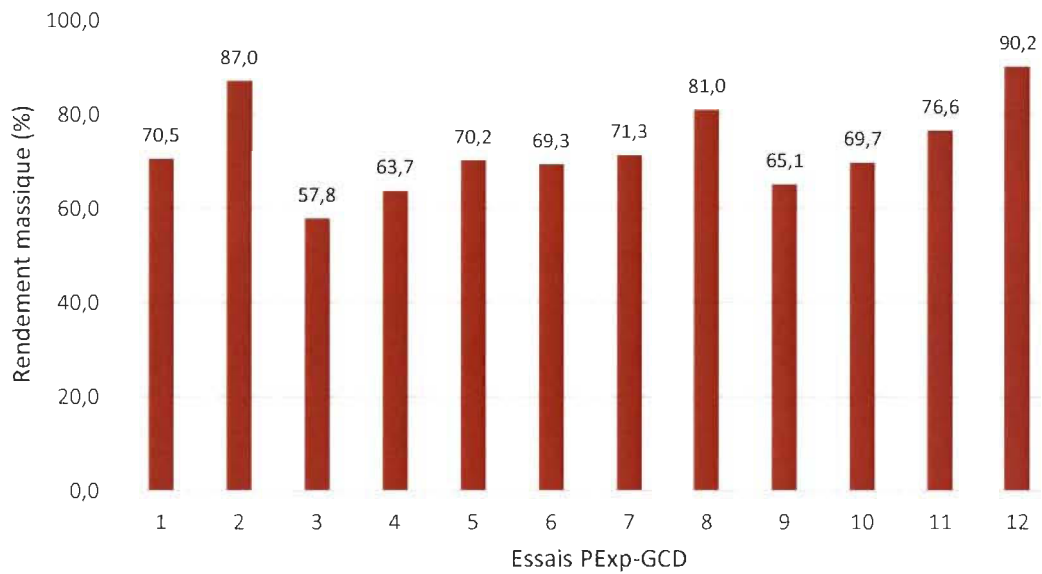


Figure 4-19 Rendements massiques obtenus pour le PExp-GCD-I

L'analyse de variance du Tableau 4-10 partitionne la variabilité du rendement massique pour chacun des effets. Ce test évalue l'impact des effets en comparant leur carré moyen à un estimé de l'erreur expérimentale. Dans ce cas-ci, quatre effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 96 % de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 4-20 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontre bien l'excellente corrélation.

Tableau 4-10 Analyse de variance du rendement massique de PExp-GCD-I

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	200,3093	0,0002
NaOH	1	627,0071	< 0,0001
Lignine*Lignine	1	97,2147	0,0011
NaOH*NaOH	1	1,4811	0,4978
Lignine*NaOH	1	37,2100	0,0112
Défaut d'ajustement	3	15,7321	0,0367
R ²		0,98273	
R ² ajusté		0,96835	
Déviation standard des estimés		1,69	
Moyenne des Rendements		72,7 %	
Observations		12	

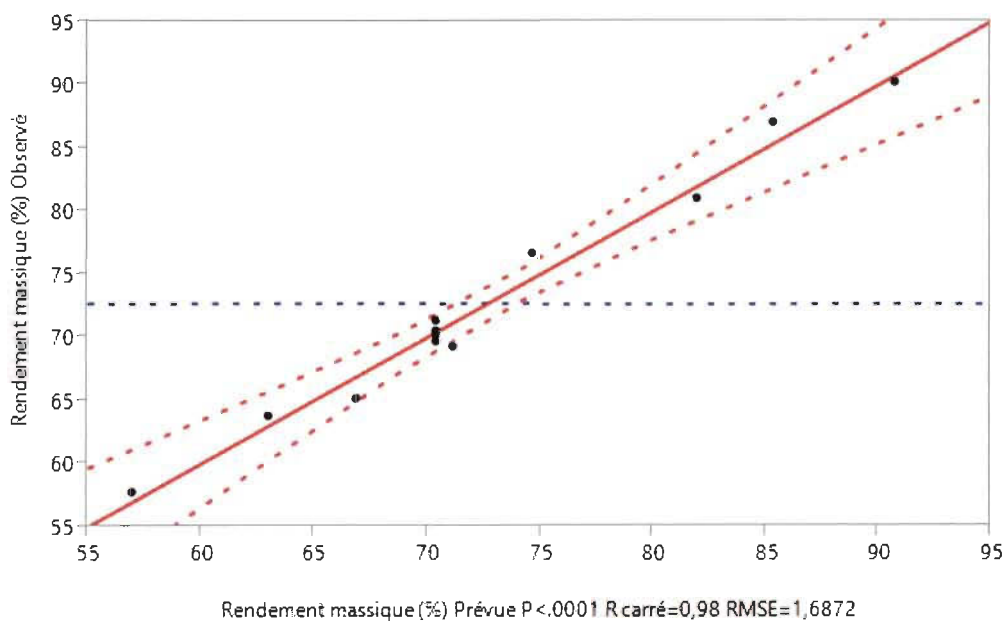


Figure 4-20 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour le rendement massique de PExp-GCD-I

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 1,69 ce qui signifie que les rendements des essais sont corrects à plus ou moins 1,69 %. Ceci ne représente que 2,3 % de la moyenne des rendements. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une très bonne précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** émontre que le dosage de NaOH et de la lignine ont l'effet le plus important suivi du terme quadratique du dosage de la lignine puis de l'interaction. Un diagramme standardisé signifie que chacun des effets est divisé par son erreur standard pour ne pas surévaluer un terme dont l'erreur est très élevée. Une ligne verticale est située à 5 % de la somme des effets afin de permettre d'établir plus facilement la signification des effets.

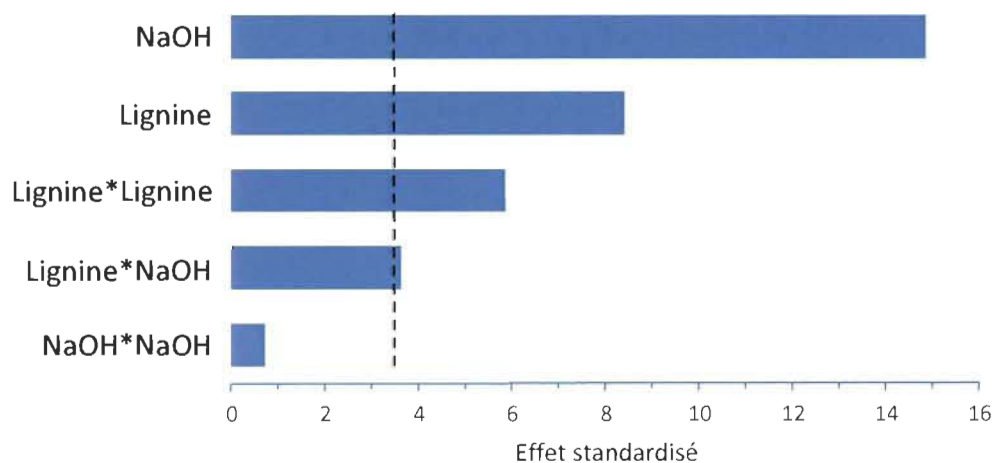


Figure 4-21 Diagramme de Pareto standardisé pour le rendement massique de PExp-GCD-I

L'analyse de variance du Tableau 4-11 de la quantité de OH phénoliques démontre que quatre effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 93 % de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 4-22 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontre bien l'excellente corrélation.

Tableau 4-11 Analyse de variance des OH aliphatiques de PExp-GCD-I

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	0,00046	0,8778
NaOH	1	2,11505	< 0,0001
Lignine*Lignine	1	0,47779	0,0021
NaOH*NaOH	1	0,32714	0,0052
Lignine*NaOH	1	0,11902	0,0418
Défaut d'ajustement	3	0,04043	0,6553
R ²		0,96444	
R ² ajusté		0,93480	
Déviations standard des estimés		0,134	
Moyenne des OH aliphatiques		2,74 mmole/g	
Observations		12	

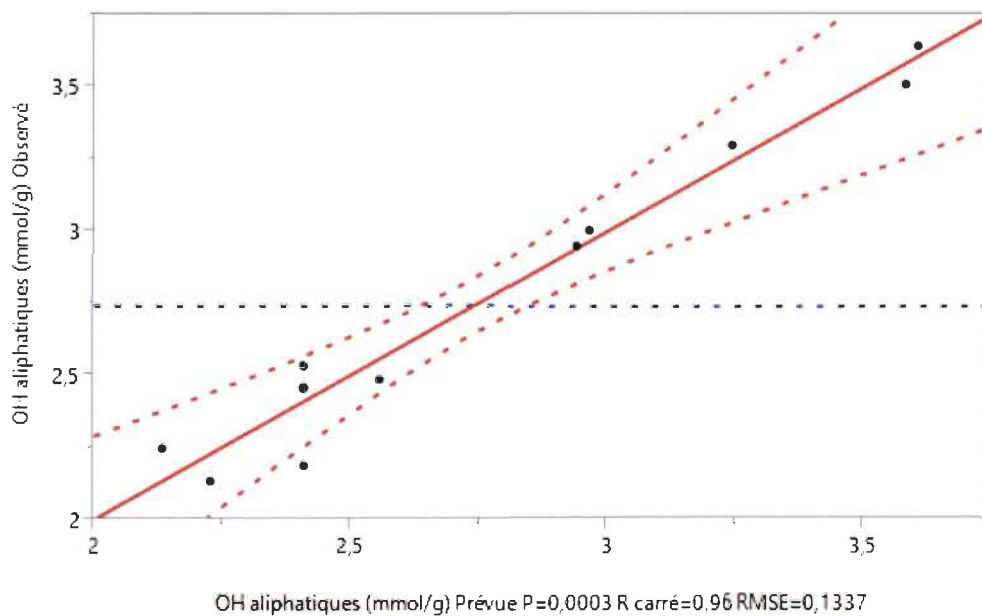


Figure 4-22 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-I

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,134 ce qui signifie que les quantités de OH aliphatiques des essais sont corrects à plus ou moins 0,134 mmole/g. Cette erreur représente 4,9 % de la moyenne des OH aliphatiques, ce qui n'impacte que faiblement les résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une bonne précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 4-23 démontre que le dosage de NaOH est encore une fois très important avec le terme quadratique de la lignine suivi de celui de NaOH et de l'interaction.

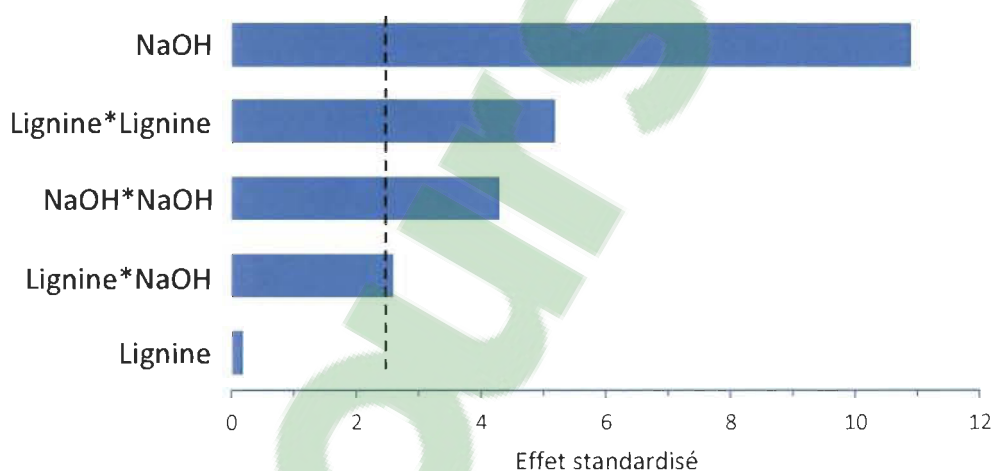


Figure 4-23 Diagramme de Pareto standardisé pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-I

L'analyse de variance du Tableau 4-12 de la quantité de OH phénoliques démontre que les cinq effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 90 % de la variabilité de la réponse ce qui est très bon. La Figure 4-24 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontre bien la bonne corrélation.

