



Caractérisation et modification des lignines industrielles

Thèse

Diane Schorr

Doctorat en sciences du bois

Philosophiae doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Diane Schorr, 2014

Résumé

Les lignines sont des polymères naturels et renouvelables. C'est le polymère le plus abondant sur la terre après la cellulose. De nos jours, les lignines sont sous-exploitées et seulement 2 % de la lignine est valorisée par an, leur application capital restant comme combustible dans les industries papetières pour la production d'énergie. Au Québec, 130 000 tonnes de liqueur noire contenant de la lignine pourraient être extraites par an afin de les valoriser, sans perturber la production dans ces industries papetières. Sa valorisation pourrait contribuer à créer de nouveaux produits à valeur ajoutée tels que les biocomposites avec une matrice de polyéthylène, polystyrène recyclé ou encore le bois. Ces nouveaux produits de ces industries pourraient améliorer la situation économique dans ce domaine, mais aussi pourraient apporter de nouvelles connaissances dans le domaine des écomatériaux tout en contribuant à la diminution des gaz à effet de serre en favorisant le produit naturel contre le produit de synthèse.

Les structures des lignines diffèrent selon certains paramètres (origine, le processus d'isolation ...). Dans ce projet, deux lignines Kraft seront précipitées à partir de liqueur noire de deux industries papetières québécoises en utilisant du dioxyde de carbone comme réactif. Ces lignines seront purifiées et comparées analytiquement à d'autres lignines; une lignine Kraft commerciale, une lignine pyrolytique et une lignine Protobind Soda 2400. Connaissant la structure des lignines, il sera plus facile de les modifier. Les lignines Kraft ont été estérifiées avec l'anhydride maléique et l'anhydride succinique et comparée aux lignines non modifiées par plusieurs techniques d'analyse telles que FT-IR, TGA, DSC, RMN. Les lignines Wayagamack maléatées et non maléatées ont été incorporées dans un biocomposite de polystyrène recyclé et les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la morphologie ont été étudiées. Les composites avec la lignine non modifié ont montré de bonnes propriétés mécaniques et thermiques par rapport au composite avec la lignine maléate où la lignine maléatée était pourtant compatible avec le polystyrène recyclé. Les lignines Windsor non estérifiée et succinate ont été utilisées en tant que liant dans un panneau de bois et leurs propriétés mécaniques ont également été étudiées. Les résultats ont montré les meilleures propriétés mécaniques pour le panneau de bois contenant de la lignine Kraft non modifié. Les réactions de condensation de la lignine Kraft au cours de la compression à chaud du panneau améliorerait la solidité du panneau contrairement à des réactions d'estérification qui pourraient avoir lieu entre la lignine estérifié et les hydroxyles de bois.

Mots clés : Liqueur noire, Lignine, Procédé Kraft, Estérification, Caractérisation, Composite, Valorisation, polystyrène, bois

Summary

Lignins are renewable and natural polymers. It is the most abundant polymer on the earth after cellulose. Nowadays, lignins are not fully exploited and only 2% of lignin is valorised per year, their principal application remaining as a combustible in pulp industries for energy production. In Quebec, 130000 tons of black liquor containing lignin could be available from Kraft industry, per year, in order to valorise them, without disturbing the mill production. Its valorisation could contribute to create new value added products like bio composites with a matrix of polyethylene, recycled polystyrene or even wood. These new products of these industries could improve the economic situation in this field, but also could bring new knowledge in the eco materials field, in contributing of the decrease of greenhouse gases in favoring the natural product against the synthetic product.

Lignin structure is different depending on several parameters (origin, isolation process...). In this project, two Kraft lignins will be precipitated from black liquor of two Quebecoise paper industries using carbon dioxide as the reagent. These lignins will be purified and compared analytically to others lignins; one Kraft softwood commercial lignin, one pyrolytic lignin and one Soda lignin Protobind 2400. With the knowledge of the Kraft lignin structure, it will be easier to modify these lignins. The esterified Kraft lignins with maleic anhydride and succinic anhydride will be compared to the unmodified lignin according to several analytical technical as FT-IR, TGA, DSC, NMR. Maleated and non modified Wayagamack lignins were incorporated in biocomposite of recycled polystyrene and the mechanical and thermal properties and the morphology were studied. The composite with non modified lignin showed good mechanical and thermal properties compared to the composite with maleated lignin where the maleated lignin was still compatible with the recycled polystyrene The Windsor succinated and non modified lignin were used as a binder in a wood panel and their properties were also studied. The results showed the best mechanical properties for the wood panel containing non modified Kraft lignin. Condensation reactions of Kraft lignin during the hot-pressing of the panel improve the solidity of the panel unlike esterification reactions that could take place between esterified lignin and the wood hydroxyls.

Key words: Black liquor, Lignin, Kraft process, Characterisation, Esterification, Composite, Valorization, Polystyrene, Wood

Table des matières

Résumé	iii
Summary	v
Table des matières.....	vii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux.....	xv
Liste des abréviations	xvii
Remerciements	xxi
Avant-propos	xxiii
Introduction et objectifs	1
Chapitre 1 Revue de littérature	5
1.1 Généralités sur la lignine	5
1.1.1 Historique de la lignine.....	5
1.1.2 La lignine : macromolécule importante du bois.....	7
1.2 Structure de la lignine	7
1.2.1 Groupements fonctionnels	10
1.3 Formation de la lignine dans la plante.....	10
1.4 Différentes lignines industrielles	12
1.4.1 Lignines Kraft.....	12
1.4.2 Lignosulfonates.....	17
1.4.3 Lignine Soda.....	18
1.4.4 Lignines Organosolv	20
1.4.5 Lignine Pyrolytique.....	21
1.5 Précipitation et purification de la lignine Kraft de la liqueur noire	22
1.5.1 Isolation par voie enzymatique	22
1.5.2 Séparation par ultrafiltration.....	23
1.5.3 Précipitation par voie acide.....	23
1.6 Caractérisation des lignines Industrielles.....	25
1.6.1 Caractérisation chimique de la lignine	25
1.6.2 Méthodes d'analyses thermiques	28
1.6.3 Masse moléculaire	29
1.6.4 Granulométrie et charge de surface	29
1.7 Modification des lignines Industrielles	30
1.8 Valorisation de la lignine	33
1.8.1 Application dans les charbons actifs.....	33
1.8.2 Application dans les fibres de carbone	33

1.8.3	Application dans le domaine des biocarburants.....	34
1.8.4	Production de molécules à faible masse moléculaire	34
1.8.5	Application dans les composites	35
Chapitre 2	Matériel et méthodes	47
2.1	Précipitation et purification des lignines Kraft industrielles québécoises.....	47
2.2	Estérification des lignines Kraft	49
2.3	Fabrication des composites de polystyrène recyclé avec la lignine Wayagamack brute et la lignine Wayagamack maléatée	51
2.4	Fabrication des composites de particules de bois avec la lignine Windsor brute succinate	52
2.5	Méthodologie analytique utilisée pour les différentes caractérisations	54
2.5.1	Étude des cendres	54
2.5.2	Étude de l'humidité des lignines.....	54
2.5.3	Étude de la pureté des lignines (Klason).....	54
2.5.4	Étude quantitative des sucres présents dans les lignines par chromatographie ionique	55
2.5.5	Étude des spectres FT-IR	55
2.5.6	Étude thermogravimétrique des lignines	56
2.5.7	Étude de la nature des lignines par Pyrolyse GC-MS.....	57
2.5.8	Étude par analyse élémentaire.....	57
2.5.9	Étude des groupements hydroxyles phénoliques.....	57
2.5.10	Détermination des groupements méthoxyle.....	58
2.5.11	Étude des masses moléculaires des lignines.....	59
2.5.12	Études RMN (¹ H ; ¹³ C ; ³¹ P)	60
2.5.13	Quantification indirecte de l'estérification par l'anhydride succinique	62
2.5.14	Étude de l'hydrophobicité des lignines	63
2.5.15	Étude morphologique par MEB	63
2.5.16	Tests mécaniques	63
2.5.17	Tests de densité	64
Chapitre 3	Evaluation of industrial lignins for biocomposites production.....	65
3.1	Résumé	65
3.2	Abstract	65
3.3	Introduction.....	66
3.4	Materials and Method:	68
3.4.1	Materials.....	68
3.4.2	Precipitation and purification of lignins from black liquor.....	68
3.4.3	Characterization of lignins	69
3.5	Results and discussion	73
3.5.1	Precipitation and purification	73

3.5.2	Characterization of the five Industrial lignins	74
3.5.3	Discussion.....	86
3.6	Conclusion.....	87
Chapitre 4 Comparison of physico-chemical and thermal properties of esterified and non-esterified Kraft lignins for biocomposite application		
89		
4.1	Résumé	89
4.2	Abstract.....	90
4.3	Introduction	90
4.4	Kraft process	91
4.5	Pulp and paper industry crisis and forest biorefinery	92
4.6	Characterization of Kraft lignins	93
4.7	Application of Kraft lignins	96
4.7.1	Lignin applications in polyolefins.....	96
4.8	Study of two Kraft lignins from Quebec pulp and paper mills.....	98
4.8.1	Materials and method	98
4.8.2	Results and discussion	102
4.9	Conclusions	110
Chapitre 5 : Study of recycled polystyrene composites reinforced with esterified and non-esterified Kraft lignins		
113		
5.1	Résumé	113
5.2	Abstract.....	113
5.3	Introduction	114
5.4	Methods.....	116
5.4.1	Materials	116
5.4.2	Synthesis of maleated lignin	116
5.4.3	Composites fabrication	116
5.4.4	Morphological analysis.....	117
5.4.5	Density determination	117
5.4.6	Mechanical analysis.....	118
5.4.7	Thermal analysis.....	118
5.4.8	Statistical analyses	118

5.5	Results and discussion	119
5.5.1	Morphology.....	119
5.5.2	Density	120
5.5.3	Mechanical properties of the composites	121
5.5.4	Thermal properties	123
5.6	Conclusion	129
Chapitre 6	: Wood particle panels produced with unmodified and esterified Kraft lignin	131
6.1	Résumé	131
6.2	Abstract	131
6.3	Introduction	132
6.4	Materials and method.....	133
6.4.1	Materials.....	133
6.4.2	Synthesis of esterified Kraft lignin	134
6.4.3	Characterization of unmodified and esterified Kraft lignins	134
6.4.4	Composite production	136
6.4.5	Characterisation of composites	137
6.5	Results and discussion	137
6.5.1	ATR-FT-IR spectral analysis	137
6.5.2	HPLC analysis.....	138
6.5.3	¹ H and ¹³ C NMR analyses.....	139
6.5.4	³¹ P NMR analysis	142
6.5.5	TGA and DTG	143
6.5.6	Wettability.....	144
6.5.7	SEM.....	145
6.5.8	Mechanical properties of composites	146
6.6	Conclusion	148
	Conclusions générales	151
	Bibliographie	159
	Annexe 1 : Précipitation et purification des lignines Kraft : répétabilité	173
	Annexe 2 : Estérification de lignine par voie aqueuse	176
	Annexe 3 : Optimisation des protocoles pour fabriquer les composites	178
	Annexe 4 : Calibration lors des différentes analyses chromatographiques	179
	Annexe 5 : Pyrogrammes et spectres FT-IR	183
	Annexe 6: Courbes TGA/DTG et DSC.....	188
	Annexe 7 : Données d'analyse élémentaire et de la quantification des groupements méthoxyles	193
	Annexe 7 : Spectre RMN des lignines (¹H, ¹³C et ³¹P)	194
	Annexe 8 : Données des tests mécaniques de chaque composite (Chapitre 6 et 7).....	198

Liste des figures

Figure 1.1 : Partie de la structure de la lignine d'épinette proposée (Adler, 1977).....	6
Figure 1.2 Les trois unités précurseur de la lignine.....	7
Figure 1.3 : Les liaisons covalentes éther et carbone-carbone majoritairement présentes dans la lignine (Chakar and Ragauskas, 2004).....	9
Figure 1.4 : Les mésomères du radical libre de l'unité guaïacol.....	11
Figure 1.5 : Rupture de la liaison éther α -O-4 dans la macromolécule de la lignine lors du procédé Kraft (Gratzl et Chen, 1999).....	14
Figure 1.6 : Rupture de la liaison β -O-4 sur la lignine après la rupture de la liaison α -O-4 (Gratzl et Chen, 1999).....	14
Figure 1.7 : Réactions de condensation des unités de lignines pour donner des sous-structures diarylméthane durant le procédé Kraft (Gratzl et Chen, 1999).....	15
Figure 1.8 : Réaction de condensation secondaire possible sur les quinones méthide (Gratzl et Chen, 1999).....	16
Figure 1.9 : Réaction d'aminolyse pour l'étude quantitative des hydroxyles phénoliques (Brunow, 2005).....	26
Figure 1.10: Rôle du catalyseur 1-méthylimidazole dans l'estérification par anhydride d'acide (Thielemans and Wool, 2005).....	31
Figure 2.1 : Système de précipitation de la lignine Wayagamack par CO ₂ à partir de la liqueur noire.....	48
Figure 2.2: Possible réaction entre l'anhydride succinique et une unité de lignine.....	49
Figure 2.3: Montage expérimentale pour l'estérification de la lignine sous diazote.....	50
Figure 2.4 : Échantillons de composite polystyrène recyclé à différentes teneurs en lignine brute ou maléatée.....	52
Figure 2.5 : Échantillons de composites de particules de bois de peuplier faux-tremble et différentes teneurs en lignine brute ou succinatée sans l'étape du mélangeur interne.....	53
Figure 2.6: Montage pour la détermination des méthoxyles (ASTM D 1166 – 84, 1995).....	59
Figure 2.7 : Mécanisme de phosphorylation des hydroxyles de la lignine.....	61
Figure. 3.1. FT-IR spectra of samples issued from different steps of precipitation and purification of Wayagamack lignin: FT-IR of Wayagamack black liquor, non-purified lignin and purified lignin.....	74
Figure 3.2. FT-IR spectra of Wayagamack and Windsor lignins (precipitated and purified lignins).....	79
Figure 3.3. TGA curves of the five lignins.....	85
Figure 4.1 : Mechanism of esterification with maleic anhydride in presence of a catalyst (1-methylimidazole).....	100
Figure 4.2 : FT-IR spectra of Kraft Indulin AT lignin esterified with maleic anhydride under different condition.....	104
Figure 4.3 : Differences between FT-IR spectra of non-modified Wayagamack lignin and maleated Wayagamack lignin.....	105
Figure 4.4 : ¹ H NMR spectra of acetylated Wayagamack lignin in CDCl ₃ and maleated Wayagamack lignin in DMSO d ₆ (zoom between 8-13 ppm).....	106
Figure 4.5 : ¹³ C NMR spectra of acetylated Wayagamack lignin and maleated Wayagamack lignin.....	107

Figure 4.6 : SEM micrographs of three non-esterified and maleated Kraft lignins (zoom x 1000 except non-esterified Indulin AT lignin with a zoom x 300).....	109
Figure 5.1: Micrographs of recycled polystyrene, unmodified Wayagamack Kraft lignin, esterified Wayagamack Kraft lignin, the composite of recycled polystyrene with 20% of content of these two lignins and the composite with esterified Kraft lignin with a solubilization step a) Zoom: x1000 and b) Zoom x3000.	119
Figure 5.2: Density of the different composites depending on the concentration of the lignins.....	121
Figure 5.3: Glass transition temperatures of different composites determined by DSC....	123
Figure 5.4: TGA curves under nitrogen of a) RPS and composites with unmodified Kraft lignin and b) RPS and composites with esterified Kraft lignin under nitrogen	125
Figure 5.5 : TGA curves under air of a) RPS and composites with unmodified Kraft lignin and b) RPS and composites with esterified Kraft lignin under air.....	126
Figure 5.6: DTG curves under air a) for RPS and composites with unmodified Kraft lignin b) for RPS and composites with esterified Kraft lignin	128
Figure 6.1: FT-IR spectra of esterified and unmodified Windsor Kraft lignins	138
Figure 6.2: Study of reacted succinic acid as a function of reaction time and the presence of the catalyst.....	139
Figure 6.3: ¹³ C NMR spectra of unmodified and esterified Windsor Kraft lignins (in DMSO d ₆)	141
Figure 6.4 : ³¹ P NMR spectrum and signal assignments of Windsor Kraft lignin.....	142
Figure 6.5: TGA and DTG curves of unmodified and esterified Kraft lignin under nitrogen	144
Figure 6.6: Micrographs of unmodified, solubilized and re-precipitated unmodified Kraft lignin and esterified Kraft lignin	145
Figure 6.7: Results on the impact strength of the wood composites according to the binder and the different process used.....	146
Figure 6.8: Average modulus of elasticity (MOE) of wood composites according to the binder and the process used.....	147
Figure 6.9: Average modulus of rupture (MOR) of wood composites according to the binder and the process used.....	147
Figure Annexe 1: Schéma de précipitation des lignines provenant des liqueurs noires Wayagamack et Windsor.	173
Figure Annexe 2 : Spectre Infra-rouge des différents batchs de la lignine Wayagamack .	174
Figure Annexe 3 : Spectre Infra-rouge des différents batchs de la lignine Windsor	174
Figure Annexe 4 : Spectres infra-rouge des lignines brute, estérifiée en milieu organique et estérifiée en milieu aqueux et des anhydrides et acide succinique.....	177
Figure Annexe 5 : Différentes courbes de calibrations des sucres standard arabinose, galactose, glucose xylose et mannose.	179
Figure Annexe 6 : Valeurs et courbe étalon du standard de polystyrènes	180
Figure Annexe 7 : Courbes de la distribution des masses moléculaires des différentes lignines	180
Figure Annexe 8 : Valeurs et courbe étalon du standard d'acide succinique	181
Figure Annexe 9 : Courbe HPLC d'une solution diluée d'acide succinique (avec les pics correspondant au catalyseur méthylimidazole à 1,8 ; 3,2 et 5,1 min).....	182

Figure Annexe 10 : Pyrogramme de la lignine Indulin AT	183
Figure Annexe 11: Pyrogramme de la lignine Wayagamack	183
Figure Annexe 12: Pyrogramme de la lignine Windsor	184
Figure Annexe 13: Pyrogramme de la lignine pyrolytique.....	184
Figure Annexe 14: Pyrogramme de la lignine Soda	185
Figure Annexe 15: Spectre infra-rouge de la lignine Indulin AT	185
Figure Annexe 16: Spectre infra-rouge de la lignine Wayagamack et de la lignine Windsor	186
Figure Annexe 17: Spectre infra-rouge de la lignine Soda et de la lignine pyrolytique.....	187
Figure Annexe 18 : Courbes TGA et DTG des différentes lignines.....	188
Figure Annexe 19: Courbe DSC des différentes lignines.....	189
Figure Annexe 20: Courbe TMA des différentes lignines.....	190
Figure Annexe 21: Courbe TGA et DTG des différentes lignines maléatées	190
Figure Annexe 22: Courbe DSC des différentes lignines maléatées	191
Figure Annexe 23: Courbe DSC des différents composites de polystyrène recyclé	191
Figure Annexe 24: Courbe DTG sous azote des différents composites de polystyrène recyclé avec lignine brute	192
Figure Annexe 25: Courbe DTG sous azote des différents composites de polystyrène recyclé avec lignine maléatée	192
Figure Annexe 26 : Spectres RMN du carbone de la lignine Indulin ATacétylée et maléatée	194
Figure Annexe 27 : Spectres RMN du carbone de la lignine Windsor acétylée et maléatée	194
Figure Annexe 28 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Indulin ATacétylée et maléatée	195
Figure Annexe 29 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Windsor acétylée et maléatée	195
Figure Annexe 30 : Spectre RMN du phosphore de la lignine Windsor brute et succinatée	196
Figure Annexe 31 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Windsor brute et succinatée	197

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Exemple de proportions des différentes liaisons éther et carbone-carbone dans une lignine de résineux, (Chakar and Ragauskas, 2004)	9
Tableau 1.2 : Différents procédés pour obtenir les lignosulfonates (Garcia Calvo-Flores and Dobado, 2010)	17
Tableau 1.3 : Différents solvants utilisés pour le procédé Organosolv	20
Tableau 2.1 : Composition des différents composites de polystyrène recyclé	51
Tableau 2.2 : Composition des différents composites de bois de peuplier faux-tremble	53
Tableau 2.3 : Déplacements chimiques des différents hydroxyles et acides carboxyliques choisis	62
Table 3.1 Composition (Klason lignin, Sugar and Ash content) of the five lignins.....	75
Table 3.2 Results for elemental analysis, methoxyl groups (OCH ₃), formula C ₉ and the C ₉ molecular mass of the lignins (Indulin AT, Wayagamack, Windsor, Pyrolytic and Soda)..	76
Table 3.3 Determination of phenolic OH and phenolic to aliphatic OH ratio.....	78
Table 3.4 FT-IR absorbance characteristics of lignins structures between 1330 and 800 cm ⁻¹	80
Table 3.5 Pyrolysis-GC/MS results and ratios H/G/S for the five lignins.....	81
Table 3.6 Values of Mw, Mn, polydispersity index, DPn and Dpw by GPC for the five lignins.....	83
Table 3.7 Thermal properties of lignins determined by TGA, DTG and TMA analyses	84
Table 4.1: Mass gain registered depending on the parameters of the reaction for Indulin AT lignin	99
Table 4.2 Characteristics of three Kraft industrial lignins and the reference used for the protocol	101
Table 4.3 Thermodegradation of esterified and non-esterified Kraft lignin.....	108
Table 5.1: Esterified lignin or unmodified Kraft lignin/ RPS composition.....	117
Table 5.2: Mechanical properties of RPS composites (impact strength and flexural modulus)	122
Table 6.1 : Chemical shifts of hydroxyls and carboxylic acids in the ³¹ P NMR spectra ..	135
Table 6.2: Formulation of wood composites for each process used (with and without melt mixing).....	136
Table 6.3: Chemical shift from ¹ H NMR spectra of unmodified and esterified Kraft lignin	140
Table 6.4: Hydroxyl group contents for unmodified and esterified Kraft lignins by ³¹ P NMR	143
Tableau Annexe 1 : Tests Klason sur chaque série de chaque batch pour la lignine Wayagamack.....	173
Tableau Annexe 2 : Résultats des analyses chimiques pour chaque batch de chaque lignine	175
Tableau Annexe 3 : Température de transition vitreuses des différentes lignines.....	189
Tableau Annexe 4 : Données des analyses élémentaires des différentes lignines étudiées	193
Tableau Annexe 5 : Données de la détermination des méthoxyles des différentes lignines étudiées	193

Tableau Annexe 6 : Données des tests sur le module d'élasticité pour les composites de polystyrène recyclé.....	198
Tableau Annexe 7 : Données des tests sur le module d'élasticité et de rupture pour les composites de bois	199
Tableau Annexe 8 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de polystyrène recyclé.....	200
Tableau Annexe 9 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de bois sans l'étape du mélangeur interne	201
Tableau Annexe 10 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de bois avec l'étape du mélangeur interne	202

Liste des abréviations

ASTM : American society for testing and material
ATR FT-IR: Attenuated total reflectance FT-IR spectrometer / Spectromètre FT-IR à réflexion totale atténuée
CHN : Colonne détectant les carbones, hydrogènes et azote
CHNS : Colonne détectant les carbones, hydrogènes, azote et soufre
CI: Condensation index / Indice de condensation
DAD: Diode array detector / Détecteur à barette diode
Dpn: Number average of degree of polymerization / Degré de polymerization en nombre moyen
Dpw: Weight average of degree of polymerization / Degré de polymerization en masse moyenne
DSC: Differential scanning calorimeter / Calorimètre à balayage différentiel
DTG: Derived Thermogravimetric analysis / Dérivée de l'analyse thermogravimétrique
EI: Electronic impact / Impact électronique
EPSL: Enzymatic purified hydrolysed lignin / Lignine obtenue après hydrolyse enzymatique purifiée
ESEM: Environmental scanning electron microscopy / Microscope électronique à balayage environnementale
ESL: Enzymatic hydrolysed lignin / Lignine obtenue après hydrolyse enzymatique
FT-ICR : Fourier transform ion cyclotron resonance
FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy / Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier
G: Guaiacyl unit / Unité Guaiacyle
GC-MS: Gas chromatography coupled with mass spectrometer / Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
GPC: Gel permeation chromatography / Chromatographie sur gel perméable
H: p-Hydroxyphenyl unit / Unité p-hydroxyphényle
HDPE: High density polyethylene / polyéthylène de haute densité
HIPS: High impact polystyrene / polystyrène à impact élevé
HMQC : Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC: High performance liquid chromatography / Chromatographie liquide à haute performance
IB: Internal bond / liaison interne
IR: Infrared / Infrarouge
ISO: International Organization for Standardization
KL: Kraft lignin / Lignine Kraft
LDPE: Low density polyethylene / Polyéthylène de basse densité
LLDPE: Linear low density polyethylene / Polyéthylène de basse densité linéaire
LWB: Wayagamack non modified lignin / Lignine Wayagamack brute
LWM: Wayagamack modified lignin / Lignine Wayagamack modifiée
MAH: Maleic anhydride / Anhydride maléique
MAPE: Maleic anhydride grafted to polyethylene / Anhydride maléique greffé au polyéthylène
MAPP: Maleic anhydride grafted to polypropylene / Anhydride maléique greffé au polypropylène
MIM: 1-methylimidazole / 1-méthylimidazole
MKL : Modified Kraft lignin / Lignine Kraft modifiée
Mn: Number average molecular mass / Masse moléculaire en nombre moyen
MOE: Module of elasticity / Module d'élasticité
MOR: Module of rupture / Module de rupture
MS : Mass spectroscopy/Spectroscopie de masse

Mw: Weight average molecular mass / Masse moléculaire en masse moyenne
MWL: Modified Wayagamack Kraft lignin / Lignine Kraft Wayagamack modifiée
NMR: Nuclear magnetic resonance / Résonance magnétique nucléaire
PAN : Polyacrylonitrile
PP: Polypropylene / Polypropylène
PS: Polystyrene / Polystyrène
Py GC-MS: Pyrolysis gas chromatography coupled with mass spectrometer / Pyrolyse
Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
RPS : Recycled polystyrene / Polystyrène recyclé
S : Syringyl unit / Unité syringyle
SD: Standard deviation / Écart type
SEBS : Poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) / Polystyrène-b-poly(éthylène-butylène)-b-
polystyrène
SEC: Size exclusion chromatography / Chromatographie à exclusion stérique
SEM: Scanning electron microscopy / Microscopie électronique à balayage (MEB)
SRT: Sulfur reduced total / Soufre réduit total
TAPPI : Technical Association of the Pulp and Paper Industry
Tg: Transition glass temperature / Température de transition vitreuse
TGA: Thermogravimetric analysis / Analyse thermogravimétrique
TMA: Thermomechanical analysis / Analyse thermogravimétrique
UV: Ultraviolet
WPC: Wood plastic composite / Composite bois-plastique
XPS: X-ray photoelectron spectrometer / Spectrométrie de photoélectrons X

*À ma famille pour son soutien en toute
occasion*

Remerciements

Je remercie Pr Tatjana Stevanovic, ma directrice et Dr Papa Niokhor Diouf, mon co-directeur, pour leur disponibilité et leur suivi tout au long de mon doctorat. Malgré des emplois du temps chargés, vous avez réussi à prendre le temps de me donner l'aide et les conseils nécessaires, je vous en suis très reconnaissante.

Je remercie vivement les industries Kruger Wayagamack et Domtar Windsor qui nous ont fourni la liqueur noire de leurs industries, ainsi que le Serex pour la lignine pyrolytique et le professeur PhD Lora pour nous fournir la lignine Soda Protobind 2400.

Merci au professeur Denis Rodrigue, pour m'avoir fourni le polystyrène recyclé et pour m'avoir permis de travailler dans les laboratoires de génie chimique.

Mes remerciements sont tournés vers Yves Bédard, Yann Giroux et Caroline Rousseau et André Ferland. Sans leur expertise et leurs conseils, mes travaux auraient été plus difficiles à réaliser.

Je remercie le laboratoire du Serex d'Amqui et le laboratoire *Génie Enzymatique* et Cellulaire (GEC) d'Amiens pour m'avoir permis d'effectuer des stages pour analyser les lignines.

Merci aux post doctorants Mariana Royer, Yannick Viano et Georges Koumba Yoya qui m'ont fourni l'aide et les conseils nécessaires. Merci à Lei et Nicolas pour leur aide au laboratoire de génie chimique.

Je remercie le personnel administratif du CRM et de la Faculté de foresterie, géographie et géomatique pour leur gentillesse et leur disponibilité à tout moment. Je tiens aussi à remercier tous les professeurs en sciences du bois que j'ai pu côtoyer durant ma scolarité pour leur pédagogie et leur connaissance approfondie sur leur sujet.

Une dédicasse spéciale à toutes les personnes qui sont passées dans le bureau 2360, mais aussi à Aline, Franz, Shawn, et tous ceux que j'ai rencontrés et qui m'ont apporté la joie de vivre durant cette période si importante de ma vie. Une forte pensée pour ma famille et les amis de France qui m'ont donné la force et le courage pour partir à Québec faire ce doctorat et évidemment je n'oublie pas Titi pour son soutien quotidien et son optimisme, ma thèse a pu se terminer grâce à toi.

Enfin, je tiens à remercier le Fond de Recherche du Québec : Nature et Technologie (FRQNT) pour l'appui financier.

Avant-propos

Cette thèse a été faite dans le cadre du projet « Valorisation des lignines industrielles dans les nouveaux biocomposites » financé par le Fond de recherche du Québec : nature et technologie (FRQNT). Ce doctorat a été supervisé par Mme Tatjana Stevanovic, directrice et Papa Niokhor Diouf, co-directeur de ce doctorat. Ce projet a été réalisé dans le cadre du programme de doctorat en sciences du bois et les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'une thèse de publications. Voici les références des articles présentés dans cette thèse :

Article I

Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, T., 2014. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Ind. Crops Prod.* 52, 65 – 73.

[DOI.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.014](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.014)

Article II

Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, T., 2014. Chapter 12. Comparison of Physicochemical and Thermal Properties of Esterified and Non-Esterified Kraft Lignins for Biocomposite Application, in: *Lignin: Structural Analysis, Applications in Biomaterials and Ecological Significance*. Fachuang Lu., Hauppauge, 2014.

Article III (à soumettre dans Journal of Materials Science Research)

Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, Study of recycled polystyrene composites reinforced with esterified and non-esterified Kraft lignins

Article IV (à soumettre dans International Journal of Wood Products)

Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, Wood particles panels produced with unmodified and esterified Kraft lignin

Les résultats de recherche ont été présentés sous forme de présentation poster lors de cet évènement:

- Third International Forest Biorefinery Symposium, du 4 au 8 Février 2013, Montréal, QC, Canada;

Ces résultats de recherche ont aussi été présentés sous forme de présentation orale lors des évènements suivants :

- Colloque du Centre de Recherche sur le Bois (CRB), le 25 Novembre 2011, Québec, QC, Canada;
- 80ème Congrès de l'Association Francophone pour le Savoir (ACFAS), le 10 Mai 2012, Palais des congrès, Montréal, QC, Canada;
- 66th Forest Products Society International Convention, du 3 au 5 Juin 2012, Washington, DC, États-Unis;
- Cours SBO 8001, Séminaire II, à l'Hiver 2013, 18 Avril 2013, Québec, QC, Canada;
- 96th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, 26 - 30 Mai 2013 , Palais des congrès, Québec, QC, Canada.

Introduction et objectifs

La lignine est une substance organique qui imprègne les cellules, les fibres, les vaisseaux du bois et les rend imperméables et inextensibles. Différentes formes de lignines existent selon la nature de la biomasse ou encore selon le procédé de son isolement. C'est un polymère naturel et renouvelable, le deuxième polymère naturel le plus abondant sur Terre après la cellulose. Ce constituant du bois est un produit bon marché car il est considéré comme un sous-produit de l'industrie de la transformation du bois, en particulier de l'industrie papetière. En effet, lors de la fabrication de la pâte à papier, la liqueur noire, sous-produit de cette transformation du bois, brûlée dans une chaudière, est utilisée comme combustible pour récupérer les produits inorganiques (NaOH et Na₂S) du procédé Kraft. L'industrie papetière est en crise dans le monde. En 2008, la production de papiers et de cartons a décliné de 4,3% aux USA et de 9% au Canada. En 2011 – 2012, la consommation de pâte a diminué de 3,2%. Trente industries de l'Amérique du Nord ont été obligées de fermer des lignes de production. Alors que les industries chinoises ont une augmentation de leur volume de production, les industries d'Amérique du Nord ont une diminution de 1% de leur production comparé à 2010 et une diminution de la consommation de 2,9%. L'industrie papetière subit depuis plusieurs années une véritable crise. Comme exemple récent, l'usine papetière Stadacona de papier White Birch à Québec a dû interrompre ses activités du 9 décembre 2011 jusqu'au 2 août 2012 avec la nécessité d'accroître sa productivité et sa gamme de produits. Les usines papetières du Québec encore ouvertes et en fonction cherchent à surmonter cette crise en se tournant vers un principe de bioraffinerie intégrée soit de valorisation de sous-produits de leur industrie via la production de nouveaux produits. Pour cela, des recherches sont en cours sur la valorisation des constituants du bois comme les extractibles, la nanocellulose et aussi les lignines provenant de la liqueur noire. Environ 1,3 milliard de tonnes de liqueur noire est produite chaque année et 200 millions de tonnes de matière sèche de liqueur noire sont brûlées dans les chaudières de récupération chaque année dans le monde. En ce qui concerne le Québec, 130 000 tonnes de liqueur noire pourraient être extraites par année sans perturber la production de pâte dans ces industries papetières. La lignine pourrait être précipitée de la liqueur et trouver plusieurs applications à haute valeur ajoutée.

Cette thèse fait partie d'un projet financé par le Fond de recherche du Québec : Nature et technologie (FRQNT) sur la valorisation des lignines industrielles dans les nouveaux biocomposites. Ce projet vise à précipiter, purifier, caractériser, modifier et valoriser les lignines dans de nouveaux

biocomposites. L'intérêt de ce projet est de précipiter la lignine de la liqueur noire d'industries papetières québécoises en utilisant du dioxyde de carbone, menant ainsi à la séquestration de ce gaz à effet de serre, et de modifier chimiquement cette lignine pour l'incorporer dans de nouveaux biocomposites. Le procédé d'extraction de lignine pourrait être inséré dans le schéma de l'industrie papetière pour optimiser le coût de fabrication de la pâte à papier. Il est important d'étudier non seulement la structure de ces lignines et de les comparer avec d'autres lignines en fonction de l'espèce de la plante (feuillus, résineux, plantes herbacées) mais aussi en fonction du procédé d'extraction (lignine Kraft, lignine pyrolytique, lignine Soda) pour acquérir de meilleures connaissances sur leurs différences. Les lignines Kraft étant les plus accessibles en quantité, pourraient être valorisées dans les biocomposites. Afin d'améliorer la compatibilité entre le polyéthylène de haute densité et les fibres lignocellulosiques, les lignines sont estérifiées à l'aide d'anhydrides cycliques. Ces lignines estérifiées seront valorisées comme agent de couplage entre les fibres celluloses et le polyéthylène de haute densité dans le doctorat de l'étudiant Nicolas Mariotti travaillant aussi dans le projet sur la valorisation des lignines industrielles dans les nouveaux biocomposites. Deux applications sont menées dans cette thèse pour rendre le travail moins fondamental : valoriser la lignine dans un composite de polystyrène recyclé et la valoriser dans des panneaux de bois sans adhésif. Toutes ces applications pourraient permettre au final de partir d'un sous-produit de l'industrie papetière et de le valoriser jusqu'à un produit à haute valeur ajoutée qui aurait subi les tests adéquats.

Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- 1) Précipiter des lignines Kraft avec du dioxyde de carbone en contribuant ainsi à sa séquestration, les caractériser et les comparer à trois autres lignines (une lignine Kraft commerciale, une lignine pyrolytique et une lignine Soda) dans le but de trouver une valorisation adaptée pour chacune d'elles.
- 2) Optimiser l'estérification des lignines Kraft obtenues avec des anhydrides maléiques et succiniques en évaluant leurs propriétés en comparaison avec des lignines non modifiées par des méthodes : ATR-FT-IR, TGA, TMA, DSC, RMN, étude de la mouillabilité, MEB.

Pour cette thèse, deux applications à développer seront considérées.

- 3) Étudier la lignine Wayagamack brute et estérifiée par l'anhydride maléique comme agent de remplissage dans une matrice de polystyrène recyclé pour viser une nouvelle application viable en recyclant deux sous-produits ou déchets de l'industrie.
- 4) Étudier la lignine Windsor brute et estérifiée par l'anhydride succinique en tant que liant dans des panneaux de particules de bois de peuplier faux-tremble sans utilisation de résine.

L'originalité de cette thèse provient:

- des matières premières utilisées. En effet, peu d'études ont été effectuées sur des lignines Kraft précipitées avec du dioxyde de carbone et provenant d'industries papetières québécoises.
- de la comparaison de ces lignines Kraft à une lignine pyrolytique qui n'a pas été étudiée dans la littérature, ainsi qu'à une lignine soda de la paille de blé et de leur valorisation appropriée.
- de partir d'un sous-produit présent en masse dans l'industrie papetière (liqueur noire québécoise) et de valoriser un de ses constituants (la lignine) en plusieurs produits à haute valeur ajoutée (composite avec du polyéthylène de haute densité et écorce, polystyrène recyclé, bois).
- des applications de ce doctorat. L'étude de composite de polystyrène recyclé et de lignines Kraft brute et estérifiée (maléate), ainsi que l'étude de l'utilisation de la lignine estérifiée (succinate) comme liant pour la fabrication de panneau de bois sans colle sont des pistes encore peu développées.

Chapitre 1 Revue de littérature

1.1 Généralités sur la lignine

1.1.1 Historique de la lignine

En 1838, le chimiste Français *Anselme Payen*, en attaquant le bois par de l'acide nitrique, a identifié « deux parties chimiquement très distinguées » dont il désigna le précipité comme étant de la cellulose et le reste de la « la matière incrustante » (Payen, 1838a; Payen, 1838b)(Mc Carthy and Islam, 1999). Celle-ci prit le nom de lignine pour la première fois en 1857 sous la plume de *Franz Ferdinand Schulze* (Schulze, 1857). Ce mot provient du latin « *lignum* » qui signifie bois. En 1897, le scientifique suédois *P. Klason* déclare la lignine non cellulosique et pourvue d'un caractère aromatique. Par la suite, il a montré que la lignine était reliée structurellement à l'alcool coniférylique (Klason, 1897). Il a proposé une méthode de détermination quantitative de la lignine à l'aide de l'acide sulfurique à 72% en 1908. La lignine acide insoluble est toujours déterminée quantitativement par ce procédé et appelée la lignine de Klason (Klason, 1908).

