



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Sciences et Génie de l'environnement**

**Option : Génie des procédés de l'environnement**

### Thème

**Valorisation d'un déchet : Extraction de la lignine Organosolv**

Présenté par

- 1- KANTE Oumar Komo
- 2- TRAORE Fata

Soutenu le 25/06/ 2020 devant le jury composé de :

Président : M <sup>r</sup> R.D. MEROUANI	Pr	Université de Mostaganem
Examineur : M <sup>r</sup> M. TERMOUL	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur ; M <sup>me</sup> A. DRIOUCH	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de Mr **Abdelhadi BENTOUAMI** professeur à l'université de Mostaganem et le directeur du laboratoire. Nous tenons à lui exprimer notre profond remerciement pour nous avoir autorisé l'accès à son laboratoire.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre promotrice, **Mme DRIOUCH Aouatef**, pour son encadrement, ses conseils, son orientation, sa disponibilité à toute épreuve, et pour la confiance qu'elle nous a accordé,

Nos sincères considérations et remerciements sont aussi exprimés aux membres du jury : **Mr MEROUANI Reda Djillali**, Professeur à l'université de Mostaganem ; pour l'honneur qu'il nous fait par sa présence en qualité de président du jury. Et **Mr TERMOUL Mourad**, Maître de conférences B pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nos remerciements vont également à **Melle BENMERZOUKA Amina**, doctorante à l'université de Mostaganem, pour son aide et sa disponibilité.

Nos remerciements sont adressés également à toute personne ayant manifesté un intérêt particulier à notre travail en lisant ce manuscrit.

## **DEDICACES**

Je dédie ce travail avec grand honneur :

A mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de toutes mes années d'étude avec tous les moyens. Leurs sacrifices et leurs soutiens m'ont donné confiance, courage et détermination pour ce travail.

A ma chère collègue, TRAORE Fata qui a partagé ce travail avec moi.

A mes frères, ami(e)s et sœur, ainsi qu'à tous ceux que j'aime

**KANTE OUMAR KOMO**

## **DEDICACES**

Je dédie ce modeste travail :

A Dieu le tout puissant et le très miséricordieux pour ses bienfaits.

A la mémoire de ma mère qu'Allah l'agrée dans son vaste paradis.

A mon père pour son soutien moral et financier tout au long de mon cursus universitaire.

A toute ma famille pour leurs encouragements qui m'ont donné tant de motivations.

A mes adorables amies surtout KONE Sanaba et DIARRA Maïmouna pour leurs conseils et leurs soutiens.

Sans oublier mon binôme KANTE Oumar Komo pour l'aide et l'effort qu'il a fourni pour ce travail.

**TRAORE FATA**

## **Résumé**

L'utilisation des ressources fossiles dans les industries de polymères et des matériaux a fait le sujet de plusieurs débats concernant les problématiques environnementales et les coûts élevés. Les industries s'orientent vers l'utilisation de nouvelles ressources renouvelables et naturelles extraites de la biomasse lignocellulosique. La sciure de bois se présente comme une solution, c'est un déchet issu de la transformation industrielle du bois et contient un polymère bio-sourcé qui est la « Lignine ». Ce polymère a été extrait par le procédé Alcell, Ce procédé organosolv a été choisi pour ses performances en protection environnementale et le type de lignine obtenue est dépourvu de soufre. De plus les lignines organosolv sont celles qui présentent le plus fort taux de lignine total. L'extraction a permis d'extraire de la lignine avec un rendement moyen de 63,34 %. La lignine organosolv obtenue est caractérisée par 80,52% de matière organique et de 81,57% de matière sèche. La lignine purifiée a ensuite été caractérisée d'un point de vue structurel par spectroscopie IRTF.

Mots clés : Biomasse, Lignine, Alcell, organosolv, ressources renouvelables

## **Abstract**

The use of fossil resources in the polymer and materials industries has been the subject of several debates on environmental issues and high costs. Industries are moving towards the use of new renewable and natural resources extracted from lignocellulosic biomass. Sawdust presents itself as a solution, it is a waste resulting from the industrial transformation of wood and contains a bio-sourced polymer which is "Lignin". This polymer was extracted by the Alcell process. This organosolv process was chosen for its performance in environmental protection and the type of lignin obtained is devoid of sulfur. In addition, organosolv lignins are those which have the highest level of total lignin. The extraction made it possible to extract lignin with an average yield of 63.34%. The organosolv lignin obtained is characterized by 80.52% of organic matter and 81.57% of dry matter. The purified lignin was then structurally characterized by IRTF spectroscopy.

Keywords : Biomass, Lignin, Alcell, organosolv, renewable resources

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>I. Les lignocelluloses.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Composition de la lignocellulose.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. La cellulose.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. L'hémicellulose .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.3 La lignine.....</b>	<b>4</b>
<b>II. Mode d'extraction de la lignine.....</b>	<b>6</b>
<b>III. La lignine organosolv.....</b>	<b>7</b>
<b>IV. Caractérisation de la lignine Organosolv.....</b>	<b>9</b>
<b>IV.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>9</b>
<b>IV.2 Taux de cendres.....</b>	<b>10</b>
<b>IV.3 Taux d'humidité .....</b>	<b>10</b>
<b>IV.4 Taux de lignine total .....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>I. Introduction.....</b>	<b>12</b>
<b>II. Préparation de la sciure de bois .....</b>	<b>12</b>
<b>III. Caractérisations chimiques de la fibre de bois .....</b>	<b>13</b>
<b>III.1. Teneur en eaux et matières sèches.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2. Teneur en matières minérales et organiques .....</b>	<b>13</b>
<b>IV. Composition chimique des fibres .....</b>	<b>13</b>
<b>IV.1 Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène.....</b>	<b>14</b>
<b>IV.2. Solubilité des fibres dans l'eau chaude .....</b>	<b>14</b>
<b>IV.3. Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose) .....</b>	<b>14</b>
<b>IV.4. Teneur en cellulose .....</b>	<b>15</b>
<b>IV.5. Teneur en lignine.....</b>	<b>15</b>

<b>V. Extraction de la lignine de la sciure de bois.....</b>	<b>15</b>
<b>V.1. Choix du procédé d'extraction.....</b>	<b>15</b>
<b>V.1.1. Traitement préliminaire.....</b>	<b>16</b>
<b>V.1.2. Extraction de la lignine.....</b>	<b>17</b>
<b>VI. Caractérisation de la lignine.....</b>	<b>19</b>
<b>VI.1. Caractérisation chimique de la lignine .....</b>	<b>19</b>
<b>VI.2. Détermination de la lignine soluble et insoluble .....</b>	<b>20</b>
<b>VI.2.1. La lignine Insoluble .....</b>	<b>20</b>
<b>VI.2.2. La lignine soluble.....</b>	<b>21</b>
<b>VI.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....</b>	<b>22</b>
<b>VII. Composition de la lignine extraite .....</b>	<b>22</b>
<b>VIII. Résultats et discussions .....</b>	<b>22</b>
<b>VIII.1. Caractérisation de la Sciure de bois .....</b>	<b>22</b>
<b>VIII.2. Composition Chimique de la fibre de bois.....</b>	<b>22</b>
<b>VIII.3. Caractérisation chimique de la lignine .....</b>	<b>23</b>
<b>VIII.4. Caractérisation par spectroscopie IR .....</b>	<b>23</b>
<b>VIII.5. Composition de la lignine extraite .....</b>	<b>25</b>
<b>VIII.6. Lignine Klason .....</b>	<b>25</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>27</b>
<b>Références.....</b>	<b>28</b>

## Liste des Tableaux

### CHAPITRE I

<b>Tableau I.1 :</b> Principaux modes d'extraction des lignines.....	7
<b>Tableau I.2 :</b> Les principaux procédés d'extraction Organosolv.....	8

### CHAPITRE II

<b>Tableau II.1:</b> La sciure de bois utilisés.....	14
<b>Tableau II.2 :</b> Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale, organique ..... de la sciure de bois	22
<b>Tableau II.3 :</b> Composition chimiques de sciure de bois.....	23
<b>Tableau II.4:</b> Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale et volatile ..... de la lignine.	23
<b>Tableau II.5:</b> Résultats des rendements de pulpe et de lignine extraite.....	25
<b>Tableau II.6 :</b> lignine Klason.....	26

## Liste des figures

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1:</b> Composition de la lignocellulose.....	3
<b>Figure I.2:</b> Structure de la lignine.....	5
<b>Figure I.3 :</b> Les monolignols de base de la lignine.....	5
<b>Figure I.4 :</b> Schéma du procédé Alcell.....	9

### CHAPITRE II

<b>Figure II.1 :</b> La sciure de bois utilisés.....	12
<b>Figure II.2:</b> Extraction par soxhlet.....	16
<b>Figure II.3:</b> Organigramme pour l'extraction de la lignine de la sciure de bois.....	18
<b>Figure II.4:</b> Extraction de la lignine par montage reflux.....	19
<b>Figure II.5:</b> Evaporation du solvant dans un rota- vapeur.....	19
<b>Figure II.6:</b> Organigramme pour la détermination de lignine insoluble dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	20
<b>Figure II.7:</b> Organigramme pour détermination de la lignine soluble dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	21
<b>Figure II.8:</b> spectre IR de la Lignine.....	24

## **ABREVIATIONS**

IR : Infrarouge

MM : Matière Minérale

H : Humidité

MS : Matière sèche

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

AIL : Lignine Insoluble dans l'acide

ASL : Lignine Soluble dans l'acide

MC : Masse de cendre

LVM : Laboratoire de Valorisation des Matériaux

ASTM: American Society for Testing and Materials

ASAM : Sulfite alcalin Anthraquinone Méthanol

NAClO<sub>2</sub> : Hypochlorite de sodium

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

# **INTRODUCTION**

## **Introduction générale**

L'augmentation des problèmes environnementaux, la surexploitation des ressources de la planète et le remplacement des énergies fossiles par des énergies renouvelables font le sujet d'actualités et de problèmes majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle [1].