Tableau 4-12 Analyse de variance des OH phénoliques de PExp-GCD-I

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	1,15454	0,0013
NaOH	1	1,55092	0,0006
Lignine*Lignine	1	0,78749	0,0033
NaOH*NaOH	1	0,21445	0,0496
Lignine*NaOH	1	0,37822	0,0173
Défaut d'ajustement	3	0,19030	0,0604
R ²		0,94871	
R ² ajusté		0,90596	
Déviation standard des estimés		0,189	
Moyenne des OH phénoliques		2,91 mmole/g	
Observations		12	

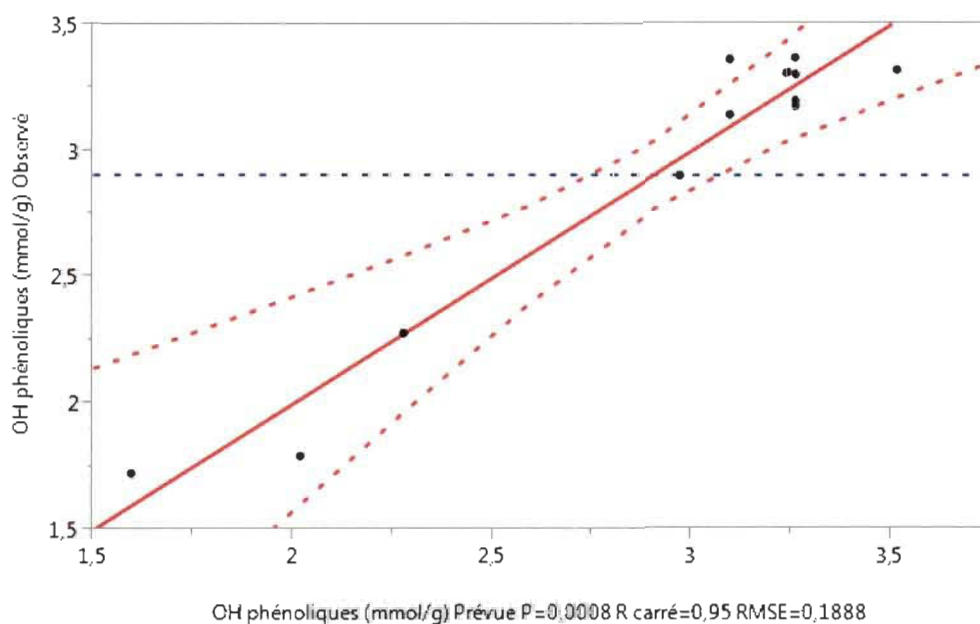


Figure 4-24 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH phénoliques de PExp-GCD-I

L'erreur standard des estimés montre que la déviation standard des résiduels est 0,189 ce qui signifie que les quantités de OH phénoliques des essais sont corrects à plus ou moins 0,189 mmole/g. Cette erreur représente 6,5 % de la moyenne des OH phénoliques, ce qui n'impacte que faiblement les résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une bonne précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 4-25 démontre que le dosage de NaOH et de la lignine sont une fois de plus les effets les plus importants suivi du terme quadratique de la lignine et de l'interaction. Le terme quadratique de la quantité de NaOH est considéré comme négligeable malgré le fait que son effet est légèrement au-dessus de la ligne des 5 %, car il reste beaucoup plus faible que les quatre premiers.

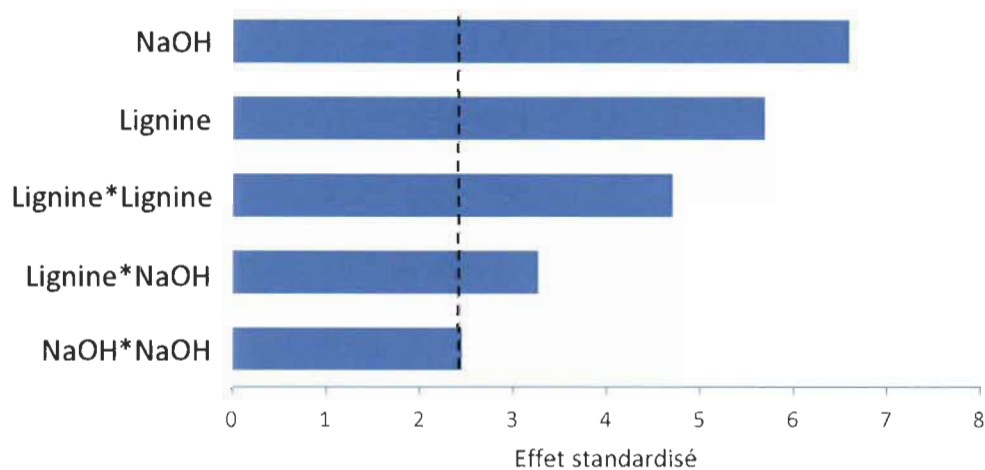


Figure 4-25 Diagramme de Pareto standardisé pour les OH phénoliques de PExp-GCD-I

Le profileur de prévision en Figure 4-26 permet de constater l'influence des dosages de lignine et de soude sur les résultats (rendements, OH aliphatiques, OH phénoliques). La courbe de désirabilité permet de constater pour quelles conditions les résultats sont les plus favorables, en fonction de la désirabilité qui est appliquée pour chaque variable. Dans le PExp-GCD-I, les désirabilités du rendement et des OH aliphatiques sont fixées à 1

tandis que celle des OH phénoliques est fixée à 0, car ils évoluent à l'opposé des aliphatiques et ne sont pas aussi important qu'eux.

En maximisant la désirabilité, on constate que le dosage de NaOH est toujours au maximum pour avoir de bons résultats (1 g), alors que le dosage de la lignine est au minimum (5 g). Cependant, il est bon de noter que ces deux options induisent une diminution des phénoliques bien visible.

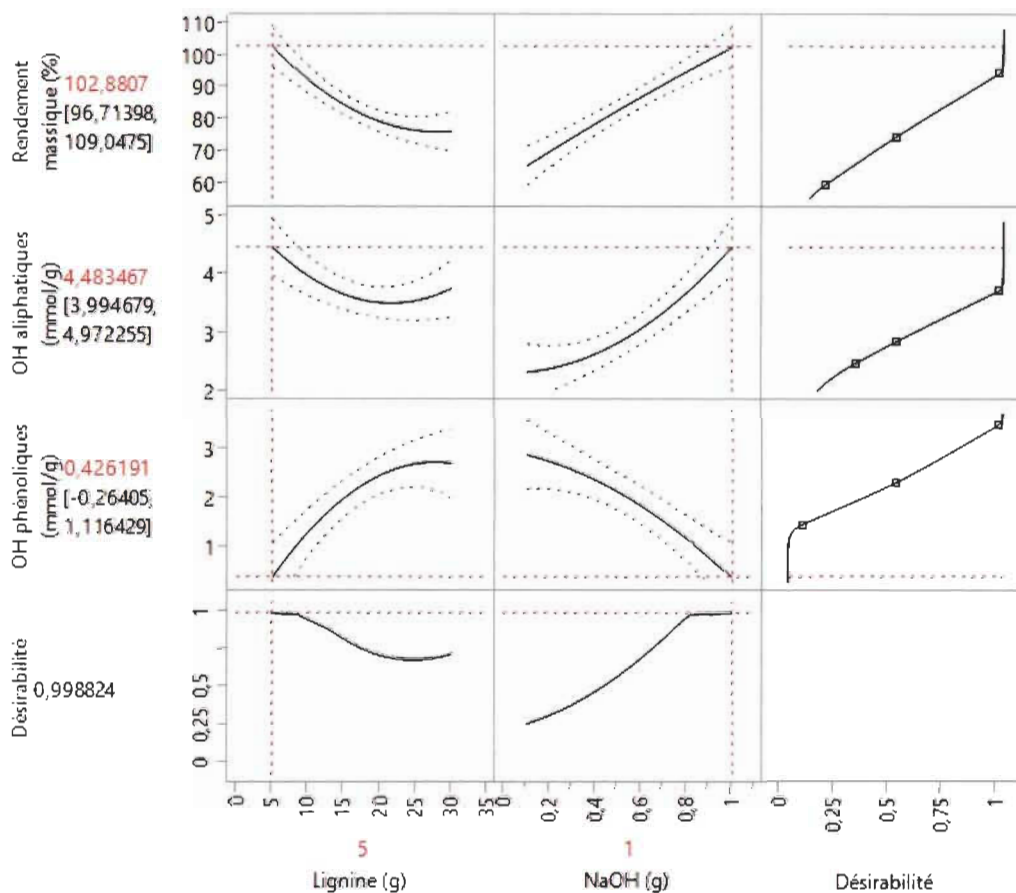


Figure 4-26 Profiler de prévision de PExp-GCD-I

En jouant sur la lignine pour un dosage fixe de NaOH de 1 g, on peut observer la variation des résultats dans le Tableau 4-13 et la Figure 4-27, qui nous permettent de mettre des valeurs sur ces variations. On constate bien que le rendement évolue dans le sens des aliphatiques, ces deux résultats sont les meilleurs pour une plus faible quantité de lignine.

Tableau 4-13 Analyse du profileur de prévision de PExp-GCD-I

Lignine (g)	NaOH (g)	OH aliphatiques (mmole/g)	OH phénoliques (mmole/g)	Rendement massique (%)
5	1	4,48	0,43	102,9
10	1	3,99	1,33	92,6
15	1	3,68	2,02	84,9
20	1	3,53	2,48	79,6
25	1	3,57	2,71	76,9
30	1	3,78	2,72	76,6

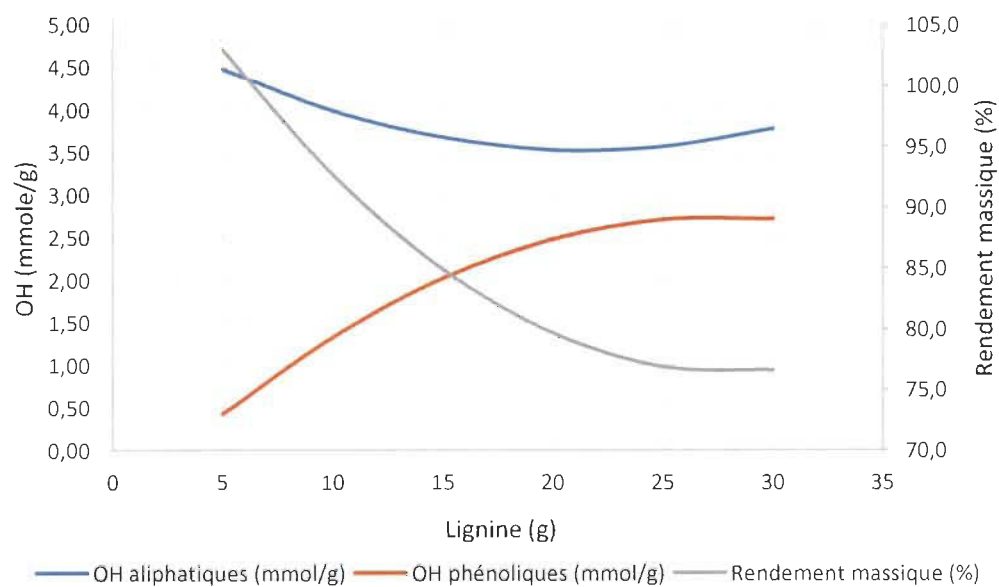


Figure 4-27 Variation des OH aliphatiques, phénoliques et du rendement en fonction du dosage de lignine pour un dosage de NaOH fixe (1 g) dans le PExp-GCD-I

4.3 Modification chimique de la lignine par le glycidol – 2^{ème} partie

Cette deuxième partie du plan d'expérience sur le glycidol intitulé PExp-GCD-II a pour but de cibler les conditions de réactions optimales en s'appuyant sur les résultats obtenus pour le PExp-GCD-I. Grâce à la première partie, nous nous sommes rendu compte que les meilleurs rendements et les plus grandes quantités de OH aliphatiques étaient obtenus pour un faible dosage de lignine avec un haut dosage de NaOH. Le PExp-GCD-II consiste donc à élargir l'étude en ajoutant des essais dans cette zone optimale.

Tout comme pour le PExp-GCD-I, l'influence de la concentration en lignine et de la concentration en NaOH sera étudiée. Le ratio OH lignine/GCD, la masse totale de mélange, le temps de réaction et la température seront constants. Le ratio OH lignine/GCD sera toujours fixé à 1/0,3. Il s'agit d'un plan de type CCD orthogonal avec trois répétitions du point central centré en (-0,707 ; +0,707) (Tableau 4-14).

Tableau 4-14 Variables et niveaux du PExp-GCD-II

Niveau	Lignine (g)	NaOH (g)
- 1,707	2,41	
- 1,414	5,00	
- 0,707	11,25	
+ 0,707		0,78
+ 1,414		1,00
+ 1,707		1,09
Ratio OH/GCD 1/0,3, masse totale 100 g, température 70 °C et temps de réaction 3 h		

Le PExp-GCD-II est composé d'un nombre total de 18 essais. L'analyse suivante prend bien en compte les 6 nouveaux essais additionnés aux données du PExp-GCD-I, mais ces données ne sont pas présentées une nouvelle fois pour ne pas surcharger le rapport. Les

expériences ont été effectuées en ordre aléatoire en répartissant de la façon le plus uniforme possible les répétitions des points centraux qui apparaissent en bleu dans le Tableau 4-15.

Tableau 4-15 Essais du PExp-GCD

N° essai	Lignine (g)	NaOH (g)
PExp-GCD-13	11,25	0,78
PExp-GCD-14	2,41	0,78
PExp-GCD-15	11,25	0,78
PExp-GCD-16	5,00	1,00
PExp-GCD-17	11,25	0,78
PExp-GCD-18	11,25	1,09

Pour une meilleure visualisation, la répartition des essais du PExp-GCD-II peut être représentée graphiquement comme sur la Figure 4-28, avec l'essai central qui est répété 3 fois. Les « points étoiles » (points extrêmes) normalement situés à (-0,707 ; -0,293) et (+0,293 ; +0,707) que l'on peut retrouver sous la forme de carrés rouges n'ont pas été évalués, car les données acquises pour le PExp-GCD-I définissent suffisamment bien la zone. De plus, le point central de PExp-GCD-II est déjà placé dans l'ancien design.