D'autres méthodes d'extraction de la lignine ont été découvertes au cours des années. En 1913, *Willstätter* et *Zechmeister* ont hydrolysé et dissout les polysaccharides du bois de sapin avec de l'acide chlorhydrique à 40 %, la lignine résiduelle obtenue est appelée « lignine acide chlorhydrique » (Willstätter and Zechmeister, 1913). Cette lignine possède une teneur en chlore non négligeable. *Urban* en 1926, a proposé dans les laboratoires de *Freudenberg*, l'utilisation d'un réactif moins agressif : un mélange 3 : 1 vol/vol d'une solution à 36% d'acide chlorhydrique et d'une solution à 80% d'acide phosphorique. Comparée à la lignine chlorhydrique, la lignine *Urban* a une teneur plus faible en chlore (0,3%) (*Freudenberg et al.*, 1929). Cependant, toutes ces lignines isolées sont structurellement différentes de la lignine présente à l'origine dans le bois. La lignine *MWL* de *Björkman* obtenue par extraction du bois à l'aide de solvants organiques après une dégradation mécanique de celui-ci, est considérée à cette époque comme la lignine la plus proche structurellement parlant de la lignine originelle du bois (*Björkman*, 1956; *Björkman*, 1957a; *Björkman*, 1957b). En 1950, des enzymes (*Basidiomycetes*: *Poria n'aillantii* and *Lenzitra sepiaria*) ont par la suite, été utilisées pour isoler une lignine (*Schubert and Nord*, 1950). Ces techniques utilisant des micro-organismes vivants ont aussi montré des similitudes intéressantes avec la lignine native

(Freudenberg, 1968). La première structure proposée de la lignine fût celle du bois d'épicéa par Freudenberg en 1950. Par la suite, d'autres scientifiques ont proposé des modèles sur la structure de la lignine comme Adler en 1977 pour la lignine de l'épinette (Figure 1.1). Des recherches sont toujours effectuées pour comprendre la structure de la lignine selon différentes extractions ou encore selon différentes espèces de plantes.

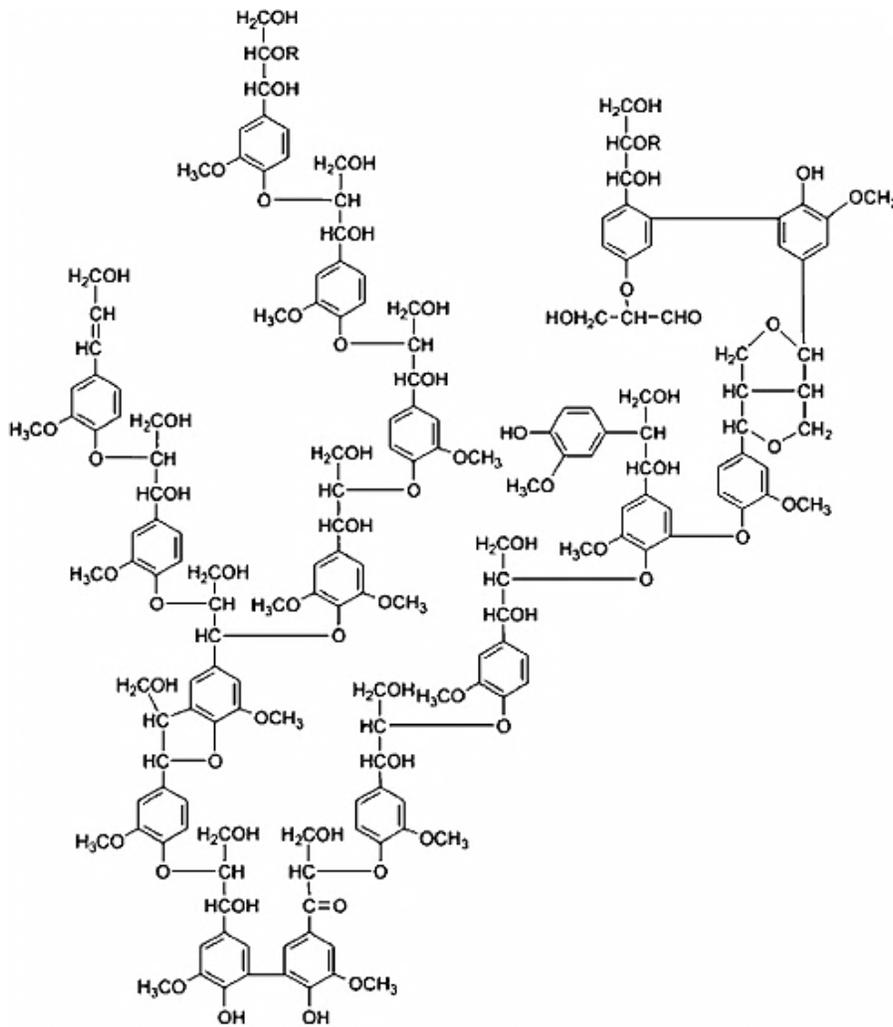


Figure 1.1 : Partie de la structure de la lignine d'épinette proposée (Adler, 1977)

1.1.2 La lignine : macromolécule importante du bois

Cette macromolécule est très caractéristique des plantes vasculaires, telles que les angiospermes (feuillus) ou encore les gymnospermes (résineux). Sa teneur varie entre 26 et 34% pour les résineux et entre 23 et 30% pour les feuillus (Stevanovic et Perrin, 2009). Elle s'avère être d'une importance considérable, car elle est un constituant structural de la plante. Effectivement, la lignine, liée à la cellulose et aux hémicelluloses, constitue les parois cellulaires de la plante, elle est importante pour la matrice cellulaire du xylème contribuant par sa nature à l'hydrophobicité des parois cellulaires permettant ainsi le transport de l'eau et des minéraux dans la plante entière. De plus, cette matière incrustante et adhésive possède un rôle essentiel dans l'imperméabilisation des cellules de la plante. Ce biopolymère a un pouvoir antioxydant, absorbe les radiations UV et protège des attaques biologiques extérieures à la plante (Boeriu et al., 2004). La lignine est aussi observée dans les tissus de fibre ou dans le parenchyme, ce qui apporte à la plante un atout mécanique supplémentaire pour la croissance en hauteur de l'arbre (Rowell et al., 2005). Pour comprendre ces propriétés, il est intéressant de connaître la structure de la lignine.

1.2 Structure de la lignine

La lignine est une macromolécule tridimensionnelle amorphe et partiellement hydrophobe ayant une masse moléculaire variable et pouvant être très élevée. Elle est constituée majoritairement de trois types d'unités phénylpropanoïdes. Trois unités précurseurs ont été identifiées : l'alcool p-coumarylique ou encore appelé unité p-hydroxyphénole, l'alcool coniférylique ou encore appelé unité guaiacole et l'alcool synapylique ou encore appelé l'unité syringole.

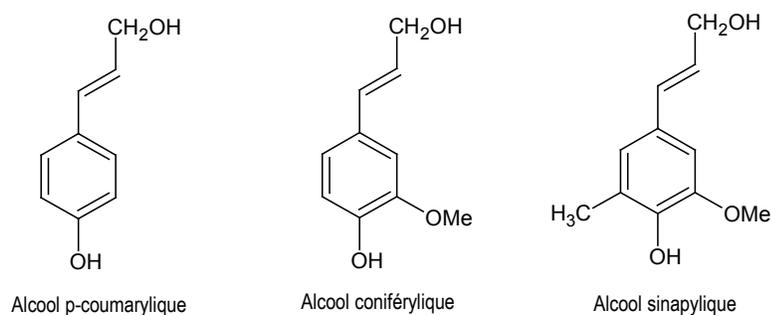


Figure 1.2 Les trois unités précurseur de la lignine

La différence entre ces trois unités est due au nombre de groupements méthoxyles substitués sur le noyau aromatique. Effectivement, la position 3 du noyau aromatique de l'unité coniférylique est occupée par un groupement méthoxyle; pour l'unité sinapylique, ce sont les positions 3 et 5 qui sont occupées par ces groupements, alors que l'unité p-coumarylique n'est pas substituée par des groupements méthoxyle (Figure 1.2).

Selon l'espèce de la plante, le rapport entre ces trois unités phénylpropanoïdes varie. Par exemple, dans les gymnospermes, la majorité des unités provient du précurseur guaiacyle alors que dans les angiospermes, le rapport est équilibré entre les unités provenant des précurseurs syringyles et celles des guaiacyles (Stevanovic and Perrin, 2009). Dans ces deux espèces, le troisième monolignol p-coumarylique s'avère peu présent. Son observation s'effectue plutôt avec les deux autres unités guaiacyle et syringyle dans les plantes herbacées.

Dans la macromolécule de la lignine, il a été identifié une variété de liaisons inter-unités (Figure 1.3). Il existe majoritairement des liaisons éther (C - O - C) dont la liaison β -O-4' qui est la plus importante dans les lignines (Tableau 1.1). Cependant d'autres liaisons éther et carbone-carbone sont observables en moindre quantité. La quantité des différentes liaisons covalentes peuvent aussi varier en accord avec l'origine de la biomasse (Henriksson, 2009).

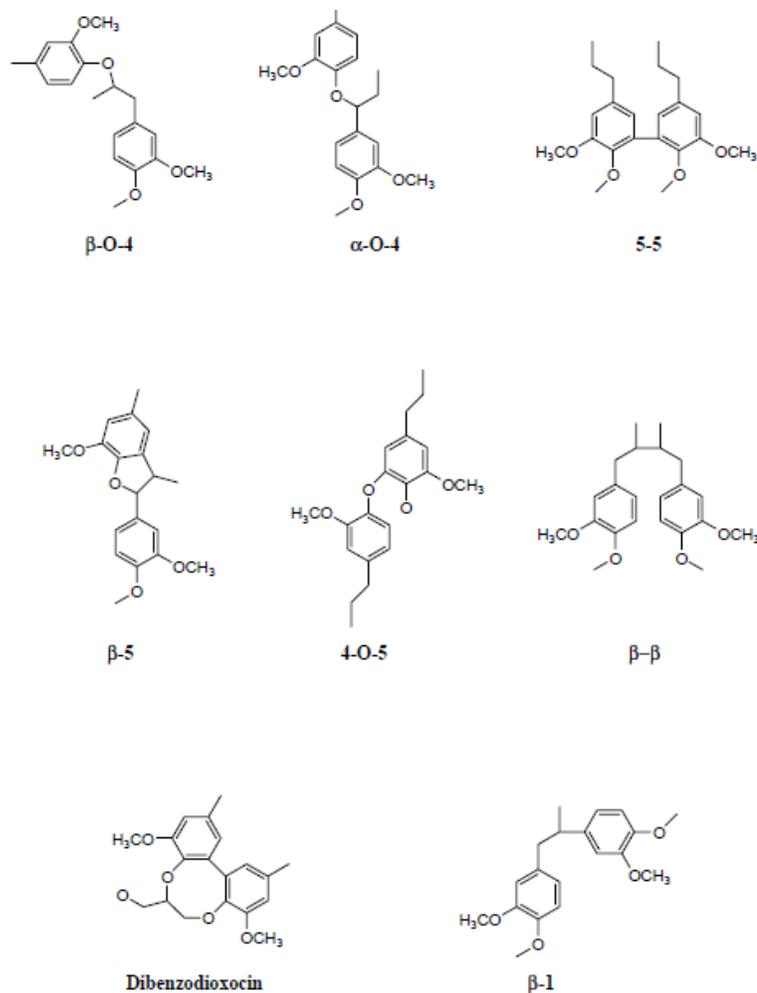


Figure 1.3 : Les liaisons covalentes éther et carbone-carbone majoritairement présentes dans la lignine (Chakar and Ragauskas, 2004)

Tableau 1.1 : Exemple de proportions des différentes liaisons éther et carbone-carbone dans une lignine de résineux, (Chakar and Ragauskas, 2004)

Type de lien	Structure dimère	Pourcentage approximatif (%)
β -O-4'	β -aryl éther phénylpropane	45-50
α -O-4'	α -aryl éther phénylpropane	6-8
β -5'	Phénylcoumarane	9-12
5-5'	Biphényle et dibenzodioxocyne	18-25
4-O-5'	Diaryl éther	4-8
β -1'	1,2-diarylpropane	7-10
β - β '	Structure à lien β - β de type résinol	3

1.2.1 Groupements fonctionnels

La lignine est composée d'un grand nombre de noyaux aromatiques, mais aussi de groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles phénoliques et aliphatiques, des fonctions méthoxyles, des fonctions carboxyles et carbonyles. Cependant, selon l'espèce de la plante et selon le procédé utilisé sur la lignine, la teneur de ses groupements fonctionnels varie. La teneur de ces groupements sera discutée surtout dans la description des différentes lignines extraites (section 1.4) et dans le chapitre 4 relatant les résultats expérimentaux pour les lignines étudiées dans ce projet.

Une certaine régularité a été observée dans la structure de la lignine. Pour connaître celle-ci, les scientifiques ont dû s'intéresser à sa formation dans la plante.

1.3 Formation de la lignine dans la plante

Dans la plante, le glucose est obtenu par photosynthèse. Cette molécule va être transformée en acide shikimique qui lui-même va être transformé par voie métabolique en deux acides aminés qui sont la phénylalanine et la tyrosine (Boerjan et al., 2003).

Ces acides aminés vont subir plusieurs réactions chimiques qui vont contribuer à la synthèse des monolignols (Freudenberg, 1968) :

La phénylalanine va subir différentes réactions telles que :

- La désamination de la chaîne latérale pour former une double liaison. Cela mènera à l'acide cinnamique, par la suite le cycle aromatique subira une hydrolyse en position para pour obtenir l'acide p-coumarique.
- La thioestérification du groupement carboxyle par la coenzyme A (formation du p-coumaroyl-CoA).
- La réduction de la fonction thioester en aldéhyde, puis en alcool.
- L'introduction de groupement méthoxyle pour former les différents monolignols, l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique.

Ces unités phénylpropanol précédemment citées sont les molécules précurseurs de la formation de la lignine. Elles sont appelées des monolignols et leur biosynthèse s'effectue dans le cytosol de la plante. Par la suite, celles-ci sont transportées à la paroi cellulaire pour leur polymérisation.

La fonction phénolique de ces molécules va être déshydrogénée par des enzymes peroxydase présentes dans le milieu de la plante pour former des radicaux libres réactifs. Grâce à la présence du noyau aromatique ainsi que de la chaîne carbonée, le centre radicalaire de ces radicaux libres peut être stabilisé par délocalisation (Figure 1.4).

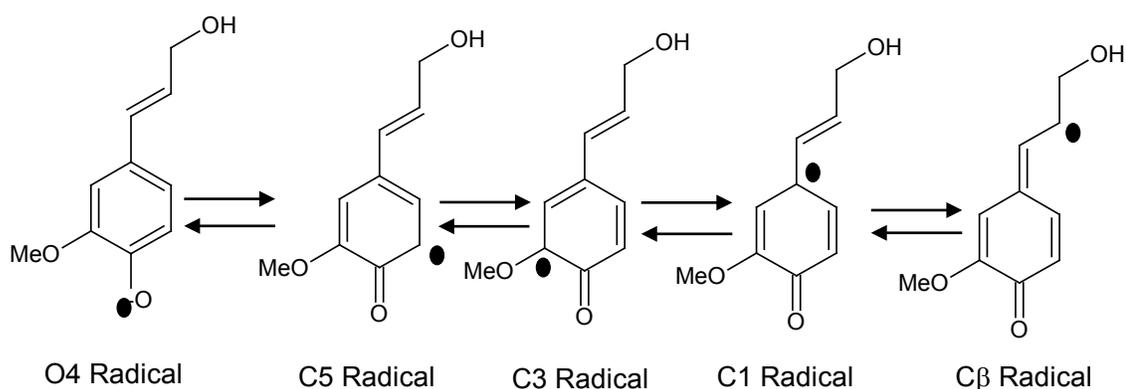


Figure 1.4 : Les mésomères du radical libre de l'unité guaiacol

Suite à cette délocalisation, des réactions diverses vont se produire entre deux monolignols radicaux pour former un dilignol qui par la suite, réagira avec un nouveau radical pour obtenir un trilignol, ainsi de suite jusqu'à mener au final à un polymère qui est la lignine.

La moitié des liaisons inter-unités observées dans ce biopolymère est constituée de liaisons éther de type β -O-4', mais d'autres types de liaisons existent telles que les liaisons carbone-carbone de type β -5', β - β '. La lignine est donc constituée de sous-unités répétitives reliées entre elles par des liaisons variées éther mixte ou encore carbone-carbone. Cependant, dans la plante, la lignine est aussi liée par des liaisons aryl éther, aryl ester ou encore phényle glycosidique à la cellulose et aux hémicelluloses présentes dans le bois. Il a été démontré par Jin et al. (2006) que la moitié de la cellulose des bois de conifères (gymnospermes) et un sixième pour celle des bois non conifères (angiospermes) était liée à la lignine.

Actuellement, le bois est très utilisé dans les industries papetières pour la fabrication de la pâte à papier. Pour cela, des procédés industriels sont utilisés pour séparer chimiquement les fibres de la matrice du bois, c'est-à-dire pour rompre les liaisons entre les unités de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses. La lignine fragmentée devient plus soluble et les fibres sont par conséquent séparées.

1.4 Différentes lignines industrielles

Lors de la discussion sur la structure de la lignine, il avait été avancé que la lignine native présente dans l'arbre ne peut être isolée sans modification de structures. Dans cette partie, il est intéressant d'étudier les différentes méthodes d'extraction de la lignine les plus connues jusqu'à présent. Ainsi, les extractions de la lignine pyrolytique et de la lignine Organosolv peuvent être discutées. Mais bien évidemment, les lignines générées en plus grande quantité sont les lignines des industries papetières. Elles seront décrites selon les trois procédés chimiques les plus connus : le procédé Soda, le procédé sulfite et le procédé Kraft.

1.4.1 Lignines Kraft

1.4.1.1 Principe du procédé Kraft

Le procédé Kraft provient de deux brevets US érigés par Easton en 1870 et 1871 pour la délignification du bois par un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (Eaton, 1870; Eaton, 1871). La première application industrielle pour ce procédé a été possible en 1879 (Kleppe, 1970).

Le nom de ce procédé vient du fait que Kraft signifie en allemand « fort », ce qui est en concordance avec les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour la pâte Kraft.

Lors de ce procédé, la liqueur blanche est utilisée. Celle-ci est composée d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). Elle réagit pendant deux heures avec des copeaux de bois à une température pouvant atteindre 170°C. À cause de la présence très importante de l'hydroxyde de sodium, le mélange a un pH compris entre 13 et 14. Cependant, tout au long de la réaction, des acides organiques sont libérés. Ceci est dû entre autres à des réactions de

« peeling » des hémicelluloses qui a pour effet de légèrement diminuer le pH à 13. Lors de ce processus, des réactions de dégradation et de dissolution ont lieu dans la liqueur blanche. Ces réactions permettent de séparer la lignine ainsi qu'une partie des hémicelluloses, de la cellulose. D'une part, la cellulose est récupérée et d'autre part, la liqueur dite « noire » est majoritairement utilisée comme combustible du procédé.

Durant ce processus, trois phases sont identifiées : la phase initiale se produit jusqu'à 150°C. C'est dans cette phase que 20% de lignine est solubilisée. La deuxième phase, appelée la phase en vrac, se produit de 150°C à 170°C. Dans cette phase, la vitesse de délignification est régie par les réactions chimiques qui s'y produisent. C'est majoritairement dans cette phase que la lignine est solubilisée. Enfin, la phase résiduelle commence lorsque 90% de la lignine a été solubilisée. C'est durant cette dernière phase que le procédé est estimé terminé (Robert et al., 1984). Généralement, des additifs sont ajoutés tels que l'anthraquinone pour faciliter l'élimination de la lignine et surtout pour diminuer la dégradation de la cellulose et favoriser sa stabilisation. Pour mieux appréhender la délignification lors de ce processus, il faut comprendre les réactions produites sur la lignine.

1.4.1.2 Fragmentation de la lignine dans le procédé Kraft

Lorsque la liqueur blanche réagit avec les copeaux de bois, il se produit deux réactions chimiques importantes pour la lignine. Tout d'abord, la lignine se dégrade par une rupture de la majorité des liaisons de type éther (α -O-4 et β -O-4) de la macromolécule. Cela engendre une libération de nouveaux groupements hydroxyles phénoliques qui aura pour but d'augmenter l'ionisation et donc la solubilisation de la lignine et de ses fragments dans la liqueur blanche.

La liaison éther α -O-4 est la liaison rompue le plus rapidement par la conversion de l'unité phénolate en intermédiaire méthyle quinone correspondant (Figure 1.5). Par la suite, la réaction se poursuit par une addition d'un ion d'hydrure de soufre qui va générer une structure mercaptide benzyle, c'est-à-dire contenant un soufre relié au carbone en α du noyau aromatique. Cette structure attaquera par la suite, le carbone β pour former un intermédiaire thiirane (sulfure d'éthylène) et éliminer le groupement β aryloxy (Figure 1.6). En revanche, les liaisons de type carbone-carbone seront peu brisées lors du processus (Gratzl et Chen, 1999).

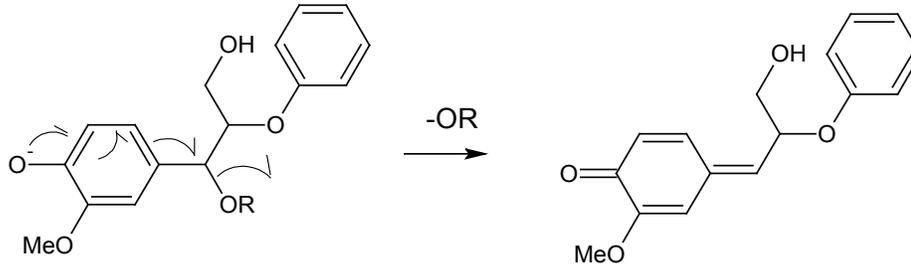


Figure 1.5 : Rupture de la liaison éther α -O-4 dans la macromolécule de la lignine lors du procédé Kraft (Gratzl et Chen, 1999)

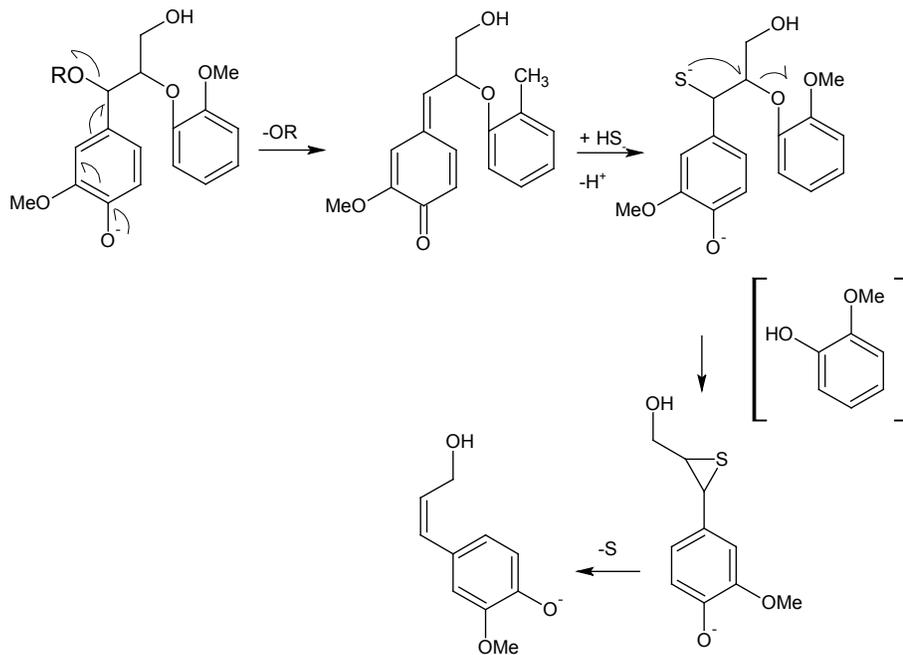


Figure 1.6 : Rupture de la liaison β -O-4 sur la lignine après la rupture de la liaison α -O-4 (Gratzl et Chen, 1999)

Il peut tout de même se produire des réactions secondaires comme lors de la rupture de la liaison β -O-4 (Figure 1.6). Le soufre présent sur la molécule ne se libère pas forcément et reste lié par une liaison covalente à la lignine Kraft. C'est ce type de réaction qui crée la présence de soufre dans la lignine Kraft. D'autres réactions secondaires sont les réactions de condensations. Les condensations de type primaire se passent entre les carbones aliphatiques et cycliques et celles de type secondaires se passent entre deux carbones aliphatiques pour donner des carbones insaturés. Elles sont en partie dues aux quinones méthides libérées qui sont très réactives (Gierer, 1980).

L'hydroxyde de sodium et le sulfure de sodium sont en compétition avec les nucléophiles provenant de la lignine et les carbanions de structures phénoliques, pour attaquer la lignine. Effectivement durant ces réactions de condensation, il peut se former une sous-structure diarylméthane via une addition nucléophile. D'une part, avec un carbanion ortho dérivé d'un anion phénolate sur C α de la méthide quinone avec élimination d'un substituant en α ; d'autre part avec un carbanion en position para dérivé d'un anion phénolate en C α . La sous-structure diarylméthane est formée avec une élimination d'un fragment de lignine et un groupement aldéhyde impliquant une condensation aldol inverse de la chaîne latérale avec un groupement hydroxyle α (Figure 1.7) (Gratzl et Chen, 1999).

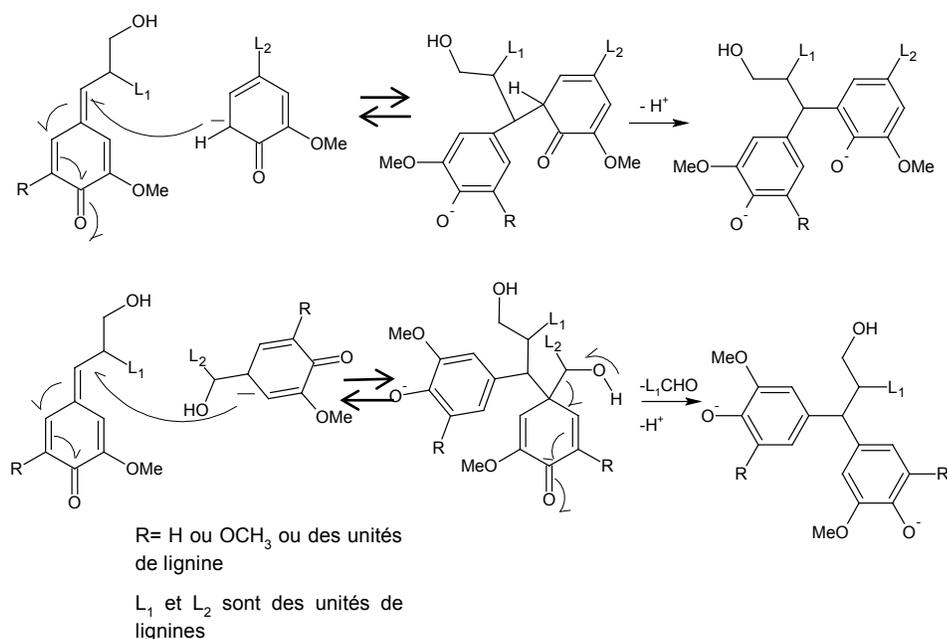


Figure 1.7 : Réactions de condensation des unités de lignines pour donner des sous-structures diarylméthane durant le procédé Kraft (Gratzl et Chen, 1999)

Il peut aussi se produire des réactions de condensations secondaires impliquant des quinones méthides (Figure 1.8). Ces réactions de condensations pourraient augmenter la masse moléculaire des fragments de lignine et réduire sa facilité à se solubiliser. Cependant, la délignification reste la réaction majoritaire.

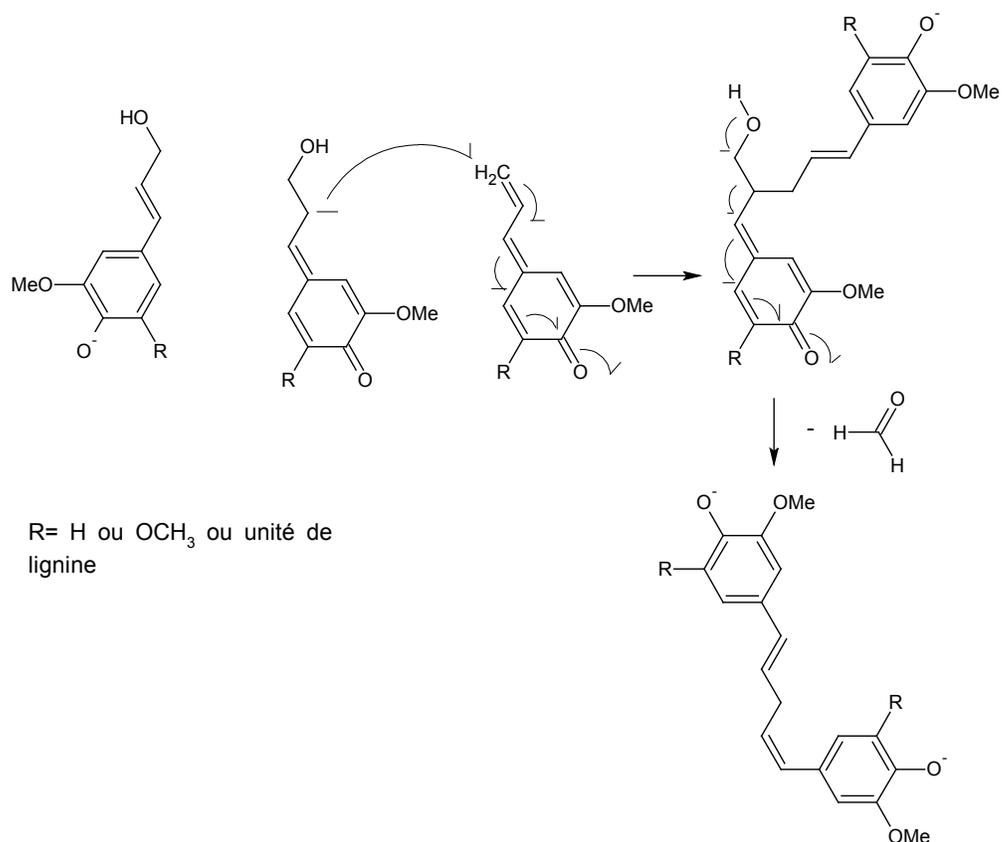


Figure 1.8 : Réaction de condensation secondaire possible sur les quinones méthide (Gratzl et Chen, 1999)

Dans toutes ces réactions, les structures des unités des lignines sont phénoliques, et donc plus réactives que si la structure est non phénolique, de type éther. Pour les sous-structures non phénoliques, les ruptures des liaisons éther β -O-4 s'effectueront plus difficilement et tardivement dans le processus. La rupture peut se dérouler d'une autre manière via des intermédiaires oxiranes qui subiront par la suite une hydrolyse pour former le diol correspondant. Des réactions de condensations peuvent aussi se produire sur ces unités non phénoliques via des intermédiaires oxiranes.

La lignine Kraft a une faible teneur en soufre, de l'ordre de 1 à 3% en raison du soufre qui peut rester lié à la molécule, par exemple après rupture de la liaison β -O-4. Elle possède plusieurs groupements fonctionnels comme les hydroxyles aliphatiques et phénoliques, qui sont importants lorsque l'on souhaite la modifier. Mais elle contient également une teneur importante en acides carboxyliques qui

prouve son oxydation et sa dégradation lors du procédé. La masse moléculaire des lignines Kraft varie de 1500 à 5000 g/mol pouvant aller au-delà de 25 000 g/mol (Vishtal and Kraslawski, 2011).

La firme américaine MeadWestvaco était le principal fournisseur de lignine kraft dans le monde. Près de 100 000 tonnes de lignines Kraft sont produites par an pour commercialisation, cependant, des quantités importantes de lignines kraft pourraient devenir disponibles pour commercialisation (Vishtal and Kraslawski, 2011). Par exemple, après avoir acheté le brevet Lignoboost fin 2011 pour Plymouth en Californie du Nord (“Domtar buys first commercial LignoBoost plant for Plymouth,”), l’usine Domtar produirait 50 à 100 tonnes de lignines kraft par jour pour le commencement de son usine pilote. (Mitchell, 2013)

Il y a peu d’applications commerciales pour cette lignine Kraft, cependant, elle est tout de même valorisée dans les additifs pour ciment, les charbons actifs, les résines phénoliques et la fabrication de la molécule de vanilline (Gosselink et al., 2004b; Gellerstedt and Henriksson, 2008). Elle est aussi valorisée à petite échelle ou usine pilote dans la fibre de carbone (Kubo et al., 1998)bo, comme support d’engrais

1.4.2 Lignosulfonates

C’est la source commerciale principale des lignines dans l’industrie papetière. 1060 millions de tonnes de lignosulfonates sont produites et 975 millions sont brûlées par an (Holladay et al., 2007). Les lignosulfonates sont aussi appelées lignines sulfonates ou encore lignines sulfites. Divers procédés existent pour obtenir les lignosulfonates selon le pH de la solution, la température ou encore les agents réactifs utilisés (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Différents procédés pour obtenir les lignosulfonates (Garcia Calvo-Flores and Dobado, 2010)

Procédés	Agents réactifs	pH	Température (°C)
Sulfite acide	SO ₂ /HSO ₃ ⁻	1-2	125-145
Bisulfite	HSO ₃ ⁻	3-5	150-175
Sulfite neutre	HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	6-7	150-175
Sulfite alcalin/anthraquinone	Na ₂ SO ₃	9-13	50-175

Les lignosulfonates sont généralement très réticulées et possèdent une distribution en masse moléculaire élevée de 1 000 à 50 000 g/mol allant au-delà de 150 000 g/mol avec une polydispersité importante de 6 à 8. La présence de deux groupements importants, les acides sulfoniques avec un pKa de 2 et les hydroxyles phénoliques avec un pKa de 10, favorise la solubilisation des lignosulfonates dans l'eau (El Mansouri et Salvadó, 2007). L'inconvénient majeur pour la valorisation des lignosulfonates est leur teneur en soufre qui est de l'ordre de 4 – 5%. Leur teneur en carbonyle est plus élevée que pour les lignines Kraft. Les pourcentages d'hydroxyles et de groupement carboxyles par contre, sont plus faibles. Cela suggère que ces lignosulfonates sont moins dégradées que les lignines Kraft et Soda. Les lignosulfonates sont les lignines les plus appliquées dans le monde jusqu'à présent dans la nourriture animal, les contrôles de poussières, les adjuvants de bétons, les dispersants, la molécule de vanilline, les résines, les liants... (El Mansouri and Salvadó, 2006).

Les compagnies Tembec (Québec), MeadWestvaco, LignoTech et Georgia Pacific (États-Unis) sont les fournisseurs de cette lignine, cependant la compagnie Borregaard-LignoTech (norvège) domine le marché avec une capacité de 500 000 tonnes métriques de lignines produites par an. Cette compagnie produit essentiellement des lignosulfonates de sodium et de calcium, sans ou avec les sucres résiduels et ultrafiltrés. Le deuxième plus important producteur au monde de lignosulfonates est l'usine de pâte sulfite Tembec au Canada et en Europe. Elle propose des lignosulfonates de sodium, d'ammonium et de magnésium sous forme liquide ou en poudre. Tembec pourrait produire 570 000 tonnes métriques de lignosulfonates par an de lignosulfonates, mais les ventes sont inférieures à cette quantité, puisque l'entreprise transforme la majeure partie de sa liqueur noire via ses chaudières de récupération, en fonction du coût de l'énergie, des conditions du marché et d'autres considérations (Vishtal and Kraslawski, 2011).

1.4.3 Lignine Soda

Le procédé Soda est breveté en 1854 (Robertson, 2012). Ce fut le premier procédé de mise en pâte chimique dans l'industrie papetière. Ce procédé est devenu de nos jours, la méthode de mise en pâte chimique prédominante pour l'utilisation de matière première ou ligneuse autre que le bois, tel que la bagasse, la canne à sucre, la paille, le coton...(Gonzales-Garcia et al., 2010) Ces matières

ligneuses comme la bagasse possèdent environ 50% de cellulose, 30% d'hémicelluloses et 20% de lignine (Mousavian and Doherty, 2010). Sachant que dans le bois, la teneur en lignine varie de 25 à 35%, les plantes herbacées sont très intéressantes pour la fabrication du papier car il y a moins de lignine à éliminer que dans le bois.

Les fibres sont imprégnées d'une solution aqueuse alcaline généralement l'hydroxyde de sodium à une concentration de 13 – 16%. Comme les fibres utilisées ne sont pas celles provenant du bois, mais de plantes herbacées (contenant moins de lignine) la température de cuisson peut être inférieure à 160°C. Il y a beaucoup de similarités entre le procédé Soda et le procédé Kraft, notamment dans les réactions de ruptures des liaisons lignines-polysaccharides, la dépolymérisation et la recondensation possible de la lignine. La dépolymérisation de la lignine a surtout lieu au niveau des liaisons α et β aryl éther des unités phénoliques. La génération de groupements hydroxyles phénoliques libres aide à la solubilisation des fragments de lignine dans la liqueur Soda. Dans certains procédés Soda, un additif tel que l'antraquinone peut aussi être ajouté pour faciliter la solubilisation de la lignine tout en diminuant la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses.

Il est cependant difficile de récupérer la lignine Soda directement par filtration ou encore par centrifugation en raison des groupements d'acides carboxyliques bien présents dans cette lignine. Il est nécessaire de chauffer préalablement la lignine pour qu'elle coagule et par la suite pour la récupérer par filtration (Doherty et al., 2011).

La lignine Soda provenant de plantes herbacées est une lignine contenant les trois types d'unités phénylpropane (unité guaiacyle, unité syringyle et unité coumarylique). Elle possède une faible teneur en sucres, sa teneur en soufre est nulle ou faible selon l'utilisation d'acide sulfurique pour sa purification. Les lignines Soda sont plutôt dégradées en raison de leur masse moléculaire de l'ordre de 1 000 – 3 000 g/mol allant au-delà de 15 000 g/mol, ainsi que de leur teneur en acide carboxylique importante. Effectivement, dans la lignine Soda, des acides peuvent être observés comme l'acide p-coumarylique, leur teneur en groupements méthoxyles est faible du fait de leur réaction lors du procédé. Enfin, la teneur en hydroxyles phénoliques est élevée comme pour les lignines Kraft.

La compagnie Suisse GreenValue S.A. est le plus important producteur de lignine soda sans soufre dans le monde, incluant la plus grosse usine de production de lignine soda sous soufre localisé en

Asie. Sa capacité de production est de l'ordre de 10 000 tonnes par an sur une base sèche (Gellerstedt and Henriksson, 2008). Northway Lignin Chemical est un petit producteur Nord-Américain qui propose une liqueur noire Soda (à 50% en solide) contenant de la lignine, des cendres, des sucres et ces dérivés.

Les lignines Soda sont commercialisées dans des applications dans les résines phénoliques (Tejado et al., 2007), l'alimentaire pour les animaux (Baurhoo et al., 2008) et les dispersants (Nadif et al., 2002).