L'utilisation des ressources fossiles dans les industries de polymères et des matériaux a soulevé plusieurs débats concernant les problématiques environnementales. Les industries s'orientent vers l'utilisation de nouvelles ressources renouvelables et naturelles extraite de la biomasse lignocellulosique [2].

De ce fait, Le bois est un matériau renouvelable dont la transformation industrielle produit des déchets différents. La première transformation du bois se fait généralement en scierie, produisant des sciures qui peuvent être traité et valorisé pour générer de nouveaux matériaux dit « Biosourcés ». Ces matériaux vont nous permettre non seulement de se détacher des ressources fossiles et de diminuer le bilan carbone, mais aussi de répondre à l'attente des consommateurs pour des produits plus écologiques (naturels) et d'amorcer la transition entre les matériaux pétrochimiques et les renouvelables [2].

Visant cette optique, la biomasse lignocellulosique apparaît comme une solution face aux combustibles fossiles pour la production d'énergie et de produits chimiques. [1]. Les lignines extraites à partir de la lignocellulose représentent une grande part de cette biomasse en étant un polymère biosourcé très abondant après la cellulose et la principale source renouvelable de carbone aromatique [3].

La quantité des lignines extraites par année est entre 50 et 70 millions de tonnes. Parmi ces quantités, 98% de la quantité extraite annuellement sont utilisées comme sources d'énergie par l'industrie papetière et le reste pour la production de produit à haute valeurs ajoutée. La lignine fait donc l'objet de plusieurs recherches et études par les scientifiques et les industrielles afin de le valorisé et perfectionner davantage comme source de carbone et matériaux renouvelable [1,2,3,4].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à cette biomasse qui est la lignine et son extraction d'un déchet industriel. La lignine a un caractère de biocompatibilité et de biodégradabilité [1]. Ce qui d'une part permettra de réduire toute fois l'utilisation du polymère chimique qui sont couteux et dangereux pour l'environnement. Et d'autre part, de valoriser un déchet industriel qui est la sciure.

Ce travail sera divisé en deux grands chapitres :

Le chapitre I ou chapitre théorique se rapporte à des rappels bibliographiques sur la lignine et ses divers modes d'extractions, particulièrement la lignine organosolv et sa caractérisation.

Le chapitre II ou expérimental comprend les différents travaux menés au cours de ce mémoire. En première lieu, la préparation du matériau brute (fibres de bois) et la caractérisation de ces fibres. En deuxième lieu, l'extraction de la lignine, sa caractérisations chimiques et spectrales.

**CHAPITRE I**  
**PARTIE THEORIQUE**

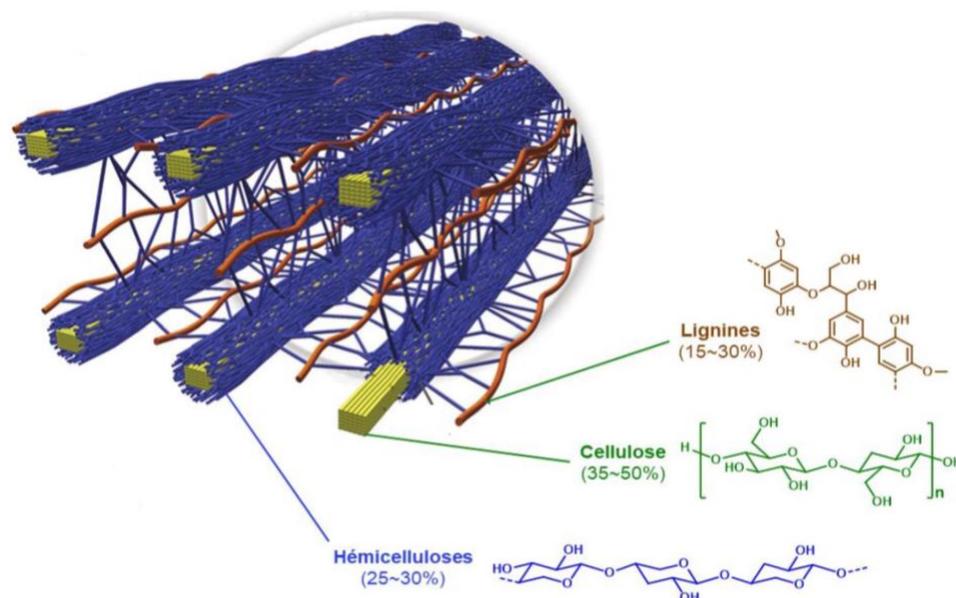
## I. Les lignocelluloses :

La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable très abondante sur terre. Elle est reconnue pour son utilisation potentielle dans la production de produits chimiques et de biomatériaux, en raison de son faible coût [5].

Cette biomasse est éventuellement classée sous trois formes : La matière lignocellulosique (résidus forestiers, paille), les matières huileuses (colza, tournesol) et la biomasse essentiellement riche en glucides (canne à sucre, betterave sucrière) [4].

### I.1. Composition de la lignocellulose :

Les constituants de la lignocellulose sont la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine. Ces constituants sont des bio-polymères, la fraction poly aromatique représente la lignine, et la fraction glucide est représentée par l'hémicellulose et la cellulose [2]. La lignine et l'hémicellulose sont disposés autour de la cellulose (figure I.1).



**Figure I.1:** Composition de la lignocellulose [6]

#### I.1.1. La cellulose :

Le bois est constitué en majeure partie de cellulose occupant près de 45 % de masse du bois résineux et 50% pour les bois feuillus, c'est le bio polymère le plus répandue sur terre [2].

### I.1.2. L'hémicellulose :

Les hémicelluloses représentent près de 30% de masse sèche du bois. Elles jouent le rôle de pontage entre les fibres de cellulose, la matrice de la lignine et d'autres composés de la paroi végétale [2] [4].

### I.1.3 La lignine :

Depuis 1838 le français Anselme Payen faisant des expériences sur le bois avec de l'acide nitrique et de l'hydroxyde de sodium, il obtint deux produits (polymères) différents. Il a nommé le premier produit « la cellulose », mais ne nomma pas le second qui était beaucoup plus concentré en carbone, le considérant juste comme un matériau qui recouvre les fibres de cellulose (matériau incrustant). En 1865 le terme de la « **lignine** » a été employé pour la première fois par **Schulze** d'où il confirma la « théorie d'incrustation » [7] [8] [9].

A partir des années 1960, la lignine s'est fortement développée suite à des recherches approfondies, et de sa présence dans les industries de pâtes et de papiers.

La lignine est un matériau renouvelable d'origine végétale, c'est le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre. Elle est différente des deux autres tant bien en structure qu'en composition. Elle est composée de 30% du bois résineux et 25% du bois de feuillus. Elle est hydrophobe à cause de sa nature aromatique des unités phénoliques [10].

#### ❖ Structure de la lignine :

La lignine est représentée sur la paroi secondaire de la cellule végétale, c'est un polymère tridimensionnel, sa structure peut varier selon l'origine végétale et le procédé d'extraction utilisé. Elle est composée de phénylpropane, autrement dit de trois monomères différents qui sont : l'alcool para coumarylique ou unité H, l'alcool coniférylique ou unité G et l'alcool sinapylique ou unité S [2].