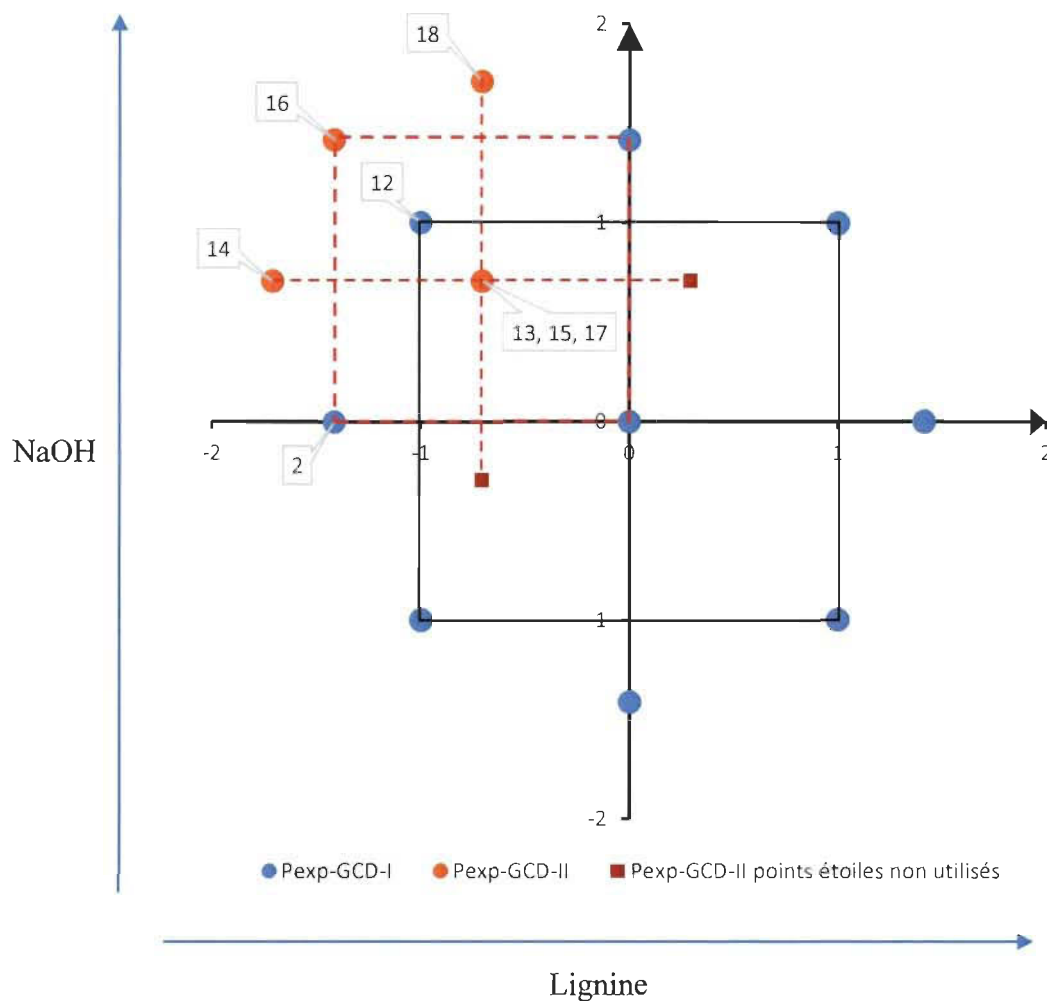


Figure 4-28 Représentation graphique du PExp-GCD-II

Encore une fois, dans le but de déterminer les conditions optimales de concentration en lignine et en NaOH pour réaliser la réaction du glycidol sur la lignine, les variables mesurées ont été le rendement massique total et les quantités d'hydroxyles aliphatiques et phénoliques déterminées par RMN du ^{31}P . Les résultats obtenus lors des différents essais sont récapitulés dans le Tableau 4-16.

Tableau 4-16 Résultats du PExp-GCD-II

Essai	Rendement massique (%)	OH aliphatiques (mmole/g)	OH phénoliques (mmole/g)
LowAsh	/	1,54	3,68
PExp-GCD-13	82,9	2,76	2,27
PExp-GCD-14	99,1	1,79	1,94
PExp-GCD-15	85,3	2,69	2,16
PExp-GCD-16	94,3	2,30	1,93
PExp-GCD-17	89,7	3,10	1,83
PExp-GCD-18	93,4	3,52	1,31

Au vu des résultats obtenus, l'essai 17 a été éliminé, car les OH phénoliques et aliphatiques ne sont pas concordant avec les autres répétitions. Cela ne pose pas de problème, car deux répétitions du point central sont suffisantes pour définir le modèle.

De plus, l'essai 2 a lui aussi été éliminé à la suite d'une erreur expérimentale. La lignine a été lavée à l'acide pour une autre expérience avant d'être analysée et les résultats ne concordent plus avec le PExp-GCD-II (même s'ils n'ont pas induit trop d'erreurs dans le PExp-GCD-I).

Enfin, l'essai 12 placé en (-1 ; +1) a donné 3,64 mmole/g de OH aliphatiques ce qui paraît surévalué compte tenu des résultats obtenus pour les points centraux 13 et 15 placés relativement proches. Il a donc lui aussi été mis de côté, la zone étant suffisamment bien définie par la répétition des nouveaux points centraux.

Les rendements massiques des essais rajoutés à PExp-GCD-II varient de 83 % à 99 % (Figure 4-29) avec une moyenne de 91 %, ce qui est excellent pour une application industrielle. L'essai 14 possédant 99 % de rendement est tout particulièrement intéressant sur le plan du rendement massique.

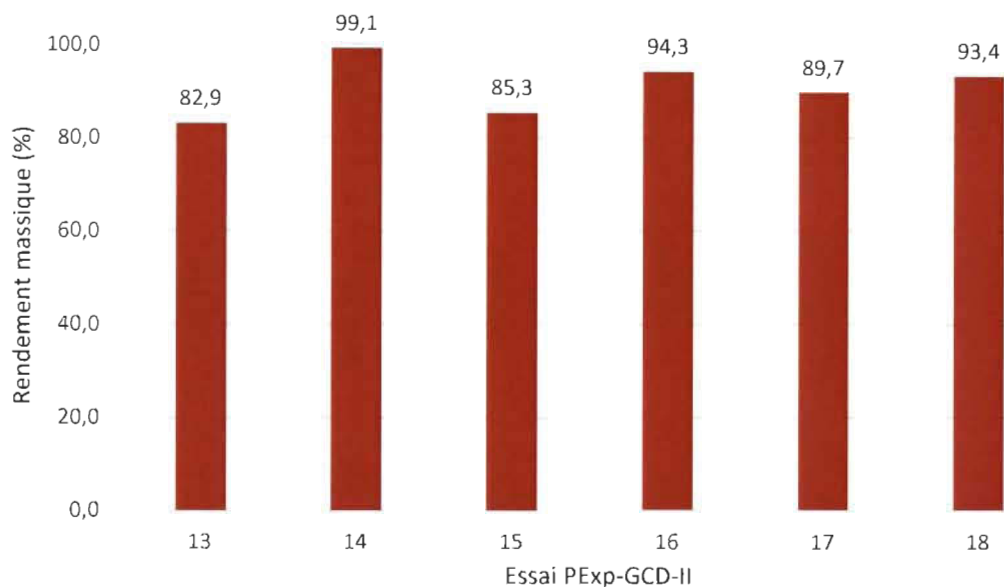


Figure 4-29 Rendements massiques obtenus pour le PExp-GCD-II

L'analyse de variance du Tableau 4-17 partitionne la variabilité du rendement massique pour chacun des effets. Dans ce cas-ci, trois effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 96 % de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 4-30 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontre bien l'excellente corrélation.

Tableau 4-17 Analyse de variance du rendement massique de PExp-GCD-II

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	356,6943	< 0,0001
NaOH	1	774,6151	< 0,0001
Lignine*Lignine	1	83,3998	0,0043
NaOH*NaOH	1	4,6946	0,3922
Lignine*NaOH	1	28,9488	0,0526
Défaut d'ajustement	3	48,0919	0,0263
R ²		0,97503	
R ² ajusté		0,96116	
Déviation standard des estimés		2,41	
Moyenne des Rendements		76,7 %	
Observations		15	

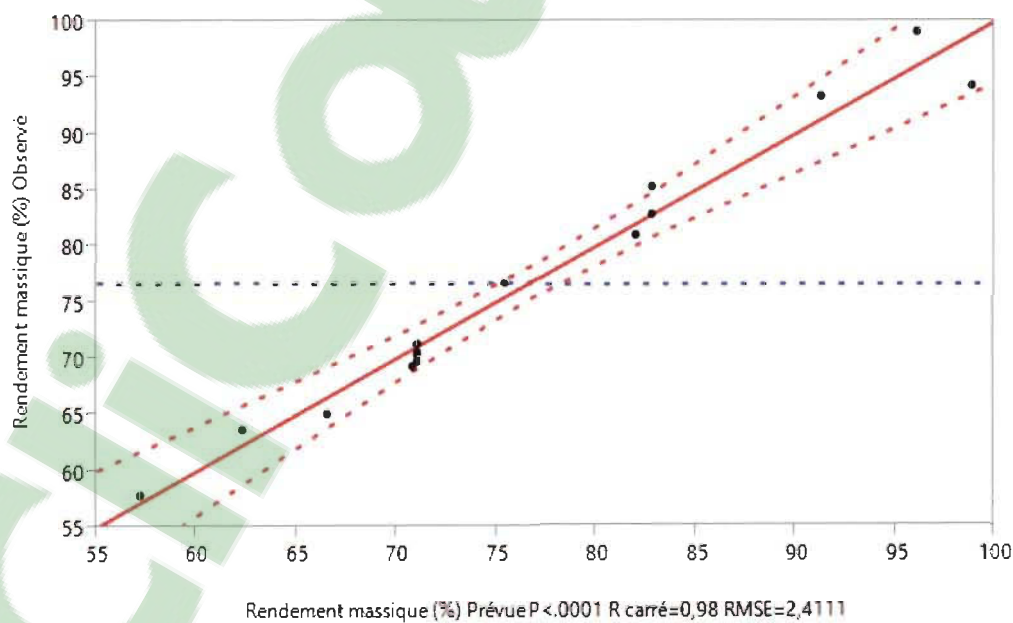


Figure 4-30 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour le rendement massique de PExp-GCD-II

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 2,41 ce qui signifie que les rendements des essais sont corrects à plus ou moins 2,41 %. Ceci ne représente que 3,1 % de la moyenne des rendements, ce qui est peu significatif. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une très bonne précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 4-31 démontre que le dosage de NaOH et de lignine ont l'effet le plus important comme pour le PExp-GCD-I, suivi du terme quadratique du dosage de la lignine. Cette fois-ci, l'interaction n'est plus un effet significatif.

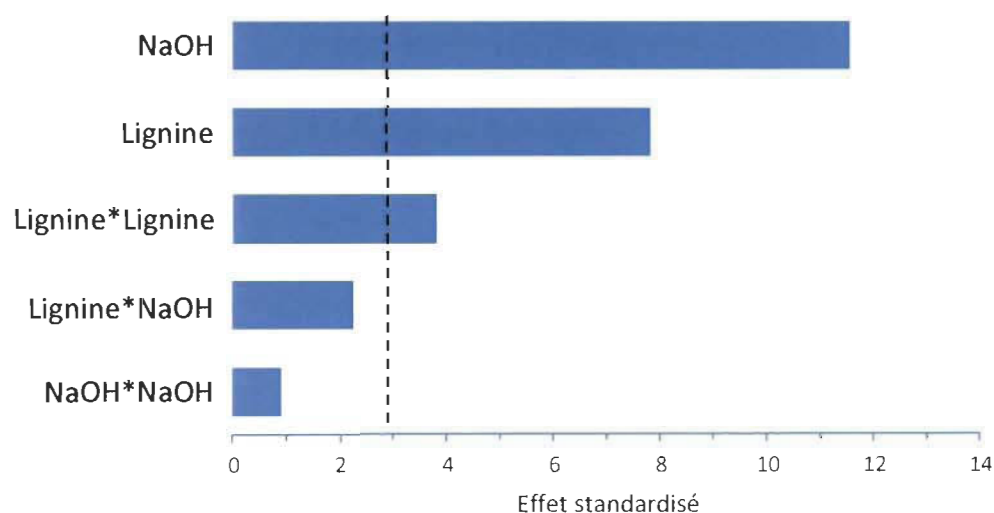


Figure 4-31 Diagramme de Pareto standardisé pour le rendement massique de PExp-GCD-II

L'analyse de variance du Tableau 4-18 de la quantité de OH phénoliques démontre que trois effets possèdent une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 84 % de la variabilité de la réponse ce qui est un peu faible mais suffisant. Effectivement, on peut constater cette corrélation des résultats sur la Figure 4-32 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites.