1.4.4 Lignines Organosolv

Les procédés Organosolv sont des procédés de mise en pâte par des solvants organiques dont le premier fut breveté en 1971 par Kleinert (1971.). Ce procédé utilise peu de produits inorganiques ou aucun contrairement aux procédés Kraft, sulfites ou Soda. Il utilise à la place un mélange de solvants organiques et d'eau pour extraire la lignine et les hémicelluloses de la biomasse à de hautes températures et pressions. Les solvants organiques les plus utilisés sont des alcools parfois mélangés à d'autres solvants organiques (Tableau 1.3). Par la suite, la lignine est isolée par précipitation acide. Seules les lignines Alcell et Organocell ont été commercialisées dans le passé (Garcia Calvo-Flores et Dobado, 2010).

Le procédé est tout de même peu utilisé car la pâte obtenue est de plus faible qualité que celle obtenue par le procédé Soda ou Kraft. De plus, l'équipement est sujet à la corrosion à cause de l'utilisation fréquente des acides avec des solvants organiques.

Tableau 1.3 : Différents solvants utilisés pour le procédé Organosolv

Type de lignines Organosolv	Solvants
Alcell	Éthanol/eau
Alcetocell	Acide acétique/eau
Acetosolve	Acide acétique/solution de HCl
ASAM	Sulfite alcaline/Anthraquinone/méthanol /phénol /acide/eau
Batelle/Geneva phénol	Phénol/acide/eau
Formacell	Acide acétique/acide formique/eau
Milox	Acide formique/péroxyde d'hydrogène
Organocell	Procédé de mise en pâte avec méthanol, suivi par méthanol et NaOH avec ajout d'anthraquinone dans le procédé

Les lignines Organosolv sont dites plus proches structurellement de la lignine native et plus pures que les autres lignines (Kraft, sulfite et Soda). Leur teneur en soufre est nulle. Leur distribution en masse moléculaire est plus étroite et leur masse moléculaire plus faible (Lora and Glasser, 2002). Elles possèdent une plus faible température de transition vitreuse (Tg) de l'ordre de 108°C (Sammons et al., 2013). Elles sont très solubles dans les solvants organiques et sont hydrophobes.

Le procédé ayant été le plus commercialisé est le procédé organosolv Alcell opéré par Repap Enterprises, une filiale de General Electric. Ce procédé a été racheté par Lignol Innovations de Vancouver qui ont ajouté une étape supplémentaire de prétraitement par acide dilué pour la production d'éthanol cellulosique. La technologie de prétraitement de Lignol facilite la conversion rapide de la cellulose en éthanol et la production de produits chimiques renouvelables, incluant les Lignines de Haute Performance HPL™. Un autre procédé organosolv a été développé en France par la compagnie industrielle de matière végétale (CIMV) à Loisy-sur-Marne. Ce procédé de mise en pâte avec l'acide formique en utilisant la paille de blé comme matière première permettra de valoriser les trois principaux composants de la paille. Après les avoir séparé en produits intermédiaires sans les dégrader, ils sont destinés aux industries chimiques et biotechnologiques, dont la lignine « linéaire » nommée « Biolignine »™.

1.4.5 Lignine Pyrolytique

Les procédés de pyrolyse du bois, décomposition thermique du bois en absence d'oxygène, peuvent être utilisés pour récupérer de la lignine pyrolytique en coproduit. Effectivement, le bois soumis à des conditions de pyrolyse rapide (température de réaction de 500°C) va générer un liquide appelée huile pyrolytique ou bio-huile avec un rendement pouvant aller jusqu'à 75% de la matière sèche du bois. Les coproduits de la réaction sont le charbon et des gaz non condensables tels que le CO, CO₂, H₂ et des hydrocarbures (CH₄ majoritairement). Il est possible de précipiter la lignine en ajoutant de l'eau glacée en excès à l'huile pyrolytique sous forte agitation. Cette poudre sèche obtenue est appelée la lignine pyrolytique. Elle possède toujours un caractère aromatique. Cependant, durant ce procédé, elle subit des dégradations importantes (Jiang et al., 2010). Effectivement, lors du traitement thermique par pyrolyse, la lignine subit une dépolymérisation, dont une rupture de toutes les liaisons éther, pour former des composés phénoliques de type monomère

ou oligomère. Cela favorisera par la suite un réarrangement par condensation ou par réaction radicalaire de ces unités (Bayerbach and Meier, 2009). La formation de la lignine pyrolytique se fait donc par une combinaison de rupture thermique des liaisons suivie par des réactions de recombinaison. La confirmation de ces données peut s'effectuer par des analyses de RMN au ^{13}C , de pyrolyse/GC-MS...

Lors d'une étude de différentes lignines pyrolytiques, une distribution de l'ordre de 600 à 1300 g/mol a été observée par Scholze et al., (2001). Cela suggère une lignine dépolymérisée contenant des unités phénoliques dimériques jusqu'à nonamériques. Des analyses chimiques et de pyrolyse GC-MS ont montré la diminution des groupements méthoxyles, hydroxyles ou encore la rupture des chaînes aliphatiques qui étaient présents dans la lignine native (Bayerbach et al., 2006). Les liaisons éther de type $\beta\text{-O-4}$ ont presque toutes été rompues et la formation de nouvelles liaisons par réaction radicalaire ou encore par étherification ont créé ces nouveaux oligomères présents dans la lignine pyrolytique (Bayerbach et Meier, 2009). L'inconvénient de cette lignine est surtout sa teneur importante en sucres et une faible pureté. De plus, dans les bio-huiles, elle peut être une des causes de l'instabilité thermique et de la forte viscosité de l'huile à cause de la présence de ces oligomères. Dans une étude de Qin et Kadla, (2012), cette lignine a été dépolymérisée et carbonisée par la suite dans le but d'obtenir des fibres de carbone

1.5 Précipitation et purification de la lignine Kraft de la liqueur noire

Il existe diverses façons d'isoler la lignine après délignification.

1.5.1 Isolation par voie enzymatique

Cette méthode est peu utilisée sur la liqueur noire Kraft car elle est très coûteuse. Cependant, Ibarra et al., (2004) ont montré qu'elle pouvait être une bonne technique de purification tout en respectant l'environnement pour récupérer la lignine résiduelle présente dans la pâte cellulosique. Elle est basée sur l'hydrolyse et la solubilisation complète de la pâte cellulosique en utilisant une combinaison d'enzymes telles que la cellulase de *Trichoderma* et la β -glucosidase d'*Aspergillus* suivie d'une purification de la lignine résiduelle obtenue par la protéase de *Bacillus*. La lignine est

enfin extraite avec du diméthylacétamide (DMAC) et de la soude. Cette méthode récupère 98% de la lignine, mais avec une pureté modérée. À la fin de la précipitation de la lignine résiduelle, il peut encore rester quelques traces d'azote provenant des protéines utilisées.

1.5.2 Séparation par ultrafiltration

La méthode d'ultrafiltration, très étudiée, est intéressante pour les bioraffineries, car les membranes utilisées possèdent une excellente capacité à fractionner la lignine et à la séparer du reste de la liqueur noire. De plus, pour cette séparation de la lignine, peu de réactions chimiques se produisent. Un autre avantage est la séparation de la lignine et de la liqueur sans ajustement de pH ou encore de température et une possibilité de contrôler la masse moléculaire des fractions de lignines par le cut-off de la membrane (Toledano et al., 2010). L'inconvénient principal de cette méthode est le cycle de nettoyage et de salissure de la membrane après chaque utilisation.

La méthode d'ultrafiltration donne de très bons résultats quant à la pureté finale de la lignine précipitée. Elle est moins contaminée par les hémicelluloses que dans la méthode par voie acide (Toledano et al., 2010). Cependant, il faut tout de même choisir le bon cut-off de la membrane utilisée pour l'ultrafiltration car plus il est élevé, plus la pureté de la lignine diminue (Jönsson et al., 2008).

1.5.3 Précipitation par voie acide

Cette méthode consiste à diminuer le pH de façon progressive pour arriver à un pH acide de l'ordre de 2 – 3 à l'aide d'acide fort tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, dans le but de précipiter la lignine. C'est la méthode la plus utilisée pour précipiter la lignine en raison de sa simplicité d'opération, de son faible coût ainsi que de sa faible consommation d'énergie comparée à l'ultrafiltration. Deux phases sont observées dans ce processus : une phase solide qui est la lignine précipitée, mais tout de même fragmentée en plusieurs molécules de masse moléculaire variée, et une phase aqueuse contenant des sels et des sucres. Le problème de cette technique serait la formation de colloïde durant la précipitation. De plus, la lignine récupérée est plus contaminée que celle récupérée par ultrafiltration. Une purification est donc nécessaire. Un autre problème dans cette méthode, pourrait être la difficulté de contrôler la masse moléculaire des fragments de lignines (Toledano et al., 2010).

Une des méthodes par voie acide, qui suscite de plus en plus de l'intérêt, est l'utilisation du dioxyde de carbone à la place de l'acide fort pour la précipitation de la lignine. Dans les industries papetières, le CO₂ disponible du four à chaux du procédé Kraft, pourrait être séquestré dans le but de diminuer le pH de la liqueur noire et donc précipiter la lignine (Thies et al., 2014). Cette méthode est un bon compromis car elle a l'avantage d'être peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Cette technique permettrait de mieux valoriser le cycle Kraft.

Plusieurs procédés ont été brevetés sur cette précipitation (Öhman et al., 2006; Kouisni and Paleologou, 2011; O'Connor, 2014). Ce procédé, appelé LignoBoost®, requiert des conditions de précipitation bien spécifiques. Si le pH de précipitation est au-dessus de 10,8 et que la température de chauffage est inférieure à 70°C, la filtration, séparation entre le précipité de lignine et le filtrat, se fera difficilement. Par contre, les meilleures conditions pour précipiter la lignine et réussir la filtration au final, sont de détenir une liqueur noire avec une teneur en solides de l'ordre de 27%, et de diminuer le pH final de la liqueur entre 8,5 et 9 avec une température optimale de chauffage se situant vers 70 – 80°C. Cependant, la température ne doit pas dépasser 85°C, sinon la lignine est molle et collante (problème de filtration) (Öhman and Thelandier, 2007).

Ces méthodes par voie acide nécessitent tout de même une purification de la lignine récupérée.

Lors de la précipitation par voie acide, la lignine précipitée contient une certaine quantité de résidus de liqueur noire tels que des polysaccharides dégradés et des sels inorganiques. Les purifications classiques à l'échelle industrielle se font à l'acide pour supprimer les glucides et à l'eau distillée pour laver des cendres. Cependant, il existe des procédures à plus petite échelle comme la dialyse, l'extraction ou encore l'échange d'ions pour mieux purifier (Gilarranz et al., 1998).

Il existe aussi des purifications élaborées pour des valorisations de la lignine bien spécifiques telle que la purification proposée par Nagy et al. (2010), après le procédé LignoBoost. Il faut tout d'abord diluer les échantillons dans de l'eau distillée à 5% de solides puis de (l'EDTA, 2Na⁺) est ajouté à 5 g/L pour faciliter l'élimination des ions métalliques. Le pH est ajusté à une valeur de 6 par de l'acide sulfurique et mélangé pendant 1 h. Par la suite, le pH est encore diminué à 3 pour faciliter sa précipitation. Les échantillons obtenus sont refroidis à -20°C toute la nuit puis filtrés à 0°C. Les rétentats sont dissouts dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à pH 3 jusqu'à 5% en masse et le procédé de filtration est répété trois fois pour enlever tous les sels effectifs. Les rétentats sont

séchés à l'air, extraits avec du pentane pour éliminer le soufre libre et dissout dans une solution de dioxane/eau à 9/1 en volume. Après filtration, le solvant est éliminé sous pression réduite.

Pour améliorer l'étape de filtration des lignines, Kouisni et al. (2012) ont tout d'abord oxydé la liqueur noire selon un protocole non mentionné. Par la suite, la lignine a été précipitée par diminution du pH à 9,5 – 10 de la liqueur avec du dioxyde de carbone à 70 – 75°C. Le précipité filtré a, par la suite, été successivement lavé avec de l'acide sulfurique et de l'eau, pressé, puis séché à l'air. Les auteurs déclarent que cette étape d'oxydation de la liqueur noire améliore de 1,25 à 2,5 fois la vitesse de filtration de la lignine. De plus, ils montrent que cette lignine contient moins de cendres (0,1 – 0,7%) et plus de lignine (97 – 98%), comparé à l'étude sans l'étape d'oxydation de la liqueur noire (cendres 0,2 – 15% et lignine 50 – 98%). Ils ont aussi observé par microscope électronique à balayage, (MEB) une augmentation de la taille des particules de la lignine (5 – 10 μm pour 0,2 – 1 μm sans oxydation). La masse moléculaire ou encore la teneur en groupements fonctionnels ne diffèrent pas selon l'ajout de l'étape d'oxydation de la liqueur. Cette étape d'oxydation de la liqueur noire a tout de même permis de consommer moins de dioxyde de carbone (0,2 – 0,4 contre 0,5 – 0,6 kg/kg de lignine) et d'acide sulfurique (0,2 – 0,3 contre 0,3 – 0,4 kg/kg de lignine), mais autant d'eau (10 – 15 kg/kg de lignine) durant la précipitation et le lavage de la lignine. Les auteurs ont enfin déclaré que l'émission de composés en soufre réduit total (SRT) a diminué et même presque totalement disparu des étapes du procédé.

1.6 Caractérisation des lignines Industrielles

1.6.1 Caractérisation chimique de la lignine

Les lignines ont des structures différentes dépendant de leurs origines (feuillues, résineuses ou plantes herbacées), des procédés appliqués sur la biomasse ainsi que des procédés d'isolement de la lignine utilisée. Pour pouvoir modifier et valoriser des lignines, il est nécessaire de caractériser leurs structures. Beaucoup d'études ont été menées sur le sujet.

Tout d'abord, pour savoir si le produit utilisé est bien une lignine, il faut identifier tous les composants du produit comme la pureté de la lignine et la teneur en cendres, la teneur en sucre. Ces études se font généralement à l'aide des différentes normes ISO, ASTM ou encore TAPPI. Une analyse

élémentaire peut être effectuée sur la lignine. Selon la lignine étudiée, qu'elle contienne ou non du soufre, l'analyse sera de type CHNS ou CHN. Le but principal est d'obtenir une formule montrant le type d'unité phénylpropane présent dans la lignine, soit de type C9 à l'aide de cette analyse élémentaire et de la détermination de méthoxyles (Freudenberg, 1968).

Les teneurs en groupements fonctionnels tel que les hydroxyles, les méthoxyles, les acides carboxyliques et les carbonyles peuvent aussi être étudiées avec des méthodes chimiques par voie humide.

La teneur des différents hydroxyles est importante si la lignine doit subir une estérification. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en hydroxyles phénoliques et/ou aliphatiques. Par exemple, les hydroxyles phénoliques peuvent être quantifiés par aminolyse (Brunow, 2005) (Figure 1.9), par spectrométrie UV visible (Goldschmid, 1954; Liitia et Tamminen, 2007) ou encore par titration potentiométrique (Gosselink et al., 2004a; El Mansouri et Salvadó, 2007).

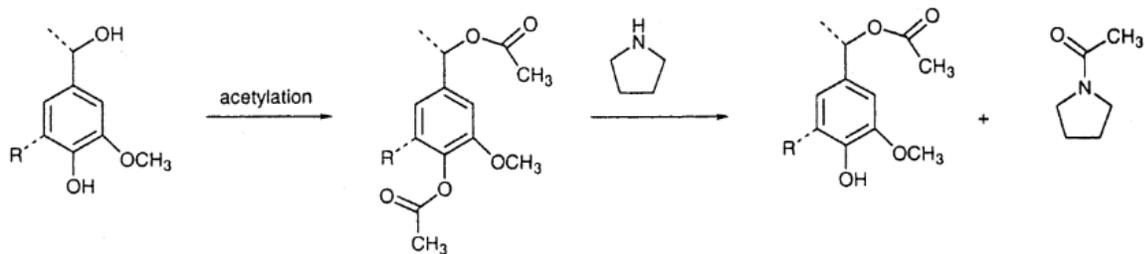


Figure 1.9 : Réaction d'aminolyse pour l'étude quantitative des hydroxyles phénoliques (Brunow, 2005)

Les groupements méthoxyles sont quantifiés par une méthode basée sur la formation de méthyl iodure en présence d'acide hydriodique à une température donnée. Ce produit formé sera par la suite traité avec du brome pour libérer l'iode et le transformer en acide iodique. Celui-ci sera traité avec du iodure de potassium pour donner de l'iode libre qui sera enfin titré par une solution de thiosulfate (Chen, 1992). Pour la quantification des groupements carbonyles, différentes méthodes existent. La première est la méthode par différence en spectroscopie UV-visible. Cette méthode implique des mesures d'absorption différentes qui ont lieu lors de la réduction des groupements α-carbonyles en alcool benzylique lorsqu'ils sont mis en contact avec du borohydrure de sodium.

Cependant, cette méthode ne permet pas la quantification totale des groupements carbonyles (El Mansouri et Salvadó, 2007). Une autre méthode est alors utilisée pour la quantification totale des fonctions carbonyles. Le traitement des groupements carbonyles de la lignine s'effectue par du chlorohydrure d'hydroxylamine pour former des oximes et de l'acide chlorhydrique en présence d'un excès de triéthanolamine (TEA). Le produit HCl réagit avec le TEA pour favoriser l'oximation. À la fin de la réaction, l'excès de triéthanolamine (TEA) est titré potentiométriquement par une solution de HCl à 0,1 mol/L et permettra de remonter à la quantité de groupements carbonyles qui ont réagi (Faix et al., 1998). Enfin les groupements d'acides carboxyliques sont quantifiés par différentes méthodes de titration. La détermination du nombre d'acides se fait par l'ajout de lignine soluble dans une solution d'éthanol eau 95% - 5% à pH contrôlé à 9 (par ajout de soude). Après 4 heures d'agitation la solution est titrée par de la soude. Une autre titration peut se faire en milieu aqueux. La lignine est alors solubilisée et sous agitation durant 3 heures dans une solution aqueuse à pH 12, puis titrée par une solution d'acide chlorhydrique. Enfin, la dernière titration peut se faire en milieux non aqueux par potentiométrie avec de l'hydroxyde tétra-n-butylammonium en présence d'un standard interne l'acide p-hydroxybenzoïque (Gosselink et al., 2004a; Dence, 1992).

Tous ces groupements fonctionnels peuvent aussi être quantifiés par des méthodes spectroscopiques. La RMN du carbone et de l'hydrogène contribue aussi à quantifier de manière précise les groupements méthoxyles, hydroxyles et acide carboxylique. Il peut être nécessaire d'acétylet les lignines pour l'étude des groupements hydroxyles (Capanema et al., 2004; Faix et al., 1994). Il est important de choisir un standard interne dont le déplacement chimique sera éloigné des quantifications à faire, pour éliminer le recouvrement de pics (Xia et al., 2001). Enfin, la dernière méthode utilisée et s'avérant la plus intéressante est l'étude quantitative des groupements hydroxyles et des groupements d'acides par RMN du phosphore (Argyropoulos, 1994). Les lignines doivent subir une phosphorylation et par la suite être étudiées par RMN du phosphore avec un standard interne adapté (Pu et al., 2011). Il est alors possible d'obtenir la quantité des hydroxyles aliphatiques, phénoliques des différentes unités de lignine (Argyropoulos, 1994; Monteil-Rivera et al., 2013). Cette méthode permet d'ailleurs de vérifier le succès d'une estérification sur les lignines et de la quantifier (Crestini et Argyropoulos, 1997; (Ahvazi et al., 2011)). La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a beaucoup été utilisée pour l'étude de la structure de la lignine. Grâce à cette méthode, il est très simple de faire la classification d'une lignine par la présence des pics

caractéristiques des unités guaiacyles et syringyles dans le spectre IR. De plus, la formule de Faix (1992) permet d'avoir une notion sur l'indice de condensation de la lignine.

Il existe plusieurs méthodes de dégradation des lignines pour étudier la composition H/G/S de ces macromolécules. La première est l'oxydation au permanganate. La chaîne latérale est dégradée en acide carboxylique lié au noyau aromatique. Par la suite, les acides aromatiques obtenus sont estérifiés par du diazométhane et analysés par GC-MS. Cette méthode est plutôt laborieuse à réaliser, sujette aux erreurs et donne seulement des informations qualitatives. La deuxième méthode consiste en une oxydation de la lignine au nitrobenzène, elle est sélective et elle est seulement valide pour les unités non condensées. Cette réaction se passe en solution alcaline à haute température. Cette méthode permet d'obtenir la proportion d'unité phénylpropane H, G ou S présentes dans la lignine. Cependant, il reste nécessaire de combiner ces résultats avec d'autres études spectroscopiques. La méthode la plus populaire pour estimer la quantité et la composition des structures non condensées de type alkyl aryl éther est la thioacidolyse. Dans cette méthode, la lignine subit une réaction de catalyse acide avec du trifluorure de bore en solution dans l'éther en présence de dioxane-éthanethiol. Les fragments sont ensuite analysés par GC-MS pour les identifier et les quantifier (Rolando et al., 1992; Lapierre et Monties, 1986).

1.6.2 Méthodes d'analyses thermiques

La pyrolyse GC-MS est aussi une méthode très utilisée pour étudier le ratio H/G/S présent dans les lignines. Cette méthode permet de pyrolyser la lignine, c'est-à-dire de la dégrader en monomères et dimères qui sont ensuite identifiés par GC-MS. Cette technique est très intéressante et ne demande pas de préparation préalable de l'échantillon pour étudier la proportion d'unités H/G/S présentes dans la lignine (Lopes et al., 2011). Cette technique peut donner beaucoup d'informations sur le comportement thermique des lignines en ajoutant à cette analyse, une étude thermogravimétrique (Brodin et al., 2010). Cette dernière analyse est très importante car il est non seulement possible de savoir comment se passe la dégradation de la lignine selon les conditions choisies (sous atmosphère inerte ou oxydante), mais aussi de suivre sa cinétique. Des études ont pu confirmer que les lignines commençaient à se dégrader à des températures inférieures à 200°C, mais aussi qu'elles se dégradent sur une large bande de température pour enfin se condenser et devenir un résidu carbonisé qui n'est pas détruit sous atmosphère d'azote même à 1000°C. Ce résidu est formé à à

partir de 500°C lorsque des réactions de condensations se produisent entre les différents carbones de la lignine (Wang et al., 2012). Enfin, d'autres études peuvent être menées pour avoir des informations complémentaires sur le comportement thermique de la lignine (Murugan et al., 2008). Les analyses par DSC et TMA sont très utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse ou encore la température de fusion et étudier leur déplacement de température lorsque la lignine est modifiée (Koda et al., 2011). Cependant, la méthode DSC tout en étant répétable dans un même laboratoire avec le même appareil d'analyse, s'avère plus ou moins reproductible selon les différents laboratoires (Koullas et al., 2006).

1.6.3 Masse moléculaire

L'étude de la distribution des masses moléculaires se fait par chromatographie perméation sur gel (GPC) encore appelée chromatographie à exclusion stérique (SEC). Cette technique chromatographique sépare les molécules dissoutes selon leur taille dans une colonne spécifique contenant un matériau de garniture microporeux. Baumberger et al. (2007) ont énuméré différentes études utilisant des colonnes, des solvants ou encore des paramètres différents. Ils ont pu observer une reproductibilité intra-laboratoire, mais ils ont constaté que la reproductibilité inter laboratoire est plus difficile à obtenir. Il peut parfois être nécessaire d'acétyler les lignines pour obtenir une meilleure solubilité de celles-ci dans les solvants utilisés (Nascimento et al., 1992). Il existe différentes manières de modifier les lignines pour les solubiliser dans le solvant THF comme l'acétobromination, (Asikkala et al., 2012).

1.6.4 Granulométrie et charge de surface

La taille et le potentiel zéta des particules de lignines peuvent être étudiés par diffusion dynamique de la lumière. Cependant, les résultats peuvent différer dépendamment du pH de la solution utilisée, ou encore de la température choisie pour l'analyse. Effectivement, lors d'une diminution de pH, la taille de particules des lignines augmente en raison de la diminution du constituant électrostatique de l'énergie d'interaction de la particule (Moreva et al., 2010). La diminution du pH dans les solutions, augmente la charge de surface des lignines d'hydrolyse alcaline et donc en conséquence une auto agrégation de ces particules se produit (Shulga et al., 2012). De plus, l'augmentation de la température lors de l'analyse élargirait la taille des particules des lignosulfonates (Bronnikov and Dem'yantseva, 2005). La taille des particules peut aussi être étudiée par diffusion des rayons X

(Vaino et al., 2004). La microscopie électronique à balayage est aussi utilisée pour connaître la forme des particules ainsi que leur taille.

1.7 Modification des lignines Industrielles

Les lignines industrielles peuvent subir des modifications de structures pour pouvoir être valorisées par la suite. Ces modifications peuvent être des hydrogénations, des oxydations, des acétylations, des estérifications... Pour ce projet, seul les estérifications seront étudiées et la revue de littérature présentée se fera donc pour ce type de modification seulement.

Dans les estérifications qui sont le plus souvent appliquées, différents anhydrides ou chlorures d'acyle et différentes techniques peuvent être utilisés. Les anhydrides peuvent être linéaires ou cycliques. Ils sont choisis selon les propriétés voulues pour la lignine. Différents brevets ont été réalisés sur l'estérification de la lignine. Le premier datant de 1945 aux États-Unis (Dorland and Boehm, 1945), utilisait différents chlorures d'acyle, tels que le chlorure de benzoyle, le chlorure d'acétyle, le chlorure de furoyle ou encore le chlorure de l'acide p-toluène sulfonique, dans un milieu aqueux contenant de l'eau distillée et du NaOH. Un catalyseur est utilisé dans le milieu réactionnel: la pyridine. La température de réaction varie selon le chlorure d'acyle utilisé (de 27°C à 61°C) (Dorland et Boehm, 1945). Un des grands changements avec le brevet de Gifford et al. (2010), fut le remplacement de ce catalyseur par du 1-méthylimidazole, produit plus adapté à l'environnement avec une efficacité 400 fois plus grande que la pyridine (Wool, 2005) et l'utilisation du solvant méthylpyrrolidinone. Différents anhydrides ont été testés dans ce brevet: l'anhydride acétique, valérique, propionique, butyrique, hexanoïque, laurique et stéarique. Le degré de substitution a été calculé et analysé, et la mesure de la température de transition vitreuse a été effectuée par DSC pour étudier la modification de la lignine selon l'anhydride utilisé et selon le degré de substitution obtenu.

Thielemans et Wool (2005), ont estérifié, la lignine Indulin AT avec différents anhydrides (acétique, propionique, n-butyrique, maléique et méthacrylique). Pour les anhydrides acétique, propionique et butyrique, aucun solvant n'a été utilisé. Pour les anhydrides, maléique et méthacrylate, le solvant utilisé est le 1,4-dioxane. La réaction avec l'anhydride maléique s'est effectuée à 50°C, avec un ratio

massique de 1 :10 de lignine : anhydride et avec l'utilisation du catalyseur 1-méthylimidazole (5% massique). Le 1-méthylimidazole va réagir avec l'anhydride pour former une nouvelle molécule (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ce nouveau composé réagit ensuite irréversiblement avec les groupements alcools phénolique ou aliphatique présents sur la lignine.

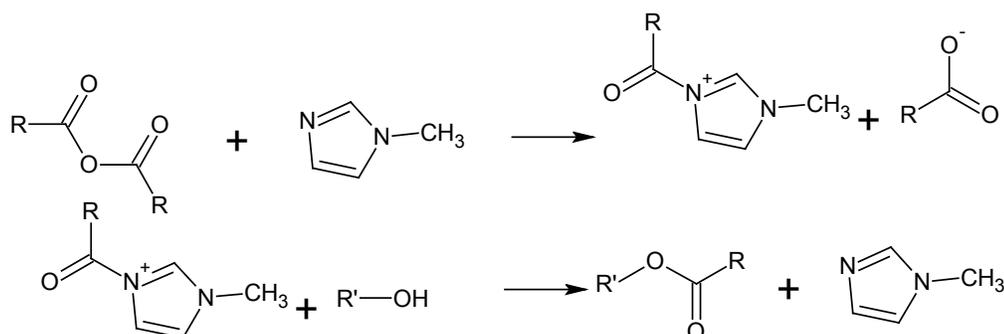


Figure 1.10: Rôle du catalyseur 1-méthylimidazole dans l'estérification par anhydride d'acide (Thielemans and Wool, 2005)

L'estérification complète de la lignine a été vérifiée par ^1H RMN et par FT-IR.

Les signaux observés par ^1H RMN sont ceux des protons aromatiques (8–6,2 ppm) ; ArOH (11–8 ppm), COOH (14 – 11 ppm) et les protons des groupements CH_3 aromatiques (2,5 – 2,1 ppm), aliphatique (2,1 – 1,56 ppm). Par FT-IR, ce sont les bandes C=O aromatique (1764 cm^{-1}) et aliphatique (1750 cm^{-1}), –OH (3400 cm^{-1}), C–O (1040 cm^{-1}) primaire et 1150 cm^{-1} secondaire, éther à 1100 cm^{-1} et les CH_2 , CH_3 à 3000 ; 2940 ; 2883 ; 2845 et 1467 cm^{-1} .

Ces méthodes ont montré que, pour l'estérification de la lignine par l'anhydride maléique, seuls les hydroxyles aliphatiques réagissent. Cela montre que l'estérification des groupements hydroxyles aromatiques par des anhydrides cycliques est sujette à un équilibre contrôlé par le réactif utilisé.

Ahvazi et al. (2011) ont modifié une lignine Soda de paille de blé en une ou deux étapes dans le but d'étudier cette lignine modifiée comme substituants dans les polyols pour une application dans les polyuréthanes. La lignine a été directement oxyalkylée en milieu basique et aussi en milieu acide. D'une autre manière, elle a subi deux étapes de transformation pour être oxyalkylée avec comme première étape une estérification par l'anhydride maléique. L'estérification par anhydride maléique

était similaire au protocole de Thielemans et Wool (2005) en rajoutant tout de même plusieurs étapes de lavage acide avec HCl ainsi qu'avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, la deuxième étape était l'oxyalkylation par l'oxyde de propylène. Les auteurs ont étudié la réussite de ces modifications en une et deux étapes par RMN du phosphore, FT-IR, chromatographie à exclusion stérique, microscope électronique et DSC. Leur conclusion sur ce sujet montre que l'oxyalkylation directe en milieu alcalin est plus efficace qu'en milieu acide ou encore qu'en deux étapes incluant l'estérification par anhydride maléique en premier lieu. Cependant, leurs analyses ont pu montrer par RMN du phosphore qu'une estérification par l'anhydride maléique sur la lignine avait bien eu lieu durant la méthode d'oxyalkylation à deux étapes. La réaction s'est produite préférentiellement sur les hydroxyles aliphatiques, voyant des hydroxyles phénoliques moins réactifs.

Xiao et al. (2001), ont aussi estérifié la lignine avec un anhydride succinique dans un système aqueux. La modification s'est effectuée selon deux critères : le ratio molaire de l'anhydride succinique ajouté par rapport à la lignine (0,5/1 à 3/1), mais aussi par rapport au temps de réaction (de 1 à 12 heures). La vérification de la modification de la lignine s'est effectuée par FT-IR pour voir les changements des bandes carbonyles et méthyles et par TGA et DSC pour confirmer une meilleure stabilité thermique lors de la modification de celle-ci. Les auteurs ont observé que plus le ratio molaire ou le temps de réaction augmentait, plus la lignine serait estérifiée.

Bridson et al. (2013) ont estérifié trois différentes lignines (Kraft KL, lignine obtenue après hydrolyse enzymatique purifiée et non purifiée, ESL et EPSL) avec de l'anhydride succinique. Les lignines et l'anhydride ont été mélangés dans un mélangeur interne à 175°C pendant 90 secondes avec une vitesse de rotation de rotors de 300 RPM. Les produits ont par la suite été solubilisés dans de l'acétone/eau (9/1) puis précipités par de l'eau et lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Ils ont montré par les méthodes d'infrarouge, de RMN du ¹³C solide et du ³¹P, pour la lignine Kraft, que les lignines avaient été estérifiées selon le ratio anhydride/lignine qu'ils avaient utilisé. Le degré de substitution, calculé à l'aide de la RMN du carbone, variait entre 0,06 et 0,25 mais aucune méthode analytique n'a montré les sites préférentiels hydroxyles (aliphatiques ou phénoliques) lors de l'estérification. Cependant, ils ont observé que l'extrusion réactive provoquait aussi une condensation importante de la lignine (pour la lignine Kraft 4420 à 10230 Da). Le contrôle des paramètres doit donc être étudié plus précisément pour minimiser ces réactions de condensation dans la lignine. Cette étude a permis de déterminer que les lignines Kraft et EPSL succiniques montrent de bonnes

propriétés thermiques et pourraient donc être intéressantes pour de futures applications dans les résines et adhésifs.

Chatterjee et al. (2014) ont modifié une lignine de feuillus, précipitée par procédé organosolv, avec des acides organiques (phtalique, acétique, succinique et maléique). La lignine a été solubilisée dans du THF, le ratio molaire a été fixé à 1/2,5 hydroxyles de la lignine par anhydride acide. La réaction s'est produite à 70 °C sous reflux et sous agitation pendant 6 heures. Après réaction, le volume réactionnel est diminué de 2/3 par évaporateur rotatif. Le résidu a été dissous dans le méthanol. Le tout a été mélangé avec une solution de chlorure de sodium à 5% dans de l'eau déminéralisée. Enfin, le produit a été filtré sous vide et de nouveau lavé avec de l'eau déminéralisée pour supprimer toute trace de NaCl. Cette lignine estérifiée a été étudiée par RMN, FT-ICR MS, microscopie électronique et TGA. Par RMN, l'estérification a été observée pour chaque anhydride utilisé. La RMN HMQC montre que même après estérification, la lignine contient toujours la même structure de base. Les résultats de l'analyse TGA ont montré une première dégradation plus rapide, une meilleure stabilité thermique à long terme ainsi qu'une perte de masse plus faible après carbonisation.

D'autres méthodes ont été étudiées comme l'utilisation de micro-ondes et de radiations pour diminuer le temps d'estérification entre la lignine et l'anhydride maléique par Maldhure et al. (2011).

1.8 Valorisation de la lignine

1.8.1 Application dans les charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus vieux adsorbants connus dans le monde. La lignine Kraft d'eucalyptus ayant une importante teneur en carbone et une structure moléculaire similaire au charbon bitumeux est un bon précurseur pour la préparation de charbon actif (Suhas et al., 2007; Rodriguez-Mirasol et al., 1993).

1.8.2 Application dans les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont fabriquées à partir de la décarbonisation du polyacrylonitrile (PAN). Elles sont ensuite combinées avec des plastiques pour obtenir des matériaux composites intéressants pour l'industrie de l'automobile. Le coût élevé de fabrication demeure un problème. Les premières fibres de carbone à partir de lignine Kraft provenaient de lignine Kraft de feuillus purifiées (Kadla et

al., 2002). Les lignines sont intéressantes pour cette application en raison de leur teneur importante en carbone (jusqu'à 60%). Celles-ci peuvent être utilisées pour la fabrication de fibres de carbone et de ce fait, diminuer le coût de production de ce matériau (Gellerstedt et al., 2010).

1.8.3 Application dans le domaine des biocarburants

1.8.3.1 Procédé LignoBoost®

En Suède, un procédé a été breveté sous le nom de LignoBoost® (Tomani, 2010) pour récupérer la lignine présente dans la liqueur noire par précipitation acide à l'aide d'un gaz à effet de serre ; le dioxyde de carbone. Ce procédé a pu montrer que la lignine provenant du procédé Kraft et récupérée par ce protocole, possédait plus de carbones comparés aux autres biocarburants. La lignine a aussi une valeur calorifique plus élevée. Cette lignine Kraft obtenue peut alors être utilisée en co-combustion avec les « biofuel », en co-combustion avec des charbons (Tomani, 2009).

1.8.3.2 Additifs dans les biodiésels

Les combustibles, que ce soit des essences ou encore des biodiésels, sont sujet à des auto-oxydations en présence d'air. Les propriétés telles que la viscosité ou encore l'acidité du combustible seront modifiées, cela engendrera une diminution de la qualité du combustible. Pour obtenir une stabilité oxydative et donc pour garder les propriétés chimiques et physiques de ces combustibles intacts, des additifs antioxydants phénoliques sont ajoutés. Des études sont menées pour remplacer ces additifs synthétiques par des sous-produits naturels tels que des composés dérivés de la lignine de hêtre obtenue par le procédé de Klason (Xin and Saka, 2009; Xin and Saka, 2010).

Il a été montré que la lignine, détruite par des traitements thermomécaniques dans un environnement alcalin forme des composés phénoliques de faibles masses moléculaires tels que les méthoxy phénols. L'effet antioxydant de ces composés phénoliques produits lors du traitement de la lignine alcaline a été considéré comparable à celui d'antioxydants actuellement utilisés tel que l'ionol (Vasileva et al., 2008).

1.8.4 Production de molécules à faible masse moléculaire

La vanilline est utilisée dans les domaines agroalimentaires et en cosmétiques comme agent de saveur et additifs. Cette molécule est très chère à obtenir naturellement. Depuis 1993, la compagnie

Norvégienne Borregaard (2011) est un producteur de vanilline par la dépolymérisation des lignosulfonates. Depuis quelques années, la lignine Kraft est très étudiée pour obtenir ce produit à haute valeur ajoutée dû au procédé Kraft très utilisé dans le monde (Borges da Silva et al., 2009)

Le diméthylsulfoxyde est un solvant très utilisé. Il peut être obtenu à partir de la liqueur noire d'industrie papetière de procédé Kraft par la compagnie Gaylord chemical (manufacturier américain). Ce procédé implique l'ajout de soufre élémentaire dans une liqueur noire concentrée placée à haute température (Lora et Glasser, 2002).

Dans la revue sur la dépolymérisation et la conversion de la lignine, Pandey et Kim (2011), ont indiqué toutes les méthodes thermochimiques pouvant être utiles pour obtenir des molécules à faibles masses moléculaires à partir de la lignine.

1.8.5 Application dans les composites

1.8.5.1 *Les composites de polyoléfines*

Chaque année, 111 millions de tonnes de polyoléfines (HDPE, LDPE, LLDPE, PP) sont produites à partir du pétrole ou encore du gaz naturel. Ces matières plastiques se retrouvent partout dans notre quotidien comme dans les pièces de voiture, dans les équipements de cuisine, dans les jouets, dans les emballages alimentaires ou encore dans les sacs plastiques. Cependant, ces matières premières provenant de ressources naturelles ne sont pas renouvelables. De plus, les polyoléfines ne sont pas biodégradables. Il est nécessaire de penser à des composites mélangeant des polyoléfines et d'autres matières naturelles. Le bois est renouvelable et la lignine est un sous-produit de l'industrie papetière. Ces deux produits pourraient être intéressants pour fabriquer un composite plus vert.