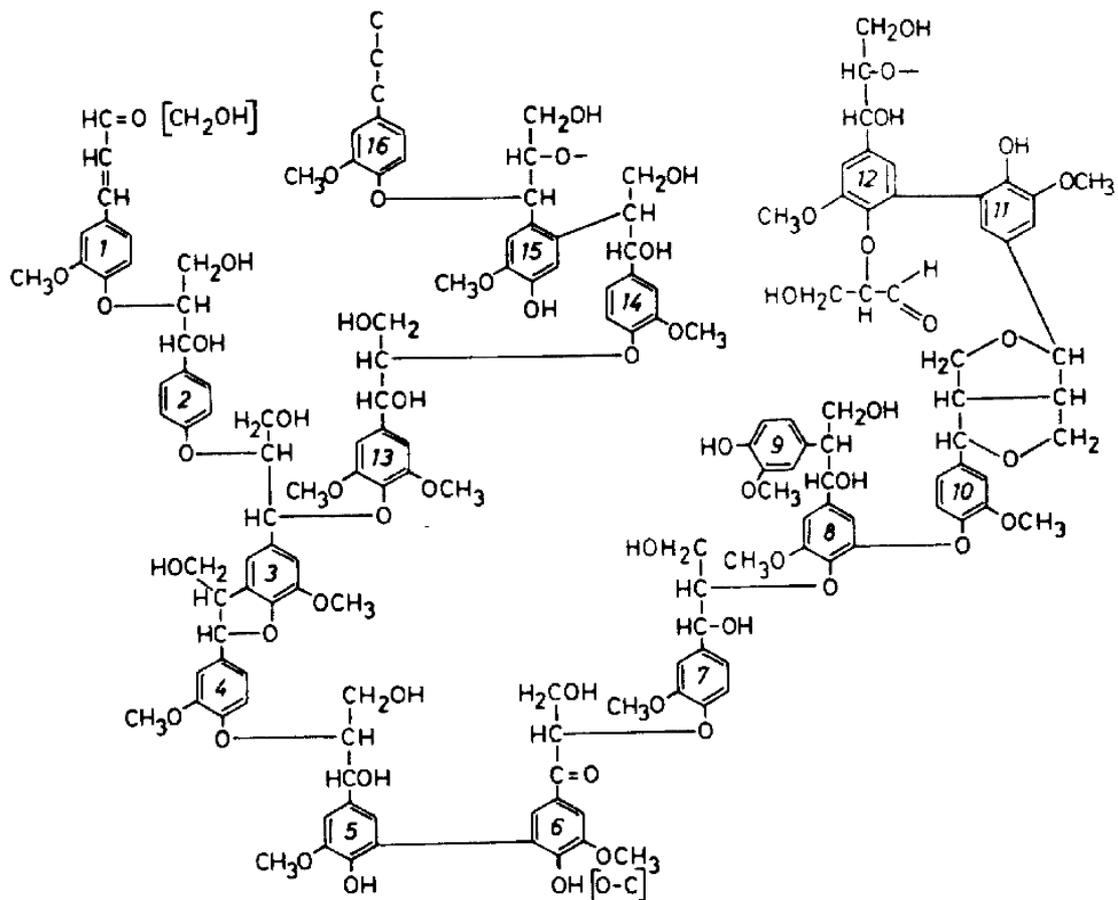


Figure I.2: Structure de la lignine [11].

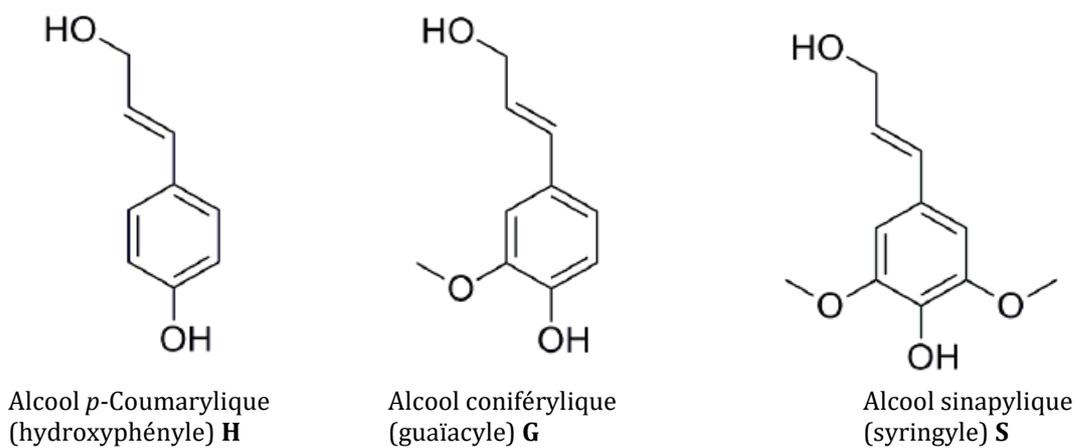


Figure I.3 : Les monolignols de base de la lignine

❖ Domaines d'applications de la lignine :

La lignine est utilisée dans plusieurs domaines d'applications :

- L'utilisation comme agent émulsifiant ou dispersant [12,13] : la lignine est utilisée comme dispersants dans les ciments, comme liant dans les granules d'alimentation animale ;

- Elle est également appliquée pour le traitement des chaussées comme peinture et carburant [14] [15].
- Source d'énergie : La majorité des lignines produites est utilisée comme source d'énergie dans les usines de pâtes à papier ou elles sont extraites. Le pouvoir calorifique moyen des lignines (26,6 MJ/kg) est en effet plus important que celui de la cellulose et des hémicelluloses (17,5 MJ/kg) et ce du fait de sa plus grande teneur en carbone.
- L'utilisation dans des matrices thermodurcissables : la structure similaire des lignines avec le phénol permet son utilisation dans la production d'adhésifs et de résine phénol-formaldéhyde [16].
- L'utilisation dans des matrices thermoplastiques : les lignines peuvent ainsi jouer le rôle de composé biodégradable, de plastifiant [17, 18], d'antioxydant pour les polymères [19, 20] ou bien modifier les propriétés de surfaces des matériaux pour les rendre hydrophobes [21].
- La production de charbon actif : le taux important de carbone et le rôle d'absorbant de la lignine dans le bois en fait un précurseur de choix pour la préparation de charbons actifs [22].
- La production de molécule chimique : la fragmentation de la lignine permet la production de petite molécule telle que la vanilline ou le benzène,
- La production de fibres de carbone.

## II. Mode d'extraction de la lignine :

A partir du bois, qui est un matériau renouvelable dont la transformation industrielle engendre des sous-produits, particulièrement la fibre de bois (sciure de bois), peut être valorisée pour d'autre usage [23].

Ces fibres sont pratiquement des déchets, mais contiennent un polymère naturel extractible qui est la lignine non couteuse et ne présente pas d'impact négatif sur l'environnement à cause de leur biodégradabilité. L'extraction de la lignine à partir de la fibre de bois a fait le sujet de plusieurs études [2] [4] [23].

Cette extraction de la lignine est appliquée par l'industrie papetière. Le but de cette pratique est de séparer les fibres de cellulose de la matrice du bois composée des lignines et des hémicelluloses. Pour le mener à bien, plusieurs procédés chimiques ont été mis au point afin de casser les liaisons qui unissent les trois bio-polymères. Cependant 4 procédés d'extraction sont utilisés dont deux utilisent du soufre comme réactif (« Kraft » et « sulfite ») et les deux autres n'utilisent pas le soufre (« organosolv » et « soda ») [1].

La lignine obtenue diffère selon le mode utilisé, Les principaux procédés ainsi que les paramètres qui y sont liés sont représentés dans le tableau I.1

**Tableau I.1** : Principaux modes d'extraction des lignines [24].

Modes D'extraction		Paramètres d'extraction			Types de lignine Obtenue
		pH	Température	Produits	
<b>Procédés Soufrés</b>	Kraft	13	150 – 170 °C	NaOH / Na <sub>2</sub> S	Lignine Kraft
	Sulfite	1 - 2	125 – 175 °C	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Lignosulfonate
<b>Procédés sans Soufres</b>	Organosolv	-----	150 – 200 °C	Solvants Organiques	Lignine Organosolv
	Soda	11- 13	150 – 170 °C	NaOH	Lignine Soda

Parmi ces méthodes d'extraction évoquées ci-dessus, le procédé organosolv n'est toutefois pas encore utilisé dans les industries papetières contrairement aux autres procédés. Néanmoins, elle reçoit un intérêt croissant de la part de la bio raffinerie du fait de ses performances en protection environnementales [25]. La lignine obtenue par ce procédé organosolv est dépourvue de soufre, ce qui lui donne un avantage en qualité de matière première pour les industries [26].

### III. La lignine organosolv :

Extraite à partir de la biomasse, le bois est préalablement préparé sous forme de copeaux (fibres) ou en poudre. Il est mélangé à une solution de solvant organique et d'une phase aqueuse acide et porté à de fortes températures (180 – 200°C). Le but fondamental de cette extraction est de séparer les liaisons éthers des cycles aromatiques des phénylpropanes. Les lignines sont ainsi obtenues par précipitation [1]. Il existe huit procédés de solvants organiques qui sont cités dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Les principaux procédés d'extraction Organosolv [3].

<b>Solvants organiques</b>	<b>Type de lignine Organosolv</b>	<b>Références</b>
Ethanol / Eau	Alcell	[27]
Acide acétique / Eau	Alcetocell	[28]
Phénol / Hcl / Eau	Batelle	[29]
Acide acétique / Acide formique / Eau	Formacell	[30]
Acide acétique / Hcl	Acetosolv	[31]
Sulfite alcalin / Anthraquinone / Méthanol	ASAM	[32]
Acide formique/Peroxyde d'hydrogène	Milox	[33]
Méthanol/NaOH/Anthraquinone	Organocell	[34]

#### ✓ Procédé Alcell

Le procédé organosolv le plus utilisé est celui dit « Alcell ». Qui utilise le mélange d'eau et d'éthanol pour extraire les lignines de la fibre de bois suivant une chaîne d'extractions à l'échelle industrielle (voir figure I.4) à une pression de 28 bars et à 190 °C [35].