Tableau 4-18 Analyse de variance des OH aliphatiques de PExp-GCD-II

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	1,65770	0,0001
NaOH	1	2,47606	< 0,0001
Lignine*Lignine	1	0,09617	0,1570
NaOH*NaOH	1	0,47031	0,0077
Lignine*NaOH	1	0,09988	0,1500
Défaut d'ajustement	3	0,29369	0,1302
R ²		0,90009	
R ² ajusté		0,84458	
Déviations standard des estimés		0,201	
Moyenne des OH aliphatiques		2,62 mmole/g	
Observations		15	

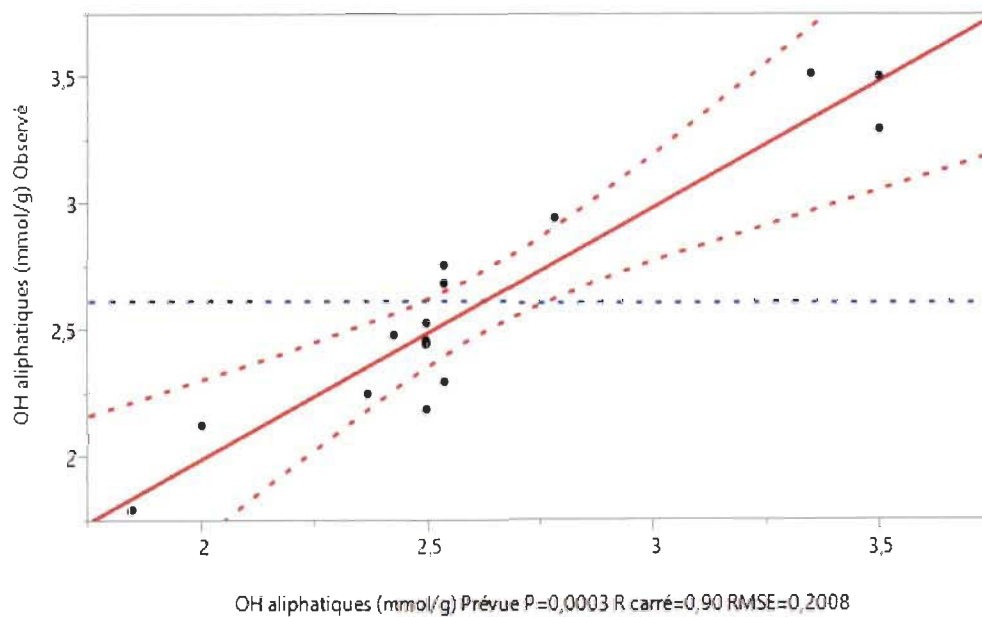


Figure 4-32 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-II

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,201 ce qui signifie que les quantités de OH aliphatiques des essais sont corrects à plus ou moins 0,201 mmole/g. Cette erreur représente 7,7 % de la moyenne des OH aliphatique, ce qui peut représenter un léger impact sur les résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 4-33 démontre que les dosages de NaOH et de la lignine sont encore une fois les plus importants, suivi de l'interaction.

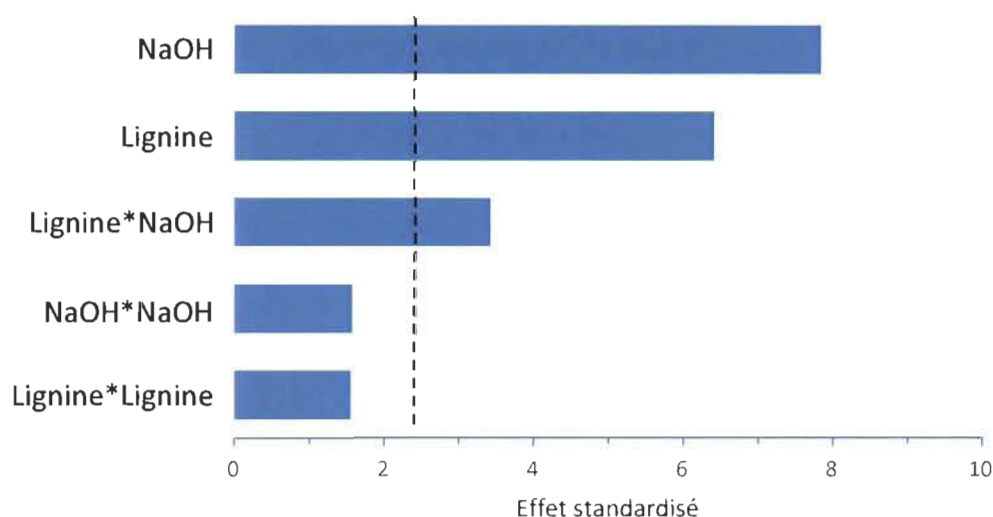


Figure 4-33 Diagramme de Pareto standardisé pour les OH aliphatiques de PExp-GCD-II

L'analyse de variance du Tableau 4-19 de la quantité de OH phénoliques démontre que deux effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95 %.

Le R^2 ajusté indique que le modèle explique plus de 86 % de la variabilité de la réponse ce qui est assez bon. La Figure 4-34 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontre bien la bonne corrélation.

Tableau 4-19 Analyse de variance des OH phénoliques de PExp-GCD-I

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Valeur-p
Lignine	1	0,55624	0,0156
NaOH	1	3,07553	< 0,0001
Lignine*Lignine	1	0,03711	0,4621
NaOH*NaOH	1	0,31671	0,0515
Lignine*NaOH	1	0,14875	0,1585
Défaut d'ajustement	3	0,53645	0,0114
R ²		0,91230	
R ² ajusté		0,86358	
Déviatoin standard des estimés		0,251	
Moyenne des OH phénoliques		2,73 mmole/g	
Observations		15	

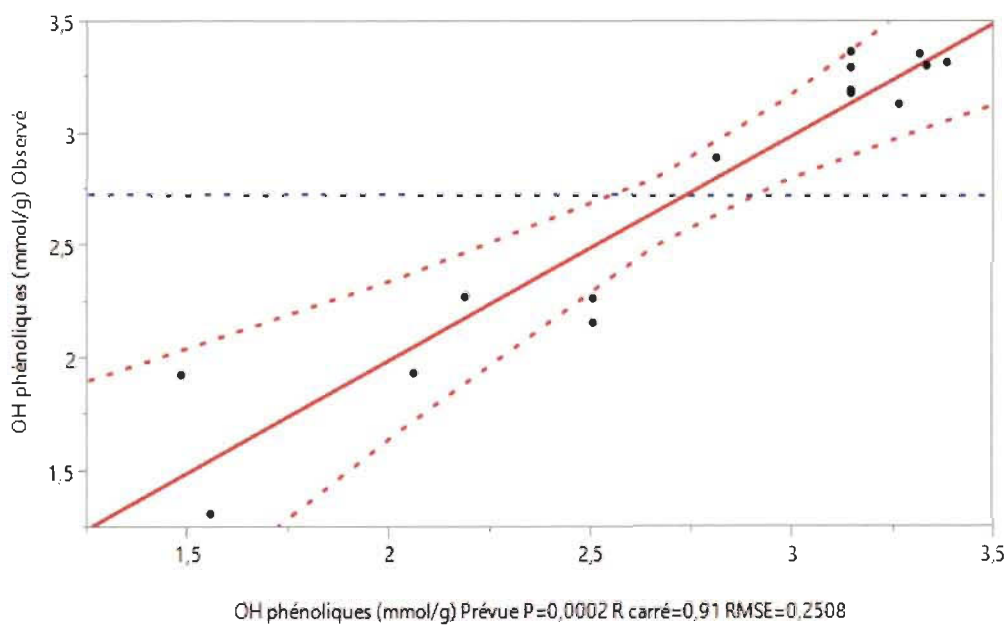


Figure 4-34 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour les OH phénoliques de PExp-GCD-II

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,251 ce qui signifie que les quantités de OH phénoliques des essais sont corrects à plus ou moins 0,251 mmole/g. Cette erreur représente 9,2 % de la moyenne des OH phénolique, ce qui peut représenter un certain impact sur les résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 4-35 démontre que les dosages de NaOH et de la lignine sont encore une fois les effets les plus importants.

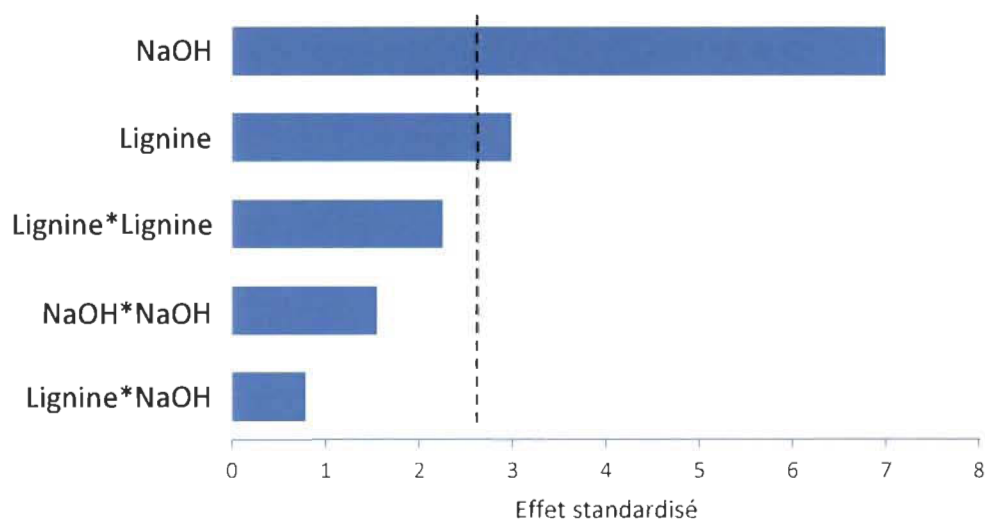


Figure 4-35 Diagramme de Pareto standardisé pour les OH phénoliques de PExp-GCD-II

Le profileur de prévision en Figure 4-36 permet de constater l'influence des dosages de lignine et de soude sur les résultats (rendements, OH aliphatiques, OH phénoliques). La courbe de désirabilité permet de constater pour quelles conditions les résultats sont les plus favorables, en fonction de la désirabilité qui est appliquée pour chaque variable. Dans le PExp-GCD-II, les désirabilités du rendement et des OH aliphatiques sont fixées à 1 tandis que celle des OH phénoliques est fixée à 0,4 car on souhaite malgré tout éviter leur diminution, même si ce n'est pas une priorité.

En maximisant la désirabilité, on constate que le dosage de lignine poussé au maximum et celui de NaOH poussé quasiment au maximum semblent donner les meilleurs résultats. A ces valeurs (lignine = 30 g ; NaOH = 0,967 g), les OH aliphatiques sont à des concentrations élevées soit 3,93 mmole/g, tout comme les phénoliques (2,70 mmole/g). Le rendement quant à lui est à 76,9 %. Le rendement et les aliphatiques pourraient être supérieurs en augmentant le dosage de NaOH mais nous aurions une perte des phénoliques.