Le but de valoriser les lignines dans des polyoléfines est d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et la stabilité à la lumière de la matrice polymère et aussi d'améliorer la biodégradabilité du matériau en ajoutant cette macromolécule d'origine naturelle. Beaucoup d'études ont été menées pour additionner la lignine aux polyoléfines. Les travaux ont surtout été concentrés sur les polyoléfines les plus utilisées au monde soient : le polyéthylène de faible et haute densité et le polypropylène.

Des lignines de différentes origines ont été étudiées comme agent de remplissage dans des composites de polyoléfinés. Ces différentes études ont permis de montrer le potentiel des lignines dans les composites de polyoléfinés. Effectivement, les lignines peuvent apporter une amélioration de la résistance électrique dans les composites de polyoléfinés (LDPE, HDPE, PP) comme la lignine d'industrie papetière d'Inde (Kharade et Kale, 1999). Elles peuvent aussi jouer le rôle d'un antioxydant en améliorant la stabilité oxydative du composite comme l'a montré l'étude d'une lignine Björkman sans soufre dans du PP et du PP recyclé (Gregorová et al., 2005). L'ajout de la lignine, comme la lignine isolée du bois de hêtre préhydrolysé, dans des composites de LDPE peut aussi améliorer la biodégradabilité du composite plastique (Mikulášová et al., 2001). Cependant, toutes ces études ont aussi montré une faiblesse dans ces composites dus à une diminution des propriétés mécaniques des composites. Ces diminutions de propriétés mécaniques sont expliquées par une faible compatibilité des lignines envers les matrices de polyoléfinés.

D'autres études ont alors été faites sur l'utilisation de la lignine estérifiée comme agent de remplissage dans les composites de polyoléfinés. Dépendamment de l'anhydride utilisé pour l'estérification de la lignine, ces propriétés chimiques, morphologique et thermique vont changées ainsi que les paramètres d'extrusion du composite comme la vitesse d'extrusion (Nadji et al., 2010). De meilleures dispersions et compatibilités ont été observées par Maldhure et al. (2011), dans le composite de polypropylène (PP), lorsqu'une lignine, précipitée d'une liqueur noire d'industrie papetière d'Inde et estérifiée par anhydride maléique, a été ajoutée. La bonne dispersion et adhésion des particules de lignine modifiée dans le PP a été confirmée par l'augmentation de la température de cristallisation du composites, la diminution de la température de fusion ainsi que la diminution de la température de transition vitreuse T_g , tout ceci en concordance avec les résultats par microscope électronique à balayage (SEM). De plus, la stabilité thermique s'est améliorée avec l'ajout croissant de la lignine. Maldhure et al. (2012) ont aussi étudié l'effet de différentes modifications chimiques (avec anhydride maléique d'une part et avec dichloroéthane de l'autre part) de la lignine d'industrie papetière d'Inde sur les propriétés mécaniques de composite contenant une matrice de polypropylène. Une diminution des propriétés mécaniques a été observé moins importante concernant le composite contenant la lignine estérifiée avec l'anhydride maléique comparé à celle contenant la lignine modifiée par le dichloroéthane. La lignine maléatée a montré une meilleure

compatibilité, solubilité et de meilleures interactions interfaciale que la lignine modifiée par dichloroéthane dans les composites de polypropylène.

L'ajout de la lignine estérifiée par de l'anhydride maléique utilisée dans des composites avec du polypropylène isotactique a fait l'objet d'une étude sur les propriétés de retardateur de flamme de la lignine sur les polyoléfines par De Chirico *et al.* (2003). L'incorporation de la lignine modifiée dans la polyoléfine augmente la température de dégradation du composite et crée une légère teneur en cendres, lors de son étude de la dégradation thermique par TGA. De plus, à l'aide d'un calorimètre à cône, le temps d'ignition, de combustion, ainsi que la perte de masse du produit en fonction du temps de combustion, le dégagement de CO, CO₂ et l'opacité de la fumée dégagée ont été étudiés. Tout ceci, a concordé avec les résultats par TGA et a montré que la lignine estérifiée se révélait être un bon retardateur de flamme.

Sailaja et Deepthi, (2010) ont estérifié une lignine d'origine non connue en utilisant un anhydride phtalique et ont incorporé ce matériau modifié dans du polyéthylène de basse densité. Il a été observé par SEM que l'adhésion de la lignine modifiée était meilleure avec du MAPE, c'est-à-dire du polyéthylène de basse densité greffée avec de l'anhydride maléique, que sur du polyéthylène de basse densité non modifiée. De plus, de meilleures propriétés mécaniques ont été remarquées lors de l'ajout de MAPE par rapport aux composites polyéthylènes de basse densité avec seulement la lignine phtalate.

D'autre part, des études ont aussi été menées sur la fabrication de composite HDPE/fibre de bois et HDPE/écorces. Il a été observé que l'ajout d'un agent de couplage entre la polyoléfine et les fibres de bois était nécessaire pour avoir une bonne compatibilité et même réactivité comme l'ajout du MAPE entre des fibres de bois et du HDPE (Lu et al., 2004) ou encore avec des fibres de bois provenant d'une pâte thermomécanique mixée et du HDPE (Lu et al., 2005). Dans certains cas, de bonnes propriétés mécaniques peuvent être obtenues en utilisant ces agents de couplage.

Safdari et al. (2011) ont étudié des composites de bois/HDPE et écorces/HDPE. L'agent de couplage MAPE a été utilisé pour améliorer la compatibilité entre le bois et le plastique. La résistance à la traction et le module de tension varie respectivement de 21,47 MPa à 32,66 MPa et de 1687 à 4417 MPa pour les composites renforcés. Le composite avec de l'écorce ayant les meilleurs propriétés de traction est celui contenant 33% de poudre d'écorce, pour celui contenant du bois, c'est celui

contenant 43% de poudre de bois. Au final, leurs observations ont conclu à de bonnes propriétés mécaniques à l'exception de la résistance à l'impact, avec de meilleurs résultats pour les composites contenant du bois par rapport à ceux contenant de l'écorce.

Sewda et Maiti (2007) ont étudié les propriétés mécaniques de composites de HDPE contenant de la poudre d'écorce de Neem. Ils ont observé que les composites sans agent de couplage donnaient des propriétés mécaniques très faibles. Par contre, l'ajout d'un agent de couplage de polyéthylène haute densité greffé à l'anhydride maléique a permis d'améliorer les propriétés mécaniques. De plus, les études par MEB ont montré une meilleure dispersion des écorces dans le composite en présence de MAPE.

Le rôle de l'agent de couplage est indéniable dans ces études HDPE/fibres lignocellulosiques. Cependant, serait-il possible d'utiliser un agent de couplage ne provenant pas de l'industrie pétrolière? Aucune étude n'a montré l'utilisation d'une lignine estérifiée par un anhydride cyclique comme agent de couplage entre une matrice composée de HDPE, polyoléfine hydrophobe et de fibres lignocellulosiques, matériau hydrophile. Cette lignine estérifiée pourrait créer de nouvelles liaisons covalentes avec leur acide carboxylique libre et les hydroxyles des constituants d'écorces tout en gardant ces interactions intermoléculaires et physiques avec le HDPE comme le montrait Maldhure et al. (2012).

1.8.5.2 Les composites de polystyrènes

1.8.5.2.1 Étude de composites de polystyrène + fibres

Maldas et al. (1988) ont étudié les propriétés mécaniques de composites de polystyrène contenant différentes pâtes à bois de différentes origines (bouleau blanc, tremble et un mélange d'espèces résineuses). Les propriétés mécaniques (module de tension, résistance à la traction, élongation à la rupture et l'énergie de fracture), ainsi que le point d'impact, ont été étudiés. La meilleure amélioration des propriétés mécaniques, incluant la résistance à l'impact, était observée lors d'un ajout de 2% d'agent de couplage (Poly[méthylène(polyphényl isocyanate)]) aux composites non traités et de 8% pour les composites traités. Les auteurs ont aussi observé que l'incorporation de 20 à 30% de teneur en fibres n'affectait pas une baisse des performances. Enfin, l'incorporation des pâtes de résineux

dans les composites offrait les meilleurs renforcements comparés aux pâtes plus denses de feuillus de bouleaux ou de trembles.

Singha and Rana (2013) ont étudié les propriétés de composites de polystyrène renforcé avec des fibres d'agave (0 à 30%). Le composite a été formé à l'aide d'une presse à 80°C pendant 6 heures. Différents tests mécaniques ont été effectués : compression et flexion. La morphologie a été étudiée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les résistances thermique et chimique ont aussi été étudiées. Les auteurs ont conclu de leur résultats que les composites contenant une teneur de 20% de fibres montraient les meilleures propriétés mécaniques. De plus, la stabilité thermique, ainsi que la résistance chimique du polystyrène pur, ont augmenté avec l'ajout de courtes fibres d'agave.

Vilaseca et al. (2004) ont étudié des composites de polystyrène renforcés avec des brins de chanvre. Les produits ont été mélangés à 180°C pendant 10 minutes. Les composites de PS avec du brin de chanvre non traité a donné des propriétés acceptables comparé aux composites avec des fibres de verre. Cependant, les résistances à la flexion et à la traction sont tout de même 10% plus faibles que pour les composites avec les fibres de verre. La densité affecte les propriétés mécaniques du composite, de ce fait, si l'on augmente la quantité de matériel de brin de chanvre dans le composite pour avoir la même densité qu'avec les fibres de verre dans le PS, on retrouve des propriétés mécaniques similaires aux composites avec les fibres de verre. Le traitement de surface des brins de chanvre a créé une fibrillation avec une surface spécifique plus importante ainsi que des fibres plus courtes créant, ainsi une amélioration de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et du module de flexion car les résistances à la flexion et à la traction sont seulement 8% plus faibles que pour les composites avec les fibres de verre. Le traitement des brins de chanvre avec un agent hydrophobique alkyl ketene dimmera (AKD) a amélioré l'adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres.

1.8.5.2.2 Étude de composite de polystyrène à fort impact (HIPS)

Antich et al. (2006), ont étudié le comportement mécanique du polystyrène à fort impact renforcé par l'ajout de courtes fibres (teneur ajoutée de 0 à 25%). L'incorporation des fibres sisal au HIPS a entraîné une augmentation de la rigidité, alors que la résistance à la traction et la déformation à la rupture ont diminué. Les auteurs attribuent de nouveau ces résultats à une faible adhésion entre les fibres et la matrice, ainsi qu'une rigidité imposée à la matrice par la présence des fibres sisal. Une

diminution significative de la ténacité a été observée dans les composites en comparaison à la matrice seule. Ceci pourrait être dû à l'effet combiné de la friabilité de la matrice sous la charge de l'impact et à la restriction des fibres dans la matrice.

Sapuan et Bachtiar, (2012) ont étudié les propriétés mécaniques de composites de polystyrène à fort impact renforcés par des fibres de palmier (teneur allant de 0 à 50%). Les mélanges ont été faits avec un mélangeur à 165°C avec une vitesse de rotation des vis de 50 RPM. Les composites ont été chauffés à 165°C et pressés. L'incorporation de fibres dans la matrice de polystyrène à fort impact, HIPS améliore le module de tension des composites de 34%. Cependant, la résistance à la traction diminue de 5 à 35% avec l'augmentation de la teneur en fibre due à la faible compatibilité des fibres avec les surfaces du polymère. Cela pourrait être amélioré avec un traitement des fibres avant la mise en composite.

Outre les fibres, des études ont aussi été menées sur le polystyrène et la lignine.

1.8.5.2.3 Étude de composite de polystyrène + lignines

Pucciariello et al. (2004) ont étudié différents composites avec de la lignine d'herbacée obtenue comme sous-produit de mise en pâte par le procédé d'explosion à la vapeur. Les matrices des composites étaient du polyéthylène linéaire de faible et haute densité et du polystyrène. L'ajout de lignine aux PE ou PS n'a pas dérangé la mise en œuvre des composites thermoplastiques. Cela a même pu diminuer l'indice de fluidité du composite. La lignine a permis de stabiliser les composites de PS et de LDPE contre la dégradation suite à l'exposition aux radiations UV. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'ajout de lignines dans les composites, a augmenté les modules de flexion et de traction des composites mais diminue la résistance à la traction et l'élongation à la rupture de 50 à 75%. Les auteurs ont relié ces résultats à la faible compatibilité entre la lignine et les polymères synthétiques apolaires, à la distribution non uniforme et à la faible adhésion des particules de lignines à la matrice. Ces problèmes pourraient provenir de l'efficacité des techniques de mélange des composites ou encore de la non présence d'agent de couplage.

El-Zawawy et al. (2011) ont étudié un film de polystyrène renforcé avec de la lignine et des particules complexes de lignines. Les complexes avec des métaux à la surface ont été préparés par sorption de cation de métal sur la lignine ou des modèles de lignines. Les composites ont été mélangés à 130 °C

pendant 10 minutes avec une vitesse de rotation des vis de 75 rpm. Les composites ont par la suite été moulés en film d'une épaisseur de 0,5 mm. En conclusion de cette étude, les auteurs ont pu déduire que la lignine modifiée avec du cobalt (II) montre un changement de couleur sous différentes longueurs d'onde.

Barzegari et al. (2012) ont étudié le comportement mécanique et rhéologique du polystyrène renforcé avec de la lignine. La lignine étudiée est la lignine Kraft de résineux Indulin AT. Le mélange s'est fait à 190°C pendant 5 minutes avec une vitesse de rotation des vis de 50 rpm. Les auteurs ont aussi étudié l'effet d'un agent de couplage styrene and ethylene/butylene (SEBS) sous 3 concentrations (1, 2 et 5%) sur un mélange lignine/PS de 40/60. Les études ont porté sur les propriétés mécaniques et les caractéristiques morphologiques. L'addition de lignine dans le composite améliore certaines propriétés mécaniques telles que le module de flexion et le module de cisaillement mais diminue la résistance à la traction et l'élongation à la rupture avec l'augmentation de la teneur en lignine. Ceci s'explique par une faible interaction lignine-PS. L'ajout de 1% et 2% d'agent de couplage SEBS améliore les modules d'élasticité et de traction dus à une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la lignine et le PS. Les analyses morphologiques ont montré que la surface fracturée des composites apparaissait rugueuse suite à l'ajout de lignine. Les auteurs supposent que cela s'attribue à une faible interaction entre la lignine et le PS. Cependant, avec l'ajout de SEBS, il s'est avéré que les particules de lignines étaient mieux dispersées dans la matrice et une meilleure adhésion interfaciale a été observée. La viscosité semblait augmenter avec l'augmentation de la teneur en lignine, ceci s'expliquant par la mobilité réduite des chaînes de polystyrène causé par la présence des particules de lignines solides. Les auteurs ont observé une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la teneur en lignine due à une diminution des liaisons interfaciales entre les particules de lignines et la matrice de PS. L'addition du SEBS à 1 et 2% augmente l'énergie d'activation des mélanges. Ces résultats pourraient être reliés à l'amélioration des liaisons interfaciales à faible teneur en SEBS. Cependant, à teneur plus élevée de SEBS, un effet de plastification est observé menant à une viscosité et à des propriétés mécaniques plus faibles.

Barzegari et al. (2013) ont aussi étudié pour ces même composites les propriétés thermiques et morphologiques. Ils ont observé que plus la teneur de la lignine augmentait dans le composite plus la stabilité thermique augmentait. Cependant, les analyses de MEB ont aussi montré une augmentation de la rugosité du composite avec l'augmentation de la teneur en lignine au niveau de la rupture des

échantillons. En ajoutant 2% d'agent compatibilisateur SEBS, le module de stockage est amélioré de 2,10 à 2,90 GPa, ceci expliquant une meilleure adhésion interfaciale aussi confirmée par les analyses de MEB.

1.8.5.2.4 Étude de composite de polystyrène recyclé et de fibres ou de lignine

Simonsen et Rials (1996) ont étudié la morphologie et les propriétés de composites de polyéthylène et polystyrène recyclés renforcés avec des fibres de bois. Chaque plastique a été utilisé pour fabriquer des composites avec des fibres et un mélange de 65% de PE et 35% de PS a aussi été utilisé pour fabriquer un composite avec une matrice mélangée. La farine de bois a été utilisée brute et traitée selon différentes teneurs (25; 50; 75%). Les matériaux ont été mélangés à 190°C pendant 10 minutes. Puis le mélange a été pressé à 175°C et à 10 MPa. L'ajout de farine de bois dans les composites de PE et PS recyclés a augmenté la rigidité du composite. La résistance à la traction a augmenté avec l'ajout de bois à faible teneur dans le PE recyclé. Par contre, le PS renforcé avec du bois montre une diminution de celle-ci avec l'augmentation de la teneur de l'agent de renfort. Les différences entre les Tg du polystyrène pour le bois traité et le bois non traité suggèrent une possible association entre la phase PS et la phase bois.

Borsoi et al. (2013) ont étudié les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques et morphologiques des composites à base de polystyrène expansé vierge et recyclé renforcé avec des fibres de Curaua (teneur 20%). Le polystyrène recyclé a été broyé pour être incorporé par la suite dans le mélangeur et mélangé aux fibres à plusieurs températures à différentes vitesses de rotation. L'ajout des fibres a mené à une augmentation de la résistance à la traction (de 62% pour le composite EPS et 34% pour le composite PS vierge), du module d'élasticité (de 55% pour le composite PS recyclé et de 77% pour le composite PS vierge). La résistance à l'impact a par contre diminué de 29% pour les composites PS vierge et fibres, par contre celle-ci a augmenté de 12% pour les composites de PS recyclé avec fibres. La viscosité des produits a augmenté avec l'incorporation des fibres avec des valeurs plus élevées pour le PS recyclé. Une augmentation importante de la stabilité thermique a été observée pour les composites à base de PS recyclé contrairement à la matrice vierge.

Zizumbo et al. (2011) ont étudié des composites de polystyrène vierge et recyclé renforcés avec des fibres de bagasse de canne à sucre greffées à du polystyrène. Les fibres traitées ont été modifiées

pour obtenir des fibres vinylsilanisées puis greffées au styrène à 70°C pendant 2 heures. Le mélange s'est fait à 190°C pendant 6 minutes puis a été moulé par compression à 200°C avec 10 tonnes pendant 5 minutes. L'adhésion interfaciale, entre la matrice de PS et les fibres, a été améliorée quand les fibres ont été traitées avec du dichlorométhylvinylsilane puis greffé à du PS. Ces composites avec les fibres traitées ont montré une meilleure stabilité thermique que ceux avec les fibres non traitées. Les propriétés mécaniques comme le module de Young ont augmenté de 1900 MPa à 3300 MPa avec une légère diminution des propriétés telle que la résistance à la traction de 45 MPa à 37 MPa. Les analyses MEB et de distribution de tailles des particules ont aidé à l'explication de l'amélioration des propriétés mécaniques par une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice et les fibres traitées.

Lisperguer et al. (2013) ont étudié des composites de polystyrène recyclé contenant 2, 5 et 10% de lignine Kraft d'*Eucalyptus Globulus* et *Eucalyptus niten* estérifiée par l'anhydride maléique. Ces composites ont été formés dans un mélangeur à 190°C avec une vitesse de rotation des rotors de 60 rpm durant 15 minutes. Les plaques de composites ont été formées à l'aide d'une presse à 190°C sous 120 bars de pression. Pour cette étude, ils n'ont étudié que les propriétés thermiques et morphologiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Ils ont observé une légère amélioration de la résistance thermique pour les composites avec 2 et 5% de lignine maléatée par contre, une diminution a été observée avec 10% de lignine maléatée. Ils ont déclaré que les composites avec 5 et 10% de lignines sont plus homogènes que le polystyrène recyclé avec 2% de lignine maléatée.

Peu d'études ont été effectuées sur la valorisation ou encore sur l'étude des propriétés mécaniques et thermiques de composite de polystyrène recyclé et lignines brutes ou estérifiées. L'ajout de ces deux types de lignines pourrait-il améliorer les propriétés de ce composite de polystyrène recyclé?

1.8.5.3 Dans les panneaux de bois

Le phénol, produit coûteux, est utilisé pour fabriquer des résines phénol-formaldéhyde servant d'adhésifs. La lignine peut être modifiée selon une phénolisation ou déméthylation pour l'utiliser comme substituant de phénol. Cela a pour but d'une part, de diminuer le coût de fabrication des résines à long terme, et d'autre part, de donner un caractère moins artificiel à ces produits. Différentes lignines sont déjà à l'étude, telles que les lignosulfonates, les lignines Organosolv ou

encore les lignines Kraft qui ont montré de bons résultats (Tejado et al., 2007; Matsushita et al., 2006). Dans certaines études, ces résines ont été utilisées comme adhésifs dans les panneaux de bois. Effectivement, Cetin et Ozmen, (2003) ont utilisé une lignine Organosolv qu'ils ont hydroxyméthylée avec du formaldéhyde en présence de NaOH, dans le but d'incorporer des groupements $-CH_2OH$ sur la lignine avant de la mélanger avec le formaldéhyde pour fabriquer une résine. Les propriétés mécaniques des panneaux obtenues à l'aide de cette résine étaient similaires au panneau contrôle témoin contenant une résine phénol formaldéhyde classique.

Mansouri et al. (2007; 2010) et Ping et al. (2012) ont préparé des adhésifs sans formaldéhyde contenant des lignines modifiées et des tannins. Les lignines ont été modifiées par glyoxylation, c'est-à-dire réaction avec l'éthanedial. Les panneaux formés avec ce nouvel adhésif ont donné des propriétés mécaniques satisfaisantes par rapport aux normes internationales des panneaux de particules de bois. Les propriétés mécaniques testées montrent la possibilité d'utiliser ces résines avec les mêmes résultats que des résines de phénol formaldéhyde.

Mancera et al. (2012) ont travaillé sur des fibres de *Vitis vinifera* pour fabriquer des panneaux de fibres à forte densité. Ils n'ont pas utilisé de résine formaldéhyde, mais des lignines Kraft purifiées et de la lignine Kraft alcaline d'hydrolyse comme agent liant. Ils ont observé peu d'améliorations des modules de rupture (MOR) et d'élasticité (MOE), ainsi que de la cohésion interne (IB) comparé au panneau sans liant. Ces deux types de panneaux n'ont pas eu d'assez bonnes propriétés mécaniques. Cependant, les panneaux contenant la lignine Kraft purifiée ont montré des propriétés mécaniques et une résistance à l'eau supérieure aux normes standards spécifiques. Les auteurs expliquent ces résultats en raison des condensations observées dans la lignine, des réticulations entre la lignine et les polysaccharides et la création de liaisons covalentes entre les constituants des polymères lignocellulosiques. Ces liaisons covalentes sont généralement plus fortes que de simples liaisons hydrogènes.

Nasir et al. (2013) ont préparé des panneaux de fibres de densité de 810 kg/m^3 . Ces fibres ont été prétraitées avec des enzymes. L'agent liant utilisé pour le panneau n'est pas une résine UF, mais une lignine Organosolv obtenue par traitement de fibres avec des enzymes oxydatives laccases. Celle-ci est ajoutée à 5, 10 et 15%. Les panneaux contenant 10 et 15% de lignine Organosolv traitée montrent de bonnes propriétés mécaniques mais l'augmentation de la teneur en humidité du

panneau provoque des cloques dans plusieurs échantillons du matériau. Le panneau à 10% de lignine est donc le mieux adapté quoiqu'il ait des propriétés mécaniques inférieures aux panneaux contenant 10% de résine UF. Il montre tout de même des propriétés supérieures à celle imposée dans la norme ASTM D 1037.

D'autres auteurs ont essayé de renforcer les fibres de bois avec de l'acétate de cellulose (Mohanty et al., 2004) ou encore d'étudier l'effet de l'absorption de l'eau sur des panneaux avec des polyesters insaturés sur les propriétés mécaniques (Dhakal et al., 2007). Carlborn et Matuana (2005) ont fabriqué des panneaux de particules de bois d'érable avec comme agent liant divers MAPE et MAPP. L'étude des propriétés mécaniques des panneaux a montré des propriétés supérieures aux normes standards requises pour ce type de panneaux de particules. Les auteurs ont quantifié et justifié par titration des différents groupements chimiques hydroxyles et groupements acide et ester que l'anhydride du MAPE ou MAPP réagissait avec les fonctions hydroxyles du bois pour former des liaisons esters, covalentes durant l'étape du procédé d'extrusion (Carlborn et Matuana, 2006).

Avec ces liaisons covalentes plus fortes que des liaisons hydrogènes ainsi qu'avec le caractère thermoplastique du MAPP ou du MAPE, ils ont réussi à obtenir des panneaux de particules de bois conformes aux normes ANSI.

Chapitre 2 Matériel et méthodes

Deux liqueurs noires d'industries papetière québécoises (Wayagamack utilisant des résineux et Windsor utilisant des feuillus) sont disponibles pour précipiter les lignines. La liqueur de Windsor a une teneur en solide de 24% et une masse volumique de 1,117 g/mL. Celle de Wayagamack a une teneur en solide de 49% et la masse volumique n'a pas été mesurée en raison d'une viscosité trop importante. Une lignine Kraft commerciale (Indulin) de la compagnie Westvaco (North Charleston, S. C.) est disponible. Deux lignines provenant de procédés d'extraction différents sont disponibles pour une comparaison de structures des lignines ; la lignine pyrolytique obtenue par précipitation de l'huile pyrolytique dans de l'eau froide récupérée par le laboratoire du SEREX et la lignine Soda Protobind 2400 provenant de la paille de blé issue de GreenValue Enterprises LLC.

2.1 Précipitation et purification des lignines Kraft industrielles québécoises

Pour précipiter la lignine des liqueurs noires industrielles québécoises, un procédé vert a été utilisé suivant le protocole inspiré par le procédé breveté sous le nom de LignoBoost®. Ce protocole de récupération de la lignine aurait pour but de s'insérer dans le cycle du procédé Kraft par une précipitation de la lignine dans la liqueur noire en utilisant du dioxyde de carbone provenant des fours à chaux séquestré lors du procédé Kraft. De là, l'obtention d'un produit à valeur ajoutée pourrait améliorer la situation des industries papetières actuellement en difficulté.

Précipitation des lignines Industrielles provenant des liqueurs noires

Huit litres de liqueur à 25% sont chauffées jusqu'à 65°C sous agitation contrôlée et sous contrôle de la température et du pH. À partir de 60°C, le dioxyde de carbone est diffusé dans la solution (10 psi) pour diminuer un pH initial de l'ordre de 13 à un pH final de 8 – 9. Cette diminution de pH a pour but de précipiter un maximum de lignine de la liqueur noire. Au pH final, le mélange est encore laissé à chauffer à 65°C pendant 30 minutes pour finaliser la précipitation. La lignine est récupérée par filtration après refroidissement de la solution et enfin, le précipité est séché à 60°C pendant trois jours. Ce séchage permet de diminuer la quantité nécessaire de solvant lors de la purification.

Le dioxyde de carbone utilisé, a été calculé à l'aide du débit du gaz et du temps de réaction. Pour la précipitation d'un kilogramme de lignine, une masse de 861 g de dioxyde de carbone a été utilisée.



Figure 2.1 : Système de précipitation de la lignine Wayagamack par CO₂ à partir de la liqueur noire

Purification des lignines

Le protocole utilisé nécessite de chauffer la lignine non purifiée dans de l'acide sulfurique à 1 M pendant une heure à 70°C (proportion : 1 L de H₂SO₄ à 1 M pour 200 g de lignine sèche non purifiée) (Figure 2.1). Ce chauffage permettra aux particules de lignines de s'agréger ce qui facilitera la filtration. L'acide sulfurique a pour effet de laver la lignine des sels présents (sodium essentiellement) et des sucres. Par la suite, la solution est laissée refroidir pour avoir une filtration facile sur Büchner. Enfin lors de la filtration, la lignine est lavée intensément avec de l'eau déminéralisée pour laver de l'acide et des ions carbonates (proportion : 2,5 L d'eau distillée pour 200 g de lignine sèche au départ). La lignine purifiée peut alors être mise dans des bacs en aluminium et séchée à l'air ambiant pendant une semaine ou au four à 60 °C pendant trois jours.

La répétabilité du procédé (précipitation et purification) est montrée dans l'annexe 1.

Ces protocoles de précipitation et de purification sont étudiés de la manière la plus éco-environnementale possible. Effectivement, le fait d'utiliser un gaz à effet de serre pour la précipitation

(disponible d'ailleurs du procédé Kraft même), d'effectuer un séchage de la lignine précipitée diminuant ainsi la quantité de solvants de purification à utiliser et enfin de procéder à une purification utilisant un acide peu concentré et de l'eau déminéralisée est peu coûteux et ce procédé est plus vert que lors d'une utilisation totale d'acide inorganique tel que H₂SO₄ ou HCl.

2.2 Estérification des lignines Kraft

Les lignines Industrielles Kraft (Indulin, Windsor et Wayagamack) ont été estérifiées pour améliorer la compatibilité entre le polyéthylène à haute densité et les fibres d'écorces ou encore pour être utilisées dans les composites de polystyrène recyclé ou encore de bois.

Les lignines ont été modifiées par l'anhydride maléique et l'anhydride succinique (Figure 2.2). L'estérification s'est inspirée de l'estérification effectuée par Thielemans et Wool (2005).

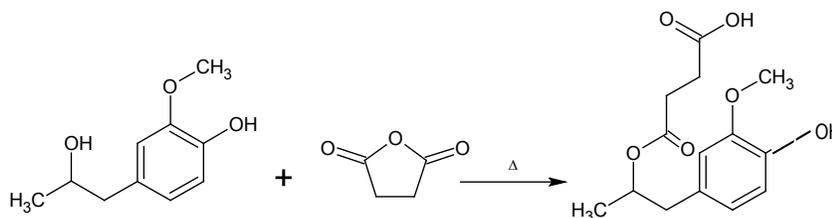


Figure 2.2: Possible réaction entre l'anhydride succinique et une unité de lignine

Le protocole devant être optimisé, il nécessite une étude de plusieurs ratios massiques anhydride maléique : lignine de 2 :1; 5 :1 et 10 :1. Le solvant utilisé est le 1,4-dioxane. Un catalyseur est ajouté. Communément la pyridine était ajoutée. Cependant, le 1-méthylimidazole est apparu comme un catalyseur efficace et moins polluant pour l'environnement. Le tricol contenant la lignine, l'anhydride maléique, le solvant et le catalyseur est soumis à du diazote pour être sous atmosphère inerte durant toute l'expérience (Figure 2.3). Le tricol est placé au bain marie à différentes températures (50 et 75°C). Différents temps de réaction sont aussi étudiés (2 h; 4 h et 8 h). Ces paramètres (la température, le temps et le ratio) ont été optimisés sur l'estérification par l'anhydride maléique et gardés pour l'estérification à l'anhydride succinique. De l'éthyle éther est ajoutée pour stopper la

réaction. La solution est laissée une nuit au réfrigérateur pour permettre une précipitation de la lignine.

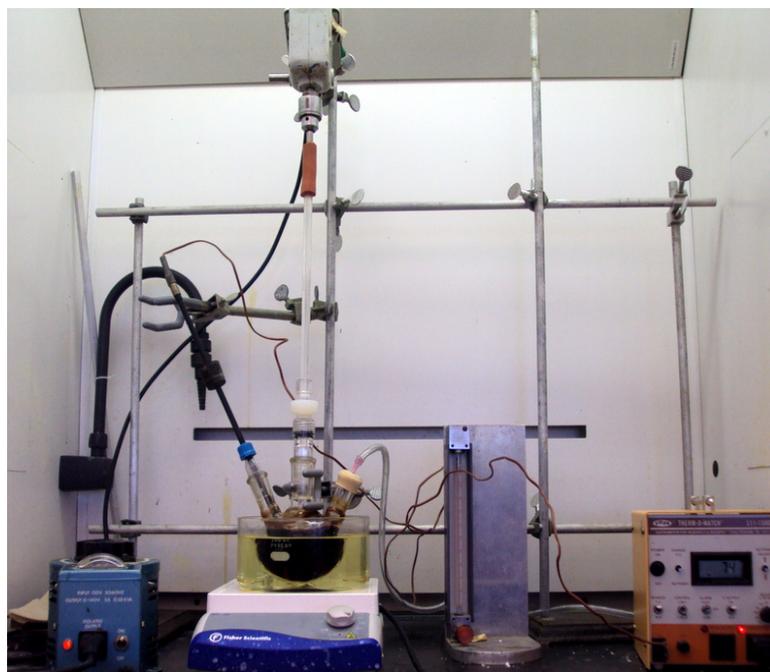


Figure 2.3: Montage expérimentale pour l'estérification de la lignine sous diazote

L'étape suivante est la purification de la lignine estérifiée. Par la suite le mélange est lavé trois fois avec de l'eau déminéralisée (60 mL par gramme de lignine) sous agitation durant 10 min. La lignine est filtrée après chaque lavage. Pour la lignine maléatée, celle-ci est aussi lavée avec du cyclohexane (60 mL par gramme de lignine). Les deux lignines estérifiées (maléatée ou succinate) sont séchées 24 heures à l'air ambiant, puis une nuit au four sous vide à 60°C.

L'étude de l'optimisation de la réaction s'est faite par FT-IR pour suivre les changements directs sur la lignine estérifiée et aussi avec le gain de masse. L'étude par RMN s'est faite à la fin et a montré que la lignine était bien estérifiée. Des restes d'acide maléique ou succinique libre pourraient être présents dans le produit final en raison des liaisons hydrogènes formés entre l'acide et la lignine lors de la précipitation dans l'éthyle éther rendant le lavage difficile.

Une autre estérification avec l'anhydride succinique sur la lignine Wayagamack en milieu aqueux avait été étudiée cependant, les résultats n'étant pas concluants, l'étude n'a pas été poursuivie. Les détails de cette réaction sont dans l'Annexe 2.

2.3 Fabrication des composites de polystyrène recyclé avec la lignine Wayagamack brute et la lignine Wayagamack maléatée

Le polystyrène expansé utilisé comme emballage a été récupéré et broyé pour faciliter son utilisation dans le mélangeur. Les lignines ont été séchées une nuit au four sous vide à 60°C. Le mélangeur Haake Büchler Rheomix a servi au mélange du PS recyclé et des différentes lignines. Sa température était fixée à 175°C et la vitesse de rotation des rotors à 60 rpm. Tout d'abord les 2/3 du polystyrène recyclé ont été incorporés dans le mélangeur durant 6 min, puis à 6 minutes la lignine a été incorporée et enfin le reste du PS recyclé a été ajouté en 3 minutes. Le tout a été mélangé dans les mêmes conditions 3 min de plus. Les composites ont été obtenus selon différents ratios de PS et lignines brutes ou estérifiées (Tableau 2.1). Les composites ont été moulés à l'aide d'une presse à compression Carver Laboratory Press Model C S/N 34000-446 pour obtenir des plaques de dimensions de 110x110x2,5 mm. La température de cette presse a été fixée à 195°C durant le moulage sous une pression de 3 tonnes pendant 5 minutes. Par la suite, sous la même pression, le composite a été refroidi durant 5 minutes. L'optimisation du procédé est détaillée dans l'annexe 3.

Tableau 2.1 : Composition des différents composites de polystyrène recyclé

<i>Échantillons</i>	<i>Polystyrène recyclé (rPS)(%)</i>	<i>Lignine Wayagamack brute (LWB) (%)</i>	<i>Lignine Wayagamack maléatée (LWM) (%)</i>
PSR	100	-	-
rPS +LWB 10%	90	10	-
rPS +LWB 20%	80	20	-
rPS +LWB 30%	70	30	-
rPS +LWM 10%	90	-	10
rPS +LWM 20%	80	-	20
rPS +LWM 30%	70	-	30

Étant donné les résultats obtenus, une autre expérience a été tentée pour mélanger le polystyrène recyclé et la lignine maléatée. Tout d'abord, le polystyrène recyclé a été solubilisé dans le toluène pendant 30 minutes et la lignine maléatée a été partiellement solubilisée dans l'acétone pendant la même durée. Ensuite, le tout a été mélangé à température ambiante pendant une heure. Pour évaporer les solvants, le mélange est laissé pendant 96 heures sous hotte, puis séché à 110°C

pendant toute une nuit. Le produit a ensuite subi la même procédure que précédemment pour former le composite. Figure 2.4 montre les différents échantillons de composites de polystyrène recyclé.

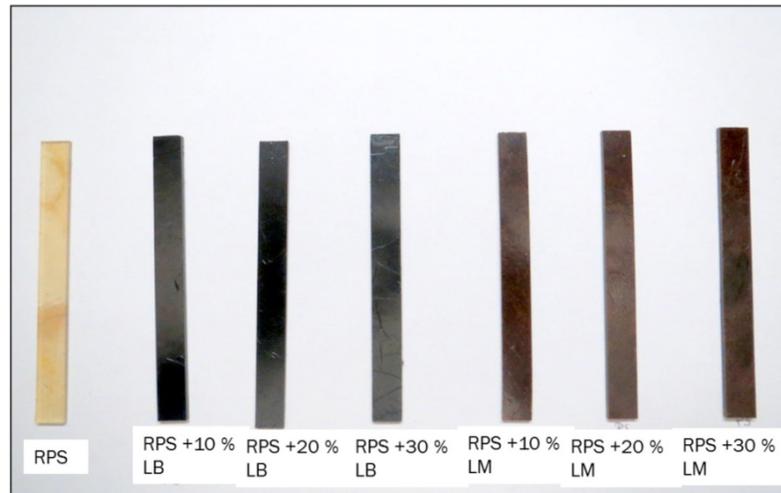


Figure 2.4 : Échantillons de composite polystyrène recyclé à différentes teneurs en lignine brute ou maléatée

2.4 Fabrication des composites de particules de bois avec la lignine Windsor brute succinate

Les particules de bois de peuplier faux tremble (de 60 microns) ont été utilisées comme base pour fabriquer les panneaux de particules de bois. Différents agents liants (lignine Windsor non estérifiée et estérifiée) ont été testés à différentes concentrations (10, 20 et 30%). La lignine de feuillu Windsor brute et estérifiée avec l'anhydride succinique ont été les deux agents liants testés. Le catalyseur choisi est l'acétate de zinc selon le protocole de Carlborn et Matuana (2005).

Tout d'abord, les particules de bois de peuplier faux tremble ont été séchées à 105 °C pendant 48 heures pour diminuer l'humidité à 1%. Les lignines Windsor brute et estérifiée ont été séchées durant une nuit au four sous vide à 60 °C. Les particules de bois, l'agent liant et le catalyseur ont été mélangés à sec pendant 5 minutes à température ambiante sans détruire la taille des particules selon les formulations présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Composition des différents composites de bois de peuplier faux-tremble

<i>Particule de bois</i>	<i>Lignine Windsor (%)</i>	<i>Lignine Windsor succinatée (%)</i>
100	-	-
90	-	-
80	-	-
70	-	-
90	10	-
80	20	-
70	30	-
90	-	10
80	-	20
70	-	30

Par la suite, ce mélange a été placé dans un mélangeur Haake Büchler Rheomix à 160°C, la rotation des rotors est fixée à 60 RPM durant 5 minutes. Les plaques de 110x110x4 mm ont été formées à une température de 193°C pendant 7 minutes sous une pression de 5 MPa avec la presse à compression Carver Laboratory Press Model C S/N 34000-446. Enfin, les plaques ont été refroidies durant 15 min toujours sous la même pression. D'après les résultats obtenus, une nouvelle expérience s'est imposée par la suppression de l'étape du mélangeur interne qui pourrait diminuer les propriétés mécaniques du bois. Figure 2.5 montre les échantillons des composites avec différentes teneurs en lignine Windsor et lignine succinatée.