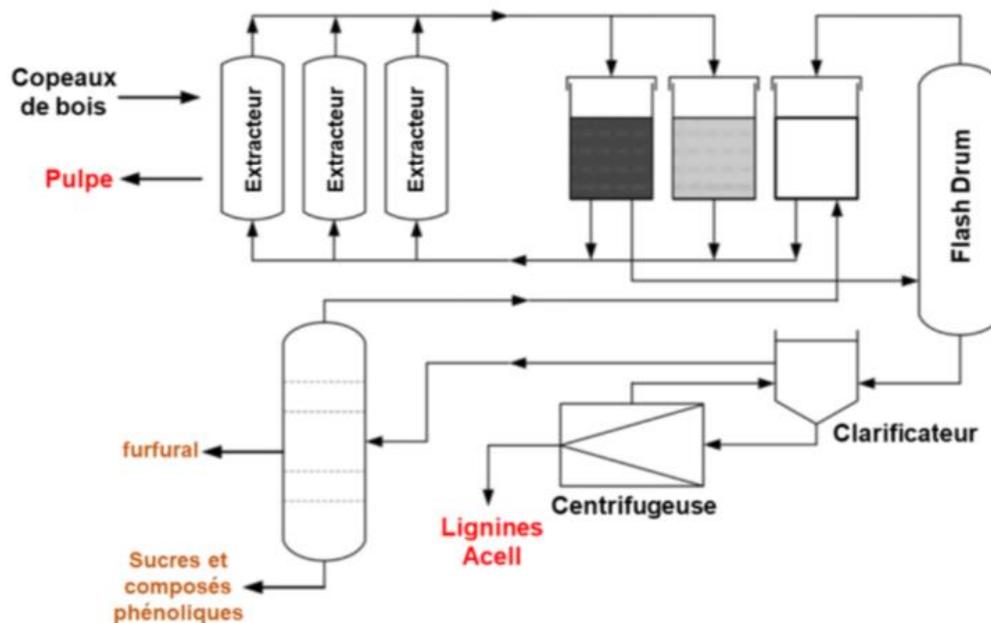


Figure I.4 : schéma du procédé Alcell. [25].

Sur le schéma ci-dessus, La liqueur issue de l'extraction est dirigée vers un séparateur liquide-vapeur qui est le « Flash drum » pour récupérer l'éthanol par évaporation et le réutilisé dans la chaîne d'opération. Et d'autre part, la liqueur restante après évaporation contient des précipitées de lignine. Suite à la décantation de ces précipitées dans le clarificateur, la lignine est recueillie par une séparation dans une centrifugeuse. Il est à noter que le pH de la solution d'extraction doit être aux environs de 4 pour que les hémicelluloses libèrent les acides organiques. La phase liquide restante après toute l'opération peut être valorisée car elle contient du furfural, des sucres et éventuellement d'autres phénols [25].

#### IV. Caractérisation de la lignine Organosolv :

L'origine biologique des lignines aura un effet sur leurs structures. En effet, le caractère aléatoire de leur polymérisation et la proportion variable des monolignols en fonction de l'espèce vont conduire à une grande diversité de liaisons entre les unités phénylpropanol. La valorisation de la lignine demande de connaître le plus précisément possible leurs structures et leurs compositions et aussi l'impact de la méthode d'isolation sur ces dernières. Par la suite une stratégie de valorisation la plus efficace possible pour chaque source de lignine pourra être mise en place. Cette partie présentera les différentes méthodes d'analyse pour caractériser les lignines [1].

##### IV.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Pour avoir plus d'informations sur la structure de la lignine, cette dernière est caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). En effet, cette technique ne

requiert pas la dissolution du matériau et peut être appliqué sur de petites quantités de produit. Toutes les lignines présentent sur leur spectre respectif des bandes d'adsorption caractéristiques des lignines [36], avec particulièrement une large bande correspondant aux vibrations de valence des liaisons O-H entre 3000 et 3100 $\text{cm}^{-1}$  et des bandes plus fines entre 2851,42 et 2922,63  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des liaisons C-H aliphatiques. En effet, la bande comprise entre 1126,62 à 1218,64 correspondants aux vibrations à la déformation plane des cycles guaiacyles. [1].

#### **IV.2 Taux de cendres :**

L'un des indicateurs de la pureté des lignines le plus simple à obtenir est le taux de cendres. Après séchage le polymère est calciné à une température de 550°C pendant 06 heures, puis les cendres restantes ont été pesées [37]. Il a été également constaté que les lignines issues des plantes annuelles contiennent un taux de minéraux supérieur à celui issues de bois [38]. Finalement la très faible quantité de réactifs inorganique essentiel aux procédés organosolv va préciser que les lignines issues de ces derniers seront celles présentant le moins de contamination minérale [1].

#### **IV.3 Taux d'humidité :**

Pour le cas de l'humidité elle consiste à mettre une quantité de lignine dans une étuve à 100°C pendant 04 heures jusqu'à l'obtention de poids constant [39]. Par la suite on déduit de cela la quantité de matière sèche qui constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que l'eau a totalement été extraite [40].

#### **IV.4 Taux de lignine total :**

Pour calculer le taux de lignine total on va se référer sur le protocole NERL/TP-510-42618 durant ce dernier, les lignines ont été mises en présence d'une solution d'acide sulfurique à 72% pendant 02 heures à 20°C, par la suite la concentration en acide est ramenée à 4% par addition d'eau et l'ensemble est porté sous reflux pendant 04 heures. Cependant deux phases résulteront de cette hydrolyse une phase solide appelée lignine de Klason ou lignines insolubles dans l'acide (AIL) et une phase liquide contenant des lignines dites solubles dans l'acide (ASL) et quelques impuretés.

La quantité de lignine insoluble est déterminée de la façon suivante. Pour commencer la fraction solide issue de l'hydrolyse est calcinée à 550°C afin de déterminer la masse de cendre présente dans le résidu (MC).

Quant à la quantité de lignine soluble elle est déterminée en mesurant l'absorbance de la fraction liquide, à une longueur d'onde de 203 nm.

La somme de ces deux fractions de lignines, solubles (ASL) et insolubles (AIL) correspond au taux de lignine total, valeur qui présentera la pureté des lignines. Les lignines organosolv sont celles qui présentent le plus fort taux de lignine total [40].

**CHAPITRE II**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## I. Introduction

Les travaux présentés dans cette partie ont été préparés dans le laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) de la faculté des sciences et technologie de Mostaganem.

Ce mémoire a été réalisé dans le but de valoriser un déchet industriel qui est la sciure de bois pour la production d'un bio polymère renouvelable qui est la « lignine ».

Le travail est basé sur le mode d'extraction appliqué sur la sciure de bois, et le choix du procédé d'extraction. Le procédé organosolv, notamment le procédé dit Alcell, a été choisi pour cette extraction avec une modification adaptée à une extraction en laboratoire.

Le travail a été mené comme suit :

- La préparation du matériau brut et sa caractérisation.
- L'extraction de la lignine, choix du procédé organosolv
- La caractérisation chimique et spectrale de la lignine

Toutes les expériences ont été refaites trois fois par souci de reproductibilité des résultats

## II. Préparation de la sciure de bois :

La sciure de bois utilisée, considérée comme déchet, a été collectée auprès d'une menuiserie locale. Les fibres sont séchées à 40°C pendant 72h afin d'éliminer l'humidité en excès. Ensuite, ils ont été broyés et tamisés en utilisant un tamis selon la norme NF.X11.501 de la marque SAULAS. La granulométrie finale de la fibre retenue  $\leq 250\mu\text{m}$  comme indiquées sur la figure II.1.



**Fibre Brut**



**200 µm**

**Figure II.1** : la sciure de bois utilisés

Après cette chaîne d'opération, la sciure préparée est conservée dans une enceinte fermée à l'abri de l'humidité prête pour utilisation.

### III. Caractérisations chimiques de la fibre de bois :

#### III.1. Teneur en eaux et matières sèches :

La teneur en eau, et en matières sèches sont déterminées par les normes françaises NFV03903. Cette dernière correspond à une perte de masse subie par l'échantillon après séchage dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant (pendant 4h). La teneur en eau et matières volatiles (notée H) et exprimée par :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \dots \dots \dots \text{Equation n°1}$$

$m_0$  (g) : Tare du creuset.

$m_1$  (g) : Masse du creuset+ la sciure de bois non séchée (4g).