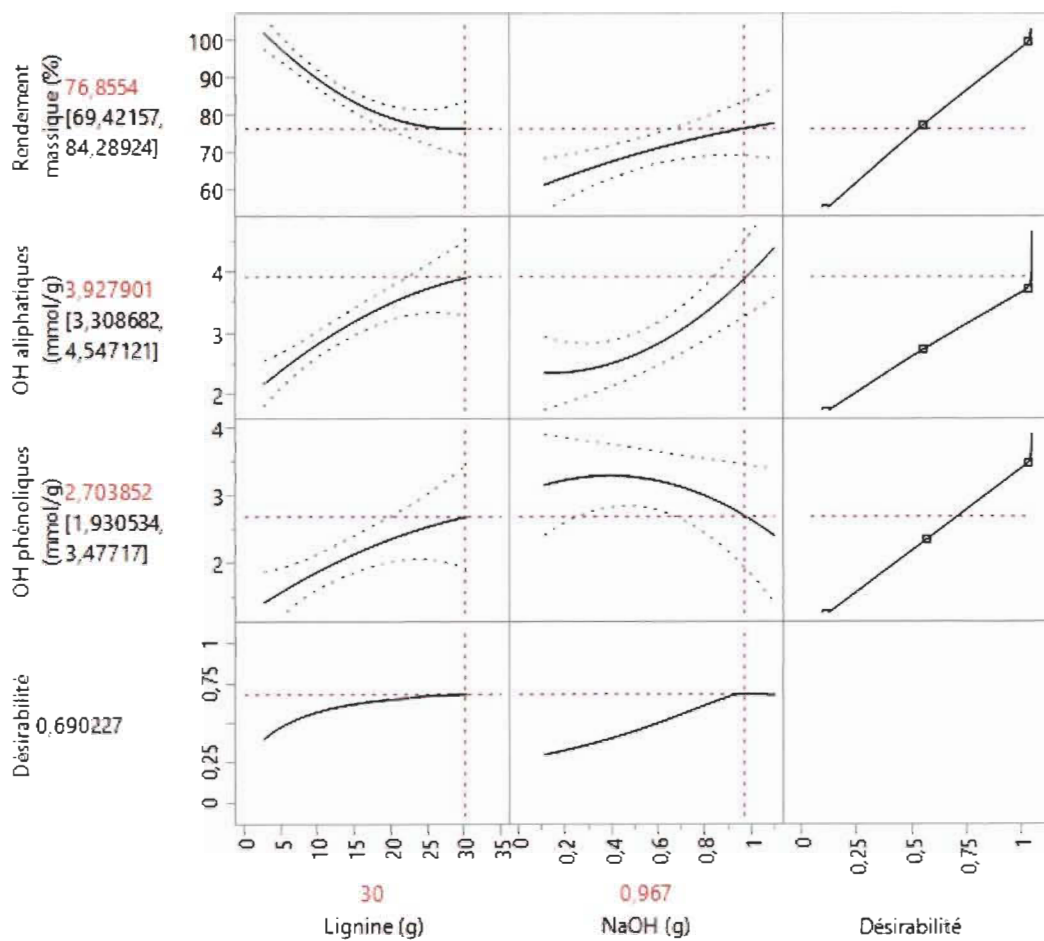


Figure 4-36 Profileur de prévision de PExp-GCD-II

En jouant sur la lignine pour un dosage fixe de NaOH de 1 g, on peut observer la variation des résultats dans le Tableau 4-20 et la Figure 4-37. On constate cette fois que le rendement évolue à l'inverse des aliphatiques. Cette différence d'observation avec le PExp-GCD-I est dû au fait que les points 2 et 12 ont été éliminés dans le PExp-GCD-II. Ces points surévaluaient les concentrations en aliphatiques et phénoliques, ce qui a induit une erreur dans le premier design. En réévaluant la zone des dosages « faible lignine, fort NaOH » du deuxième design, les résultats nous poussent plus dans la zone des dosages « forte concentration lignine, forte concentration de NaOH » comme on peut le constater sur la Figure 4-37. À ce stade là, il faut donc faire un choix et donner une priorité au rendement ou à la concentration d'hydroxyles aliphatiques pour trouver un juste milieu. Ceci va dépendre de l'application du polyol de lignine par la suite. Si un polyol possédant 2,53 mmole/g d'alcools aliphatiques est suffisant pour être utilisé dans un matériau, il pourra être produit avec un rendement de 98,9 %. En revanche, si une concentration plus élevée est nécessaire pour l'obtention d'un meilleur matériau, il faudra faire l'impasse sur le rendement. On pourra malgré tout obtenir un polyol possédant 4,05 mmole/g d'hydroxyles aliphatiques avec un rendement de 77,2 %.

Tableau 4-20 Analyse du profileur de prévision de PExp-GCD-II

Lignine (g)	NaOH (g)	OH aliphatiques (mmole/g)	OH phénoliques (mmole/g)	Rendement massique (%)
5	1	2,53	1,48	98,9
10	1	2,97	1,79	90,7
15	1	3,34	2,06	84,5
20	1	3,64	2,29	80,1
25	1	3,88	2,48	77,7
30	1	4,05	2,63	77,2

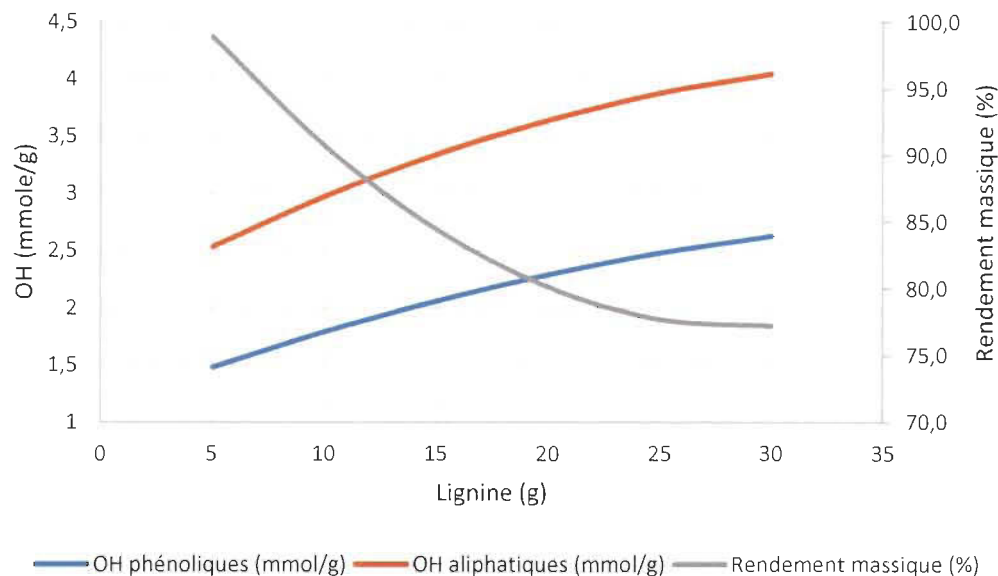


Figure 4-37 Variation des OH aliphatiques, phénoliques et du rendement en fonction du dosage de lignine pour le PExp-GCD-II

De plus, en observant les figures et tableaux précédents, on constate que le rendement atteint un plateau vers 77 % entre 25 et 30 g de lignine. L'augmentation du dosage de lignine peut donc potentiellement permettre d'obtenir plus de fonctions aliphatiques pour un rendement similaire.

4.4 Modification chimique de la lignine par l'épichlorhydrine

Le PExp-ECH est le même que celui appliqué pour le glycidol en première partie (PExp-GCD-I). Il a pour but d'optimiser les conditions de réaction de l'épichlorhydrine sur la lignine via l'étude de l'influence de la concentration en lignine et de la concentration en NaOH. Le ratio OH lignine/ECH, la masse totale de mélange, le temps de réaction et la température seront constants. Le ratio OH lignine/ECH a été fixé arbitrairement à 1/0,3. Il s'agit d'un plan de type CCD orthogonal avec quatre répétitions du point central (Tableau 4-21).

Le PExp-ECH est composé d'un nombre total de 12 essais. Les expériences ont été effectuées en ordre aléatoire en répartissant de la façon la plus uniforme possible les répétitions des points centraux qui apparaissent en bleu dans le Tableau 4-22.

Tableau 4-21 Variables et niveaux du PExp-ECH

Niveau	Lignine (g)	NaOH (g)
- 1,414	5,00	0,10
- 1	8,66	0,23
0	17,50	0,55
+ 1	26,34	0,87
+ 1,414	30,00	1,00
Ratio OH/ECH 1/0,3, masse totale 100 g, température 70 °C et temps de réaction 3 h		

Il faut noter qu'une erreur a été commise pour l'essai 4 : 4,70 g d'épichlorhydrine ont été utilisés au lieu de 4,21 ce qui équivaut à un ratio OH/ECH de 1/0,37 soit légèrement supérieur au 1/0,3 utilisé dans le reste du plan d'expérience.

Tableau 4-22 Essais du PExp-ECH

N° essai	Lignine (g)	NaOH (g)
PExp-ECH-1	17,50	0,55
PExp-ECH-2	5,00	0,55
PExp-ECH-3	17,50	0,10
PExp-ECH-4	26,34	0,23
PExp-ECH-5	17,50	0,55
PExp-ECH-6	30,00	0,55
PExp-ECH-7	17,50	0,55
PExp-ECH-8	17,50	1,00
PExp-ECH-9	8,66	0,23
PExp-ECH-10	17,50	0,55
PExp-ECH-11	26,34	0,87
PExp-ECH-12	8,66	0,87

4.4.1 Analyse thermogravimétrique

Les lignines modifiées du plan d'expérience ont ensuite été caractérisées par analyse thermogravimétrique. L'étude des courbes ATG des essais 1, 4, 7 et 12 (Figure 4-38), nous montre un profil sigmoïde simple comme pour l'expérience avec le glycidol (cf. 4.2.1). On en déduit qu'un seul produit se dégrade. En revanche là aussi, la lignine LowAsh subie une perte de masse légèrement plus importante lors de cette dégradation, mais qui reste minime.

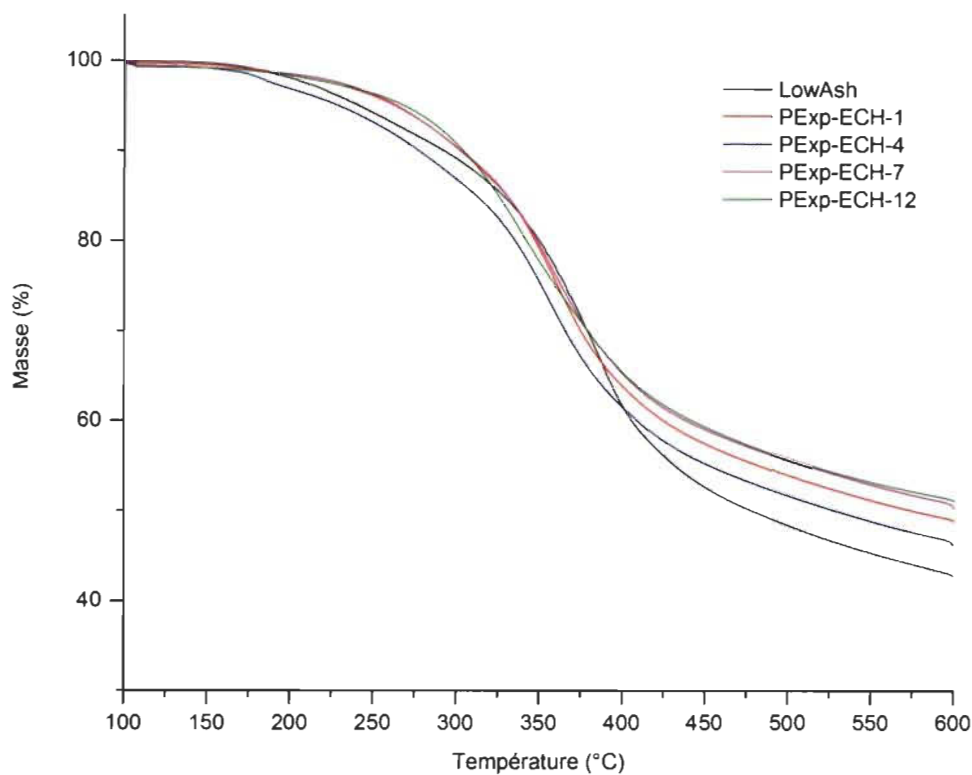


Figure 4-38 Courbes thermogravimétriques des PExp-ECH-1, 4, 7 et 12

La température de dégradation médiane principale TD_{50} de la lignine LowAsh se situe à 382,5 °C. Une fois que les lignines ont subi les modifications chimiques par l'épichlorhydrine, les températures de dégradations médianes principales TD_{50} se situent entre 341 et 362 °C, soit légèrement inférieures à celle de notre lignine non modifiée, comme on peut le constater sur les courbes DTG en Figure 4-39. La modification a donc tendance à diminuer légèrement la stabilité thermique de notre lignine. Comme pour le glycidol, cela peut s'expliquer par le fait que la chaîne d'épichlorhydrine greffée par formation d'un éther peut s'enlever facilement, diminuant la TD_{50} des lignines modifiées.

La modification de la lignine par l'épichlorhydrine entraîne donc une baisse de la stabilité mais induit une dégradation légèrement plus faible de celle-ci.