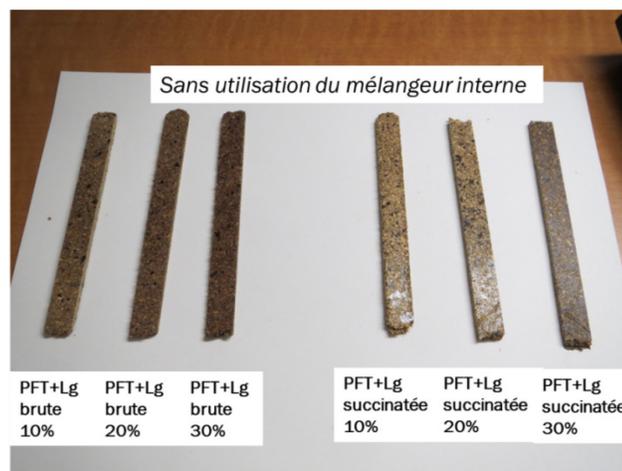


Figure 2.5 : Échantillons de composites de particules de bois de peuplier faux-tremble et différentes teneurs en lignine brute ou succinatée sans l'étape du mélangeur interne

L'optimisation du procédé est détaillée dans l'Annexe 3.

2.5 Méthodologie analytique utilisée pour les différentes caractérisations

2.5.1 Étude des cendres

Pour obtenir la teneur en cendres des échantillons, trois creusets en porcelaine préalablement laissés une nuit dans le four à 103°C puis placés dans un dessiccateur pendant 20 min pour refroidir, ont été pesés et environ 2 grammes d'échantillon ont été prélevés. Par la suite, ces creusets sont placés dans le four à moufles avec un programme détaillé (ASTM D 1102-84, 2001):

- départ de l'opération : température : 25°C
- montée progressive en température pendant 2 heures pour atteindre 600°C
- Maintien de cette température de 600°C pendant une durée de 8 h
- Diminution progressive de la température en 2 heures pour obtenir au final 105°C
- Maintien de cette température jusqu'à la sortie des échantillons qui sont placés dans un dessiccateur pendant 30 min pour refroidir
- Pesée des creusets et détermination de la teneur en cendres

2.5.2 Étude de l'humidité des lignines

Pour obtenir la teneur en humidité des lignines de Wayagamack, il a fallu peser trois flacons (préalablement séchés à l'étuve pendant 24 h à 103 °C et refroidi pendant 30 minutes). Par la suite, 2 grammes d'échantillons ont été pesés respectivement dans les trois flacons. Les flacons ont été laissés au four à 103°C pendant 24 h. Enfin, ceux-ci ont été fermés, placés au dessiccateur 30 min puis pesés. La teneur en humidité a alors pu être déterminée.

2.5.3 Étude de la pureté des lignines (Klason)

0,250 g de produits (trois réplicats) a été mélangé avec 3 mL d'acide sulfurique à 72% puis chauffé dans un bain marie à température contrôlée à 30°C pendant 1 heure. Par la suite, 84 mL d'eau distillée ont été ajoutés pour obtenir une solution concentrée à 4% et l'échantillon a été placé à

l'autoclave pendant 1 heure à 125°C. Après refroidissement des échantillons, ceux-ci ont été filtrés sur Büchner, dans des creusets préalablement placés au four pendant 24 h à 103°C refroidis pendant 30 minutes et pesés. Le précipité a ensuite été lavé à l'eau distillée (500 à 600 mL), jusqu'à pH égal à celui de l'eau distillée. Les creusets ont ensuite été placés au four à 103°C pendant 24 h refroidis pendant 30 minutes dans un dessiccateur et pesés. En ce qui concerne la lignine soluble, il a fallu faire des dilutions pour pouvoir l'étudier au spectromètre UV-visible. 0,1 mL de filtrat récupéré lors de la filtration a été mélangé à 3 mL de solution d'acide sulfurique à 4%. Enfin, chacun des trois échantillons de chaque lignine a été observé par spectrophotomètre UV visible Varian, Cary 50, à la longueur d'onde fixe de 205 nm selon trois répétitions.(ASTM D 1106-96, 2001; TAPPI useful method UM250 um-83, 1991).

2.5.4 Étude quantitative des sucres présents dans les lignines par chromatographie ionique

Les filtrats récupérés des tests de lignines Klason ont servi à l'étude des sucres présents dans la lignine. 0,250 mL de filtrat a été dilué dans 10 mL de solution en utilisant comme solvant une solution de H₂SO₄ à 4%. Les sucres ont été étudiés par chromatographie ionique. La colonne est une Dionex CarboPac SA10. Les paramètres de la chromatographie ionique étaient les suivants : température de la colonne à 40°C, volume d'injection de 10 µL, débit de l'éluant (eau déminéralisée) de 1,5 mL/min. La calibration s'est effectuée avec des solutions de glucose, mannose, xylose, arabinose et galactose selon neuf concentrations différentes allant de 4 à 620 mg/L pour le glucose, de 1 à 210 mg/L pour le mannose et le xylose, de 0,4 à 71 mg/L pour l'arabinose et de 0,4 à 67 mg/L pour le galactose (ASTM D5896, 2007) (Annexe 4).

2.5.5 Étude des spectres FT-IR

Les lignines ont été examinées par spectromètre ATR-FT-IR pour étudier leur nature, vérifier leur purification et pour étudier la modification des lignines. L'appareil utilisé est un Spectromètre ATR-FT-IR/FT-NIR Perkin Elmer 400.

La fenêtre d'étude est de 4000 à 650 cm⁻¹, le nombre de balayage est de 64. Un « background » est effectué au départ et toutes les 60 minutes. La ligne de base est enfin effectuée ainsi qu'une normalisation au niveau de la bande des noyaux aromatiques vers 1511 cm⁻¹. Les spectres de toutes les lignines sont présentés en Annexe 5.

2.5.6 Étude thermogravimétrique des lignines

La dégradation des lignines en fonction de la température a été étudiée par TGA et DTG. L'appareil utilisé est un TGA/DTA 851^e METTLER TOLEDO. Dans un creuset, 7 mg de produit ont été pesés le plus précisément possible. Le diazote a été utilisé comme gaz inerte pour la chambre de la TGA avec un flux de 50 mL/min et l'air a été utilisé comme gaz oxydant avec un flux de 50 mL/min. La température, initiale de 25°C, a augmenté jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/min. Deux répétitions ont été effectuées pour chaque échantillon. Par la suite, la courbe TGA obtenue est traitée par dérivation pour obtenir la courbe DTG décrivant la vitesse de décomposition de la lignine en fonction de la température.

La température de transition vitreuse a été déterminée par deux appareils analytiques :

Pour la DSC, l'appareil utilisé est un DSC 822e METTLER TOLEDO. Le protocole a été inspiré de la norme correspondante ASTM D3418-03. 7 mg de lignine sont pesés dans une capsule en aluminium. Cette capsule est placée à 103°C pendant 10 minutes pour retirer un maximum d'humidité. À la sortie de l'étuve, la capsule est fermée et placée dans l'appareil. Le gaz vecteur utilisé était l'azote avec un débit de 50 mL/min. La montée en température s'est faite de 25 à 180°C avec une vitesse de 20°C/min. Le composé est refroidi jusqu'à température ambiante pour enlever l'effet mémoire de l'échantillon et chauffé de nouveau jusqu'à 250°C toujours à 20°C/min. Ce protocole a été inspiré de la méthode test standard pour mesurer la température de transition vitreuse pour les polymères. Par contre, pour les lignines pyrolytique et Soda, la première montée en température se fait seulement jusqu'à 160 °C en raison de leur dégradation plus rapide que les lignines Kraft.

Pour la TMA, l'analyse thermomécanique, l'appareil utilisé est un TMA/SDTA 640 de METTLER TOLEDO utilisant une sonde interchangeable d'une force de 0,1 N.m⁻². Les échantillons de lignine ont été séchés pendant deux heures à 103 °C. Ensuite, 5 mg de ces lignines ont été pesés dans une capsule d'aluminium. La capsule scellée est ensuite placée dans l'appareil sous un flux d'azote de 50 mL/min. La montée en température s'est effectuée jusqu'à 200 °C avec une vitesse de 5 °C/minute pour les lignines Kraft. Pour les lignines pyrolytique et Soda la montée en température s'est effectuée jusqu'à 160 °C avec une vitesse de 10 °C/ minute.

Les courbes des analyses thermogravimétriques, DSC et TMA des lignines et composites sont présentées dans l'annexe 6.

2.5.7 Étude de la nature des lignines par Pyrolyse GC-MS

Pour pyrolyser l'échantillon, une pyrolyse GC-MS est utilisée. L'appareil analytique est constitué d'un pyrolyseur Pyroprob 2000 CDS analytical inc. couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Varian CP 3800) et un spectromètre de masse comme détecteur (Varian Saturn 2200 MS / MS, 30-650 uma).

Pour chaque lignine étudiée, trois répétitions ont été faites. Les échantillons de 0,5 mg de lignine sont placés dans un tube en verre.

Le programme utilisé est un séchage de 30 secondes sur l'échantillon à 100°C. La température d'interface du pyrolyseur ainsi que celle de l'injecteur de la chromatographie gazeuse est de 250°C. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à 1 mL/min. Tout d'abord, une pyrolyse est effectuée : la température d'interface de 250°C est maintenue pendant 10 secondes puis une rampe de 20 °C/10⁻³s est maintenue pour arriver à une température finale de 550 °C maintenue pendant 10 secondes pour pyrolyser l'échantillon sous atmosphère inerte. Après la pyrolyse, les produits volatiles sont séparés dans la colonne VF-5 ms selon le programme suivant : une montée en température dans le four de 45°C à 250 °C par 5°C/minute. La température finale de 250°C est maintenue pendant 5 minutes. Enfin, les produits séparés ont été identifiés par le spectromètre MS/MS utilisé en mode impact électronique sur la plage m/z 35-400. Le temps de « scan » est 1 seconde par « scan ». Les pyrogrammes de chaque lignine sont présentés en Annexe 5.

2.5.8 Étude par analyse élémentaire

Les échantillons de lignines ont été séchés à 103°C pendant toute une nuit avant l'étude par analyse élémentaire sauf pour les lignines pyrolytique et Soda qui ont été séchées à 80°C. Par la suite, 0,2 mg de produits est placé dans une capsule en aluminium. Celle-ci est pliée et placée dans l'analyseur élémentaire Perkin Elmer 2400. La colonne utilisée pour l'analyse élémentaire est une colonne CHNS pour toutes les lignines. Par la suite, un calcul selon les formules de Freudenberg, (1968), est effectué pour exprimer les résultats d'une analyse élémentaire sous forme d'une unité type moyenne en C9. Les résultats détaillés sont en annexe 7.

2.5.9 Étude des groupements hydroxyles phénoliques

Le protocole a été inspiré de Gärtner et Gellerstedt, (1999); Liitia et Tamminen, (2007) :

- Préparation d'une solution alcaline de NaOH à 0,2 mol/L et d'une solution tampon à pH 6 avec de l'acide citrique et du NaOH
- Solubilisation de 10 mg de lignine dans 5 mL de dioxane et 5 mL de solution NaOH à 0,2M
- Dilution (0,3 :10) de ces solutions contenant la lignine dans la solution tampon à pH 6 ainsi que dans la solution alcaline
- Étude de l'absorbance des solutions par UV-Visible :
- Utilisation du spectre entre 250 et 400 nm de la solution tampon contenant la lignine pour faire la ligne de base
- Mesure de l'absorbance de la solution alcaline contenant la lignine entre 250 et 400 nm et notation des absorbances à 300 et 350 nm
- Notation Calcul de la teneur en hydroxyle phénolique selon l'équation suivante :

$$\text{OH phénolique en mmol/g} = (0,25 * A_{300\text{nm}} + 0,107 * A_{350\text{ nm}}) * 1 / 0,03$$

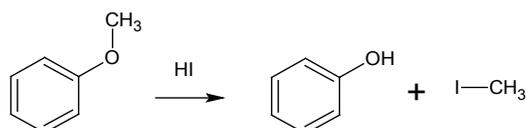
Équation 2.1 : Calcul des hydroxyles phénoliques en mmol/g dans la lignine Gärtner et Gellerstedt, (1999)

Avec $A_{300\text{nm}}$ et $A_{350\text{ nm}}$ = Absorbance à la longueur d'onde de 300 nm et de 350 nm; 0,03 est la concentration en g/l de la lignine dans les solutions diluées

2.5.10 Détermination des groupements méthoxyle

Les groupements méthoxyles ont été déterminés selon la norme ASTM D 1166 – 84, 1995.

La première étape est la purification de toute présence de groupements méthoxyles sur la verrerie et les réactifs. La deuxième étape est l'expérience selon le montage (Figure 2.6). Voici les réactions qui se produisent : le groupement méthoxyle du noyau aromatique va réagir avec l'acide iodhydrique pour former un hydroxyle phénolique et un iodure de méthyle.



Par la suite, cet iodure de méthyle va être récupéré dans une solution d'acide acétique d'acétate de potassium contenant du dibrome pour former du bromure d'iode. Celui-ci réagira de nouveau avec du dibrome et de l'eau pour former de l'acide iodique.



Par réaction avec de l'acide iodhydrique, du diiode va se former.



Le diiode formé sera enfin titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium. Pour un groupement méthoxyle, six atomes d'iode sont libérés. La teneur en méthoxyles est calculée selon l'équation 3.5. Les résultats sont détaillés dans l'annexe 7.

$$\% \text{ Méthoxyle} = ((\text{VN} \cdot 31,03) \cdot 100) / (\text{G} \cdot 1000 \cdot 6)$$

Équation 2.2 : Calcul du pourcentage de groupement méthoxyles présents dans la lignine

Avec V= Volume utilisé durant la titration (mL) N= Normalité de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et G= Masse de l'échantillon de lignine sèche

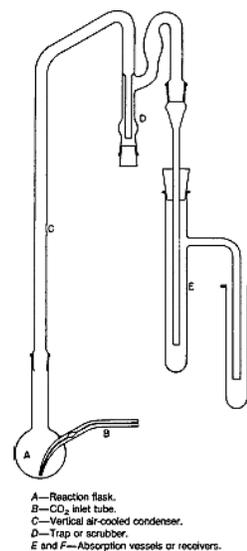


Figure 2.6: Montage pour la détermination des méthoxyles (ASTM D 1166 – 84, 1995)

2.5.11 Étude des masses moléculaires des lignines

Les lignines ont tout d'abord été acétylées avant d'être étudiées par SEC. L'acétylation s'est effectuée sur 300 mg de lignine mélangée avec 3 mL d'anhydride acétique et 3 mL de pyridine. La réaction a eu lieu à 25°C durant 18 heures sous azote. 150 mL d'un mélange de dichlorométhane/méthanol (9 : 1 v : v) ont été ajoutés à la solution et mélangé pendant 30 minutes. Puis la phase organique a été lavée avec 150 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 M, puis avec 150 mL d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. Le dernier lavage s'est effectué par 150 mL d'eau déminéralisée. La phase organique a par la suite été séchée à l'évaporateur rotatif. L'acétylation totale a été confirmée par FT-IR comme étant la disparition de tous les hydroxyles.

La distribution en masse moléculaire a été étudiée à l'aide d'une HPLC Agilent 1100 series. La colonne utilisée est une PLgel mixed D 5 µm et le détecteur utilisé était un détecteur à barette diode (DAD). 10 mg de lignines acétylées ont été solubilisées dans un solvant THF contenant 0,1 mol de chlorure de lithium. L'échantillon solubilisé a par la suite été filtré via un filtre de PTFE de 0,45 µm. Le programme fixé était une injection de 20 µL, une vitesse d'élution de 0,5 mL/min. La température

du four contenant la colonne était fixée à 40°C et du détecteur à 35°C. La calibration s'est effectuée à l'aide de sept polystyrènes de masse moléculaires allant de 580 g/mol à 28770 g/mol (Annexe 4).

2.5.12 Études RMN (^1H ; ^{13}C ; ^{31}P)

La RMN a été utilisée dans ce doctorat. Les lignines acétylées et maléatées ont été solubilisées dans du CDCl_3 (20 mg de lignines acétylées dans 1 mL de solution) pour la RMN du ^1H . Pour la RMN du ^{13}C , le solvant utilisé est le DMSO d_6 . La concentration de la lignine était de 20% dans le tube RMN. Les paramètres de mesure RMN utilisés étaient les suivants ; pour la RMN ^{13}C le temps d'acquisition était de 1,022 s, le temps de relaxation de 1 s, 15 000 balayages ont été enregistrés et une impulsion de 90° a été appliquée. Pour la RMN ^1H , le temps d'acquisition était fixé à 4,089 s, un temps de relaxation de 5 secondes, une impulsion de 90° et 128 balayages ont été appliqués. Pour tous ces spectres, un spectromètre Varian de 500 MHz a été utilisé. Pour la RMN des lignines Windsor brute et succinique, les mêmes paramètres ont été utilisés, à part le pulse qui était de 45° , sur le même appareil. Le solvant était du DMSO d_6 et les lignines étaient concentrées à 20% dans le tube RMN. Les spectres ^1H et ^{13}C sont présentés en Annexe 8.

Pour quantifier les différents hydroxyles présents dans la lignine (Figure 2.7) ou ayant réagi après estérification, il est nécessaire de phosphoryler ces lignines et de faire une RMN du phosphore. L'agent phosphorylant utilisé est le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane (Argyropoulos, 1994). Le standard interne utilisé était le N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (Pu et al., 2011). Différentes solutions sont préparées à part :

- Le solvant préparé était un mélange de pyridine et de chloroforme deutéré (1,6 :1 en v:v) protégé de l'humidité en utilisant un tamis moléculaire. La pyridine est présente pour éliminer le HCl formé lors de la réaction afin de limiter une possible dégradation du produit par le HCl et pour dissoudre la lignine.
- La solution de standard interne a été préparée avec 11,4 mg de N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide par millilitre de solvant préparé.
- Une solution d'agent de relaxation a été préparée. 5,6 mg de réactif de relaxation, l'acétylacétonate de chrome, a été solubilisé dans un millilitre du solvant préparé. Ce produit est utilisé pour diminuer le temps de relaxation des atomes.

- 45 mg de lignine préalablement séchée durant une nuit précédant l'analyse est solubilisée dans 500 μL de solvant. 100 μL de l'agent phosphorylant, le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthylidioxaphospholane, est ajouté dans le tube qui est scellé et agité. Enfin, 200 μL de la solution de standard interne et 50 μL de la solution d'agent relaxant est ajouté à la préparation. Lorsque la solution a été agitée, elle est placée dans un tube RMN de 5 mm.
- La RMN du phosphore a été obtenue sur un appareil RMN Varian 500 MHz. Les paramètres de l'appareil étaient les suivants : un pulse de 90° , un temps d'acquisition de 1,22 secondes, un temps de relaxation de 5 secondes et 512 scans répétés.

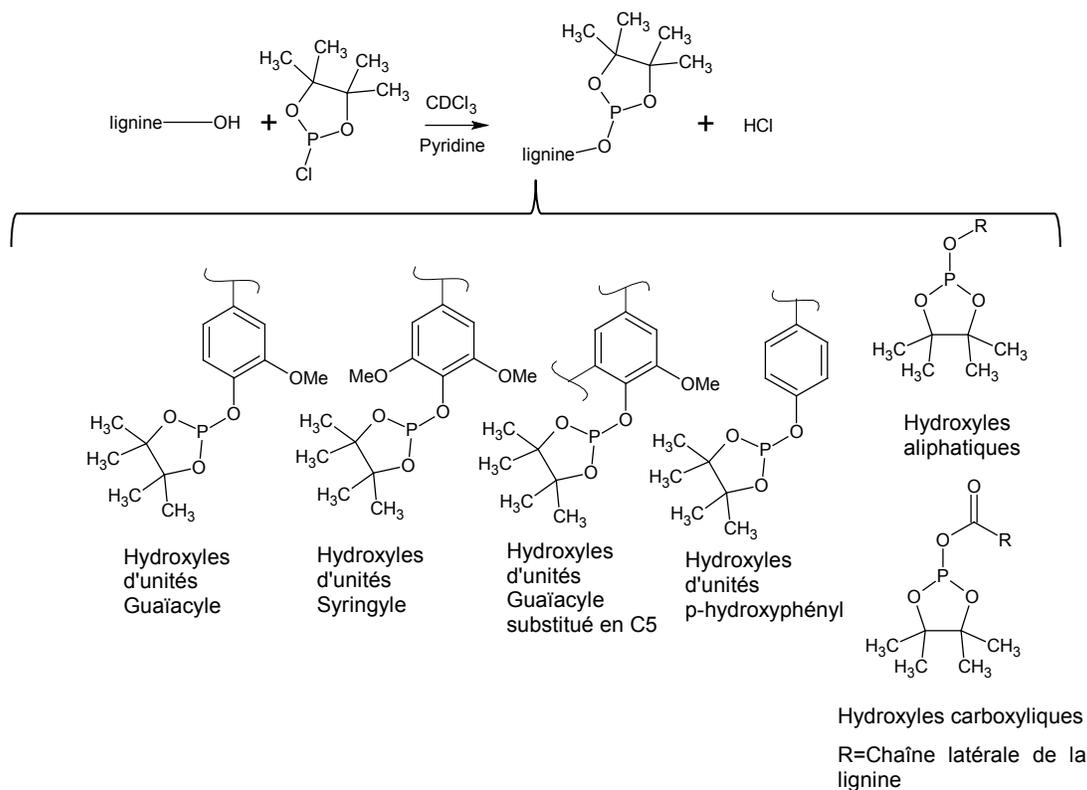


Figure 2.7 : Mécanisme de phosphorylation des hydroxyles de la lignine

Le standard interne choisi pour l'expérience est le N-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide (pic à 151,9 ppm), le déplacement chimique des pics a été fixé par rapport au pic à 132,2 ppm (produit de réaction entre l'agent phosphorylant et l'eau présente dans le système). Les pics ont été intégrés en utilisant les fenêtres d'intégration données dans le Tableau 2.3. Les spectres sont présentés en Annexe 7.

Tableau 2.3 : Déplacements chimiques des différents hydroxyles et acides carboxyliques choisis

<i>Hydroxyles et acide carboxylique</i>	<i>Déplacement chimique (ppm)</i>
Hydroxyles aliphatiques	145,5-149
Hydroxyles syringyles	141,5-144
Hydroxyles condensés	141-141,5
Hydroxyles guaïacyles	139,2-140,5
Hydroxyles phénoliques	138,8-139,2
Acide carboxylique	134-136

2.5.13 Quantification indirecte de l'estérification par l'anhydride succinique

Lors du lavage de la lignine estérifiée par l'anhydride succinique, l'eau déminéralisée est utilisée pour solubiliser l'excédent d'anhydride succinique car elle ne solubilise pas la lignine succinate. Celui-ci se décompose dans l'eau pour former l'acide succinique (soluble dans l'eau à 80 g/L). Une quantification de l'acide succinique restant dans le système est effectuée par HPLC pour quantifier indirectement le taux d'estérification ayant eu lieu sur la lignine. La préparation de l'échantillon est très importante pour garder tout l'acide succinique non réagi sans garder la lignine estérifiée. Pour cela, après estérification, 1 mL de la solution est passé à l'évaporateur rotatif pour évaporer le solvant (dioxane). Par la suite, l'eau déminéralisée est ajoutée pour faire une dilution de facteur 11. La solution est mélangée jusqu'à ce que tout l'acide succinique soit solubilisé. Par la suite, la solution est filtrée avec un filtre d'acétate de cellulose de 0,45 µm pour séparer la lignine de la solution. L'échantillon est ensuite passé sur une colonne Bond Elut C18 Varian de 3 mL pour supprimer toute dernière trace de lignine et diluer de nouveau par un facteur 6. Enfin, avant d'être analysée, la solution est une dernière fois filtrée avec un filtre de polyéther sulfone de 0,20 µm. Les paramètres d'analyse HPLC sont les suivants : une colonne Prevail C18 acide organique (5 µm, 150 x 4.6 mm), un détecteur UV (à température de 25°C; 210 nm), le solvant utilisé est 100% d'eau avec 0,25 mmol de KH₂PO₄ avec un pH fixé à 2,5. La vitesse d'élution est fixée à 1 mL/min. et le volume d'injection à 20 µL. La calibration a été obtenue en solubilisant l'anhydride succinique dans l'eau déminéralisée pour former de l'acide succinique selon 8 concentrations différentes (Annexe 4).

Un échantillon témoin de concentration connue a été analysé une dizaine de fois pour étudier la perte de produit durant la préparation de l'échantillon. Deux cinétiques de réaction ont été étudiées

pour l'estérification de la lignine Windsor, une sans catalyseur et l'autre avec le catalyseur (1MIM) à différents temps de réaction jusqu'à 4 heures de réaction. Pour chaque point de cinétique étudié, trois répétitions ont été effectuées.

2.5.14 Étude de l'hydrophobicité des lignines

La mouillabilité des lignines brutes et estérifiées a été étudiée à l'aide de la balance de Wilhelmy KRÜSS 2570 Processor tensiometer. L'angle de contact avec l'eau a été mesuré sur les lignines pour déterminer le comportement hydrophobe ou hydrophile de celles-ci. Cette mesure est basée sur la mesure du changement de masse pendant l'adsorption de liquide (Persin et al., 2001). Cet angle de contact entre les lignines et l'eau est calculé à l'aide de l'équation de Washburn (Washburn, 1921) en utilisant la constante de capillarité obtenue lors de l'utilisation de l'hexane comme liquide complètement mouillant sur chaque lignine.

2.5.15 Étude morphologique par MEB

Les lignines brutes et estérifiées ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. Elles ont tout d'abord été recouvertes d'un alliage or-palladium puis étudié à l'aide du microscope électronique à balayage JEOL model JSM-840A à un voltage de 15 kV.

Pour les composites de polystyrène recyclé, le même procédé a été appliqué avec une étape précédente de rupture nette du composite dans de l'azote liquide.

2.5.16 Tests mécaniques

Du fait de la fragilité du polystyrène recyclé mais aussi des plaques de bois, il n'a pas été possible de mouler les échantillons ou de les découper dans les formes standards. Le test de traction n'a donc pas pu être fait pour cause de ne pas avoir des échantillons standard pour ce test. Les échantillons de composites de polystyrène recyclé et de composite de bois ont été découpés à la scie pour avoir une largeur de 12 mm. Le test d'impact Charpy s'est effectué sur l'appareil Tinius Olsen model Impact 104. Une charge de 1 Joule a été utilisée pour ce test. Pour chaque formulation, six répétitions ont été effectuées pour obtenir une moyenne avec un écart-type inférieur ou égale à 12% pour le composite de polystyrène. Les résultats pour les composites de bois ont des écarts type bien plus élevés à cause du peu d'échantillons étudiés pour un matériau si hétérogène.

Les tests de flexion ont été effectués sur l'appareil Intron model 5565 avec une cellule de charge de 50 N à température ambiante et une vitesse de 5 mm/min. Le test s'est accompli selon la norme

ASTM D 790 (2010). Pour chaque composite, six échantillons ont été testés dans le but d'obtenir un module de flexion moyen avec un écart-type convenable (inférieur ou égale à 8%) pour les composites de PS recyclé (RPS). Les résultats pour les composites de bois ont des écarts type bien plus élevés à cause du peu d'échantillons étudiés pour un matériau si hétérogène. Les résultats des propriétés mécaniques de tous les composites sont présentés dans l'Annexe 8.

2.5.17 Tests de densité

Un pycnomètre ULTRAPIC1200 e a été utilisé pour calculer la densité des composites de RPS. L'appareil a été calibré et mesuré à vide puis un test de référence avec du HDPE pur de densité connue a été effectué pour observer la bonne calibration de l'appareil. Par la suite, une masse d'échantillon a été pesée dans la cellule utilisée. L'appareil a mesuré la quantité de gaz de diazote utilisée pour remplir la cellule. Connaissant, le volume à vide, le volume de l'échantillon a donc été déduit. La densité a par la suite été calculée à l'aide du volume et de la masse du composé. Pour chaque échantillon, trois mesures ont été effectuées et la moyenne a été déduite.

Chapitre 3 Evaluation of industrial lignins for biocomposites production

3.1 Résumé

Suite aux changements importants du marché de l'industrie papetière, l'intérêt pour valoriser des lignines industrielles a significativement augmenté. Des avancées récentes sur le procédé LignoBoost® en Europe ont fait de la disponibilité des lignines Kraft une prospective réaliste. L'objectif de cette étude était d'identifier des lignines industrielles ayant la capacité de remplacer une portion de polyoléfines, tels que le polyéthylène de haute densité, dans des composites. Dans le but d'identifier la meilleure lignine pour ces applications dans des biomatériaux, cinq lignines industrielles ont été comparées. Des lignines Kraft de résineux et de feuillus ont été précipitées par du dioxyde de carbone à partir de liqueur noire obtenue de deux industries papetières du Québec. Les lignines isolées ont été caractérisées en même temps qu'une lignine Kraft commerciale Indulin AT de résineux, une lignine Soda (provenant de la paille de blé) et une lignine pyrolytique par la pyrolyse d'une biomasse de feuillus. La composition élémentaire et la pureté des lignines ont été étudiées. La teneur en hydroxyles phénoliques a été étudiée par spectrométrie UV-visible, alors que les caractéristiques structurales et les distributions des masses moléculaires ont été analysées par FT-IR, pyrolyse GC-MS et par GPC. Les propriétés thermiques ont été déterminées par TGA et TMA. Les résultats obtenus confirment que les différences les plus importantes entre les lignines étudiées s'expliquent par l'origine de la plante et par le procédé industriel dont elles proviennent. Les propriétés des lignines Kraft comparées à celles des autres lignines étudiées semblent être les mieux appropriées pour une utilisation dans des biocomposites contenant des polyoléfines. Une telle application des lignines Kraft pourrait promouvoir de nouvelles directions pour la création de produits à valeur ajoutée à partir de sous-produits de l'industrie papetière, tout en contribuant à la diminution des gaz à effet de serre en remplaçant une partie de matières d'origine pétrolière par des produits naturels.

3.2 Abstract

Following important market changes to the pulp and paper industry, the interest in valorization of industrial lignins has significantly increased. Recent advancements with the LignoBoost® process in

Europe have made the availability of Kraft lignins a realistic prospective. The objective of the present study was to identify industrial lignins that have the potential to replace a portion of polyolefins, such as polyethylenes within composites. In order to identify the best lignin candidates for applications in biomaterials, five industrial lignins were compared. Softwood and hardwood Kraft lignins were precipitated by CO₂ from black liquor obtained from two Quebec pulp mills. The isolated lignins were characterized along with the commercial softwood Kraft lignin Indulin, Soda (from wheat straw) and pyrolytic lignin obtained from pyrolysis of hardwood biomass. Elementary composition and purity of the studied lignins were determined. Phenolic contents were studied by UV-spectrophotometry, while additional structural characteristics and molecular mass distribution were analyzed by FT-IR, pyrolysis-GC-MS and by GPC. Thermal properties were determined by TGA and TMA. The results obtained confirmed that the major differences between the studied lignins were related to the plant origin and to the industrial process from which they were issued. The properties of Kraft lignins compared to the other lignins samples studied seem to be the best suited for use in biocomposites based on polyolefins. Such application of Kraft lignins could promote new pathways to value added products based on by-products of pulp and paper industry, while simultaneously contributing to decrease greenhouse gases by replacing a part of petroleum origin materials by natural products.

3.3 Introduction

Lignins are renewable and natural polymers. Five millions of metric tons of lignins are produced in the world mostly as a non-commercialized waste product per year (Vishtal and Kraslawski, 2011). In pulp and paper industries, lignins are the main components of residual liquors, notably black liquor from the Kraft process. Their principal application is as fuel to produce energy. Only 2% of all industrial lignins and only 100 000 tons of Kraft lignins available are valorized per year (Gosselink et al., 2004b). In Quebec, 130 000 tons of black liquor containing lignins could be removed by the pulp and paper industries, per year, without disturbing the mill production (MRNF – FPInnovations-Paprican, 2009). Nowadays, 230 000 tons of plastics from petroleum origin are produced per year. The production of new polyolefin biocomposites containing industrial lignins could contribute both to creation of new value added products and to a reduction of use of petrol, a non-renewable resource of polyolefins. Thus, lignin valorization could improve the carbon footprint of the plastics production. Several studies are already done on the biocomposites based on polyolefins (Doherty et al., 2011); like polypropylene (Maldhure et al., 2011) or polyethylene (Sailaja and Deepthi, 2010). These new

products could help improve the economic situation in pulp and paper industry which is in process of integrating biorefinery concept and would also bring new knowledge in the eco-materials field, by contributing to the decrease of greenhouse gases by using a natural product in partial replacement of synthetic ones.

It is well known that lignin structure is dependent on plant origin. Softwood lignins are composed essentially of guaiacyl units (coming from coniferyl alcohol) whereas hardwood lignins are based on varying ratios of guaiacyl (G) and syringyl (S) units (Rohella et al., 1997). Finally, grass lignins are composed of G, S and p-hydroxyphenyl units (H). Lignin structure changes during the processes of biomass transformation: due to reactions occurring during the pulping (Soda or Kraft for lignins studied here) processes (Chakar and Ragauskas, 2004) or through fast pyrolysis, which is another source of lignin studied in this work. Lignins fragmentations occurring during Kraft or Soda pulping facilitate the solubilisation of lignins from wood or other lignocellulosic raw materials and they are ultimately found in the residual liquors. These lignins can be recovered by different processes. The most common is the precipitation by strong acid, but a new method has been proposed recently to replace strong acid by carbon dioxide (Öhman et al., 2006; Kouisni and Paleologou, 2011; O'Connor, 2014). This process contributes to sequestration of greenhouse gas, CO₂, which is generated within Kraft process itself. During biomass pyrolysis, lignins are degraded more drastically than during pulping processes because of high temperatures (500°C) applied in pyrolytic oil production. Pyrolytic lignin is recovered by pouring the pyrolytic oil in iced water under stirring. This lignin was found to be partly responsible of the instability of the bio-oil. Several researches suggested to remove it from bio-oil in order to improve its quality. This pyrolytic lignin may thus become available and it would be necessary to find some applications to justify its isolation (Jiang et al., 2012; Scholze et al., 2001). Many studies have been done on chemical characterization of different industrial lignins. The isolation and characterization of herbaceous lignins for best application has been recently reported by Monteil-Rivera et al. (2013). Soda lignins were studied by Mousavian and Doherty (2010) for fuel application. Several authors published methods to standardize their experiments (Baumberger et al., 2007) or to compare different methods of characterization of different lignins such as Kraft, lignosulfonate, organosolv lignins (Gosselink et al., 2004a; El Mansouri and Salvadó, 2007). These experiments contributed to better understand the chemical and physical properties of lignins in order to propose new opportunities for their utilisation.

In this investigation, two lignins precipitated from black liquor from two Quebec pulp and paper mills (Domtar Windsor and Kruger Wayagamack) following a procedure inspired by LignoBoost along with one commercial Kraft lignin (Indulin AT), Soda and pyrolytic lignins were studied. Thermal and physico-chemical properties of these lignins were studied in order to determine the most appropriate lignin for use in composites based on polyolefins and to propose other applications for the studied lignins. It could promote new pathway to value added products based on by-products of the pulp and paper mill industries.

3.4 Materials and Method:

3.4.1 Materials

3.4.1.1 Black liquor

Two Kraft black liquors, used to precipitate Kraft lignin, were furnished by Kruger Wayagamack and Domtar Windsor. Kruger Wayagamack black liquor was determined to have 50.9% of solid content with a pH = 14 and a volumetric mass of 1.27 g/mL. Domtar Windsor black liquor had 24.0% of solid content with a pH = 13 and a volumetric mass of 1.12 g/mL.

3.4.1.2 Other lignins

Two other commercial lignins were used for comparison with the precipitated lignins from black liquors: Indulin AT lignin from the Westvaco Company, wheat straw Soda lignin (Protobind 2400) from the Green Value enterprises and a pyrolytic lignin supplied by SEREX.

3.4.2 Precipitation and purification of lignins from black liquor

3.4.2.1 Precipitation and purification

The lignins were precipitated following the procedure inspired by LignoBoost process (Öhman et al., 2006; Öhman and Thelandier, 2007). Black liquor (25% in solid content), was heated to 75°C under stirring and pH-meter control. Carbon dioxide was diffused in the black liquor when the temperature has reached 60°C. The heating was stopped when the pH of the solution dropped from 13–14 to 8–9. The gas flow was controlled (23.6–25.4 mL/s of CO₂) in order to estimate the total carbon

dioxide used during the experiment (3.5 h). The non-purified lignin was recovered by filtration and dried during two days at 60°C to reduce the quantity of solvent required for purification. The purification step consisted of washing lignins with sulfuric acid (1 M) at 70°C with stirring during 1 hour. Lignins were filtrated and finally washed with distilled water. The precipitate was dried at 60°C in oven during two days to decrease moisture content. These precipitation and purification protocols were designed to contribute to greenhouse gas (CO₂) sequestration and sustainable chemistry principles application (use of sulfuric acid at low concentration without any solvents). In this experiment, we calculated the quantity of CO₂ required during this process (Equation 3.1). To precipitate and purify 1 Kg of lignins at 75°C under a pressure of 1 bar, 861 g of CO₂ were used.

$$m \text{ CO}_2 = \sum_1^a \left(\frac{t * d}{P * \frac{1}{RT}} * M \right) \quad \text{Equation 3-1}$$

a = number of experiments

t = Reaction time with CO₂ (min)

M = Molecular mass of CO₂ (g/mol)

P = Pressure (Pa)

R = 8,374 (J·K⁻¹·mol⁻¹)

d = Gas flow (mL/min)

T = temperature (K)

3.4.3 Characterization of lignins

3.4.3.1 Acetylation

Acetylation of the studied lignins was required for the determination of the phenolic/aliphatic ratios by FT-IR and for the distribution of molecular mass by GPC. 300 mg of each lignin were mixed with 3 mL of acetic anhydride and 3 mL of pyridine catalyst. The reaction was carried out at 25°C for 18 hours under nitrogen atmosphere. To isolate the acetylated lignin, 150 mL of a mixture of

dichloromethane/methanol (9:1 v:v) was added to the mixture and mixed during 30 minutes. Organic phase was washed with 150 mL of HCl solution (2 M), then, with 150 mL of NaHCO₃ aqueous solution. The last washing was performed with 150 mL of distilled water to eliminate traces of NaHCO₃. The organic phase was then dried by adding MgSO₄. The organic phase was removed by rotary evaporation at reduced pressure. The completion of acetylation was confirmed by ATR FT-IR.