$m_2$  (g) : Masse (creuset sciure de bois) après séchage jusqu'à poids constant

La teneur en matière sèche est exprimée aussi en pourcentage en masse, de l'échantillon. Elle est notée  $M_s$  et se traduit par l'expression de la teneur en eau :

$$M_s = 100 - H \dots \dots \dots \text{Equation n°2}$$

#### III.2. Teneur en matières minérales et organiques :

Tout d'abord la sciure de bois doit subir une calcination à 550°C pendant 6 heures. Le résidu calciné est pesé.

$$M_M = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{Equation n°3}$$

$m_0$ (g) : Masse de creuset vide en porcelaine

$m_1$ (g) : Masse du creuset + sciure de bois (2.5g)

$m_2$ (g) : Masse du creuset +sciure de bois après calcination pendant 6heures. Pour la détermination de la matière organique elle est exprimée par :

$$M_{\text{ORGANIQUE}} = \text{Matière Sèche} - M_M \dots \dots \dots \text{Equation n°4}$$

### IV. Composition des fibres :

Afin de connaître la composition chimique des fibres de bois, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, pectines, hémicelluloses et lignines). Les différents pourcentages ont pu être ainsi calculés. Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature [41 ,42], qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Les références précises des normes suivies pour chaque propriété chimique sont présentées dans le tableau II.1 Chaque protocole est décrit dans cette partie (Toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

Tableau II.1: La sciure de bois utilisés

Propriété	Norme
Solubilité (alcool-toluène)	ASTM D 1107-96
Solubilité (l'eau chaude)	ASTM D1110-84
Lignine	ASTM D 1106-96
Holocellulose	ASTM D 1104-56
Alpha-cellulose	ASTM D 1103-60
Teneur en cendres	ASTM D 1102-84

#### IV.1 Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène :

Ce traitement sert à retirer les graisses et les cires. 4g de fibres séchées sont traitées par 400 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1 :2) dans un soxhlet. L'extraction a été effectuée pendant 08 heures à raison d'environ six siphonages par heure. Puis, le résidu est filtré et séché dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ des graisses et les cires} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Equation n° 5}$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres avant et après traitement

#### IV.2. Solubilité des fibres dans l'eau chaude :

Ce traitement est utilisé pour enlever la pectine et quelques autres substances inorganiques. 2 g de fibres séchées sont traités deux fois par 100 ml d'eau à reflux à 85°C pendant 3h. Puis, le résidu est filtré et lavé à l'eau, séché dans une étuve à 100°C. Après séchage, le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres

$$\% \text{ de pectine} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Equation n° 6}$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres avant et après traitement.

#### IV.3. Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose) :

3 g de fibres récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont mises dans une fiole contenant 150 ml d'eau distillée, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à 70°C – 80°C durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de  $\text{NaClO}_2$  sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10°C.

Le contenu de la fiole est ensuite filtré et le résidu est lavé avec 500 ml d'eau distillée (le résidu change de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Holocellulose} = \frac{w_2}{w_1} \times (100 - w_3) \dots\dots\dots \text{Equation n}^\circ 7$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres avant et après traitement.

$w_3$  étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

#### IV.4. Teneur en cellulose :

2 g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issue du test précédent, sont traitées par une solution de soude à 17,5% massique, pendant 30 min. 50 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3% puis par 40 ml d'acide acétique à 10%, par 1000 ml d'eau et enfin séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Cellulose} = \frac{w_2}{w_1} \times w_3 \dots\dots\dots \text{Equation n}^\circ 8$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres avant et après traitement.

$w_3$  étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issue du test précédent.

#### IV.5. Teneur en lignine :

1 g de fibre de bois récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont agitées dans une solution de  $H_2SO_4$  à 75% pendant 2h. Puis 560 ml d'eau sont ajoutés pour réduire la teneur en acide à 3% et la solution est chauffée à ébullition et à reflux pendant 4h. Le résidu est ensuite filtré et lavé avec 500 ml d'eau, séché à 100°C et pesé. La lignine étant insoluble dans l'acide sulfurique à 75%, ce résidu est constitué essentiellement de lignine

$$\% \text{ Lignine} = \frac{w_1}{w_2} \times (100 - w_3) \dots\dots\dots \text{Equation n}^\circ 9$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres de bois avant et après traitement,  $w_3$  étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol- toluène (%).

### V. Extraction de la lignine de la sciure de bois :

#### V.1. Choix du procédé d'extraction :

Parmi les procédés couramment utilisés pour l'extraction des lignines, le procédé organosolv, Développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries. Ce procédé organosolv permet théoriquement un recyclage des solvants par distillation.

Le procédé organosolv consiste à traiter le bois (préalablement préparé sous forme de copeaux ou en poudre) par des solvants organiques en présence ou pas de catalyseurs acides et porté à des pressions et à des températures élevées. Parmi les procédés organosolv qui a une importance particulière, le procédé dit « Alcell ». Qui utilise le mélange d'eau et d'éthanol pour extraire les lignines de la fibre de bois suivant une chaîne d'extractions à l'échelle industrielle à une pression de 28 bars et à 190 °C [35].

Les problèmes, notamment de sécurité et de coût finissent par limiter l'utilisation de cette technique [43]. Pour notre travail, la méthode Organosolv est testée avec un solvant à faible coût (éthanol), un catalyseur acide (acide sulfurique), la pression atmosphérique et le reflux pendant 24 heures pour extraire la lignine de la sciure de bois. Cette procédure vise à mieux tirer parti de cette utilisation des déchets et à générer une source de lignine bon marché et plus homogène chimiquement.

### V.1.1. Traitement préliminaire :

Avant l'extraction, une procédure d'élimination des extractibles (cire, protéines et lipides) de la paroi cellulaire a été réalisée, elle consiste à des lavages exhaustifs du matériau avec du toluène et de l'éthanol dans l'extracteur Soxhlet [44,45]. La procédure a été déjà décrite dans le paragraphe IV.1.

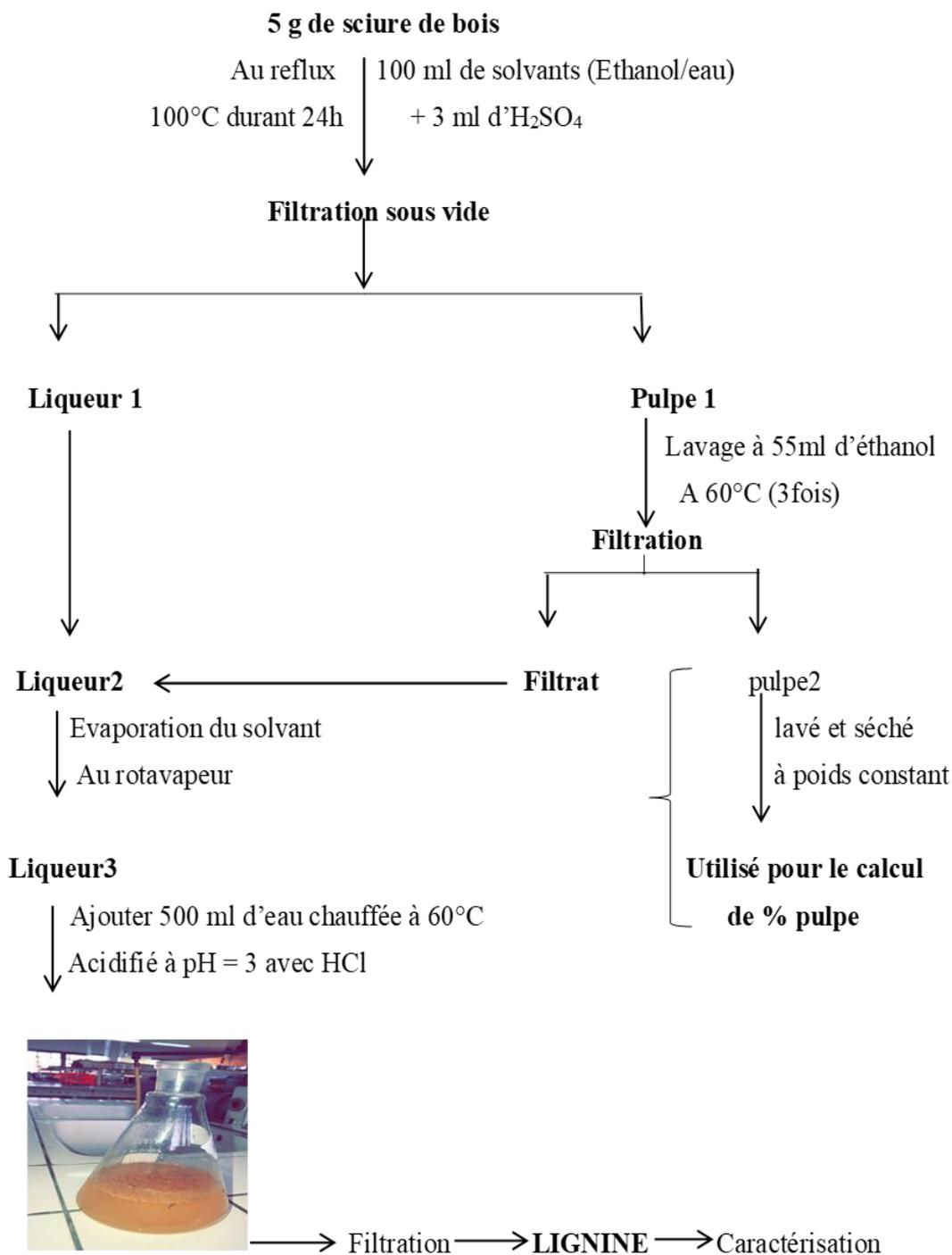


Figure II.2: Extraction par soxhlet

**V.1.2. Extraction de la lignine :**

Afin d'extraire la lignine de la sciure de bois, une solution éthanol / eau a été utilisé avec une proportion de 75ml éthanol /25 ml eau [46]. L'acide sulfurique concentré comme catalyseur ont été utilisées avec une concentration de 3% (V/V). La solution d'extraction, l'acide sulfurique et la sciure de bois ont été maintenus sous chauffage au reflux pendant 24 heures (figure II.4).