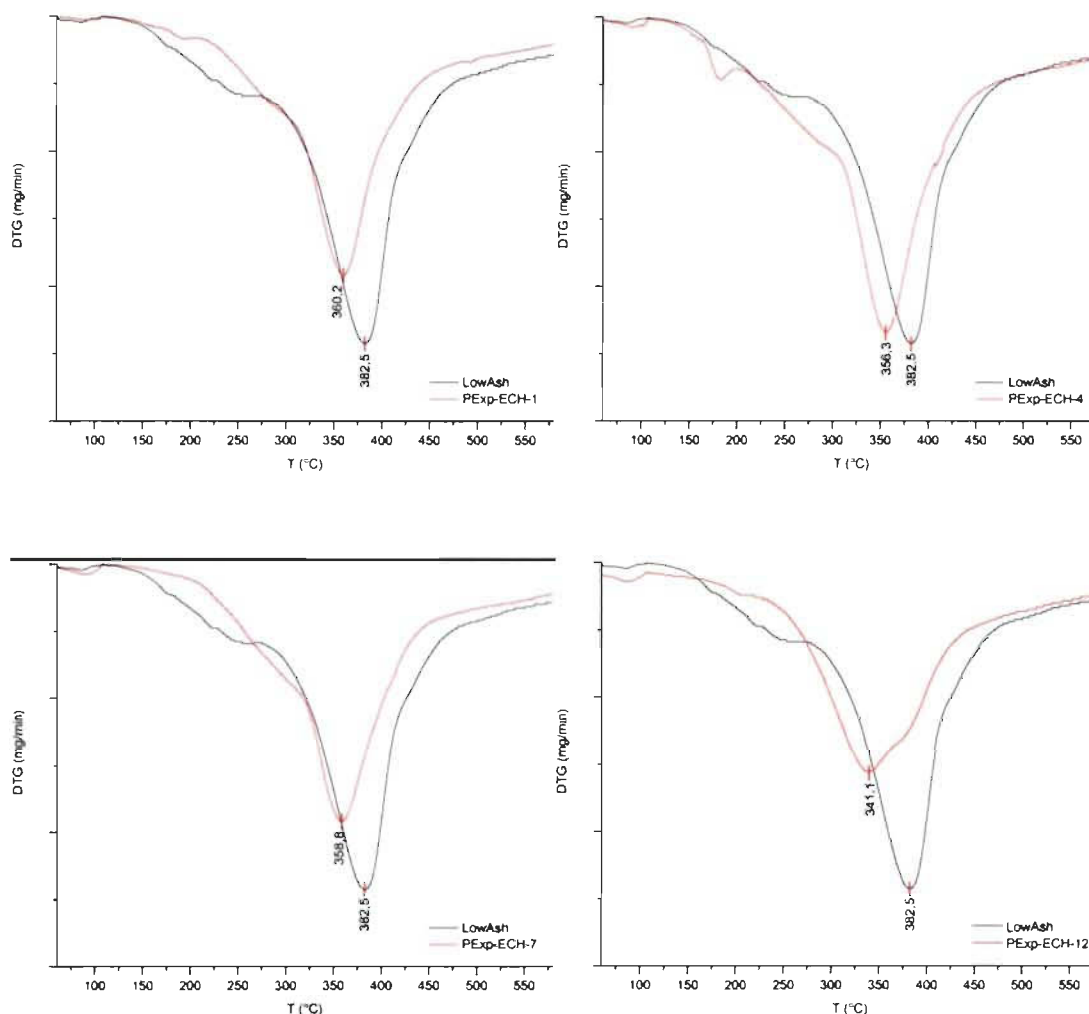


Figure 4-39 Influence de la modification chimique sur la stabilité thermique des échantillons PEXp-ECH-1, 4, 7 et 12

4.4.2 Spectroscopie RMN du ^{31}P

En analysant les spectres obtenus, on remarque que la zone des nouveaux hydroxyles aliphatiques est toujours comprise entre 144,0 et 145,5 ppm (Figure 4-40). Tout comme pour le PExp-GCD, ces aliphatiques contribuent en majorité à l'augmentation des aliphatiques totaux, mais la zone comprise entre 145,5 et 148,5 ppm subit aussi une augmentation. Les aliphatiques situés dans la zone des « aliphatiques créés » de la lignine LowAsh ont donc été soustraits ici aussi.

On peut retrouver dans le Tableau 4-23 un récapitulatif des résultats obtenus pour la quantification des hydroxyles. Les essais 2, 8 et 12 n'ont pu être analysés, car les lignines n'étaient plus solubles dans les solvants de RMN après modification.

Même si les résultats ne sont pas présentés, on peut noter que contrairement au PExp-GCD, les acides carboxyliques ont quasiment disparu après la réaction.

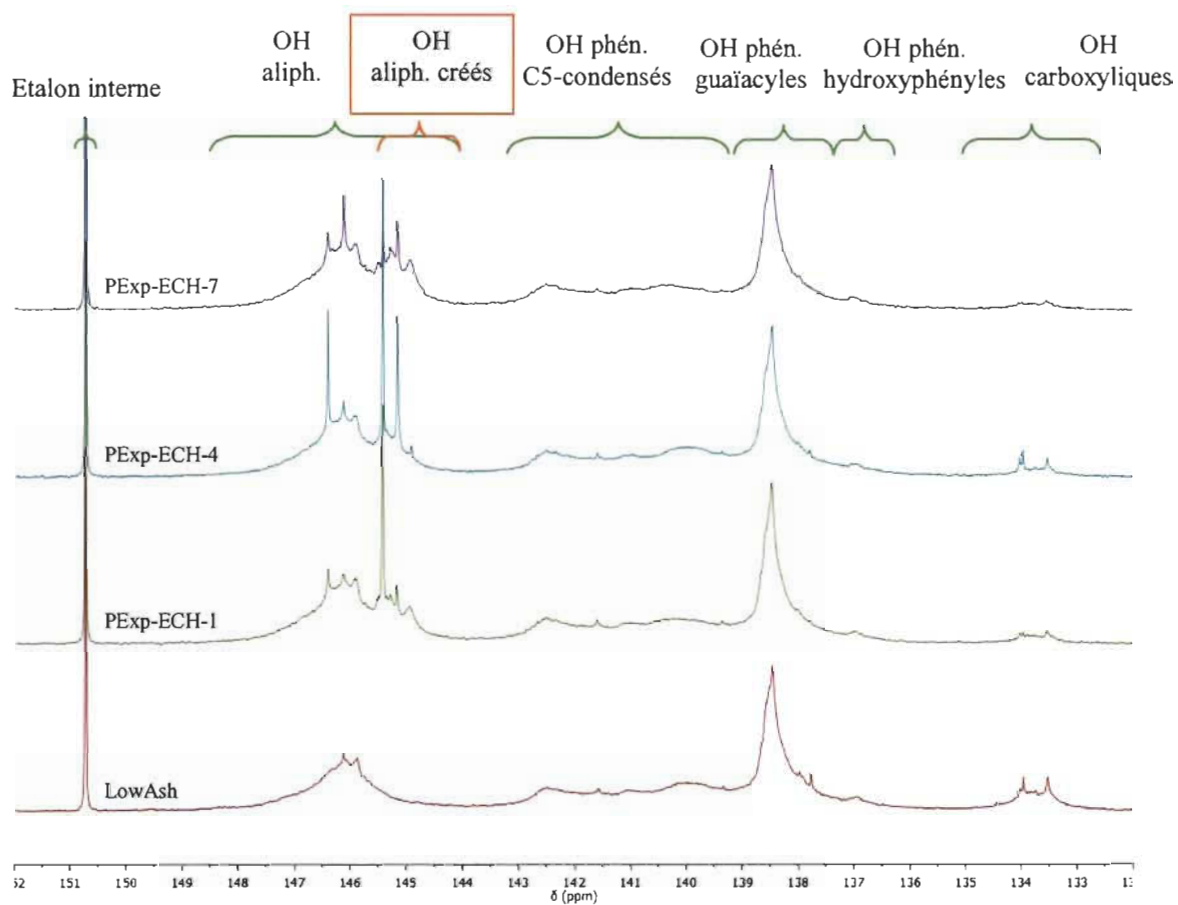


Figure 4-40 Spectres RMN du ^{31}P des lignines LowAsh, PExp-ECH-1, 4 et 7 (de bas en haut)

Sur l'histogramme présenté en Figure 4-41, on peut constater l'évolution des groupements alcools en fonction de l'essai réalisé. Ainsi, on peut remarquer que les hydroxyles aliphatiques situés à 1,54 mmole/g dans la LowAsh ont été augmentés jusqu'à 2,48 mmole/g pour l'essai 11. De plus, les phénoliques ont bien suivi une décroissance comme le veut la réaction que nous réalisons. Les hydroxyles totaux quant à eux étaient à 5,22 mmole/g dans la LowAsh et sont montés jusqu'à 5,59 mmole/g pour l'essai 4.

Tableau 4-23 Tableau récapitulatif des résultats obtenus en RMN du ^{31}P pour le PExp-ECH

PExp-ECH	OH Aliphatiques		OH Phénoliques			OH Totaux	
	Créés	Totaux	C5-Condensés	Guaiacyles	p-Hydroxy-phényles		
	mmole/g de lignine						
LowAsh	0,23	1,54	1,71	1,83	0,14	3,68	5,22
1	0,53	2,30	1,50	1,62	0,09	3,21	5,51
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	0,20	1,98	1,76	1,67	0,11	3,54	5,52
4	0,56	2,35	1,64	1,50	0,10	3,24	5,59
5	0,60	2,40	1,40	1,50	0,09	2,99	5,39
6	0,46	2,30	1,57	1,59	0,11	3,27	5,57
7	0,59	2,41	1,42	1,50	0,10	3,02	5,43
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	0,37	2,09	1,58	1,63	0,12	3,33	5,42
10	0,52	2,12	1,36	1,41	0,11	2,88	5,00
11	0,65	2,48	1,28	1,27	0,12	2,67	5,15
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Non Déterminé

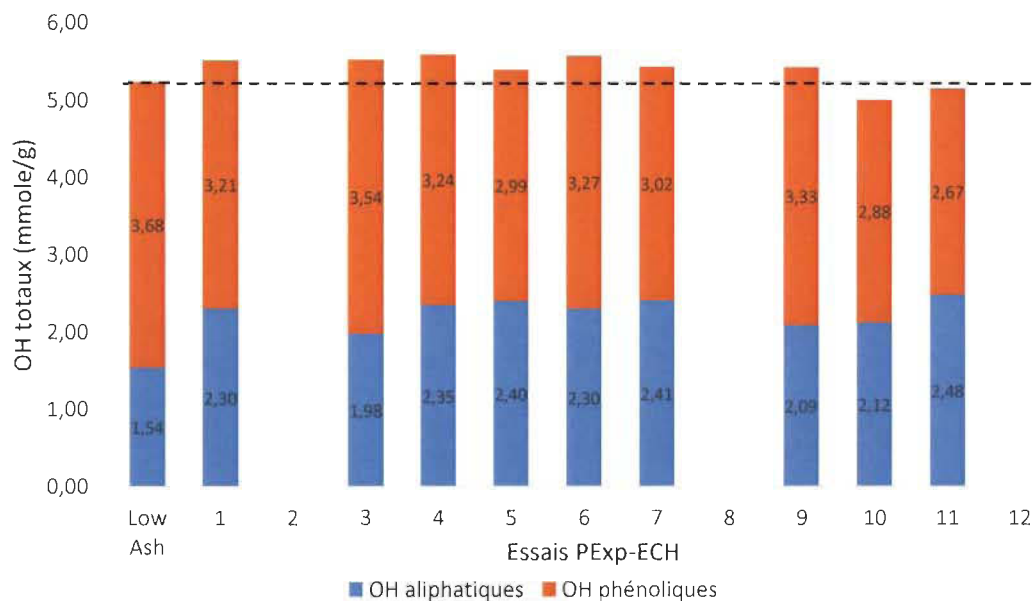


Figure 4-41 Evolution de la quantité totale de OH dans le PExp-ECH

En s'appuyant sur les Figure 4-42 et Figure 4-43 mettant en avant les gains en hydroxyles totaux et en hydroxyles aliphatiques, on peut constater que la réaction a permis dans la majorité des cas d'augmenter la quantité totale d'hydroxyles, et ce jusqu'à 7 % pour l'essai 4. De plus, les hydroxyles aliphatiques ont toujours subi une augmentation allant de 28 à 61 %, ce qui est un bon résultat.