3.4.3.2 Chemical composition and functional groups

The ash content was determined following the ASTM D 1102-84 (2001). To determine lignins purity, the acid-soluble, Klason lignin and the polysaccharide content were determined according to ASTM D 1106-96 (2001), TAPPI useful method UM250 um-83 (1991) and ASTM D5896 – 96 (2007), respectively.

Elemental analysis was performed with an elemental analyser Perkin Elmer 2400. The oxygen was deduced by difference from the total sum (including ashes). The methoxyl group content was determined according to the ASTM D 1166 – 84 (1995). The C9 formulae were calculated from these data using the equation proposed by Freudenberg (1968).

The phenolic hydroxyl groups content was determined by differential UV-spectrophotometric methods as described in the literature (Gärtner and Gellerstedt, 1999; Liitia and Tamminen, 2007) using a UV visible spectrophotometer (Varian, Cary 50). By comparing the absorbance of neutral lignin solution to an alkaline lignin solution at 292–300 and 350–370 nm, the phenolic hydroxyl content was calculated using Equation 3.2.

$$\text{Phenolic OH (mmol/g)} = \frac{0.25 A_{300\text{nm}} + 0.107 A_{350\text{nm}}}{0.03} * \frac{m}{10} \quad \text{Equation 3-2}$$

With $A_{300\text{nm}}$ and $A_{350\text{nm}}$ = Maximum absorbance at the wavelength of 292–300 nm and 350–370 nm,

0.03 is the concentration in g/L of lignin in the diluted solution and m is the mass of sample.

3.4.3.3 Structural characterization

3.4.3.3.1 FT-IR spectra

FT-IR measurements were performed with a Fourier Transform Infrared spectrometer (ATR-FT-IR/FT-NIR Perkin Elmer Spectrum 400). The ATR FT-IR spectra were baseline-corrected and normalized at the maximum of absorption at 1506–1512 cm^{-1} which is assigned to the aromatic skeleton stretch. The bands of absorption were identified. From these FT-IR spectra, the condensation index was calculated for each lignin sample using equation 4.3 (Faix, 1992):

$$\text{Condensation Index (CI)} = \frac{\text{Sum of all minima between } 1500 \text{ and } 1050 \text{ cm}^{-1}}{\text{Sum of all maxima between } 1600 \text{ and } 1030 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{Equation 3-3}$$

Finally, the phenolic OH/aliphatic OH ratios were determined from the FT-IR spectra of the acetylated lignins. These ratios were determined as quotients of the absorbance bands intensities at 1763 and 1743 cm^{-1} . These bands represent the aromatic and aliphatic OAc groups in acetylated lignins, respectively.

$$\text{Ratio OHphen/OH aliph} = \frac{\text{Absorbance at } 1763 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbance at } 1743 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{Equation 3-4}$$

3.4.3.3.2 Pyrolysis-GC/MS

Pyrolysis-GC/MS of the studied lignin samples was performed using a filament pulse pyrolyser (Pyroprob 2000 CDS Analytical Inc) coupled to a GC-MS system. The GC-MS consists of a gas chromatograph from Varian (CP 3800) coupled with a mass spectrometer from Varian Saturn 2200 (MS/MS, 330–650 uma). 0.5 mg of lignin sample was dried during 30 seconds at 100°C. The temperature of the pyrolyser transfer line and the GC injector temperature were both set at 250 °C. The sample was pyrolyzed according to the following program: the transfer line temperature was maintained during 10 seconds then, at rate 20°C/ms, the temperature was increased to 550°C and held for 10 seconds. Helium was used as the vector gas. The capillary column used was a VF-5 ms. Temperature program in the oven was 45°C for 1 minute then an increase at rate of 5°C/min to the final temperature of 250°C and held for 5 minutes. The mass spectrometer was operated in electron impact mode (EI, 70 eV, $m/z = 35 - 400$), the scan time was 1 second per scan. There were three

repetitions for each sample examined. Each peak of the chromatogram was identified with the NIST Mass Spectral Library and by comparison to the data available in literature (Meier and Faix, 1992; Sun, 2010). The relative % area of each component served to calculate the ratio H/G/S for the studied lignin samples.

3.4.3.4 Molecular mass distribution

GPC analyses were performed with an HPLC Agilent 1100 series. The column used was a PL gel mixed D 5 μm and the detector was a diode array detector (DAD). 10 mg of acetylated lignin were mixed with 1 mL of a solvent (THF with 0.1 M of LiCl) for 5 minutes to enable the total solubilisation and finally the sample was filtrated through a 0.45 μm of PTFE filter. Separation by GPC was performed with an injection of 20 μL ; the flow rate was 0.5 mL/min. The temperatures were set at 40°C for the column oven and 35°C for the detector. Calibration was performed using seven polystyrenes with molecular mass ranging between 580 and 28770 g/mol.

3.4.3.5 Thermal properties

Thermal gravimetric analyses were performed with a METTLER TOLEDO TGA/DTA 851e, using 7 mg of lignin sample to determine the mass loss during heating. The sample was heated from 25 to 1000°C at a heating rate of 10°C/min. Nitrogen was used as sample purge and balance purge gas (20–35 mL/min and 50 mL/min for the balance purge). For each TGA analysis, the derivation was performed to obtain the DTG curves. To determine the transition temperature, the thermo-mechanical analysis (TMA) was performed on a METTLER TOLEDO TMA/SDTA 640 using a penetrable probe (force of 0.1 N/m²). Kraft lignins were dried during 2 hours at 103°C, prior to measurements, the other lignin samples were analysed without drying. 5 mg of lignins were placed in sealed aluminium cells. Nitrogen was used as the vector gas and the following heating programme was applied on the sample: heating rate of 5°C/min from 30°C to 250°C. For pyrolytic and Soda lignins the final temperature was set at 160°C with the same heating rate.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Precipitation and purification

The performance of precipitation and purification of lignin samples were examined by Infrared spectroscopy (Figure. 3.1). The solid content of Wayagamack black liquor was constituted of 53.1% inorganic content and 31% of lignin content. 16 liters of Wayagamack black liquor were determined to contain 3206 g of lignin. Of that quantity, 2170 g of Wayagamack Kraft lignin, at 96.7% of purity, were obtained by precipitation by CO₂ as described previously. The 65% yield of lignin was calculated based on total lignin contained in black liquor using the following equation:

$$\text{Yield(\%)} = \left(\frac{m * \%p}{V_{bl} * S_c * V_{mbl} * \%p_{lignin}} \right) \quad \text{Equation 3-5}$$

m = Mass of lignin precipitated and purified (g) %

p = purity of lignin obtained (%)

V_{mbl} = Volumetric mass of black liquor (g/mL)

S_c = Solid content in black liquor (%)

%p_{lignin} = lignin contained in black liquor (%)

V_{bl} = Volume of black liquor (mL)

In the solid content of Windsor black liquor there were 65.7% of inorganics and 27% of insoluble Klason lignin. 902 g of Kraft lignin with a purity of 98% were obtained from 16 liters of Windsor black liquor. The yield of precipitation determined by Equation 4, was 68%. The yields calculated for precipitation from both Wayagamack and Windsor black liquor were comparable (65 and 68%, respectively).

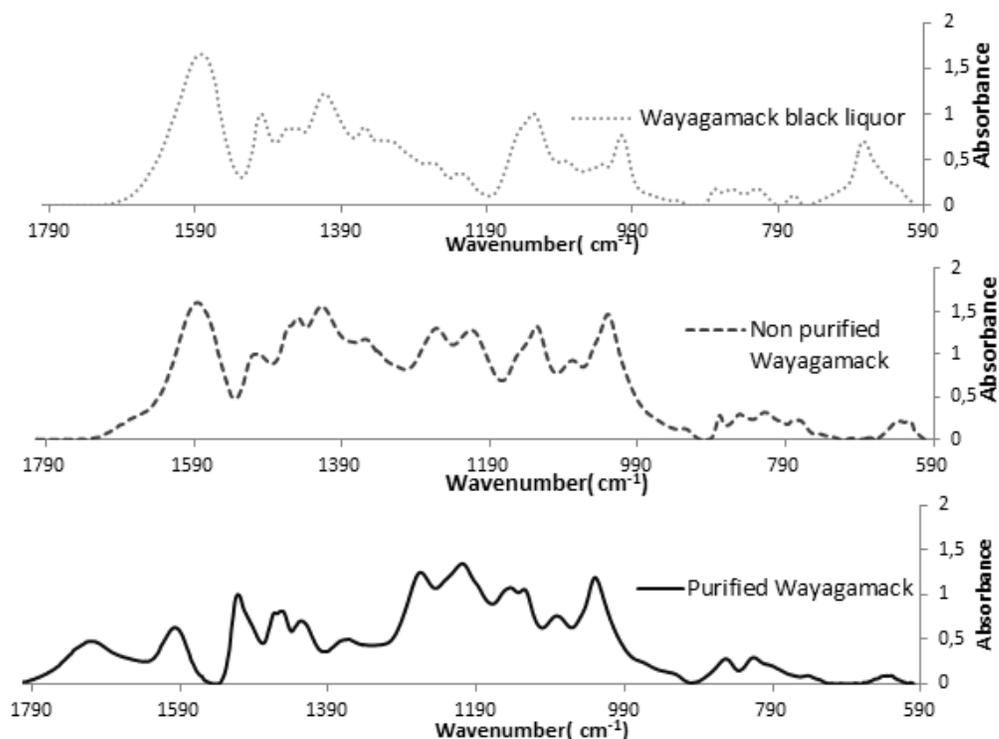


Figure. 3.1. FT-IR spectra of samples issued from different steps of precipitation and purification of Wayagamack lignin: FT-IR of Wayagamack black liquor, non-purified lignin and purified lignin

3.5.2 Characterization of the five Industrial lignins

3.5.2.1 Purity of lignin samples

Purity of Kraft (Wayagamack, Windsor and Indulin AT), pyrolytic and Soda lignins was determined as insoluble (Klason) and acid soluble lignins (Table 3.1). Kraft lignins purity was higher than 96% (acid insoluble and acid soluble lignins). Kraft lignins precipitated in this study were determined to have low ash content (less than 1%). These results confirmed that the precipitation and purification protocols, applied in this research, were appropriate. The comparison of the FT-IR spectra of black liquor, non-purified lignin and purified lignin allowed for the same conclusion: a good purity of lignin samples as determined by the FT-IR spectra: absence of peaks related to the inorganic constituents (absence of absorption bands around 600 cm^{-1}) (Figure. 3.1).

Table 3.1 Composition (Klason lignin, Sugar and Ash content) of the five lignins

Composition (%)	Indulin AT	Wayagamack	Windsor	Pyrolytic	Soda Protobind 2400
Insoluble klason lignin	92 ± 2	91 ± 1	91 ± 1	85 ± 1	79 ± 1
Soluble Klason lignin	4.4 ± 0.3	5.7 ± 0.5	7 ± 2	9 ± 1	9 ± 1
Total lignin	97 ± 2	97 ± 2	98 ± 3	94 ± 2	88 ± 2
Total sugars	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.1	0.67 ± 0.04	0.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Arabinose	-	-	5	-	14
Galactose	10	5	11	-	3
Glucose	12	19	21	90	11
Xylose	5	6	60	5	73
Mannose	73	71	3	5	-
Ash	3.6 ± 0.7	0.73 ± 0.08	0.47 ± 0.05	0.03 ± 0.03	1.61 ± 0.06

Slightly lower purity was determined for the pyrolytic and Soda lignins. The ash content of pyrolytic lignin was approximately zero since its isolation did not involve any inorganic products; while for Soda lignin, it was around 2%. The data presented in Table 3.1 indicate that softwood Kraft lignins (Indulin and Wayagamack) contained more sugars than hardwood Kraft lignins (Windsor). Moreover, mannose was the main sugar found in Indulin AT and Wayagamack lignins while xylose was the most important sugar for Windsor lignin which is consistent with the nature of the major softwood and hardwood hemicelluloses. Pyrolytic lignin was determined to be the lignin sample with the least sugar content which could be explained by almost complete destruction of hemicelluloses through the wood pyrolysis process, with a small amount of remaining cellulose, since the dominant monosaccharide determined was glucose. A similar conclusion was recently published on the presence of pyrolytic cellulose in pyrolytic lignin (Wei et al., 2012). The presence of levoglucosan peak was also noted in the pyrolysis-GC/MS spectrum of pyrolytic lignin. Finally, Soda lignin was determined to have the highest sugar content, with xylose as the major monosaccharide which could be related to both relatively milder process of pulping and chemical composition of straw polysaccharides. The Kraft lignins have been determined to have the highest purity (sum of Klason lignin and acid-soluble lignin) of all studied lignins.

3.5.2.2 Chemical composition and functional groups of lignin samples

3.5.2.2.1 Elemental analysis

Elemental analysis provided further details on lignins' structure (Table 3.2). For Windsor Kraft lignin, the content of carbon was lower and oxygen was higher than for Indulin AT or Wayagamack lignin which could be related to a more important syringyl presence and consequently to a higher methoxyl content. There is no major structural difference as revealed by C9 formulae between the two Kraft softwood lignins (Wayagamack and Indulin AT). This indicates that the precipitation method for Kraft lignins applied in this research had no impact on elemental composition.

Table 3.2 Results for elemental analysis, methoxyl groups (OCH₃), formula C₉ and the C₉ molecular mass of the lignins (Indulin AT, Wayagamack, Windsor, Pyrolytic and Soda)

	C %	H %	N %	S %	O %	OCH ₃ %	Formula C ₉	M C ₉ (g/mol)
Indulin AT	63.9	5.6	0.39	2.1	24.4	11.2 ± 0.8	C ₉ H _{8.13} N _{0.05} S _{0.11} O _{2.1} (OCH ₃) _{0.66}	174.6
Wayagamack	65.4	5.7	0.11	2.6	26.2	10.8 ± 0.6	C ₉ H _{8.1} N _{0.05} S _{0.13} O _{2.3} (OCH ₃) _{0.61}	176.9
Windsor	62.5	5.7	0.25	2.9	29.0	17.1 ± 0.2	C ₉ H _{7.74} N _{0.03} S _{0.16} O _{2.4} (OCH ₃) _{1.07}	193.0
Pyrolytic Soda	68.5	6.0	0.27	1.0	24.2	6.7 ± 0.2	C ₉ H _{8.71} N _{0.03} S _{0.05} O _{2.1} (OCH ₃) _{0.35}	163.4
(Protobind 2400)	61.2	6.3	0.93	2.0	28.0	14.8 ± 0.2	C ₉ H _{9.42} N _{0.11} S _{0.12} O _{2.5} (OCH ₃) _{0.93}	182.8

On the other hand, there are more differences determined between the hardwoods lignins studied here, such as the higher content of carbon and lower content of oxygen in pyrolytic lignin as compared to Windsor Kraft lignin. These differences could be related to the drastic conditions of the pyrolysis process as compared to Kraft pulping. Pyrolysis induces depolymerisation, reduction of phenolic hydroxyl groups and condensation reactions between the aromatic carbons and a removal of methoxyl groups from aromatic rings. The highest content of hydrogen found for Soda lignin could be related to the higher content of p-hydroxy phenyl propane units in herbaceous lignins. Soda lignin was determined to have relatively high sulfur content, which could probably be due to the purification step involving sulfuric acid. An elemental composition of 62.6% of carbon, 0.62% of nitrogen and 0.5% of sulfur has been presented for Soda Protobind 2400 lignin (Sahoo et al., 2011), while Gonugunta (2012) found 60.3% of carbon, 0.62% of nitrogen and 0.61% of sulfur by elemental analysis. The differences between the literature and our results could be explained by differences of batches of these lignins (plant origin) or by purification protocols. The elemental analyses results

clearly indicate a potential for applications for which the high carbon content of the studied lignins is favourable. However, the differences in composition of the studied lignins which are related to their origins and to extraction processes should be always taken into account.

3.5.2.2.2 Methoxyl determination

The results of methoxyl groups determination are presented in Table 3.2. The methoxyl contents vary between 12 – 16% for native softwood lignin, while for hardwood native lignin, these values are reported to vary between 18 – 22% (Fengel and Wegener, 1984). The methoxyl content was determined to be lower than 18% for hardwood and herbaceous lignin samples studied here (pyrolytic, Windsor lignins and Soda Protobind 2400) and lower than 12% for softwood lignins (Indulin AT and Wayagamack lignins), which can be explained by the processes of biomass transformation from which these lignins were obtained. The reactions leading to splitting of methoxyl groups in Kraft pulping are well documented (Gierer, 1980). The methoxyl groups seem to be much more severely affected by pyrolysis process than by Kraft or Soda processes, judging by very low content of methoxyl of the pyrolytic lignin (originating from hardwoods).

3.5.2.2.3 Determination of phenolic hydroxyl and phenolic to aliphatic OH groups ratios

The results of calculation of the phenolic group content are presented in Table 3.3. The phenolic hydroxyls determined for Indulin AT lignin is consistent with the result obtained by Monteil-Rivera et al. (2013) (3.57 mmol/g) by another method, the ^{31}P NMR, for the same lignin. Our results indicate higher phenolic hydroxyl contents in Kraft lignins than in pyrolytic or Soda lignin. Moreover, phenolic hydroxyl content of softwood Kraft lignin (Indulin AT and Wayagamack) was higher than that of hardwood Kraft lignin (Windsor). These results can be related to the importance of syringyl units in hardwood lignins which are preferentially linked through phenolic hydroxyls to form ether bonds. For pyrolytic lignin, this content was the lowest, probably due to the harshness of the process. Finally, phenolic hydroxyl content of Soda Protobind 2400 lignin is slightly lower than that of hardwood Kraft lignin (Windsor) which could be explained by relatively milder pulping conditions of Soda pulping which did not allow for extensive fragmentation through cleavage of ether linkages.

The phenolic/aliphatic ratios were determined from the analyses of the FT-IR spectra of the acetylated lignins (Table 3.3). All ratios were close to one indicating to the comparable amount of phenolic and aliphatic hydroxyls in the studied lignins.

Table 3.3 Determination of phenolic OH and phenolic to aliphatic OH ratio

	Indulin AT	Waygamack	Windsor	pyrolytic	Soda Protobind 2400
Phenolic OH mmol/g	3.37	4.79	3.04	2.35	2.84
Ratio OH phenolic/OH aliphatic (by FT-IR)	0.93	1.19	1.12	1.21	0.94

Only Kraft Wayagamack, Windsor and pyrolytic lignins were determined to contain more phenolic hydroxyls than aliphatic hydroxyl (phenolic/aliphatic ratio higher than 1). Indulin and Soda lignins were determined to contain almost the same quantity of phenolic and aliphatic hydroxyls. The analysis of these ratios confirms also a higher content of hydroxyls in Kraft lignins as compared to the other two lignins, the particularly high hydroxyl content being determined for Wayagamack Kraft lignin from softwood.

3.5.2.3 Structural characterization

The results of FT-IR and Py-GC/MS analyses provided information on lignin structures. All the spectra contained the absorption bands characteristic of aromatic structures (Figure 3.2), confirming the authenticity of lignin samples, according to the literature data (Faix, 1992), O-H stretching band (3400 – 3500 cm^{-1}), C-H stretching band (2850 – 2950 cm^{-1}) and aromatic skeleton stretching band (1600, 1515 and 1430 cm^{-1}). The latter bands (Table 3.4) were used to identify the nature of the lignin samples.

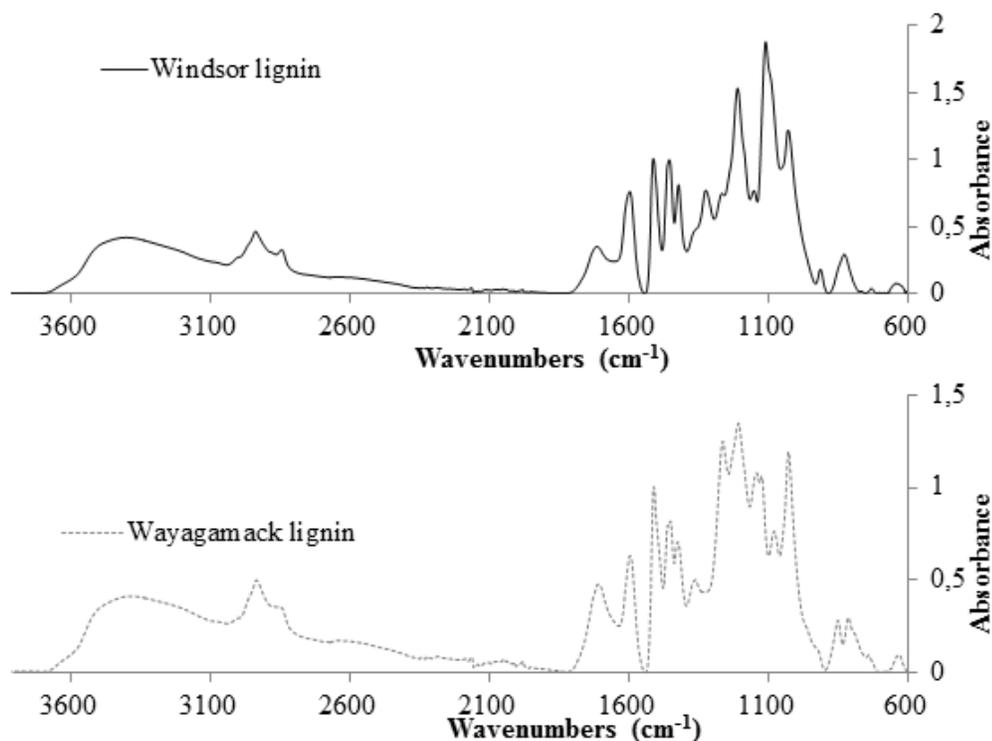


Figure 3.2. FT-IR spectra of Wayagamack and Windsor lignins (precipitated and purified lignins)

The FT-IR spectra of Wayagamack and Indulin AT lignins (softwood lignins) contained characteristic absorption bands of guaiacyl unit: 1274 – 1265 cm^{-1} , 1155 – 1140 cm^{-1} , 1033 – 1029 cm^{-1} , 853 – 852 cm^{-1} and 817 – 814 cm^{-1} (Table 3.4) and there is no absorption of syringyl bands in these spectra. The pyrolysis-GC/MS chromatograms (Table 3.5) of these lignins confirm since that, the majority of pyrolysis products are derived from guaiacyl units (Indulin AT and Wayagamack: 88.4%). In fact, the content of pyrolysis products originated from syringyl units or p-hydroxy-phenolic units was determined to be less than 3%. With the comparison of peak areas corresponding to H, G, S derived pyrolysis products, the lignin samples studied here were demonstrated to fit the patterns of different origins (Meier and Faix, 1992). The H/G/S ratio determined by the pyrolysis GC/MS data for Wayagamack (1/96/3) and for Indulin AT (2/96/2), confirming these lignins as a G-type softwood lignins, were slightly different from the result of Carter Fox and Mc Donald (2010), who found a ratio H/G/S of 7.7/85.5/6.8 for Indulin AT lignin by permanganate oxidation method and a similar result from the pyrolysis GC/MS data. The difference between the literature and the results obtained in this

study could be related to different protocols or choice of peaks to be treated in pyrolysis-GC/MS. In our study, the major peaks were studied and the results are presented in Table 3.5.

Table 3.4 FT-IR absorbance characteristics of lignins structures between 1330 and 800 cm⁻¹

Bands origin	Wavenumber (cm ⁻¹)	Indulin AT	Wayagamack	Windsor	Pyrolytic	Soda (Protobind 2400)
S ring G ring condensed	1329-1325	-	-	0.771	1.012	0.598
G ring plus C=O stretch	1274-1264	1.177	1.250	0.748	1.458	0.918
C-C stretch plus C-O plus C=O; G condensed>G etherified	1212-1204	1.160	1.348	1.532	1.917	1.338
Typical for H; G; S; C=O in ester groups or aromatic C-H in plane deformation typical for G units	1155-1140	0.983	1.079	0.768	1.295	-
C-O deformation in secondary alcohols and aliphatic ethers	1113-1110	-	-	1.878	1.963	1.682
aromatic C-H plane deformation G>S plus C-O deformation in primary alcohols plus C=O stretch unconj	1033-1029	1.208	1.193	1.218	1.098	1.320
C-H out of plane in 2, 5 and 6 of G units	853-852	0.247	0.283	-	0.159	-
C-H out of plane in and 6 of S units and in all positions of H units	832-828	-	-	0.294	-	0.374
C-H out of plane in 2, 5 and 6 of G units	817-814	0.334	0.298	-	0.293	-
Condensation Index		0.563	0.618	0.454	0.522	0.502

For pyrolytic and Windsor lignins, the FT-IR spectra (Annexe 5) indicated the presence both of characteristic guaiacyl bands and syringyl bands: 1329–1325 cm⁻¹, 1113–1110 cm⁻¹, 832–828 cm⁻¹ (Table 3.4). The analysis of pyrolysis GC/MS data for these two lignins (Table 3.5) indicate the pyrolysis products originating from syringyl units (Windsor: 53.5%; Pyrolytic lignin: 35.5%) more important than those of the guaiacyl compounds for both hardwood lignins studied here (Windsor: 25.6%; Pyrolytic lignin: 21.8%). The content of pyrolysis products originating from hydroxyl-phenyl propane units was 1% for Windsor lignin but quite higher for pyrolytic lignin (2%). The higher content of pyrolysis products originating from H units in its pyrolysis GC-MS for pyrolytic lignin can be related to the results presented in Table 3.2 where low methoxyl group content for pyrolytic lignin was determined. The H/G/S ratio was determined for Windsor hardwood Kraft lignin (1/32/67) and pyrolytic hardwood lignin (3/37/60) are comparable and confirmed a SG type lignin.

Table 3.5 Pyrolysis-GC/MS results and ratios H/G/S for the five lignins

Compound name	Indulin AT	Wayagamack	Windsor	Pyrolytic	Soda Protobind 2400
Simple aromatic compounds	Average %	Average %	Average %	Average %	Average %
Phenol	1.0	0.4	0.2	0.3	1.2
Cresol ortho	0.6	0.6	0.2	0.7	0.2
Cresol para (phenol-4-methyl)	0.5	0.5	0.3	0.8	0.8
Phenol-4-ethyl	0.3	-	0.5	0.3	2.0
Phenol-3-ethyl-5-methyl	-	-	-	-	0.3
Total	2.4	1.4	1.1	2.1	4.6
Guaiacyl-type unit					
Guaiacol	24.2	9.2	3.9	2.0	5.8
4-Methylguaiacol	6.7	13.0	5.5	2.8	0.4
4-Ethylguaiacol	7.8	5.0	2.4	2.5	5.9
4-Vinylguaiacol	14.6	11.5	2.7	2.0	10.4
Eugenol	2.4	2.2	0.2	1.5	0.7
Vanillin	3.2	1.0	1.6	2.0	1.3
4-1-propenylguaiacol	2.2	5.9	0.5	0.9	0.7
Isoeugenol	8.1	6.5	1.9	2.3	3.6
4-Propylguaiacol (eugenol dihydro)	1.1	5.4	2.8	1.1	-
Acetovanillone	4.2	12.9	1.5	2.8	1.8
Guaiacylacetone ou homovanillyl	2.8	6.2	2.4	1.2	1.4
Trans-coniferylalcohol	0.6	1.4	0.3	-	-
Benzene -4-hydroxy-3-methoxy acetic acid	9.6	6.3	-	0.6	-
Homovanillic alcohol	1.1	1.8	-	-	-
Total	88.4	88.4	25.6	21.8	32.0
Syringyl-type unit					
1,2-benzenediol,3-methoxy	-	-	4.3	5.2	2.9
Syringol	0.8	0.2	13.6	5.1	9.1
4-Methylsyringol ou 3,4-dihydroxy-5-methoxy benzaldehyde	-	-	14.2	9.1	7.5
3,5-dimethoxyacetophenone	-	-	6.2	2.4	5.4
Cis-4-propenylsyringol	-	-	1.2	1.6	0.9
Syringaldehyde	0.6	1.0	3.1	1.5	1.6
4-propenylsyringol	-	0.2	6.1	4.2	4.9
Ethanone,1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	-	-	1.5	3.3	10.2
Acetic acid syringol	0.5	1.3	0.9	1.8	0.9
Ethanone-1-syringol	-	-	2.4	1.3	1.2
Total	1.9	2.7	53.5	35.5	49.4
H/G/S	2/96/2	1/96/3	1/32/67	3/37/60	6/37/57

The FT-IR data for Soda lignin (Protobind 2400) show the characteristic guaiacyl and syringyl bands with a different absorbance in comparison to Kraft hardwood lignins studied here (Annexe 5). The FT-IR analysis alone would not be however sufficient to confirm the nature of Soda lignin (hardwood or herbaceous). The pyrolysis-GC/MS study (Table 3.5) provided additional information. Pyrolysis products originated from the three units were observed with contribution of compounds originating from p-hydroxyphenyl units compared to the other lignins, H/G/S ratio of Soda lignin: 6/37/57 determined in this study allows therefore classifying Soda lignin as HGS type or herbaceous lignin. Finally, the analyses of the FT-IR spectra allowed the calculation of the condensation index which gives a further insight into the structure of lignin. The high condensation index determined for softwood lignins (Indulin AT and Wayagamack) confirm their structure almost exclusively composed of guaiacyl units which allow for extensive C-C bonding. Soda lignin, an herbaceous lignin, was determined to have also a relatively high condensation index, which could be related both to the presence of p-hydroxyphenyl units which are also linked by C-C bonds and to somewhat milder pulping conditions of Soda pulping as compared to Kraft. The highest condensation index determined for pyrolysis hardwood lignin as compared to Kraft hardwood or herbaceous lignin, indicate to condensation reactions taking place under the harsh pyrolysis conditions leading to creation of new carbon-carbon bonds (Scholze et al., 2001). The structural characteristics of lignins are again related to the plant origin and processes of biomass transformation leading to lignin separation.

3.5.2.4 Molecular weight distribution

Lignins were acetylated for the determination of their molecular weight by size exclusion chromatography in order to allow their dissolution in the solvent (THF, tetrahydrofuran) used for SEC analyses. Mw, Mn, Dpn, Dpw and polydispersity index (Mw/Mn) determined for the industrial lignins studied in this research are presented in Table 3.6. The highest values of average weight molecular mass were determined for Kraft lignins and particularly so for softwood Kraft lignins. This result can be related to more condensed structure of softwood lignins which is based almost exclusively on guaiacyl units, confirmed by the condensation index calculated with the FT-IR spectra of lignins. Pyrolytic lignin was determined to have the lowest Mw probably due to the important degradation of the structure during the pyrolysis process of biomass. Finally, Soda lignin was determined to have lower Mw than Kraft lignins mainly related to the plant origin. All studied lignins were determined to have high polydispersities with the highest value obtained by Wayagamack lignin and Windsor

lignin. Indulin AT lignin was determined to have the highest Dpn of all Kraft lignins studied in this research. The highest mass average degrees of polymerization are for Indulin AT and Wayagamack lignins which are softwood kraft lignins. The differences of Dpn and Dpw of all lignins could be explained by the differences of the plant origins and in isolation procedures (Indulin and Kraft lignins isolated in laboratory) and those between the biomass transformation processes.

Table 3.6 Values of Mw, Mn, polydispersity index, DPn and Dpw by GPC for the five lignins

	Indulin AT	Wayagamack	Windsor	Pyrolytic	Soda (Protobind 2400)
Mn (Da)	1 248	820	901	488	838
Mw (Da)	4 549	4 859	3 863	1 560	2 802
Polydispersity index	3.65	5.93	4.29	3.20	3.34
Dpn * (degree of polymerization)	7.1	4.6	4.7	3.0	4.4
Dpw * (Mass average degree of polymerization)	26.1	27.5	20.0	9.5	14.6

* The number average (Dpn) and mass average (Dpw) degree of polymerization were calculated by dividing Mn or Mw by the molecular mass of C9 calculated from the elemental analysis

Several studies have been reported on the molecular mass distribution of industrial lignins and the results differ depending on the protocol and apparatus used (Baumberger et al., 2007) so it is quite difficult to compare them. However, Bayerbach et al. (2006) studied the Mw of different pyrolytic lignins and the weigh molecular masses determined in their study, were comprised between 474 and 2270 g/mol which is in same range determined for the average molar mass of pyrolytic lignin studied here.

3.5.2.5 Thermal properties

The results of thermogravimetric analyses, presented in Table 3.7, demonstrate that temperatures at which the lignins begin to degrade are situated around 160°C except for Soda lignin for which the degradation is starting at significantly higher temperature at 185°C. The temperatures of maximal degradation rates were obtained from the first derivation of the TGA curves. It could be seen from this table, that the temperature at which the maximal degradation rate of pyrolytic lignin is lower than that for other studied lignins. Temperatures of maximum degradation rates for the other lignins were higher than 360°C. This difference could be explained by the lower average molecular mass of

pyrolytic lignin. For a mass loss of 50%, the temperature was 483°C and 415°C for pyrolytic and Soda lignin respectively, whereas for Wayagamack and Windsor lignin it was 501°C and 543°C and finally for Indulin AT, this temperature was determined to be 632°C. Thus, Soda (Protobind 2400) lignin and pyrolytic lignin decompose at lower temperature than Kraft lignins for a mass loss of 50%.

Table 3.7 Thermal properties of lignins determined by TGA, DTG and TMA analyses

TGA	T1 (°C)	T50% (°C)	Residues (%)	Coal for 1000°C (%) (residues - ash)	DTG max (°C)	Tg (°C)
Indulin AT	156	632	34	31	378	132
Wayagamack	160	543	40	39	389	134
Windsor	166	501	39	38	362	129
Pyrolytic	151	483	38	38	234	54
Soda (Protobind 2400)	185	415	35	33	366	59

T1= First temperature of degradation; T50%= Temperature for 50% of mass losses (°C); Tg= Glass transition temperature determined from TMA measurements (°C)

Figure 3.3 shows that lignin degradation is taking place within a large range of temperatures (150–1000°C) under nitrogen, which could be attributed to the complexity of the lignin structures. Indeed, Brebu and Vasile (2010) explained this large range of degradation temperatures by different thermal stabilities of various functional groups containing oxygen present in lignins and the thermal degradation of which is occurring at different temperatures. Even at temperature as high as 1000°C under nitrogen atmosphere, lignins are not completely degraded because of highly condensed char-like structures which remain and constitute 31 – 39% of initial mass (Table 3.7). The char formation was observed for all studied lignins. In fact, during the thermal degradation of highly crosslinked lignin polymer, the cleavage of oxygen functional groups present in lignins followed by a complete rearrangement could occur. It would lead to creation of a complex structure more stable at higher temperature which leads ultimately to char formation. The TGA results obtained in this study, confirmed a lower thermal degradation of Kraft lignins due to strong crosslinking of their structures (high condensation indexes) and high molecular masses.

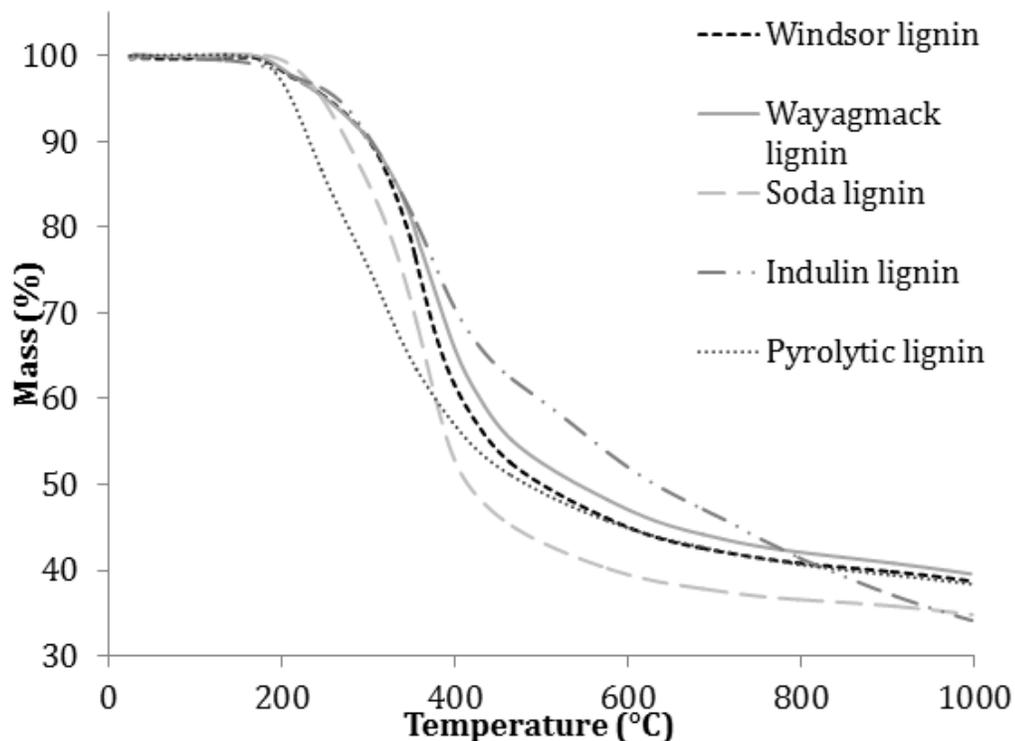


Figure 3.3. TGA curves of the five lignins

The glass transition (T_g) temperatures were determined by TMA (Table 3.7). Similar T_g values were obtained for Kraft lignins, which are higher than those determined for pyrolytic and Soda lignin. This could be explained by their higher molecular masses and higher purities. By DSC, Penkina et al. (2012) determined a T_g for Kraft Indulin AT lignin to be between 135 – 142°C while we found $132 \pm 1^\circ\text{C}$ by TMA. The melting temperature of PP, LDPE and HDPE are respectively 130 – 171°C, 115°C and 126°C. The extrusion temperature is generally around 160 – 165°C. Thus lignins should have thermal properties similar to polyethylene. The glass transition temperature (T_g) is important for the polymeric material and especially in relation to an application with polyolefin matrices.