Après le reflux, la solution d'extraction est filtrée pour éliminer la Pulpe résiduelle, le filtré obtenu est évaporé (figure II.5) et de l'eau est ajoutée jusqu'à la précipitation de toute la lignine extraite de la Pulpe de la sciure. La lignine est ensuite lavée et séchée pour caractérisation. La figure (Fig II.3) représente la procédure d'extraction complète appliquée.



**Figure II.3:** Organigramme pour l'extraction de la lignine de la sciure de bois



**Figure II.4:** Extraction de la lignine par montage reflux.



**Figure II.5:** Evaporation du solvant dans un rota- vapeur

## **VI. Caractérisation de la lignine :**

### **VI.1. Caractérisation chimique de la lignine :**

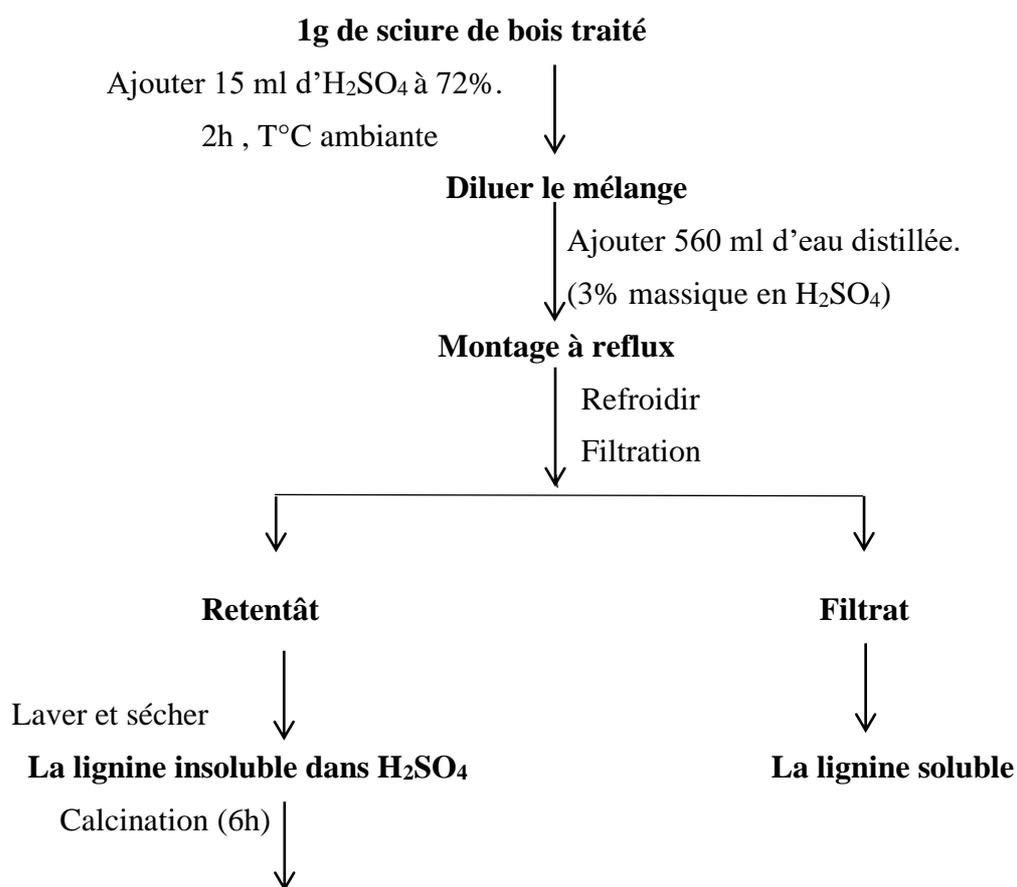
La caractérisation chimique de la lignine consiste à déterminer la teneur en eau, matière volatile, organique et minérale. Elles sont déterminées suivant le même mode de calcul de la caractérisation chimique de la fibre de bois.

## VI.2. Détermination de la lignine soluble et insoluble :

### VI.2.1. La lignine Insoluble :

L'indice de Klason (norme TAPPI 222 om-02, [47].) est une méthode consistant à déterminer le taux (quantités) de lignine insoluble et soluble dans l'acide sulfurique suivant les étapes suivantes. Cette procédure est une méthode de référence pour la détermination de la lignine dans le bois et dans les autres matières végétales.

La sciure de bois broyée et tamisée est préalablement extraite par un mélange composé d'alcool-Toluène afin d'éliminer les extractibles lipophiles tels que les cires, les graisses, certaines résines et les gommages du bois. Elle est ensuite mélangée avec de l'acide sulfurique à 72% en poids permettant une première hydrolyse des polysaccharides. L'hydrolyse est poursuivie par chauffage sous reflux en milieu acide dilué. L'ensemble est ensuite filtré, lavé et séché à l'étuve puis pesé. La procédure complète est décrite dans la figure II.6.



### Quantité réelle de Lignine insoluble

Figure II.6: Organigramme pour la détermination de lignine insoluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La masse de cendres ( $M_c$ ) de ces résidus sera par une calcination à 575 °C pendant 24 h. Le pourcentage de lignine insoluble dans l'acide (AIL) sera exprimé comme un pourcentage massique de la lignine de départ suivant l'équation suivante.

$$AIL = \frac{\text{Masse du résidu solide} - M_c}{\text{Masse de lignine de départ}} \times 100 \dots \text{Equation n°10 [1].}$$

### VI.2.2. La lignine soluble :

La méthode dite « Acid Soluble Lignin » est une méthode UV (TAPPI, **UM250 um-83**) [48,49]. Cette technique permet de quantifier le contenu en lignine dans la fraction soluble obtenue par la méthode de « lignine de Klason ». L'absorbance de l'échantillon est notée à 203nm, et la concentration en lignine est calculée grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$[\text{lignine soluble}] = \frac{A}{\varepsilon \times \ell} \times FD \dots \text{Equation n°11}$$

A : Absorbance ;

$\varepsilon$  : Coefficient de longueur d'onde ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) ;

$\ell$  : Longueur du trajet parcourue par le rayonnement dans la solution (cm) ;

FD : Facteur de dilution.

avec  $\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire de la lignine = 128 g/L/cm à 250 nm.

Le procédé complet est illustré sur la figure II.7

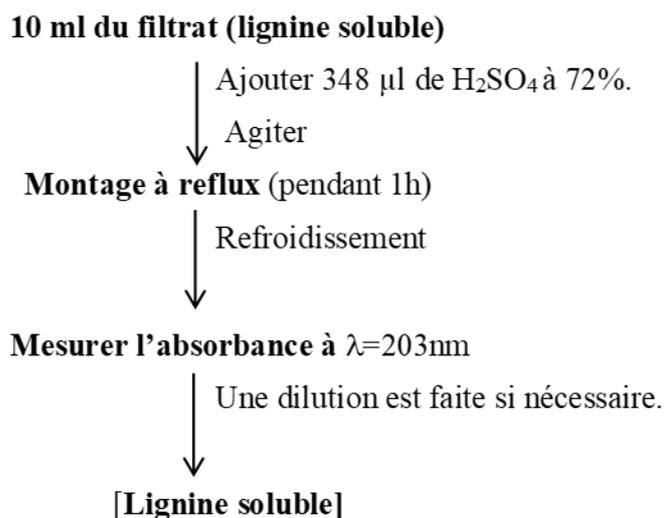


Figure II.7: Organigramme pour détermination de la lignine soluble dans  $H_2SO_4$

**VI.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) :**

La spectroscopie infrarouge IRTF des lignines est une analyse permettant de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels dans les lignines (l'utilisation des pastilles de KBr en spectroscopie à transmission est plus recommandée que les techniques basées sur la réflectance).

**VII. Composition de la lignine extraite :**

La composition chimique de la fraction solide a été déterminée en utilisant la méthode NREL [50]. Le rendement de la Pulpe a été calculé selon l'équation suivante :

$$\%Pulpe = \frac{mf(g) \times 100}{mi(g)} \dots\dots\dots \text{Equation n°12}$$

Où, le rendement est le pourcentage de la masse de l'échantillon restant par rapport à la masse initiale (%) ; La masse (f) est la masse de l'échantillon solide restant après le processus de dissolution organique (g) ; et la masse (I) est la masse de la matière première initiale (g).