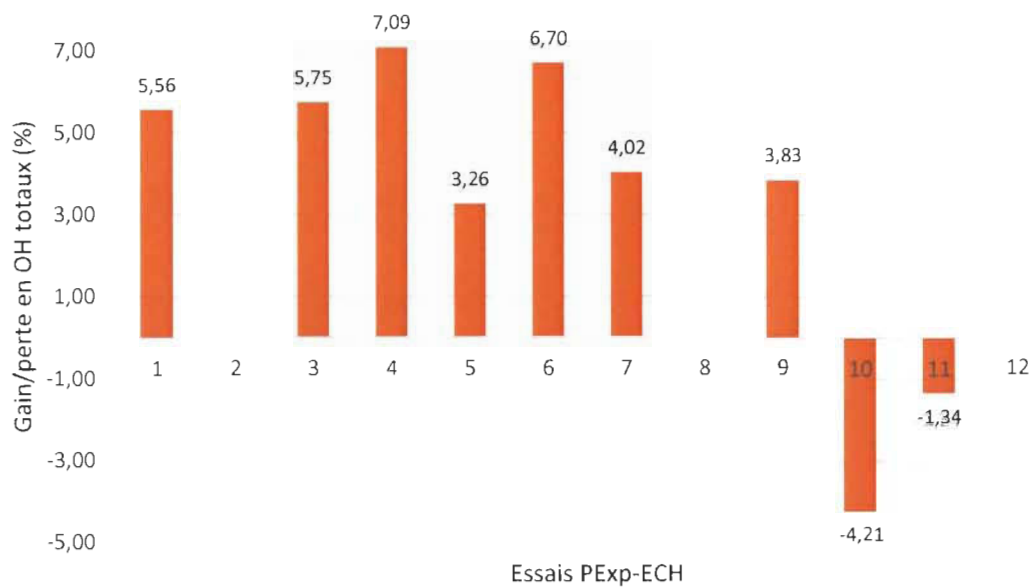


Figure 4-42 Evolution du gain ou de la perte en OH totaux dans le PExp-ECH

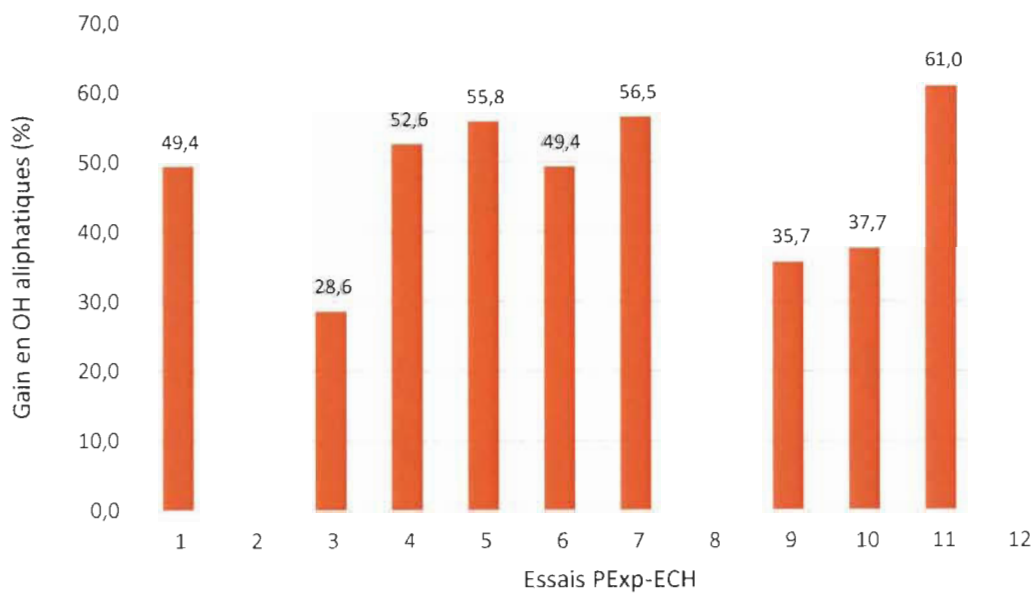


Figure 4-43 Evolution du gain en OH aliphatiques dans le PExp-ECH

4.4.3 Analyse statistique du plan d'expérience

Dans le but de déterminer les conditions optimales de concentration en lignine et en NaOH pour réaliser la réaction de l'épichlorhydrine sur la lignine, les variables mesurées ont été le rendement massique total et les quantités d'hydroxyles phénoliques et aliphatiques mesurées par RMN du ^{31}P . Les résultats obtenus lors des différents essais sont récapitulés dans le Tableau 4-24. Les rendements sont calculés de la façon suivante :

Rendement massique

$$= \frac{m \text{ produit finale}}{m \text{ lignine introduite} + m \text{ épichlorhydrine introduite} * \frac{75,10}{92,52}}$$

où 75,10/92,52 représente la correction de la perte de masse de l'épichlorhydrine lors du greffage.

Les rendements massiques du PExp-ECH varient de 23 % à 68 % (**Erreur ! Source du envoi introuvable.**) avec une moyenne de 50 %, ce qui est vraiment faible. Une grosse partie de la lignine est perdue lors des centrifugations mais cette étape pourrait très certainement être améliorée.

Tableau 4-24 Résultats du PExp-ECH

Essai	Rendement massique (%)	OH aliphatiques (mmole/g)	OH phénoliques (mmole/g)
LowAsh	/	1,54	3,68
PExp-ECH-1	46,2	2,30	3,21
PExp-ECH-2	48,3	ND	ND
PExp-ECH-3	31,7	1,98	3,54
PExp-ECH-4	54,3	2,35	3,24
PExp-ECH-5	43,1	2,40	2,99
PExp-ECH-6	23,2	2,30	3,27
PExp-ECH-7	47,5	2,41	3,02
PExp-ECH-8	61,6	ND	ND
PExp-ECH-9	66,3	2,09	3,33
PExp-ECH-10	45,4	2,12	2,88
PExp-ECH-11	60,8	2,48	2,67
PExp-ECH-12	68,0	ND	ND

*ND : non déterminé car insoluble lors de la mesure en RMN du ^{31}P

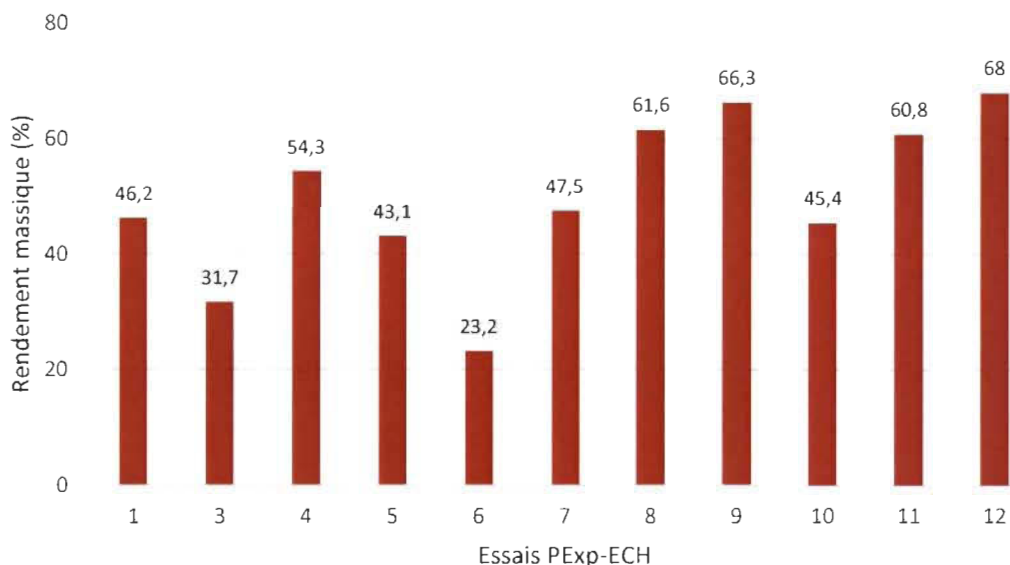


Figure 4-44 Rendements massiques obtenus pour le PExp-ECH

Comme on peut le constater dans le Tableau 4-24 et la Figure 4-45, les résultats obtenus pour les hydroxyles sont très proches et ne varient que faiblement. Pour les OH aliphatiques, la variation de l'étendue des résultats (entre 1,98 et 2,48 mmole/g) est presque égale à celle des points centraux (entre 2,12 et 2,41 mmole/g). Pour les OH phénoliques, la variation de l'étendue des résultats (entre 2,67 et 3,54 mmole/g) est aussi presque égale à celle des points centraux (entre 2,88 et 3,21 mmole/g). De ce fait, on peut considérer que les dosages de NaOH et de lignine n'ont qu'une faible influence sur la variation des résultats. Ces faibles variations ne permettent pas d'exploiter les résultats du plan d'expérience pour en tirer un modèle statistique. De plus, les essais qui n'ont pu être analysés en RMN du ^{31}P à cause d'un problème de solubilité sont tous répartis dans la même zone (Figure 4-46). Il est peu probable que ces points présentent de bonnes conditions, car la modification que l'on réalise doit augmenter la solubilité de la lignine. On peut émettre l'hypothèse que l'époxyde a été greffé, mais n'a pas été hydrolysé par la suite, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la solubilité de la lignine.

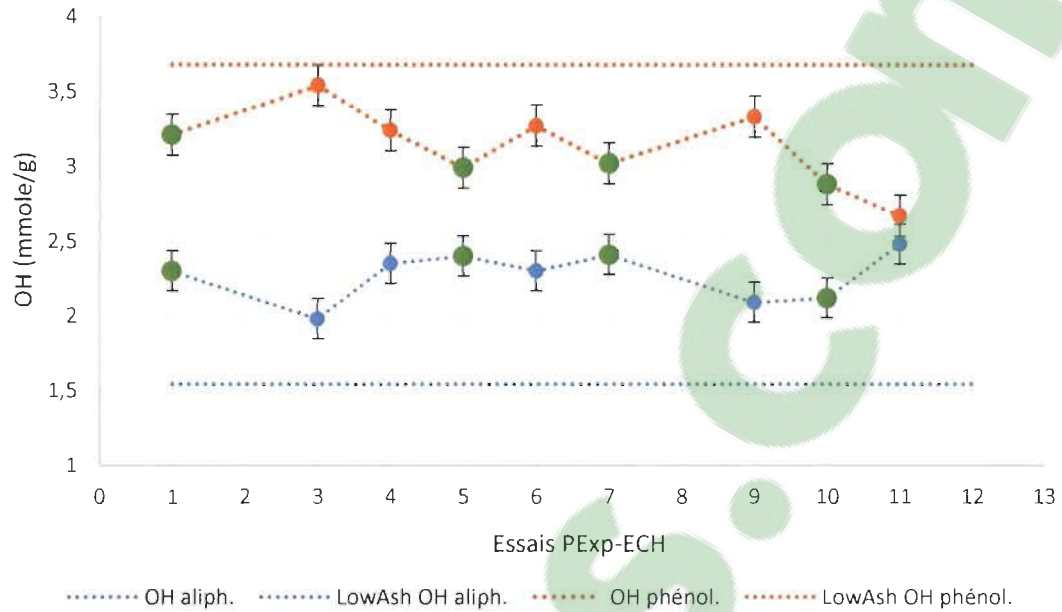


Figure 4-45 Evolution des OH aliphatiques et phénoliques en fonction de l'essai réalisé pour le PExp-ECH (répétitions points centraux en vert)

Malgré tout, on constate bien la cohérence entre la disparition des phénoliques et l'apparition des aliphatiques grâce à la Figure 4-45. Les barres d'erreurs montrent que la réaction permet bien d'augmenter les OH aliphatiques de façon conséquente comparée à la lignine LowAsh (Figure 4-43). De plus, malgré qu'on ne puisse exploiter le plan d'expérience de manière statistique, grâce à la Figure 4-46 représentant la répartition graphique des résultats OH aliphatiques/phénoliques dans le plan d'expérience, on peut constater que les résultats obtenus avec le plus de lignine sont les meilleurs.

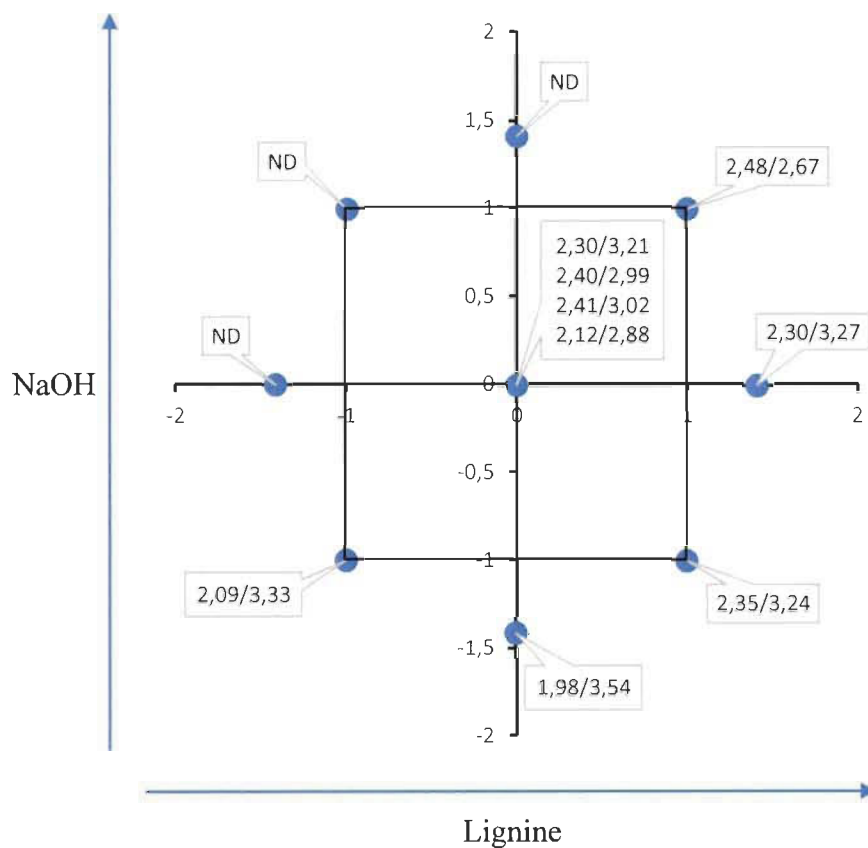


Figure 4-46 Représentation schématique de PExp-ECH avec résultats écrits sous forme OH aliphatiques/phénoliques (ND : insoluble lors de la mesure en RMN du ^{31}P)

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif de ce travail était l'élaboration d'un biopolyol à base de lignine pour une utilisation dans les polyuréthanes. La lignine possède plus de fonctions hydroxyles (OH) phénoliques que d'aliphatiques, hors ces dernières sont plus accessibles et donc plus réactives que les phénoliques. Afin d'augmenter la compatibilité de la lignine avec les matrices polyuréthanes, le nombre de fonctions hydroxyles aliphatiques a dû être augmenté par modification chimique. Pour ce faire, deux méthodes ont été étudiées sous forme de plan d'expérience pour déterminer l'influence des conditions de réaction sur les rendements et sur les fonctions alcools produites, et permettre ainsi de les optimiser par la suite.