3.5.3 Discussion

Five industrial lignins were evaluated for an application in biocomposite production. The elemental analysis has demonstrated that all lignins have high carbon content, useful for their valorization and especially in biocomposite production. However, their structures vary (methoxyl content, ratio H/G/S) depending on plant origin and isolation process. Therefore, these five lignins couldn't be valorized in the same way. The purity of the five lignins (as determined by Klason lignin content) seems to be adequate for their biocomposite application. The melting temperature of PP, LDPE and HDPE are respectively 171°C, 115°C and 126°C. The thermal properties of all studied lignins seem to be convenient, as the temperatures of first degradation of the lignins are well above the temperatures of fusion of polyethylene. Therefore, lignins could be used in biocomposites based on polyolefins. Soda lignin would be the only one among the studied lignins which would convene for a biocomposite with polypropylene, since it was determined to have the highest temperature of first degradation (185°C). Nevertheless, in bringing all the results together, Kraft lignin seems to be on the whole, the most convenient lignins for biocomposites application. Indeed, having being determined to have a high molecular mass they would be convenient as matrix component of the composite based on polyolefins. The higher is the molecular mass of the lignins, the better will be the affinity with the matrix. However, due to their polar nature and their wool ball structure, lignins might need to be modified to improve their compatibility with polyolefins. One way to modify lignins is the esterification for which the higher hydroxyl content of lignins, is favorable which is the case of Kraft lignins. Pyrolytic and Soda lignins could be valorized in other applications. Indeed, the high content of p-hydroxyphenyl units in pyrolytic and particularly in Soda Protobind 2400 lignins would be advantageous for resin and adhesive applications (Tejado et al., 2007; Gosselink et al., 2004b). Lignin reactivity is determined by the relative ratio of three constituting structural units, namely H, G and S units. The H-type units are more reactive than G and S units since the C-3 and C-5 positions in the phenolic rings are free of methoxyl groups, and thus available for polymerization reaction. Moreover, with their low molecular mass, they may also be used as additives in polyolefins (antioxidant, UV stabilizer, fire-retardant, etc.).

3.6 Conclusion

Lignins are still considered as low-value residues, but the application of green methods for their recovery and with the results available from their structural analyses, the sustainable application of technical lignins will become more realistic. Two Kraft lignins precipitated by carbon dioxide from black liquor provided by Domtar–Windsor and Kruger-Wayagamack pulp and paper mills from Quebec and purified by a protocol developed in this research were determined to be of high purity and with low ash content. We performed a comparative study on several lignins of different origin and isolated from different processes. As a result, Kraft lignins could be regarded as the most suitable in order to be incorporated in polyolefins. Polyolefin composites with Kraft lignins could be manufactured and their mechanical properties could be used as criterion for determination of the best formulation. Further researches would be needed to determine the best applications of pyrolytic and Soda lignins (resin and adhesive application). They may also find applications as additives in polyolefins (antioxidant, UV stabilizer or fire-retardant).

Chapitre 4 Comparison of physico-chemical and thermal properties of esterified and non-esterified Kraft lignins for biocomposite application

4.1 Résumé

De nombreuses études physico-chimiques des lignines industrielles ont été réalisées dans les dernières décennies dans le but de trouver une application à valeur ajoutée. Il n'y a encore que 2% de lignines industrielles qui sont valorisées par an (Garcia Calvo-Flores et Dobado, 2010). Puisque les chaudières de récupération représentent souvent le goulot d'étranglement du procédé Kraft, une précipitation d'une partie des lignines Kraft à partir de la liqueur noire est devenue une alternative intéressante, ceci représentant ainsi un exemple de bioraffinerie forestière intégrée. Dans cette étude, des lignines ont été précipitées à partir de liqueurs noires d'industries papetières du Québec (Kruger Wayagamack et Domtar Windsor) en utilisant du dioxyde de carbone (disponible dans le procédé Kraft dans des conditions industrielles). Les lignines Kraft précipitées et une lignine Kraft Indulin AT ont été caractérisées. Des lignines estérifiées ont été obtenues à partir de ces trois lignines Kraft industrielles avec de l'anhydride maléique dans le but d'augmenter leur hydrophobicité. Les conditions d'estérification ont été optimisées en se basant sur le gain de masse du produit final et sur les analyses FT-IR. La structure des lignines estérifiées a été étudiée par RMN et par FT-IR et les résultats obtenus ont montré le succès de l'estérification. Les propriétés thermiques des lignines Kraft brutes et estérifiées ont été étudiées par des analyses TGA, DSC et TMA et les résultats obtenus ont indiqué que les lignines estérifiées étaient appropriées pour des applications dans les composites de polyoléfines ou dans les panneaux de bois. Les lignines estérifiées, examinées par microscopie électronique, ont révélé une structure moins compacte et poreuse. Les changements observés sur les lignines estérifiées sont apparemment utiles pour améliorer leur affinité dans la matrice (HDPE et bois) de nouveaux biomatériaux à être développés.

4.2 Abstract

Numerous physico-chemical studies of industrial lignins have been performed in the last decades with the aim to find their higher-value applications. Still, approximately only 2% of industrial lignins produced annually are valorized (Garcia Calvo-Flores and Dobado, 2010). Since the recovery boilers often represent bottleneck of the Kraft process, a precipitation of part of Kraft lignin from black liquor has become a viable alternative, thus representing an example of integrated forest biorefinery. In this study, lignins were precipitated from the black liquors of pulp and paper industries from Quebec (Kruger-Wayagamack and Domtar-Windsor), using carbon dioxide (available from Kraft process itself in industrial conditions). The precipitated Kraft lignins and a commercial Kraft lignin, Indulin AT were characterized. Esterified lignins were made from these three Kraft lignins by maleic acid anhydride in order to enhance their hydrophobicity. The esterification conditions were optimized based on product yields and FT-IR analysis. The structure of the esterified lignins was studied by FT-IR and NMR spectroscopy and the obtained results confirmed the successful esterification. Thermal properties of the Kraft lignins and their esterified derivatives were studied by TGA, DSC and TMA analyses and the obtained results indicated that the esterified lignins were suitable for applications in polyolefin composites or in wood panels. The esterified lignins were also examined by SEM which revealed their porous and less compact structure. The observed changes in the esterified lignins are apparently helpful for improving their affinity for the matrix (polyolefin and wood) of the new bio-materials to be developed.

4.3 Introduction

Lignins are amorphous and complex macromolecules. In softwoods, their content varies between 26 and 34% compared to hardwoods which contain 23 – 30% of lignin (Stevanovic and Perrin, 2009). Lignin structure is constituted of three phenylpropane units: *p*-hydroxyphenylpropane, guaiacylpropane and syringylpropane and varies between different species. Thus, softwood lignins are essentially composed of guaiacyl units while hardwood lignins are constituted of syringyl and guaiacyl units in varying ratios. Finally, herbaceous lignins are constituted of the three phenylpropane units. In native lignins, these units are inter-connected by various carbon-carbon or ether (C-O-C)

bonds. The most important among them is the β -O-4' ether linkage (Argyropoulos and Menachem, 1997).

4.4 Kraft process

Industrial lignins are available as by-products from pulp and paper industries. Kraft process is the major pulping process in the world representing 67% of total pulp production and over 90% of chemical pulp production in the world (Tran and Vakilainen, 2008). Kraft pulping is performed with an aqueous solution of NaOH and Na₂S in pressurised reactors at high temperatures. During this process the major part of lignin and a part of hemicelluloses and cellulose are degraded and solubilized through reactions with the pulping chemicals, thus forming black liquor. The main reactions leading to the solubilization of lignin are the cleavage of ether bonds (α -O-4' and β -O-4') (Gratzl and Chen, 1999) which yield free phenolic hydroxyls thus improving the hydrophilicity of lignin fragments which are then more readily solubilized. The thiirane intermediate (a sulfur analog of ether) is involved in these cleavage reactions (Chakar and Ragauskas, 2004) which contribute to the organic sulfur content of Kraft lignin precipitated from black liquor. At the end of Kraft cooking, black liquor is composed of 85% of water so it has to be concentrated up to 50 and then to 85% of solids content before combustion in the recovery boiler (Clay, 2008). The solid content is composed of 18-25% of inorganic compounds, 39-54% of alkali lignin, 25-35% of degraded polysaccharides and 3-5% extractives (AFPA-American Forest & Paper Association, 2003). Worldwide, the Kraft process produces 200 million tons of black liquor dry solids annually which are burned to recover fifty million tons of cooking chemicals and seven hundred million tons of high pressure steam (Tran and Vakilainen, 2008). The common problem with Kraft process is, however, that the recovery boilers are overloaded. They often represent therefore the bottleneck of Kraft pulp production. One solution proposed to solve this problem is to recover Kraft lignins in proportion to increase the production (Axelsson et al., 2006).

4.5 Pulp and paper industry crisis and forest biorefinery

Pulp and paper industry is facing one of the most severe economic crises since the last decade. In 2008, US and Canadian production of paper and boards declined by 5.3%. For US only, the decline represented 4.3% whereas for Canada, it was 9% (Alkdaj, 2009). In 2011, 30 mills in North America were forced to close pulp lines or paper machines (Rojas-Briales and Alkdaj, 2012). The integrated biorefinery is anticipated as a potential solution to this problem. It represents a valorization of by-products of the forest industry through production of various new products. These are several conversion technologies (thermochemical, biochemical, etc.) which could be combined together in order to reduce the overall cost, as well as to offer more flexibility in product generation (Fernando et al., 2006). In this relation, it has been proposed to recover a part of Kraft lignins from black liquor and propose some value added applications for them.

Kraft lignins could be recovered by simply adding strong mineral acid to the black liquor to gradually decrease the pH and thus precipitate lignins. This technique is the most popular because of the simplicity of its use, its low cost and low energy consumption compared to the ultrafiltration. Two fractions are separated during this process: an insoluble solid fraction composed mainly of fragmented precipitated lignin and a liquid fraction containing salts and sugars. One of the drawbacks of this lignin precipitation technique is a possible colloid formation during the process which may clog the filtration system. This problem may be related to the hemicelluloses still present in lignins (Wallmo et al. 2009). An alternative technique developed and patented by (Öhman et al., 2006) has received a great deal of attention. This method called LignoBoost[®] uses carbon dioxide in replacing completely or in part the strong mineral acid. In Kraft process, carbon dioxide produced in lime kiln could be used to decrease the black liquor pH and thus precipitate lignins contributing simultaneously to carbon dioxide sequestering. LignoBoost[®] process is advantageous because it is low cost and environmentally friendly as it is contributing to carbon sequestration thus representing sustainable development for Kraft industry. Optimal conditions for application of this process are a solid content of black liquor of 27%, a temperature of 70 – 80°C during the precipitation and a final pH of black liquor between 8.5 and 9. The optimal conditions application avoids the precipitation of soft and sticky lignins which would make the filtration operation difficult (Öhman and Thelandier, 2007). However a purification step after filtration is still required because of the presence of impurities such as sugars, ashes, sulfur, silicates and proteins. Depending on the type of the anticipated application of lignin, an

adapted purification protocol may be necessary. To eliminate residues of sugars, an acid basic extraction could be performed. Ashes could be easily eliminated by washing lignins with water. Nitrogen could be present in lignins in form of protein or amino acids (organic compound) originating from the raw material (Veverkka et al., 1993). It could be removed by applying an enzymatic treatment with protease. Sulfur could be harmful for some applications, such as, for example, those which involve use of industrial catalysts. Removal of sulfur is quite difficult because most of it is chemically bonded to lignins through pulping reactions. Only 30% of the Kraft lignin sulfur is in inorganic form, the rest is organic sulfur. Inorganic sulfur could be removed by an acid treatment without causing significant mass loss. As for the organic sulfur, it could be removed by Raney Nickel reduction (Svensson, 2008). However, sulfur removal with this method is expensive. Lignins free from sulfur, like Organosolv or hydrolysis lignins could represent adequate choice for applications requiring absence of sulfur.

4.6 Characterization of Kraft lignins

To identify the best applications for Kraft lignins, it is important to study their structures. Several studies focused on global structural characterization and comparison between different industrial lignins (El Mansouri and Salvadó, 2007; Gosselink et al., 2004a). Different functional groups present in lignins such as methoxyl, hydroxyl, carboxyl and carbonyl were determined. The importance of these functional groups varies depending on the industrial process applied for the lignin isolation. Indeed, Kraft lignin and Soda lignin were determined to contain more hydroxyl and carboxylic groups than lignosulfonates or ethanol organosolv lignin. The latter was determined to contain more carbonyl groups than Kraft and Soda lignins. Finally, these characterizations could help identify the best applications for studied lignins. Thus, El Mansouri and Salvadó (2006) found that Kraft lignins were the most suitable raw materials for the production of adhesives. Other researches were specifically focused on analytical techniques development. Various analytical techniques, such as spectroscopic, chromatographic and thermal, are available for lignin studies.

Goldschmid (1954) and Liitia and Tamminen (2007) developed a UV spectrophotometric method for the quantification of phenolic hydroxyl content. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is an analytical technique which could give a lot of information about the composition and structure of

lignin. FT-IR is the most common tool used for the classification of lignins (Faix, 1992) as guaiacyl type, G; guaiacyl/syringyl type, GS; and hydroxyphenyl/guaiacyl/syringyl type, HGS. Other structural features have been determined from FT-IR spectra of different industrial lignins (El Mansouri and Salvadó, 2007). Faix (1992) proposed the calculation of the condensation index from FT-IR data of studied lignins by the following equation:

$$\text{Condensation index (CI)} = \frac{\text{Sum of all minima between } 1500 \text{ and } 1050 \text{ cm}^{-1}}{\text{Sum of all maxima between } 1600 \text{ and } 1030 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{Equation 4-1}$$

The OH phenolic/OH aliphatic ratio can be estimated from the acetylated lignin by the ratio of acetoxy bands 1765/1743 cm^{-1} from FT-IR analysis. FTIR can also be used for quantitative measurements by chemiometry (Boeriu et al., 2004; Raaskila et al., 2007). Another spectroscopic tool, nuclear magnetic resonance (NMR) has been widely used for the characterization of lignins. Lundquist, (1992) studied the differences in structure between spruce and birch lignin by ^1H NMR. Gellerstedt and Robert, (1987) studied different Kraft lignins and a Milled-wood lignin (MWL) by ^{13}C NMR to compare their structures and understand the changes during Kraft cooking. Argyropoulos et al (1994; 2002) studied Kraft lignin and other lignins by ^{31}P NMR. These studies required the phosphorylation of lignins which are then analyzed by ^{31}P NMR to quantify aliphatic and phenolic hydroxyl in guaiacyl and syringyl units and carboxylic groups. The results from all NMR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR could be combined to quantify hydroxyl groups of different technical lignins and compared to the results obtained by wet chemical methods (Faix et al., 1994). The NMR spectroscopy studies also reveal the differences in structure of lignins modified by different treatments such as pyrolysis (Ben and Ragauskas, 2011), nitrosation (Kanitskaya et al., 2012), and enzymatical treatments (Lund and Ragauskas, 2001). Other spectroscopic tools such as X-ray and XPS have also been used. Vaino et al. (2004) studied the morphology of dry and dissolved lignins by small-angle and ultra-small-angle X-ray scattering, while Gray et al. (2010) investigated the composition of lignocellulosic surface by XPS.

Several chromatographic techniques have also been applied for the characterization of lignins. Holtman et al. (2003) studied two different destructive methods to quantify the non-condensed aryl ether structures in milled wood lignins. The first method is thioacidolysis, an acid-catalyzed solvolysis reaction in dioxane which leads to a depolymerisation of lignin. Monomeric and dimeric acidolysis products that contain a phenylpropane skeleton, could then be analyzed and quantified by gas chromatography (Lapierre and Monties, 1986). The second method is the reductive cleavage (DFRC)

performed in three steps, bromination of the benzylic position and acetylation of free hydroxyl groups by acetyl bromide; reductive cleavage of the β -aryl ether bonds via zinc metal coordination and acetylation of new phenolic hydroxyl groups for quantification by gas chromatography (Lu and Ralph, 1997). Meier and Faix (1992) showed that pyrolysis-GC-MS is an interesting technique offering the possibility to calculate the ratio H/G/S which can help determine the type of lignin. Brodin et al. (2010) studied the thermal properties of Kraft lignin by this technique confirming its heterogeneous and macromolecular nature. The majority of pyrolysis products were determined to be formed at 500-600°C and a portion of lignin was converted into char. The presence of char was confirmed by TGA. Shen et al. (2010) also studied Kraft lignin by pyrolysis GC-MS to determine the yield of the products after pyrolysis (gas, char and oil) and to identify the compounds present in the oil to understand the process of lignin macromolecule fragmentation. Ohra-aho et al. (2005) also studied Kraft lignin by this technique to understand the changes during the Kraft pulping. Another study demonstrated that it was quite difficult to obtain the reproducible results for molecular weight distribution measured by size exclusion chromatography (SEC). Baumberger et al. (2007) studied various technical lignins including Kraft lignins obtained by various techniques from different laboratories. The distribution of molecular mass is an important characteristic of industrial lignins which can help understand the fragmentations which have taken place during the pulping process by comparisons to native lignins or others industrial lignins. They proposed different reaction systems for the industrial lignins studied. The best reproducibility of the results was obtained from steam explosion lignin. Thus, lignins with low average molecular masses, low polydispersity and a low degree of branching yield reproducible results. Solubility could be a problem so they suggested to modify lignins by acetylation to improve solubility.

Thermal properties of lignins are important parameters for composite applications. Thermogravimetric analysis results could be used to understand the lignin transformation/degradation with the increase of temperature. Kubo et al. (1996) studied the thermomechanical properties of different industrial lignins including Kraft lignin by thermomechanical analysis (TMA). They observed the decrease of the glass transition temperatures for the Kraft lignins after acetylation. The efficiency of lignin esterification could also be confirmed by differential scanning calorimetry, DSC (Carter Fox and Mc Donald, 2010). Koda et al. (2011) reviewed the thermal fusibility of lignins derivatives by DSC and TMA. Koullas et al. (2006) studied the thermomechanical properties of lignins obtained from different

laboratories. The repeatability of the results was quite good within a laboratory, but not between different laboratories.

4.7 Application of Kraft lignins

Presently, around 630 000 tons of Kraft lignins are produced annually, most of which being used in low value applications (Vishtal and Kraslawski, 2011). Only 100 000 tons of Kraft lignins are annually valorized in applications other than solid fuel. Current and potential valorization of Kraft lignins could be classified in three sections: energy (power, fuel and syngas products), chemicals (low molecular weight aromatic - phenolic compounds) and composite materials. Most of lignin applications to chemicals require a depolymerisation step which is very complex and costly. However for lignins' applications in composites, they can be used as macromolecules, without need for depolymerisation. Kraft lignins could also be applied in polymer form in resins and adhesives formulation (Tejado et al., 2007), in carbon fiber (Suhas et al., 2007) or as polymers modifiers and binders. Kraft lignins could also be used as fillers for starch films (Baumberger et al., 1998) or polyolefin composites which is the focus of this chapter.

4.7.1 Lignin applications in polyolefins

Lignins can be incorporated in composites with polyolefin matrices, in order to improve some of the selected properties. For example, beech lignins were incorporated into low density (LDPE) or high density polyethylene (HDPE) to improve or accelerate their biodegradation (Mikulášová et al., 2001). Gregorová et al. (2005) demonstrated that sulfur-free lignin incorporated into polypropylene (PP) and recycled PP acted as an antioxidant. However, the final composite was more rigid. Kharade and Kale, (1999) studied composites containing lignins (supplied by Padmjee Paper Mills Pvt. Ltd., India) based and LDPE, HDPE or PP. They observed a deterioration of properties of the lignin/polyolefin composites in terms of mechanical properties, but an improvement of their electrical properties. All these studies seem to confirm that lignins improve the thermal or electrical properties of polyolefin-based composites, but decrease their mechanical properties. The loss of mechanical properties of these composites could be explained mainly by the poor compatibility of lignins with polyolefins and the more rigid properties of lignin. An inhomogeneity of their distribution in the polyolefin matrix was observed by environmental scanning electron microscopy ESEM (Pucciariello et al., 2004) which

could explain the loss of mechanical properties. In order to improve their compatibility with the polyolefins, a modification step of lignins seems to be necessary (Zhong et al., 2011; Sailaja and Deepthi, 2010). Different protocols of modification were proposed, the most common being esterification. Historically, classical esterification was performed using the acid anhydride in a solvent and pyridine as the catalyst. The first patent on the esterification with anhydrides was filed by Dorland and Boehm (1945) in USA. Different chlorides were also tried as esterification agents, for instance benzoyl chloride, acetyl chloride, furoyl chloride, in an aqueous system containing distilled water and NaOH. For some chlorides, pyridine was used as a catalyst. Reaction temperatures applied varied from 27 to 61°C. In their patent, Gifford et al. (2010) used 1-methylimidazole as a catalyst and methylpyrrolidinone as the solvent at 60°C. Various linear chain anhydrides such as acetic, propionic, butyric, valeric, hexanoic and even some long carbon chain acid anhydrides, such as lauric and stearic anhydride were used for esterification of lignins (Carter Fox and Mc Donald, 2010; Thielemans and Wool, 2004; Hult et al., 2013; Nadji et al., 2010).

Several researches were focused on the lignin esterification with maleic anhydride (MAH), a cyclic anhydride, since the development of wood plastic composite (WPC). Coupling agents containing maleic anhydride groups, such as maleic anhydride grafted polyolefins (MAH-g-PO), were proven to effectively enhance the interfacial compatibility between hydrophilic biopolymers such as wood and hydrophobic polyolefins (Sobczak et al., 2013; Kumar et al., 2011). Using maleated lignin as a coupling agent in WPC might significantly improve the compatibility of the two materials. Thielemans and Wool (2005) esterified a commercial Kraft lignin (Indulin AT) with different anhydrides including MAH. 1,4-dioxane was used as solvent and 1-methylimidazole as catalyst. The catalyst reacts with anhydride to form an N'-alkyl-N-methylimidazole which then irreversibly reacts with phenolic and aliphatic hydroxyl groups of lignin. It has been demonstrated that only aliphatic hydroxyls reacted during the esterification with maleic anhydride under described conditions, while esterification of phenolic hydroxyl with cyclic anhydride remained questionable under the applied reaction conditions. (Ahvazi et al., 2011) modified a Soda lignin to enhance the polycondensation process during the production of biobased polyurethanes. The authors performed this modification by direct oxyalkylation or by a two-step process using maleic anhydride prior to reaction with propylene oxide. The first step with maleic anhydride facilitated the second reaction according to the results they obtained by ³¹P NMR. Maldhure et al. (2011) esterified Kraft lignins with maleic anhydride using

microwaves without any catalyst or solvent. The reaction was fast but incomplete. The esterified lignins obtained were incorporated in composites based on PP. A slight increase of crystallization temperature of PP was observed in presence of maleated lignin and SEM revealed a good homogeneity of lignins distribution in PP. Maldhure et al. (2012) also modified Kraft lignins by alkylation with dichloroethane (CeLig) and esterification with maleic anhydride (MaLig) in order to improve their compatibility with a PP matrix. They observed better dispersion of particles in matrix and better compatibility of MaLig than CeLig with PP and the mechanical properties decreased less when increasing MaLig concentration in the composite. Zheng et al. (2009) also studied graft copolymerization of maleic anhydride on enzymatic hydrolysis lignins but in an aqueous system. The graft ratio and efficiency were studied depending on reaction temperature, reaction time, maleic anhydride concentration and reaction initiator concentration.

4.8 Study of two Kraft lignins from Quebec pulp and paper mills

We are presenting in this chapter, a part of our work on two Kraft lignins recovered from black liquor from Quebec Kraft pulp mills, in comparison to commercial Indulin AT, in order to examine the potential of their incorporation into polyethylene-based composites.

4.8.1 Materials and method

4.8.1.1 Materials

Wayagamack lignin and Windsor lignin were precipitated from black liquor of two Quebec Kraft pulp and paper industries (Kruger Wayagamack and Domtar Windsor). The lignin precipitation was performed by acidification of the black liquor with carbon dioxide. The liquor was heated at 75°C while stirring under temperature and pH control. Carbon dioxide was diffused in the black liquor at 60°C. After the pH decreased from 13-14 to 8-9, the precipitate was filtered and the insoluble solid fractions were recovered and dried at 60°C. These solid fractions were purified by sulfuric acid (1 M) washing, then with water in order to decrease sugar, ashes and inorganic sulfur content, and finally dried at 60°C. The two solid Kraft lignins from Domtar and Wayagamack pulp mill were thus obtained and studied in comparison to a commercial Kraft lignin, Indulin AT lignin (from Wetsvaco).

4.8.1.2 Synthesis of maleated lignins

In order to improve the compatibility and/or the reactivity with polyethylene, the two Kraft lignins were esterified with maleic anhydride. Maleic anhydride (solid) was chosen as the grafting agent because maleates are widely used in the plastic processing industry. Different ratios of lignin/anhydride were mixed with 1,4-dioxane (20 mL/g lignin) and 1 mL/g lignin of a solution containing 0.5 g of 1-methylimidazole in 10 mL of 1,4-dioxane was added to catalyze the reaction. The mixture was stirred under nitrogen during the reaction. Different temperature and reaction times were tested. At high temperature, the influence of the solvent was also tested (Table 4.1). After the reaction, the solution was cooled and ethyl ether was added to precipitate esterified lignins (60 mL/g lignin). The solution was left at 4°C overnight to allow the settling of the esterified lignin. The lignins were filtrated and washed with water for 10 minutes three times (60 mL/g lignin) and then filtrated. Finally esterified lignin was washed with cyclohexane (60 mL/g lignin). The esterified lignins were dried first over one night at room temperature and then again overnight in a vacuum oven at 60°C.

Table 4.1: Mass gain registered depending on the parameters of the reaction for Indulin AT lignin

Solvent	Ratio Lignin/anhydride w/w	Temperature (°C)	Time of reaction (h)	Mass gain (%)
With solvent (dioxane)	01:10	50	8	26
With solvent (dioxane)	01:05	50	8	29
With solvent (dioxane)	01:02	50	8	1
With solvent (dioxane)	01:05	50	4	-14
With solvent (dioxane)	01:05	50	2	-25
Without solvent	01:05	75	8	-
With solvent (dioxane)	01:05	75	8	-
Without solvent	01:05	75	4	1
With solvent (dioxane)	01:05	75	4	75
Without solvent	01:05	75	2	6
With solvent (dioxane)	01:05	75	2	13

The esterification mechanism is presented in Figure 4.1. The efficiency of the esterification was controlled by the mass gain and the FT-IR spectra.

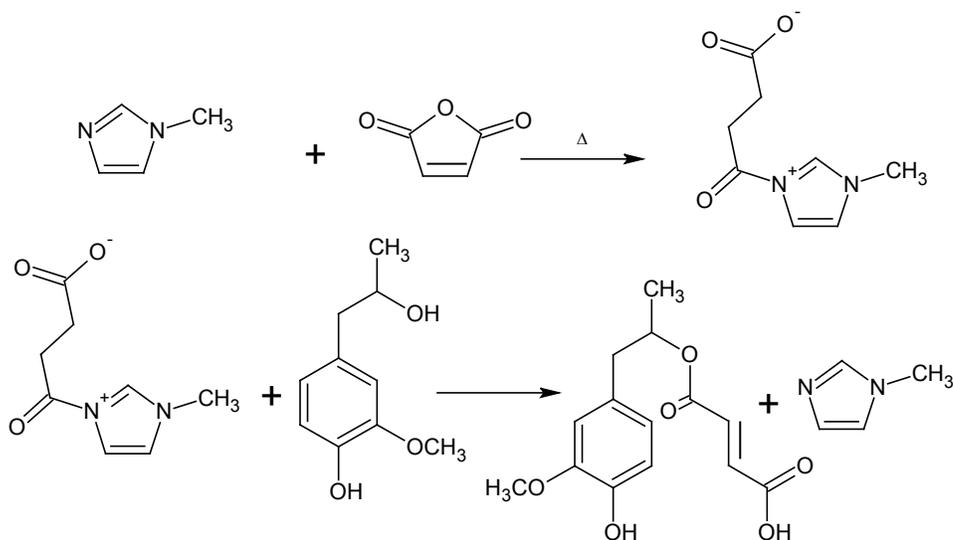


Figure 4.1 : Mechanism of esterification with maleic anhydride in presence of a catalyst (1-methylimidazole)

4.8.1.3 Characterization of lignins

Non-modified lignins Kraft commercial lignin (Indulin AT) and two Kraft lignins precipitated in our laboratory (Wayagamack and Windsor) were studied. Chemical composition of these lignins as the Klason lignin content, ash content, sugar content, was determined according to ASTM and TAPPI standards (ASTM D 1106-96, 2001; ASTM D 1102-84, 2001; ASTM D5896 – 96, 2007; TAPPI useful method UM250 um-83, 1991). Phenolic hydroxyl groups were determined following the Gärtner and Gellerstedt, 1999 protocol and methoxyl groups by ASTM D 1166 – 84 (1995). Non-esterified lignins were acetylated prior to the determination of the molecular mass distribution. GPC analyses were performed on an HPLC Agilent 1100 series. The column used was a PL gel mixed D 5 μm and the detector was a diode array detector (DAD). 10 mg of acetylated lignin were mixed with 1 mL of a solvent (0.1 M LiCl in THF) for 5 minutes to complete solubilization and finally the sample was filtrated through a 0.45 μm of PTFE filter. Separation was performed by injection of 20 μL samples, at a flow rate of 0.5 mL/min. The temperatures were set at 40°C for the column oven and at 35°C for the detector. Calibration was performed using seven polystyrenes with molecular mass ranging

between 580 and 28770 g/mol.

Table 4.2 Characteristics of three Kraft industrial lignins and the reference used for the protocol

Characteristics	Indulin AT	Wayagamack	Windsor	Reference
Klason insoluble lignin (%)	92 ± 2	91 ± 1	91 ± 1	TAPPI UM250
Acid soluble lignin (%)	4.4 ± 0.3	5.7 ± 0.5	7 ± 2	ASTM D 1106-96
Sugar content (%)	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.1	0.67 ± 0.04	ASTM D 5896-96
Ashes content (%)	3.6 ± 0.7	0.73 ± 0.08	0.47 ± 0.05	ASTM D 1102-84
Phenolic hydroxyl content (mmol/g)	3.37 ± 0.04	4.79 ± 0.05	3.04 ± 0.05	Gärtner and Gellerstedt (1999)
Methoxyl content (%)	11.2 ± 0.8	10.8 ± 0.6	17.1 ± 0.2	ASTM D 1166 – 84
Average molecular weight (g/mol)	4549	4859	3863	-
Condensation index from FT-IR spectra	0.56	0.62	0.45	Faix (1992)

The FT-IR measurements were performed with a Fourier Transform Infrared spectrometer (ATR-FT-IR/FT-NIR Perkin Elmer Spectrum 400) to study the efficiency of the lignin esterification. The ATR FT-IR spectra were baseline-corrected and normalized at the maximum of absorption at 1506–1512 cm⁻¹ which is assigned to the aromatic skeleton stretch. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded for the esterified and non-esterified lignins in liquid state following the procedure described by Capanema et al. (2004). Thermal gravimetric analyses were performed on Mettler Toledo TGA/DTA 851e, using 7 mg of esterified and non-esterified lignin sample to determine the mass loss during heating. Samples were heated from 25 to 1000°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere (nitrogen flow 50 mL/min). Differential scanning calorimetry analyses were performed on a Mettler Toledo DSC 822e. Samples were placed in sealed aluminium cells using a quantity of 7 mg and first scanning from 25-180°C then cooled to 25°C and second scanning from 25 to 250°C at a heating rate of 20°C/min according to ASTM D3418-03. To determine the transition temperature, thermomechanical analysis (TMA) was used. It was performed on a Mettler Toledo TMA/SDTA 640 using a penetrable probe (force of 0.1 N/m²). Kraft lignins were dried during 2 hours at 103°C prior to analyses. 5 mg of lignin samples were placed in a sealed aluminium cell. The samples were heated from 30 to 250°C at a heating rate of 5°C/min under nitrogen atmosphere (flow rate 50 mL/min). Wettability of lignin samples was studied with a Wilhelmy balance. The hydrophobic/hydrophilic behavior of all samples

was determined from the contact angle Θ measurements with water, using a KRÜSS 2570 Processor Tensiometer (KRÜSS, Germany) at 20°C. This method is based on measuring the change in sample mass during adsorption of liquids (Persin et al., 2001). The contact angle between the lignin sample and water was calculated using the Washburn equation (Washburn, 1921). Previously, hexane was used as a complete wetting liquid to determine the constant of capillarity of each sample. The morphology of esterified and non-esterified lignins was studied by scanning electron microscopy JEOL model JSM-840A with a voltage of 15kV. Before SEM analysis, lignin samples were coated with gold.

4.8.2 Results and discussion

4.8.2.1 *Non-esterified lignins characterization*

It can be seen from the results presented in Table 4.2 that all lignin samples have high Klason and acid soluble lignin contents indicating that the process of lignin isolation applied in this study (precipitation with CO₂ and purification steps) was efficient. Wayagamack and Windsor lignins precipitated in our laboratory were determined to contain less ash than commercial (Indulin AT) lignins. This result could be explained by the differences in precipitation and purification methods applied to these samples. Sugar content of Windsor lignin was determined to be lower than that of the other two lignins (both from softwoods), which could be attributed to the general structural differences between hardwood and softwood lignins and their bonds to carbohydrates. The Windsor Kraft lignin was determined to have higher methoxyl group content than Indulin AT and Wayagamack lignin which is also directly related to the hardwood origin of this lignin (GS lignin versus G for softwood). Results on phenolic hydroxyl content determination indicate a lower content for hardwood lignin (Windsor) than for two softwood lignins, which could again be related to the structure of native hardwood lignin in which the ether bond through phenolic hydroxyl at C-4 is favoured for interunit links since the presence of two methoxyl groups on the aromatic ring in the syringyl units does not allow for other types of bonds with aromatic carbons. Wayagamack Kraft lignin was determined to contain more phenolic hydroxyl than Indulin AT lignin which could be attributed to the differences in process of precipitation with strong acid for Indulin AT and perhaps also to the softwood pulpwood origin. Finally, average molecular weight distribution of the studied lignins was examined in order to anticipate the possibility of an application of the lignin samples in composites based on high

molecular weight polyolefin matrix. Average molecular weight of softwood lignins was determined to be higher than that of hardwood lignin. This could be explained by a higher degree of condensation of softwood lignins because of an absence of syringyl units, which has been independently confirmed by the condensation index calculated from the results of FT-IR studies (Table 4.2). The FT-IR spectra of the three Kraft lignins exhibit the typical lignin absorption bands: the vibration of aromatic rings (1600; 1515; 1414 cm^{-1}), the elongation of the O-H at 3400 cm^{-1} and the specific bands of the lignin units: the vibration of guaiacyl units (1274 – 1265 cm^{-1} , 1155 – 1140 cm^{-1} , 1033 – 1029 cm^{-1} and 853 – 852 cm^{-1} and 817 – 814 cm^{-1}) and the vibration of syringyl units for Windsor lignin sample (1329 – 1325 cm^{-1} , 1113 – 1110 cm^{-1} , 832 – 828 cm^{-1}) (Faix, 1992).

4.8.2.2 Efficiency of esterification

Zheng et al. (2009) studied different parameters for the esterification of an enzymatic hydrolysis lignin with maleic anhydride. In the present study, several parameters relevant for the esterification protocol have been studied on Kraft lignins. The difference in mass gain has been taken as criterion to check the esterification. The higher gain was determined for the esterification performed in the organic system than in the aqueous system used by Zheng et al. (2009) which was therefore applied in our study. We have studied the optimization of esterification only on the Indulin AT Kraft lignin (commercial lignin) since it was available in higher quantity. The first optimization was performed for the ratio lignin/anhydride while fixing the temperature at 50°C and the time of reaction at 8 hours. Three lignin/anhydride mass ratios were studied: 1/10; 1/5 and 1/2. To determine the best ratio, the gains of mass and the FT-IR spectra were analyzed for final products. The esterification was confirmed by the increase of two specific bands of ester groups (1726 cm^{-1} and 1110 cm^{-1}). The final product was determined to be free from non-reacted anhydride, as indicated by the absence of characteristic bands of maleic anhydride (700 cm^{-1}) in the FT-IR spectra (Figure 4.2). The mass gain and the increase of the two characteristic ester FT-IR absorbance bands were used to screen the reaction efficiency. A higher mass gain was determined for the ratios of 1:5 and 1:10 than for 1:2 (Table 4.1). This indicates that an excess of maleic anhydride provides favorable conditions for esterification. No significant differences have been found between ratios 1:10 and 1:5. Thus, for the rest of optimization, the ratio lignin/anhydride was fixed at 1:5 w:w. Other parameters, such as three different reaction times (2 h, 4 h and 8 h) two different temperatures (50°C and 75°C) and the presence of solvent at 75°C were also studied. All the FT-IR spectra showed no un-reacted

anhydride in all esterified products except for those esterified without solvent. Successful esterification of all studied lignins was confirmed by the presence of the two characteristic bands of ester group bands from FT-IR spectra (1726 cm^{-1} and 1110 cm^{-1}). However some differences in absorption indicated somewhat lower reaction extent for lignin esterification without solvent and at low temperature (50°C). The optimal esterification conditions are consequently set at a 4 hour reaction time and a temperature of 75°C in presence of solvent (Figure 4.2). The same conditions were also obtained by the study of the mass gain (Table 4.1).

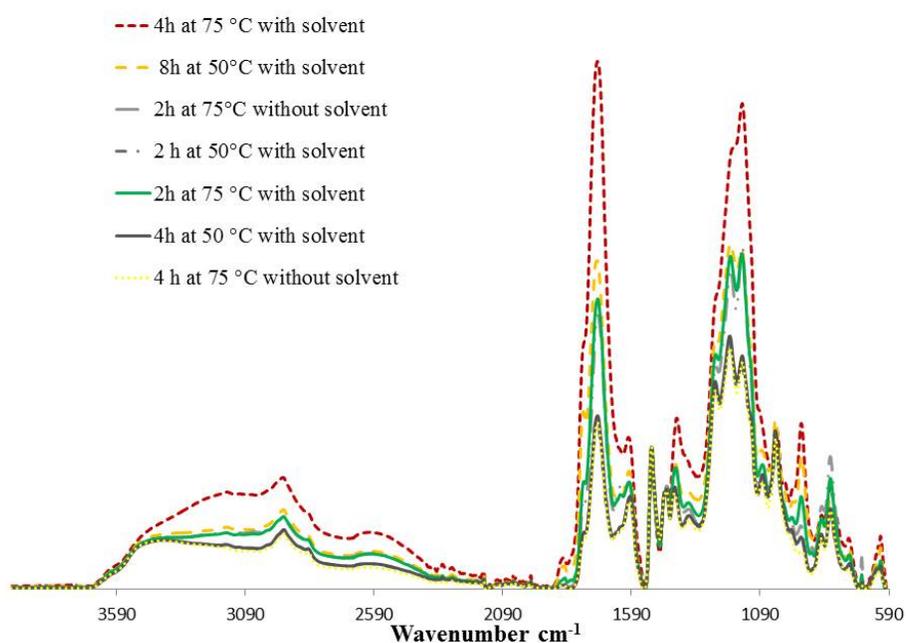


Figure 4.2 : FT-IR spectra of Kraft Indulin AT lignin esterified with maleic anhydride under different condition

4.8.2.3 Comparison of physicochemical properties of non-esterified and esterified lignins

Indulin AT, Wayagamack and Windsor lignins were esterified with maleic anhydride under the optimized conditions. The mass gain for esterified Indulin AT lignin was 79%, while 50% and 38% mass gains were obtained for Wayagamack and Windsor lignin, respectively. Differences of mass gain between these lignins are related to the different content of OH available for esterification.