Le calcul de rendement de la lignine extraite a été décrit selon l'équation n°13

$$\% \text{ Lignine extraite} = \frac{(LI - (Lf \times \% \frac{pulpe}{100})) \times 100}{LI} \dots\dots\dots \text{Equation n° 13}$$

Où, le rendement d'extraction de la lignine est le pourcentage d'élimination de la lignine après le fractionnement organosolv par rapport à la teneur initiale en lignine (%) ; LI est le pourcentage de la teneur initiale en lignine (%) ; LF est le pourcentage de la teneur en lignine restante dans la pâte solide après le processus organosolv (%).

**VIII. Résultats et discussions :****VIII.1. Caractérisation de la Sciure de bois :**

La teneur en matière sèche dans la plupart des végétaux varie en fonction de l'humidité relative. Les analyses effectuées (tableau II.2) montrent que la teneur en matière sèche est de l'ordre de 86,66%, la fibre de bois est constituée principalement de la matière organique avec un taux de 85,32 %.

**Tableau II.2 :** Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale, organique de la sciure de bois.

Eléments	Matière volatile	Matière sèche	Matière minérale	Matière Organique
%	13,33	86,66	1,34	85,32

**VIII.2. Composition Chimique de la fibre de bois :**

Les résultats obtenus de la composition chimique de la sciure de bois sont résumés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Composition chimiques de sciure de bois

<b>Composition</b>	Extractibles	La pectine	La lignine	Hémicellulose	Cellulose
Valeur (%)	10,25	12,16	-	29,06	44,98

D'après les résultats de la composition chimique des fibres de la sciure de bois, on note que la cellulose est le constituant majoritaire de fibre de bois par un taux de l'ordre de (44,98%), puis les hémicelluloses par (29,06%), alors que les teneurs en cires et en pectine sont de l'ordre de 10,25 et 12,16 % respectivement.

### VIII.3. Caractérisation chimique de la lignine :

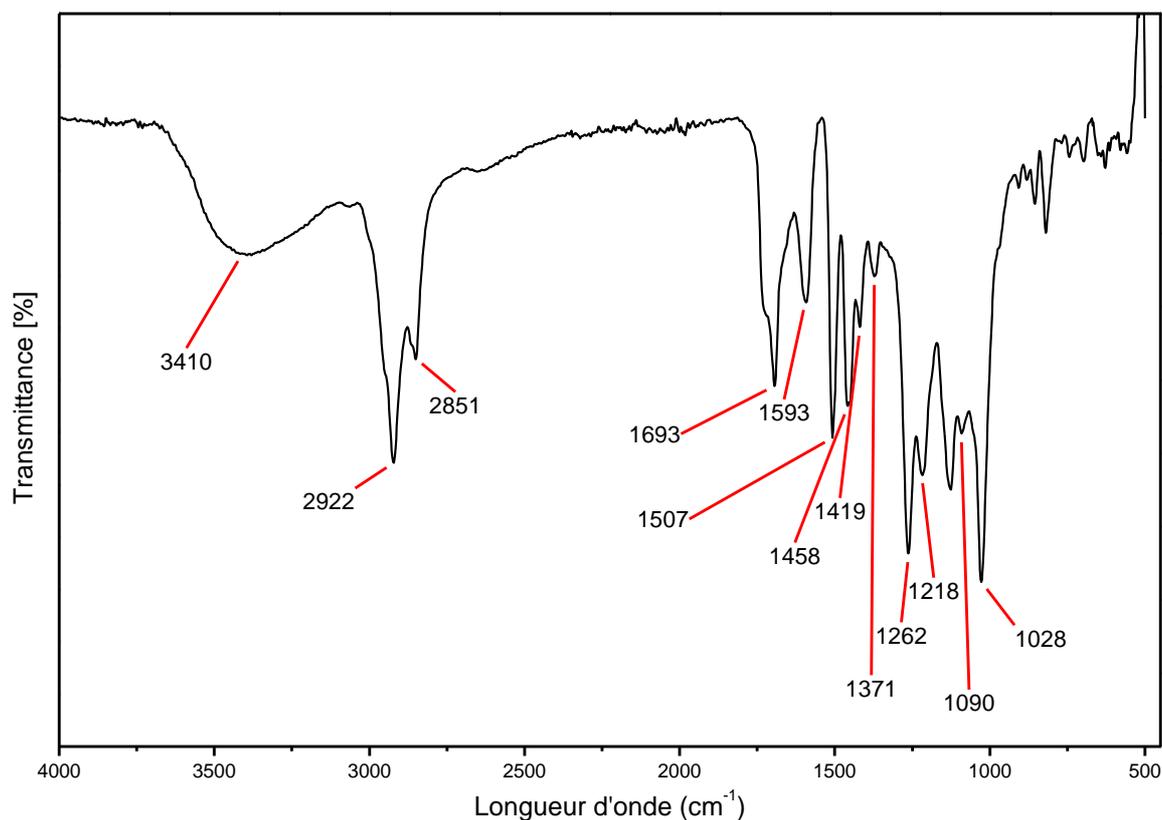
D'après les résultats de la caractérisation chimique (tableau II.4) de la lignine, on note que le pourcentage en matière sèche est de 81,57 %, et 80,52 % en matière organique.

**Tableau II.4:** Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale et volatile de la lignine.

<b>Eléments</b>	<b>Matière Volatile</b>	<b>Matière Sèche</b>	<b>Matière Minérale</b>	<b>Matière organique</b>
%	18,43	81,57	1,04	80,52

### VIII.4. Caractérisation par spectroscopie IR :

L'analyse spectrale est effectuée dans le but d'étudier les interactions de la fibre brute, en déterminant les différentes bandes d'absorption. La figure ci-dessous représente les spectres de transmission T (%) dans l'IR moyen (4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) de la lignine.



**Figure II.8:** spectre IR de la Lignine

La bande d'absorption entre 3000 et 3500 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux groupements hydroxyle. La région entre 2930-2850 cm<sup>-1</sup> correspond aux élongations C-H des groupements méthyle et méthylène, avec la bande à 2900 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration C-H des groupements méthoxy. La vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O est située entre 1740 et 1600 cm<sup>-1</sup> pour les carbonyles non-conjugués et acides carboxyliques et entre 1590 et 1675 cm<sup>-1</sup> pour les carbonyles situés sur des structures conjuguées. Les bandes de vibration du squelette aromatique pour toutes les lignines indépendamment de leur origine sont observées à 1600, 1511 et 1420 cm<sup>-1</sup>. Enfin, la région entre 1300-1000 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations des diverses liaisons C-O, C-H [51,52] [53].

**VIII.5. Composition de la lignine extraite :**

L'extraction de la lignine de la sciure de bois a été répétée en plusieurs expériences, les rendements de pulpe et de lignine extraite des expériences effectuées sont représentés sur le tableau II.6 :

**Tableau II.6:** Résultats des rendements de pulpe et de lignine extraite.

<b>Expériences</b>	<b>Rendement de la Pulpe %</b>	<b>Rendement d'extraction de la lignine %</b>
1	70,4	43,44
2	72,4	54,02
3	77,88	70,36
4	78,2	73,56

**VIII.6. Lignine Klason :**

La quantité de lignine a été déterminée selon la norme « Tappi 222 om 88 » (lignines Klason insolubles). Cette méthode consiste en la dissolution par de l'acide sulfurique concentré, puis diluée à l'ébullition, de la totalité de la matière organique à l'exception des lignines [54].

Tableau II.7 : lignine Klason

<b>Expériences</b>	<b>Lignine Klason %</b>
<b>1</b>	21,64
<b>2</b>	23,71
<b>3</b>	22,46
<b>Moyenne</b>	22,60

Les valeurs trouvées pour la sciure de bois utilisés sont dans le domaine des valeurs des bois dur, notamment le Hêtre (*Fagus sylvatica* L.), une essence très abondante, a un taux de lignine de Klason est de 23,1 % [40].

# **CONCLUSION**

## Conclusion Générale

Ce mémoire a été réalisé dans le but de valoriser un déchet industriel qui est la sciure de bois pour la production d'un bio polymère renouvelable qui est la « lignine ». Et de promouvoir une transition selon l'usage des ressources fossiles vers les ressources renouvelables à travers la biomasse lignocellulosique issu du bois.

Les travaux dirigés au cours de ce mémoire étaient principalement basés sur le mode d'extraction appliqué sur la sciure de bois afin d'obtenir la lignine, et le choix du procédé d'extraction. Le procédé organosolv, notamment le procédé dit Alcell, a été choisi pour cette extraction avec une modification adapté à une extraction en laboratoire.