La première modification consistait à faire réagir la lignine avec le glycidol (GCD) en milieu alcalin. Cette réaction permettait de greffer un propylène glycol sur des fonctions hydroxyles phénoliques de la lignine, les convertissant en hydroxyles aliphatiques et faisant gagner par la même occasion un hydroxyle aliphatique de plus. L'influence des dosages en lignine et en hydroxyde de sodium (NaOH) a été étudiée. Le ratio (OH totaux lignine/GCD) est resté constant, soit 1/0,3. La température et le temps de réaction ont aussi été fixés respectivement à 70 °C et 3 h. La détermination des hydroxyles par RMN du ³¹P et l'exploitation statistique du plan d'expérience nous ont permis de conclure qu'une augmentation de la concentration de la lignine favorise une augmentation des OH aliphatiques et phénoliques, mais induit une diminution du rendement, alors qu'une augmentation de NaOH favorise les OH aliphatiques et le rendement, mais diminue les OH phénoliques. Il est possible d'obtenir aux conditions maximales de dosages, soit 30 g de lignine et 1 g de NaOH, un rendement de 77,2 % pour des concentrations en alcools aliphatiques et phénoliques de 4,05 mmole/g et 2,63 mmole/g. Ceci représente une augmentation de 163 % en aliphatiques et une perte de 29 % en phénoliques.

La seconde modification consistait à époxyder la lignine par l'épichlorhydrine (ECH) en milieu alcalin. L'époxyde greffé devait ensuite être hydrolysé toujours en présence de

NaOH. Ces deux réactions permettraient de greffer un propylène glycol tout comme pour la méthode au glycidol, permettant ainsi de convertir un OH phénolique en un aliphatique et permettant un gain d'un aliphatique supplémentaire. L'influence des dosages en lignine et en hydroxyde de sodium (NaOH) a été étudiée de la même façon que pour le plan d'expérience sur le glycidol, cependant, les faibles écarts des résultats entre les essais n'ont pas permis de les exploiter statistiquement. Malgré tout, cette modification a permis d'obtenir des concentrations en OH aliphatiques et phénoliques de 2,48 mmole/g et 2,67 mmole/g pour des dosages en lignine et NaOH respectivement de 26,34 g et 0,87 g. Ceci représente une augmentation de 61 % en aliphatiques et une perte de 27 % en phénoliques.

La modification par le glycidol apparaît donc comme la meilleure voie pour augmenter le nombre de fonctions hydroxyles aliphatiques sans trop diminuer le nombre d'hydroxyles phénoliques de la lignine, et ce tout en gardant un rendement relativement élevé. De plus, l'utilisation d'un fort dosage en lignine est préférable pour l'industrie. Le biopolyol obtenu paraît prometteur pour l'incorporation dans les polyuréthanes au vu du gain théorique de 163 % en aliphatiques.

Pour la suite, il serait bon d'étudier l'influence de la concentration en glycidol qui est restée fixe jusqu'à présent. Le ratio (OH lignine)/GCD utilisé n'étant que de 1/0,3, nous pouvons espérer une grande marge de progression dans les résultats. Cependant, le but étant d'introduire de la lignine à moindre coût dans les polyuréthanes et non pas du glycidol, la modification que nous avons déjà atteinte pourrait s'avérer suffisante à passer la barre des 30 % de lignine dans les mousses de polyuréthanes.

La suite logique serait donc d'effectuer la synthèse de polyuréthanes en incorporant la lignine modifiée par le glycidol comme biopolyol. Il faudrait déterminer le taux d'hydroxyle cible qui permettrait d'obtenir une bonne réactivité avec les isocyanates et ainsi évaluer l'importance de la modification à effectuer sur la lignine. Enfin, les essais de synthèse de polyuréthane permettraient de déterminer à quelle hauteur le biopolyol pourrait être introduit et les propriétés des polyuréthanes ainsi obtenus pourraient être étudiées.

Bibliographie

- [1] P. Mangin, “L’avenir de l’industrie papetière,” *Blogue Mauricie*, Mai-2012.
- [2] Y. Li and A. J. Ragauskas, “Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 210–224, Jul. 2012.
- [3] D. Schorr, “Caractérisation et modification des lignines industrielles,” Université Laval, Québec, Canada, 2014.
- [4] G.-Y. Liu, X.-Q. Qiu, and D.-S. Xing, “Phenolation modification of wheat straw soda lignin and its utilization in preparation of lignin-based phenolic formaldehyde resins adhesive,” *Gao Xiao Hua Xue Gong Cheng Xue Bao* *Journal Chem. Eng. Chin. Univ.*, vol. 21, no. 4, pp. 678–684, 2007.
- [5] “Resources to Reserves 2013,” *Int. Energy Agency*, p. 272, 2013.
- [6] C. Olsson and G. Westm, “Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications,” in *Cellulose - Fundamental Aspects*, T. G. M. Van De Ven, Ed. InTech, 2013.
- [7] A. J. Ragauskas, “Overview of the Fundamental Chemical Components of Wood Emphasis on Carbohydrates.”
- [8] A. Diop, “Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine kraft de la liqueur noire,” Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 2014.
- [9] S. H. Ghaffar and M. Fan, “Lignin in straw and its applications as an adhesive,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 48, pp. 92–101, 2014.
- [10] S. Laurichesse and L. Avérous, “Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1266–1290, Jul. 2014.

- [11] M.-C. Trouy-Triboulot and P. Triboulot, "Matériau bois - Structure et caractéristiques," *Tech. Ing.*, no. C925, Oct. 2012.
- [12] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, M. C. Brochier-Salon, W. Thielemans, and M. N. Belgacem, "Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3008–3017, Sep. 2008.
- [13] F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry," *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 2, pp. 131–141, Sep. 2004.
- [14] G. Christiansen, "Update on the 'First Commercial LignoBoost™ Project,'" presented at the 5th International BioEnergy Conference and Exhibition, Prince George, British Columbia, 2012.
- [15] H. Yoshida, R. Mörck, K. P. Kringstad, and H. Hatakeyama, "Kraft lignin in polyurethanes I. Mechanical properties of polyurethanes from a kraft lignin–polyether triol–polymeric MDI system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 3, pp. 1187–1198, Aug. 1987.
- [16] C. Ciobanu, M. Ungureanu, L. Ignat, D. Ungureanu, and V. I. Popa, "Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method," *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 2, pp. 231–241, Sep. 2004.
- [17] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, and M. N. Belgacem, "Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 5, pp. 2583–2589, Mar. 2009.
- [18] H. Nadji, C. Bruzzèse, M. N. Belgacem, A. Benaboura, and A. Gandini, "Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 10, pp. 1009–1016, Oct. 2005.

- [19] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, and M. N. Belgacem, "Polyurethanes as a viable route to valorise lignin," 2010.
- [20] B. Ahvazi, O. Wojciechowicz, T.-M. Ton-That, and J. Hawari, "Preparation of Lignopolyols from Wheat Straw Soda Lignin," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 19, pp. 10505–10516, Oct. 2011.
- [21] H. Sadeghifar, C. Cui, and D. S. Argyropoulos, "Toward Thermoplastic Lignin Polymers. Part 1. Selective Masking of Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignins via Methylation and Oxypropylation Chemistries," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 51, pp. 16713–16720, Dec. 2012.
- [22] C. Sasaki, M. Wanaka, H. Takagi, S. Tamura, C. Asada, and Y. Nakamura, "Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, pp. 757–761, May 2013.
- [23] Z. Wang, N. Bo, Y. Liu, G. Yang, Y. Liu, and Y. Zhao, "Preparation of lignin-based anion exchangers and their utilization for nitrate removal," *BioResources*, vol. 8, no. 3, pp. 3505–3517, 2013.
- [24] X. Liu, H. Zhu, C. Qin, J. Zhou, J. R. Zhao, and S. Wang, "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by aminated epoxy-lignin," *BioResources*, vol. 8, no. 2, pp. 2257–2269, 2013.
- [25] T. Malutan, R. Nicu, and V. I. Popa, "Lignin modification by epoxidation," *BioResources*, vol. 3, no. 4, pp. 1371–1376, 2008.
- [26] P. Feng and F. Chen, "Preparation and characterization of acetic acid lignin-based epoxy blends," *BioResources*, vol. 7, no. 3, pp. 2860–2870, 2012.
- [27] N.-E. El Mansouri, Q. Yuan, and F. Huang, "Synthesis and characterization of kraft lignin-based epoxy resins," *BioResources*, vol. 6, no. 3, pp. 2492–2503, 2011.
- [28] H. Pan, G. Sun, and T. Zhao, "Synthesis and characterization of aminated lignin," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 59, pp. 221–226, 2013.

- [29] G.-H. Delmas, “La Biolignine™: Structure et Application à l’élaboration de résines époxy,” 2011.
- [30] D. Saidane, J.-C. Barbe, M. Birot, and H. Deleuze, “Preparation of functionalized Kraft lignin beads,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 2, pp. 1184–1189, Apr. 2010.
- [31] G.-H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. L. Bigot, and M. Delmas, “Biolignin™ based epoxy resins,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 3, pp. 1863–1872, Feb. 2013.
- [32] T. That, “Cardanol-lignin-based polyurethanes,” *Polym. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 13–16, 1996.
- [33] C. A. B. Cateto, “Lignin-Based Polyurethanes: Characterisation, Synthesis and Applications,” Universidade do Porto, 2008.
- [34] M. Balakshin and E. Capanema, “On the Quantification of Lignin Hydroxyl Groups With ³¹P and ¹³C NMR Spectroscopy,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 220–237, May 2015.
- [35] N. Cachet, S. Camy, B. Benjelloun-Mlayah, J.-S. Condoret, and M. Delmas, “Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 58, pp. 287–297, Jul. 2014.
- [36] O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés, and J. Labidi, “Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 72, pp. 46–53, Oct. 2015.
- [37] S. H. Ghaffar and M. Fan, “Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw,” *Biomass Bioenergy*, vol. 57, pp. 264–279, Oct. 2013.
- [38] A. Granata and D. S. Argyropoulos, “2-Chloro-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed

- and condensed phenolic moieties in lignins," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1538–1544, 1995.
- [39] Y. Archipov, D. S. Argyropoulos, H. I. Bolker, and C. Heitner, "31P NMR Spectroscopy in Wood Chemistry. I. Model Compounds," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 137–157, Jun. 1991.
- [40] D. S. Argyropoulos, H. I. Bolker, C. Heitner, and Y. Archipov, "31P NMR Spectroscopy in Wood Chemistry Part V. Qualitative Analysis of Lignin Functional Groups," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 187–212, Jun. 1993.
- [41] D. Argyropoulos, "Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Lignins, a New Tool for the Lignin Chemist," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 45–63, Feb. 1994.
- [42] D. S. Argyropoulos, "31P NMR in wood chemistry: A review of recent progress," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 21, no. 3–5, pp. 373–395, 1995.
- [43] L. G. Akim, D. S. Argyropoulos, L. Jouanin, J.-C. Leplé, G. Pilate, B. Pollet, and C. Lapiere, "Quantitative 31P NMR spectroscopy of lignins from transgenic poplars," *Holzforschung*, vol. 55, no. 4, pp. 386–390, 2001.
- [44] K. P. Chan, D. S. Argyropoulos, D. M. White, G. W. Yeager, and A. S. Hay, "Facile quantitative analysis of hydroxyl end groups of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)s by 31P NMR spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 27, no. 22, pp. 6371–6375, 1994.
- [45] D. Argyropoulos, "Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Six Soluble Lignins," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 65–82, Feb. 1994.
- [46] A. Guerra, I. Filpponen, L. A. Lucia, and D. S. Argyropoulos, "Comparative Evaluation of Three Lignin Isolation Protocols for Various Wood Species," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 26, pp. 9696–9705, Dec. 2006.

- [47] M. Zawadzki and A. Ragauskas, "N-hydroxy compounds as new internal standards for the ^{31}P -NMR determination of lignin hydroxy functional groups," *Holzforschung*, vol. 55, no. 3, pp. 283–285, 2001.
- [48] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, M. C. Brochier-Salon, W. Thielemans, and M. N. Belgacem, "Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: A comparative study on hydroxyl group determination," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3008–3017, Sep. 2008.
- [49] E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, and J. F. Kadla, "A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 7, pp. 1850–1860, Apr. 2004.
- [50] Z. Xia, L. G. Akim, and D. S. Argyropoulos, "Quantitative ^{13}C NMR Analysis of Lignins with Internal Standards," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 8, pp. 3573–3578, Aug. 2001.
- [51] C. Boujard, N. Foray, and J. C. Caudron, "Panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage." ADEME, Février 2014.
- [52] J.-C. Berthier, "Polyuréthanes PUR," *Tech. L'ingénieur*, pp. 1–20, 2009.
- [53] P. Ni and R. W. Thring, "Synthesis of Polyurethanes from Solvolysis Lignin Using a Polymerization Catalyst: Mechanical and Thermal Properties," *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 52, no. 8, pp. 685–707, Aug. 2003.
- [54] M. Takase, "The Role of Silicone Surfactants as Surface Tension Reducing Agents in Polyurethane Foam." Dow Corning Toray Co., Ltd.
- [55] "Dow Polyurethanes - Surfactants Role in Foam Formulations," *Dow*, Décembre-2014. [En ligne]. Disponible : http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5709/~~/dow-polyurethanes---surfactants-role-in-foam-formulations.

- [56] X. Pan and J. N. Saddler, "Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 6, no. 1, p. 12, Jan. 2013.
- [57] *JMP Pro*. SAS Institute, 2013.