A la lumière des différents résultats obtenus, nous pouvons donc conclure que :

- La sciure de bois est composée de 10,16% de cire et de graisse et les 89,84% restants représentent le taux de lignine, de cellulose et d'hémicellulose.
- La sciure de bois de bois est caractérisée essentiellement par 85,32% de matière organique et de 86,66% de matière sèche. Elle contient également 1,34 % de matière minérale et 13,33% de matière humide (volatils).
- L'extraction a permis d'extraire de la lignine avec un rendement moyen de 63,34 %.
- La lignine organosolv extraite est caractérisée par 80,52% de matière organique et de 81,57% de matière sèche. En plus, elle contient 18,43% de matière volatils et 1,04% de matière minérale.
- La lignine à été identifié par l'analyse spectroscopie IRTF.

En raison de la crise sanitaire et la prise de décision du confinement survenue le 12 mars 2020. Les travaux menés n'ont pas pu être achevé.

## Références Bibliographiques

- [1]. Guillaume MARCHAND. Synthèse et caractérisations de matériaux photosensibles à partir de lignines – Vers une utilisation en Traitement Photodynamique Antimicrobien appliqué à l'agronomie, Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges.2018.
- [2]. Alexandre Fournier. Modification chimique de la lignine en vue de l'utiliser comme polyol à des mousses de polyuréthane, Université de Québec. 2016.
- [3]. Calvo-Flores F G, Dobado J A. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem*. 2010; 3 : 1227-1235.
- [4]. Woldemichael Sebat. Valorisation de la lignine par catalyse hétérogène en condition sous-critique en milieu aqueux et eau/alcool ; Thèse de Doctorat de l'école doctorale de chimie de l'université de Lyon. 2015
- [5]. Dereca, W ; Nuruddin, Md ; Mahesh, H ; Alfred, T-N ; Shaik, J. (2015) ; Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, volume 4, issue 1, pages (26-32).
- [6]. Espro C, Gumina B, Paone E, Mauriello F. Upgrading lignocellulosic biomasses: Hydrogenolysis of platform derived molecules promoted by heterogeneous Pd-Fe catalysts. *Catalysts*. 2017; 7 : 78.
- [7]. A. Diop, "Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine kraft de la Liqueur noire," Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières. 2014.
- [8]. Simon C, Spriet C, Hawkins S, Lion C. Visualizing lignification dynamics in plants with click chemistry: Dual labeling is BLISS! *Journal of Visualized Experiments*. 2018; 56947.
- [9]. Plaxton W C. The organization and regulation of plant glycolysis. *Annual Review of Plant Biology*. 1996; 47 : 185-214.8.
- [10]. M-C.Trouy.Triboulot and P.Triboulot, "Matériau bois-Structure et caractéristiques", *Tech-Ing*, n°.C 925, oct 2012.
- [11]. Enrique Alarcon-Gutierrez ; Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et techniques de Université Paul Cézanne.2007.
- [12]. Gargulak, J.D. & Lebo, S.E. (2000). Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp. Ser.* 742, 304.
- [13] Sewart, D. (2008). Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, 27(2), 202-207.
- [14] M. Wang, M. Leitch, C. XuSynthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Eur Polym J*, 45 (2009), pp. 3380-3388.
- [15] S.S. Mankar, A.R. Chaudhari, I. Soni. Lignin in phenol–formaldehyde adhesives. *Int J Knowl Eng*, 3 (1) (2012), pp. 116-118.
- [16]. Forss, K.G. & Fuhrman, A. (1979). Finnish plywood, particleboard, and fibreboard made with a lignin-based adhesive. *Forest Products Journal*, 29(7), 39-43.
- [17] Baumberger, S.; Lapierre, C.; Monties, B. & Della Valle, G. (1998). Use of kraft lignin as filler for starch films. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 273-277.
- [18] Feldman, D.; Banu, D. & El-Aghoury, A. (2007). Plasticization effect of lignin in some highly filled vinyl formulations. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 13, 14-21.

- [19] Li, J.C.; He, Y. & Inoue, Y. (2003). Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International*, 52, 949-955.
- [20] Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Averous, L. & Boquillon, N. (2003). Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 9-18.
- [21] Lepifre, S.; Froment, M.; Cazaux, F.; Honot, S.; Lourdin, D.; Coqueret, X.; Lapierre, C. & Baumberger, S. (2004). Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films. *Biomacromolecules*, 5, 1678-1686.
- [22] Suhas, P.J.M.; Carrott, M.M.L.; Guerrero, C.I. & Delgado, L.A. (2008). Reactivity and porosity development during pyrolysis in CO<sub>2</sub> or steam of kraft and hydrolytic lignins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 264-271.
- [23] Benyoucef, S ; Harrache DJ. Caractérisation de la microstructure de bois de pin Sylvestre ‘‘pinus Sylvestris’’ [Microstructure characterization of scotspine ‘‘pinus Sylvestris’’ Sarr dust].2014, tome 6, n°3 pp 765-772.
- [24] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 2014; 39 : 1266-1290.
- [25] Azadi P, Inderwildi O R, Farnood R, King D A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013; 21 : 506-523
- [26] Lora J, Glasser W. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*. 2002; 10 : 39-48.
- [27] J. H. Lora, P. Kendall, *Tappi J.* 1991, 74, 113– 117.
- [28] N. Norbert, B. Klaus, *Papier* 1989, 47, 16 –24.
- [29] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, *Biomass* 1987, 13, 45–65.
- [30] B. Saake, S. Lummitsch, R. Mormanee, R. Lehnen, H. H. Nimz, *Papier* 1995, 10A, 1–7.
- [31] J. C. Paraj\_, J. L. Alonso, D. V\_zquez, V. Santos, *Holzforschung* 1993, 47, 188– 196.
- [32] N. P. Black, *Tappi J.* 1991, 74, 87– 93.
- [33] L. Laamanen, J. Sundquist, S. Wartiovaara, S. Kauliom\_ki, K. Poppius- Levlin, U. S. Patent 4793898, 1988.
- [34] A. Lindner, G. Wegener, *J. Wood Chem. Technol.* 1988, 8, 323 –340
- [35] Pye E K, Lora J H. The Alcell process: a proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal*. 1991; 74 : 11318.
- [36] Calvo-Flores F G, Dobado J A, García J I, Martin-Martinez F J. Lignin and lignans as renewable raw materials: Chemistry, technology and applications. Chichester, West Sussex, UK: Wiley-Blackwell; 2015.
- [37] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D. Determination of Ash in Biomass. Report No NERL/TP-510-42622, Laboratory Analytical Procedure. 2008.
- [38] Constant S, Wienk H L J, Frissen A E, Peinder P d, Boelens R, van Es D S, Grisel R J H, Weckhuysen B M, Huijgen W J J, Gosselink R J A, Bruijninx P C A. New insights into the structure and composition of technical lignins: A comparative characterisation study. *Green Chemistry*. 2016; 18 : 2651-2665.
- [39] Dadjel Sanaa.Belmoktar Fatna. Essai d’un biofloculant : application à l’égouttage de la boue stabilisée de la steep Salamandre de Mostaganem ; Thèse de Master. 2019
- [40] M. ASSAD MOGNI.2015 ; Fractionnement des complexes lignines-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion BI-VIS et séparation chromatographique ; Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.

- [41] Xiaobo Li; Physical, chemical, and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing, Master, The School of Renewable Natural Resources, 2007.
- [42] Wenying Feng, Wang Zheng Guo Wenjing; Sympodial Bamboo - chemical composition and fiber characteristics, Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091.
- [43] T. Mcdonough, The chemistry of organosolv delignification, Tappi Journal, 76, pp. 186-193, 1993.
- [44] B. L. Browning, Methods of wood chemistry<sup>TM</sup>, Interscience Publishers, 1st Edition, vol. 2, New York, 1967.
- [45] Standard Test Method for Ethanol-Toluènes Solubility of Wood. Designation: D 1107 – 96 (Reapproved 2001).
- [46] Joaquín Quesada-Medina \*, Francisco Javier López-Cremades, Pilar Olivares-Carrillo (2010). Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d-value theory. Biosource Technology 101 (8252-8260 <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.011>)
- [47] TAPPI, Test Method T 222 om-02, in Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2002, Technical Association of the Pulp and Paper Industry. p. 5
- [48] Maekawa, E., T. Ichizawa, and T. Koshijima, An evaluation of acid soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1989. 9: p. 549-567.
- [49] UM250, T., Acid-Soluble Lignin in Wood and Pulp. TAPPI Useful Methods, 1991, Tappi, Atlanta, GA, USA, 1991.
- [50] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D (2008) Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory analytical procedure 1617
- [51] Lin, S.Y. and C.W. Dence, eds. Methods in Lignin Chemistry. 1992. 83-106.
- [52] El Mansouri, N.-E. and J. Salvadó, Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. Industrial Crops and Products, 2007. 26(2): p. 116-124.
- [53] Heitner, C., D. Dimmel, and J. Schmidt, eds. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. 2010, CRC Press, Taylor & Francis Group: USA.
- [54] Hatfield et al., 1994). Hatfield, R.D., Jung, H.-J.G., Ralph, J., Buxton, D.R., and Weimer, P.J. (1994). A comparison of the insoluble residues produced by the Klason lignin and acid detergent lignin procedures. J. Sci. Food Agric. 65, 51–58.