Windsor lignin, a hardwood lignin, could have some problem of steric hindrance because of the presence of syringyl units in its structure. The differences between two softwood Kraft lignins could be attributed to the difference of macromolecular properties and condensation indices. Indeed, Wayagamack lignin was determined to have a higher average molecular weight and a higher condensation index than Indulin AT lignin (Table 4.1). These properties could explain the lesser accessibility of hydroxyl groups for the reaction of esterification. Finally, the quantity of aliphatic hydroxyl groups available could also serve to explain the observed differences in capacity for esterification between the two softwood lignins.

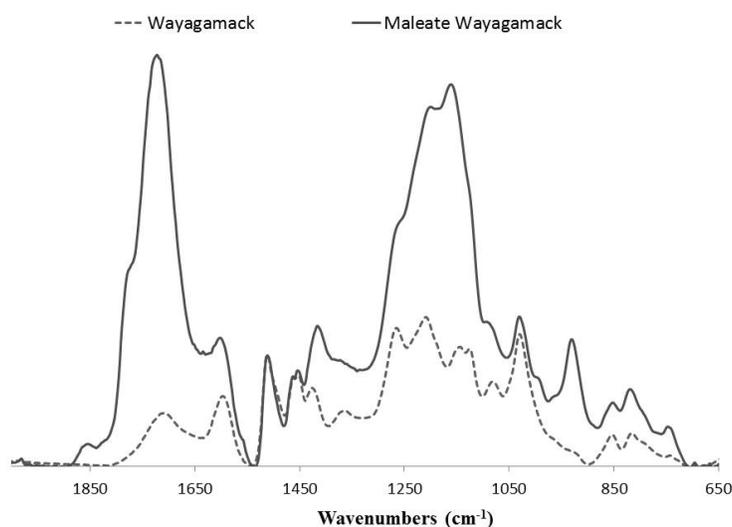


Figure 4.3 : Differences between FT-IR spectra of non-modified Wayagamack lignin and maleated Wayagamack lignin

When comparing the FT-IR spectra of all lignin samples (Figure 4.3), two major peaks located at 1730 and 1100 cm^{-1} appear in all spectra of maleated Kraft lignins which correspond respectively to C=O and C – O from ester group. A broad band centered at 2590 cm^{-1} corresponds to the carboxylic acid O – H stretch due to the carboxylation (Ahvazi et al., 2011) and a new peak at 935 cm^{-1} belongs to the out of plane C=C – H bond from the grafting of maleic group on lignin. This observation confirms the efficiency of lignin esterification with maleic anhydride.

Lignins have been acetylated for analytical purpose. Indeed, in order to perform liquid state NMR analyses, acetylation of the non-modified lignins was necessary for their solubilization in CDCl_3 . ^1H NMR and ^{13}C NMR of acetylated lignins and maleated lignins were also studied.

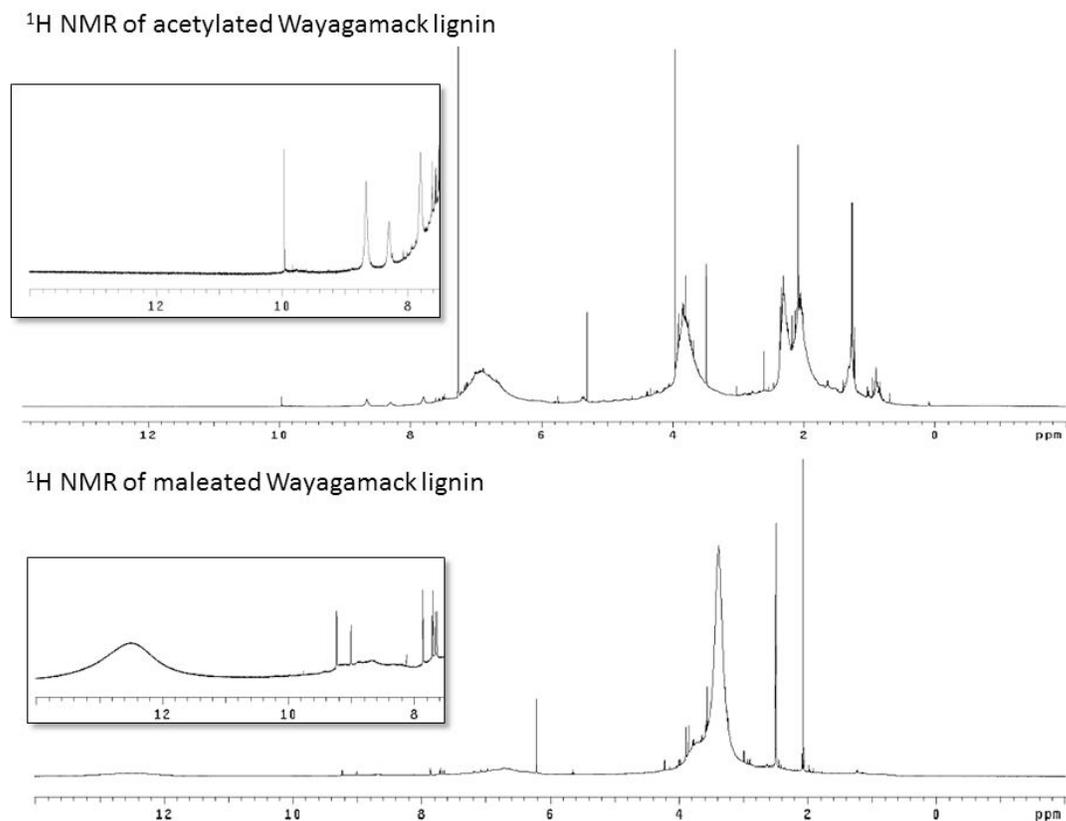


Figure 4.4 : ^1H NMR spectra of acetylated Wayagamack lignin in CDCl_3 and maleated Wayagamack lignin in $\text{DMSO } d_6$ (zoom between 8-13 ppm)

The analysis of the ^1H NMR spectra (Figure 4.4) reveals some differences. First, the solvents used for acetylated and maleated lignins were not the same: the former were soluble in CDCl_3 (7.23 ppm), while the latter were soluble in the DMSO (2.5 ppm). The esterification with maleic anhydride could yield two stereoisomers, the fumaric form (*trans*) observed in the NMR spectrum at 6.4 ppm and the maleic form (*cis*) at 6.8 ppm. A peak at 11.8-13.6 ppm assigned to carboxylic groups is observed and confirms that some free carboxylic acid groups are present in maleated lignins. Indeed, when the maleic anhydride reacts with a hydroxyl group of the lignin, the cyclic structure is opened and a carboxylic functional group is liberated. The latter is then available to react with another hydroxyl

group from lignin and form a diester, but it happens only in presence of an activator. A single narrow peak centered at 6.28 ppm may suggest that residual maleic acid originated from unreacted maleic anhydride is still present in the system.

The ^{13}C -NMR spectra of lignin samples are presented in Figure 4.5.

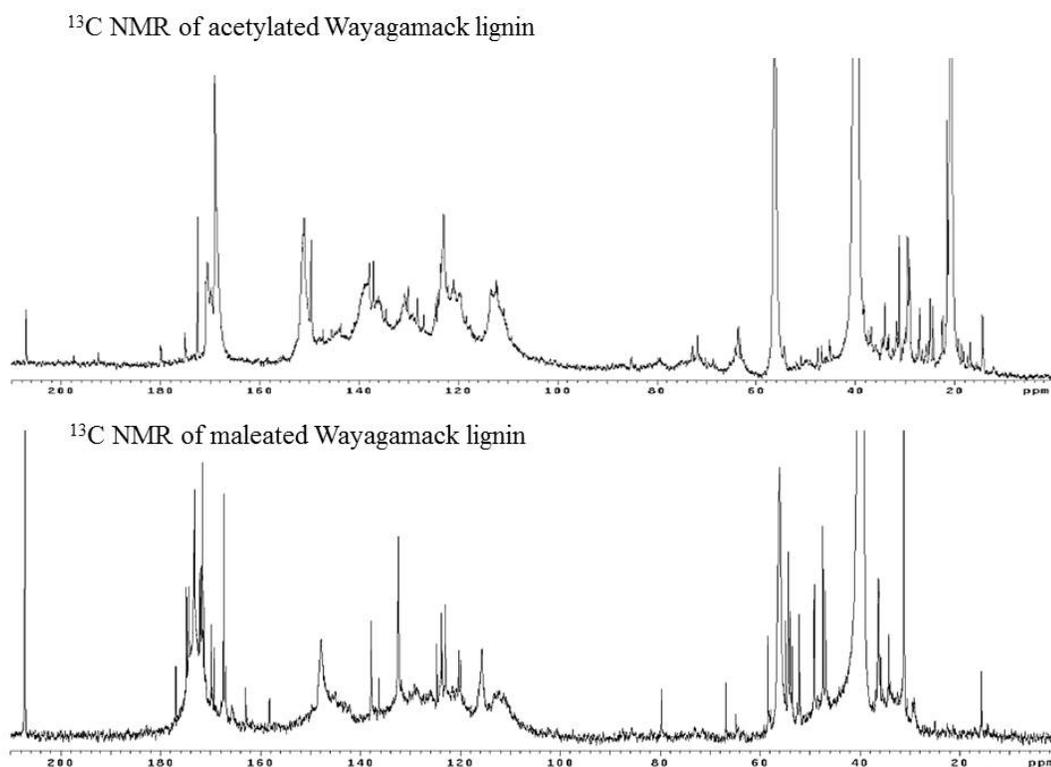


Figure 4.5 : ^{13}C NMR spectra of acetylated Wayagamack lignin and maleated Wayagamack lignin

The signals in the region from 160 to 200 ppm are assigned to carbonyl (from 190 to 200 ppm) and carboxyl (from 160 to 176 ppm) groups. One can observe the appearance of several peaks in the region of ester groups which confirm the formation of the esters. The peak at 166.5 ppm in maleated lignin spectra confirms the presence of the COOH functional groups on the maleated lignins. Differences are also observed between acetylated and maleated lignins between 100-160 ppm which are assigned to alkenyl and aromatic carbon moieties. The presence of a peak at 134 ppm (CH=CH) in maleated lignins confirmed the grafting of maleic group on lignin. The presence of carboxylic

groups, observed by the two spectroscopic tools (FT-IR and NMR) may allow us to confirm that the reaction was mainly a mono-esterification, since carboxylic acid groups are remaining after the monoesterification.

Thermal properties of non-esterified and maleated lignins were also studied, and the obtained results are presented in Table 4.3.

Table 4.3 Thermodegradation of esterified and non-esterified Kraft lignin

Under N ₂	Ashes (1000 °C) %	Std %	First degradation Temperature (°C)	T(°C) for 50 % mass losses	Fusion T (°C) by DSC	T _g (°C) by TMA
Non modified lignins						
Windsor	39	1	166	501	-	129
Indulin	30	3	156	632	-	133
Wayagamack	35	7	160	543	-	134
Modified lignins						
Windsor	42	3	159	523	204	124
Indulin	34	4	149	453	187	129
Wayagamack	34	3	145	468	182	126

Thermal stability of all lignin samples was investigated by monitoring the weight loss with temperature, by thermogravimetric analyses. One can observe that the two CO₂ precipitated lignins were more heat-resistant than the commercial acid precipitated lignin (Indulin AT). However, after modification with maleic anhydride, maleated Windsor lignin was significantly more resistant than the other two lignins studied (more than 50°C at 50% weight loss). Carbonaceous residues at 1000°C still remain due to a high degree of branching and the highly condensed structures formed during heating, for both non-esterified and esterified lignins. Contrary to what we expected, the hardwood lignin which is supposed to have less cross-linking sites (methoxyl group on C3 and C5) yields more residues. However, there were no significant differences between the three Kraft lignins and their esterified counterparts. Glass transition temperature and melting temperature were obtained respectively from TMA and DSC analyses. A slight decrease of the glass transition temperature was observed for the maleated lignins compared to the T_g of non-esterified lignins (Table 4.3). This result suggests that MAH-grafting may decrease the rigidity of lignin aromatic structure. Melting point temperature is an important parameter for the manufacturing of composites. No melting point

temperature has been detected by DSC for non-esterified lignins, while it was possible to be determined for maleated lignins. Therefore, the esterification with maleic anhydride implicates a change of physical properties of lignin polymer. The melting temperature was higher for maleated Windsor lignin than that for the maleated softwood lignins, which may be related to structural differences.

The measurement of the contact angle did not reveal any differences between the neat and maleated Kraft lignins. Indeed, contact angles with water of 88, 89 and 90° were determined for Indulin AT, Wayagamack and Windsor lignins, respectively, whereas the contact angle of 90° was determined for all maleated lignins. Therefore non-esterified or maleated Kraft lignins can be considered non-wettable, thus rather hydrophobic, as judged from the contact angle determination.

Finally, non-modified and esterified lignin surfaces were studied by SEM and the selected micrographs are presented in Figure 4.6.

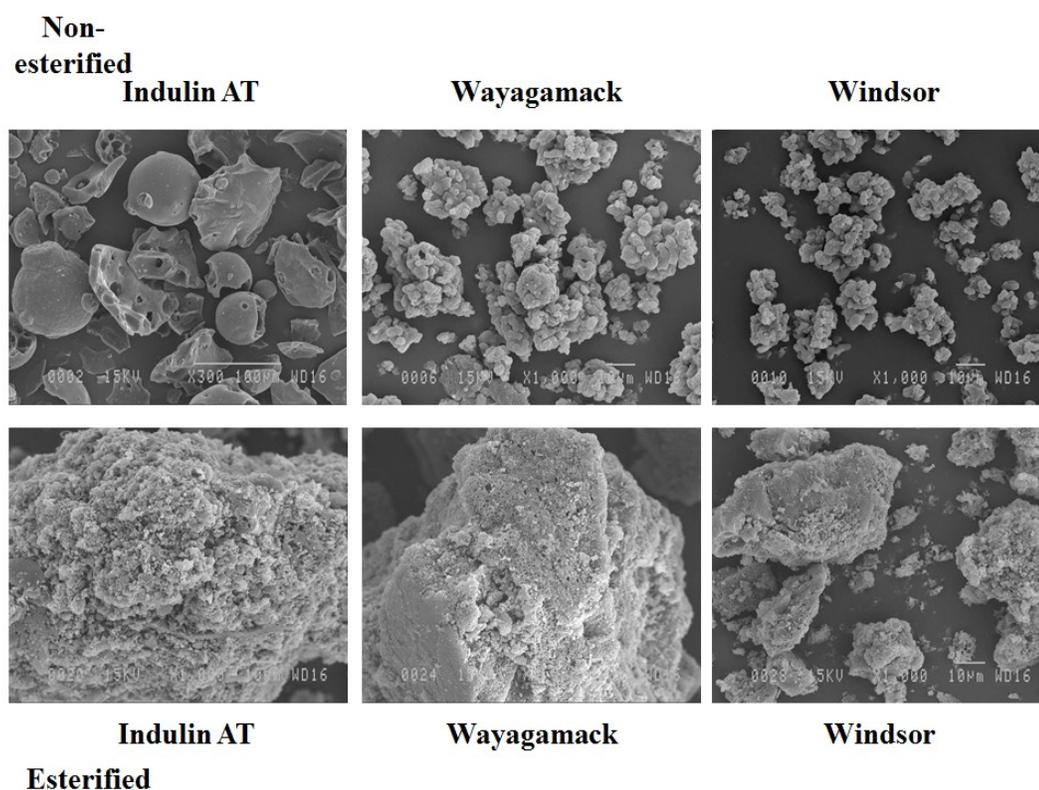


Figure 4.6 : SEM micrographs of three non-esterified and maleated Kraft lignins (zoom x 1000 except non-esterified Indulin AT lignin with a zoom x 300).

Non-esterified Indulin AT lignin had the diameter particle ranging from 30 to 100 μm , and are smoother and wider particles than the CO_2 precipitated lignins (Wayagamack and Windsor) with a diameter particle ranging between 2 and 50 μm . These differences could be explained by the processes applied for lignin precipitation. The surfaces of these lignins did not exhibit any elements of porosity. The diameter particle of maleated lignins was determined to be in the range from 10 to 500 μm . The esterified lignins seem to be less clustered than the non-esterified lignins. Moreover, the most important observation was the pronounced porosity of the maleated lignins, with presence of micropores ($< 2 \mu\text{m}$) and mesopores (between 2-50 μm) which could be explained by the esterification process (solubilization and a re-precipitation) or by the esterification itself.

4.9 Conclusions

The results obtained in this study indicate that:

- There was little data available from the literature on the application of modified industrial lignins in polyolefin matrices. A protocol proposed for modification of enzymatic hydrolysis lignin was adopted in this study for esterification of Kraft lignins in order to enhance their applicability in hydrophobic polyolefin matrices.
- Kraft lignins were precipitated from black liquor by using carbon dioxide which is available from this pulping process. Some differences were observed between the lignins of different origins (softwood and hardwood) and depending on the protocol of lignin precipitation (strong mineral acid or carbon dioxide).
- The success of Kraft lignin esterification with maleic anhydride was confirmed by the analysis of the FT-IR and the NMR spectra. Depending on the type of lignins (softwood or hardwood) and of isolation procedure (Indulin AT lignin and Wayagamack and Windsor lignins), differences were observed in regard of the weight gain, and these are explained by the hydroxyl content variation between the studied lignin samples. A NMR ^{31}P analysis will be interesting to quantify the esterification.
- The NMR spectra of esterified Kraft lignins still contained some peaks originating from non-reacted maleic acid, but the results from FT-IR spectra did not confirm the same observation.

A more intensive washing could remove any remaining maleic anhydride from esterified lignins, if necessary.

- Esterified lignins were determined to have a similar hydrophobic character than the non-esterified lignins and their particles distribution was wider and with a higher porosity.
- The observed changes in thermal properties induced by esterification of Kraft lignins improved their affinity for the melt polyolefin during the blending process. Therefore, Kraft lignins could be considered as convenient biopolymers for application in composites based on polyolefin matrices.

Chapitre 5 : Study of recycled polystyrene composites reinforced with esterified and non-esterified Kraft lignins

5.1 Résumé

Le polystyrène recyclé et les lignines Kraft sont des déchets peu valorisés. Dans cette étude, des lignines Kraft brutes et estérifiées ont été utilisées comme agent de remplissage dans des composites de polystyrène recyclé (RPS) selon différentes concentrations (0, 10, 20 et 30%). Le composite de RPS avec 20% de lignine maléate a aussi été obtenu avec une étape de solubilisation du RPS et de la lignine estérifiée avant de former le composite. Les propriétés mécaniques thermiques et morphologiques ont été étudiées. L'addition de lignine Kraft brute a montré une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du composite comparé à l'addition de la lignine estérifiée. Pour le composite avec 20% de lignine maléatée avec l'étape de solubilisation, toutes les propriétés furent améliorées sans dépasser les résultats de la lignine brute. L'étude morphologique a montré une meilleure compatibilité pour le composite avec la lignine brute qu'avec la lignine maléatée à l'exception du composite avec l'étape de solubilisation (20% de lignine maléatée). En effet, le polystyrène recyclé était bien incorporé dans les pores de la lignine estérifié après l'étape de solubilisation des deux matériaux. Les faibles propriétés thermique et mécanique des composites avec la lignine estérifiée était dues à la présence de pores non comblés par le RPS. Le composite avec les meilleurs propriétés est celui contenant 20% de lignine Kraft brute. Le but de cette recherche était de trouver une possible valorisation pour ces deux matériaux déchets dans un composite ayant de meilleures propriétés.

5.2 Abstract

Recycled polystyrene and Kraft lignins are two waste materials which are not adequately valorized. In this study, unmodified and esterified Kraft lignins were used as fillers in recycled polystyrene (RPS) composite at different concentrations (0, 10, 20 and 30%). The RPS composite formulated with 20% of maleated Kraft lignin was also prepared alternatively applying solubilization of the RPS and the esterified lignin before producing the composite. Mechanical, thermal and morphological properties of

the RPS composites were studied. The addition of unmodified Kraft lignin contributed to better improvement of mechanical and thermal properties of the composite than it was the case with the addition of the esterified Kraft lignin. For the composite with 20% content of the esterified Kraft lignin introduced through a solubilization step, these properties were improved to become comparable to the results obtained for the composites containing unmodified Kraft lignin. The morphological study revealed a better compatibility with unmodified Kraft lignin than with esterified Kraft lignin except for the composite obtained with a solubilization step. Indeed recycled polystyrene was well incorporated in the porous structure of the esterified Kraft lignin after solubilization of both materials. The low mechanical and thermal properties of the composites with esterified Kraft lignin could be due to the porosity of the structure. The aim of this study being the valorization of the recycled polystyrene and Kraft lignin, the composite containing 20% of Kraft lignin in RPS matrix is meeting this goal.

5.3 Introduction

Kraft lignins represent underestimated macromolecules issued from Kraft pulping industries. They are considered as a by-product and their major application is as a fuel to produce energy for the Kraft process. New applications for lignins are studied in different fields such as energy, chemicals and composite materials (Doherty et al., 2011; Stewart, 2008; Lora and Glasser, 2002). In composite material field, lignins were good candidates because of their antioxidant (Gregorová et al., 2005; Maldhure et al., 2012), thermal (Barzegari et al., 2013) and biodegradable (Mikulàsovà et al., 2001) properties. Kraft lignins have been explored as coupling agent (Mariotti et al., 2014), as lubricants in plastic processing (Nadji et al., 2009) or as fillers in different composite with low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP) (Kharade and Kale, 1999), and polystyrene (PS) matrix. Due to low interfacial adhesion, the modification of the industrial lignins was tried in order to decrease the hydrophilicity and to increase the interaction between the matrix and the lignin and thus to improve the compatibility with the hydrophobic matrices such as HDPE and PP (Sobczak et al., 2013; Kumar et al., 2011). Polystyrene is an interesting matrix for incorporating lignin, due to the similarities of aromatic structure. Polystyrene matrix was already studied with wood pulp and various fibers for composite formulations (Maldas et al., 1988; Singha and Rana, 2013; Vilaseca et al., 2004). Some studies have also been done on the lignins as fillers in PS composites.

Barzegari et al. (2012) tried to incorporate a wide range of Kraft Indulin AT lignin (0–80%) in polystyrene composite and they studied the influence of adding a coupling agent like SEBS on the mechanical properties. Polystyrene composites were also reinforced with Soda lignin of rice straw modified with transition metal cations Fe (III), Ni (II) and Co (II)(El-Zawawy et al. 2011). However, few studies have been done on the recycled polystyrene (RPS) composites. The essential fillers were lignocellulosic fibers such as wood and Curaua fibers (Simonsen and Rials, 1996; Borsoi et al., 2013). Comparisons have been made between virgin and recycled polystyrene composite. Sugar bagasse fiber has been modified by vinylsilanization and the recycled PS composite formulated with those fibers showed better thermal stability and mechanical properties than the one formulated with un-treated fibers (Zizumbo et al., 2011). This was confirmed by SEM which revealed a better interfacial adhesion. Lisperguer et al. (2013) modified hardwood Kraft lignin with maleic anhydride and used it as filler in recycled polystyrene. Only the thermal and morphological properties of the composites were studied on the composite with 2, 5 and 10% of maleated lignins. An improvement of thermal stability for composites containing 2 and 5% of esterified Kraft lignin was observed.

In our previous study (Schorr et al., 2014b), three Kraft lignins were esterified by maleic anhydride. It appeared by SEM that esterified lignin particles seemed more spread and with an important porosity that was not observed for non-esterified Kraft lignins. This result could suggest an interesting incorporation of polystyrene in the porous of the esterified lignin which could create a new inking point.

To the best of our knowledge, very few researches were done on recycled polystyrene composites containing unmodified or esterified Kraft lignins. In this study, RPS composites containing different concentrations of unmodified and esterified Kraft lignins as fillers have been made in order to examine their effect on mechanical and thermal properties of the final product and therefore the opportunity for the valorization of these two by-products. Softwood Kraft lignin could be interesting filler because of the presence of the aromatic rings in its structure and its higher molecular mass compared to hardwood Kraft lignin. Maleated softwood Kraft lignin could be good filler because of its wider and porous particles which may promote the incorporation of the polystyrene in this porous creating a solid inking link between the two constituents.

5.4 Methods

5.4.1 Materials

The polymer matrix was recycled polystyrene (RPS) from packaging materials. It was grounded to an average size of 2 mm. As fillers for the composite, Kraft lignins were used. Wayagamack Kraft lignin was precipitated from black liquor of Quebec Kraft pulp and paper industry (Kruger Wayagamack) with carbon dioxide as described in our previous study (Schorr et al., 2014a). For the esterification, maleic anhydride (99%), 1, 4-dioxane (99.9%), 1-methylimidazole (99%) and ethyl ether (99.9%) were used from Sigma Aldrich. For the solubilization of RPS and maleated lignins, toluene and acetone were respectively used as received from Sigma Aldrich.

5.4.2 Synthesis of maleated lignin

In order to improve the compatibility and/or the reactivity with polystyrene, Wayagamack Kraft lignin was esterified with maleic anhydride. A ratio of 1/5 w/w lignin/anhydride was mixed with 1,4-dioxane (20 mL/g lignin) and 1 mL/g lignin of a solution containing 0.5 g of 1-methylimidazole in 10 mL of 1,4-dioxane was added to catalyze the reaction. The mixture was stirred under nitrogen during 4h reaction at 75°C. After the reaction, the solution was cooled and ethyl ether was added to precipitate esterified lignins (60 mL/g lignin). The solution was left at 4°C overnight to allow the settling of the esterified lignin. The lignin was filtrated and washed with water for 10 minutes three times (60 mL/g lignin) and then filtrated. The esterified lignins were dried first over one night at room temperature and then again overnight in a vacuum oven at 60°C. The obtained maleated lignin was characterised in a previous study (Schorr et al., 2014b).

5.4.3 Composites fabrication

A mixer (Haake Büchler Rheomix) was used to mix recycled PS, and lignins. The temperature was fixed at 175°C with rotor speed set at 60 rpm. 2/3 of the recycled PS was incorporated in the mixer during 6 min and then lignins were incorporated. Finally the rest of recycled PS was added in 3 min. The components were mixed for 3 more min. Unmodified and maleated Wayagamack Kraft lignins were studied as filler. Different concentrations were evaluated as presented in Table 5.1. Each composite was then introduced in a compression molding press (Carver Laboratory Press Model C S/N 34000-446) to obtain a plate with dimensions 100x100x2.5 mm³ for flexion and impact tests. The

compression molding press temperature was fixed at 195°C and a pressure of 3 metric tons exerted on the composite for 5 min. Then, the composite was cooled and pressed again during 5 min. Another composite was formed with maleated lignin. The concentration of maleated Kraft lignin of this composite was chosen according to the best mechanical properties obtained with all the composites. Recycled PS was solubilized in toluene (6.7% in concentration) during 30 min while maleated lignin was partially solubilized in acetone (6.7% in concentration). These two solutions were then mixed together during one hour at room temperature. The mixture was dried at room temperature during 3 days and then during one night at 103°C to remove the remaining solvents. This preparation was then introduced in the mixer under the same conditions as described above except for the time in the mixer. Indeed, as the RPS was already compact, the preparation was mixed for only 6 min. The plates and the samples were conceived as described above.

Table 5.1: Esterified lignin or unmodified Kraft lignin/ RPS composition

Coding	Sample name	Filler	Content (wt%)
a	RPS	Without lignin	0
b	RPS+KL 10%	With non-esterified lignin	10
c	RPS+KL 20%	With non-esterified lignin	20
d	RPS+KL 30%	With non-esterified lignin	30
e	RPS+MKL 10%	With maleated lignin	10
f	RPS+MKL 20%	With maleated lignin	20
g	RPS+MKL 30%	With maleated lignin	30
h	RPS+MKL 20%- solubilized	With maleated lignin with the solubilisation step	20

5.4.4 Morphological analysis

The morphology of the composite was studied with a scanning electron microscope. First, the composite samples were fractured in liquid nitrogen and then their surfaces were coated with a gold and palladium alloy. Micrographs were taken using a JEOL model JSM-840A scanning electron microscope at a voltage of 15kV.

5.4.5 Density determination

A pycnometer ULTRAPIC 1200e was used to determine the density of the composites. A calibration was done on the pycnometer and then a reference test was performed with LDPE of known density

to confirm the calibration. For each composite, three replicates were registered and the average density was calculated.

5.4.6 Mechanical analysis

The samples for impact and flexion tests were cut with a saw as rectangular pieces (100x12x2.5 mm³). Charpy Impact test was performed on a Tinius Olsen model Impact 104. A 1 J hammer was used for the test. Six samples were studied to have a good repeatability with a maximum standard deviation of 14%. Flexural tests were performed using an Intron model 5565 with a 50 N load cell at room temperature and a crosshead speed of 5 mm/min. The test was carried out according to the ASTM D 790, (2010). For each composite, six samples were tested to obtain an average for flexural modulus. Standard deviations were less than 8% for each composite.

5.4.7 Thermal analysis

The thermogravimetric properties of each composite were studied on a Mettler Toledo TGA/DTA 851e. Around 7 mg of the sample were used for each analysis. To study the repeatability, three samples were used. The program consisted of an increase of the temperature from 30 to 700°C with a heating rate of 10°C/min. One series of experiments was performed under nitrogen (50 mL/min) and another one under air (50 mL/min). Differential scanning calorimeter analyses were performed on a Mettler Toledo DSC 822e. Around 7 mg of the composite was weighted in a sealed aluminium cell. First the temperature of the analysis increased from 30 to 100 °C then a cooling step followed. The seconde step was an increase of the temperature from 30°C to 200°C. The heating rate was 10°C/min under nitrogen atmosphere (35 mL/min). Three replicate measurements for each sample were made.

5.4.8 Statistical analyses

Experiments were conducted according to a D-Optimal design (Table 1). The factors studied included three lignin modifications (non-esterified and esterified with maleic anhydride and esterified with maleic anhydride with a solubilization step) and four different contents (0; 10; 20; 30%). Thus, 8 combinations with six replicates were produced. *Statistical Analysis System (SAS) 9.3* was used for the statistical analysis. An analysis of variance (ANOVA) was performed on this experimental plan (two factors).

5.5 Results and discussion

5.5.1 Morphology

Figure 5.1 shows the micrographs of different recycled polystyrene composites fractured in liquid nitrogen with a magnification x1000 (a) and x3000 (b).

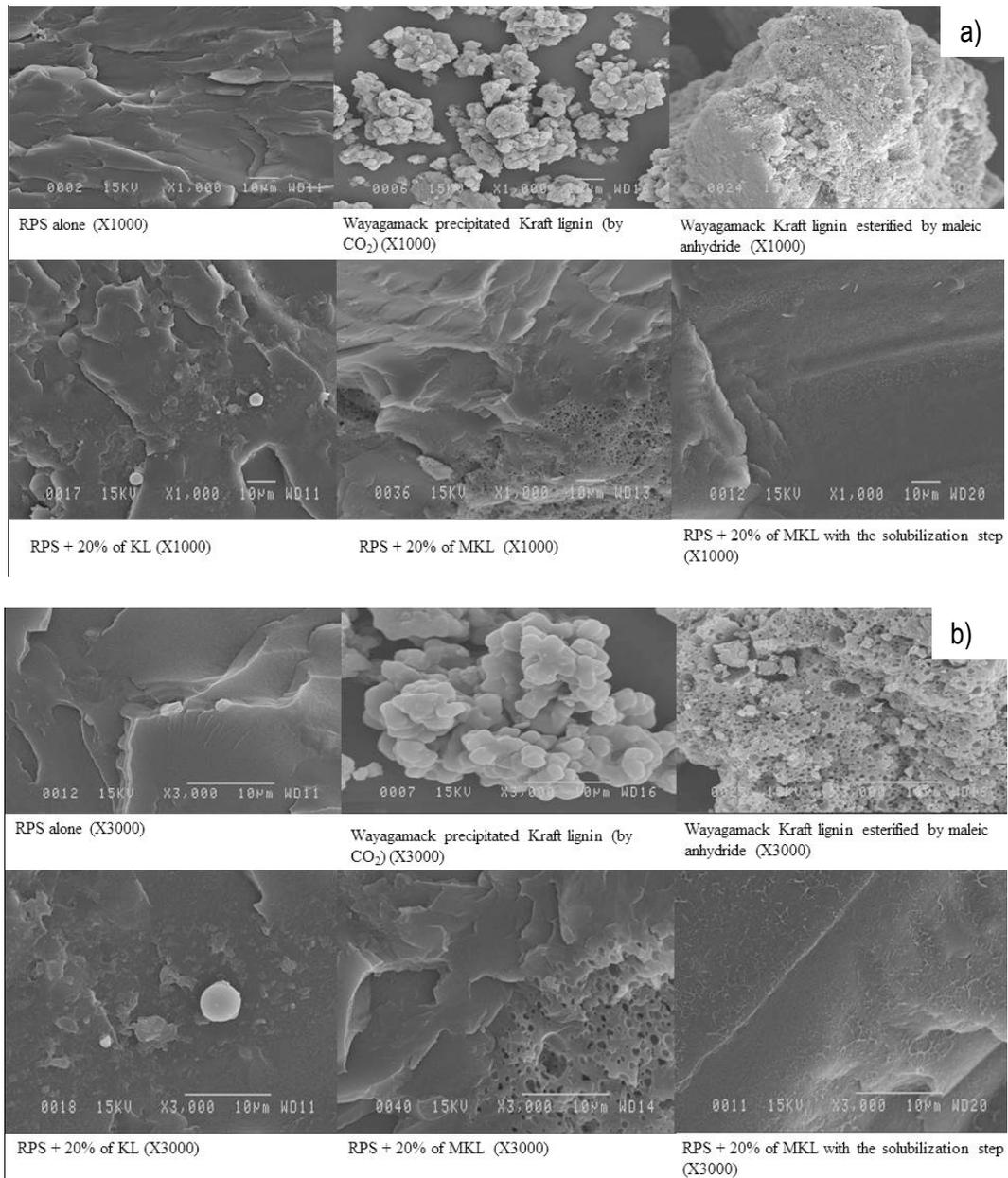


Figure 5.1: Micrographs of recycled polystyrene, unmodified Wayagamack Kraft lignin, esterified Wayagamack Kraft lignin, the composite of recycled polystyrene with 20% of content of these two lignins and the composite with esterified Kraft lignin with a solubilization step a) Zoom: x1000 and b) Zoom x3000.

All the recycled PS composites contained 20% of unmodified or maleic esterified Kraft Wayagamack lignin. The composites with 20% of maleated lignin were formed without or with a solubilization step as indicated on the micrographs. The recycled polystyrene alone exhibits a smooth surface with some impurities. Unmodified Kraft lignin alone is constituted of non-porous small spherical particles which could be agglomerated together. The RPS composite with unmodified Kraft lignin (RPS+ KL) seemed to have a granulated surface due to the presence of unmodified Kraft lignin incrustated in the matrix. Maleated Kraft lignin was constituted of porous wider particles than the unmodified Kraft lignin. The RPS composite with esterified lignin (RPS + MKL) appeared as a smooth and a porous surface. Maleated Kraft lignin seemed to be incrustated in the matrix but the porous structure was not filled with RPS. However for all the composites more for the RPS + MKL, the distribution of lignin particles on the surface of the recycled PS was not uniform. The micrograph of the composite with 20% of maleated Kraft lignin incorporated with a solubilization step showed a surface without any porosity but with filaments on all the surface of the composite. The solubilization step seemed to help the incorporation of the RPS in the porous structure of the esterified Kraft lignin. Also, the most homogeneous surface was observed for the composite with the solubilization step. Intermolecular interactions between unmodified or esterified Kraft lignins and RPS are of van der Waals type and by π - π interactions due to the presence of the aromatic rings in both polymers.

5.5.2 Density

Figure 5.2 shows the density of composites with different concentration of unmodified or esterified Wayagamack Kraft lignin. For both composites with unmodified or esterified Kraft lignin, densities were linearly dependent of the lignin concentration. The densities of the composites RPS +MKL were lower than those of the RPS + KL. It could be explained by the porosity of the esterified lignins still present in the composite as seen on the micrograph. However, for the composite RPS +MKL 20% solubilized, the density was higher than that of the composite with 20% of esterified and even with 20% of unmodified Kraft lignin showing a possible good effect of the application of the solubilization step. The composite containing 20% of maleated Kraft lignin involving the solubilization step seems to be particularly compact.

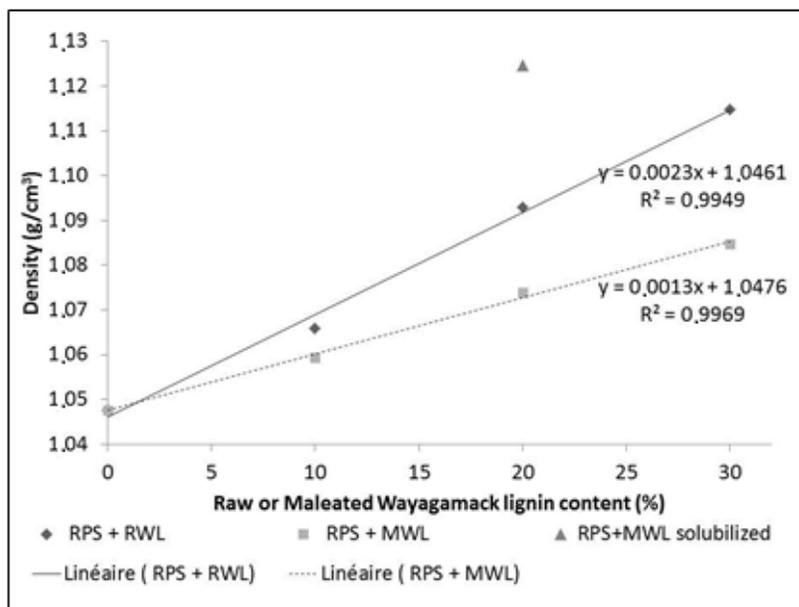


Figure 5.2: Density of the different composites depending on the concentration of the lignins

5.5.3 Mechanical properties of the composites

Table 5.2 shows the results of impact test for composites containing different concentrations of unmodified or esterified Kraft lignins. The addition of 10 and 20% of unmodified Wayagamack Kraft lignin in the composite of recycled polystyrene increased the impact strength compared to the composite based on RPS alone. For composite with 20% of unmodified Kraft lignin content, the impact strength increased by 63% compared to RPS alone. Borsoi et al. (2013) who studied recycled and virgin polystyrene with Curaua fibers, observed also an increase of 11% of the impact strength for the composite with recycled PS containing 20% of fibers compared to the composite with virgin PS and 20% of fibers where the impact strength decreased by 30%. Adding 30% of Kraft lignin caused the impact strength to decrease under the value of the recycled polystyrene alone. For the composite with esterified Kraft lignin, the impact strength values were under those of the recycled polystyrene. Moreover, it seemed to slightly decrease with increasing esterified Kraft lignin content in the composite. This result could be explained by a non-homogeneous mixture formed upon addition of the maleated Kraft lignin in the composite and particularly because of the empty porous system introduced with the esterified Kraft lignin in the composite which is not filled with RPS. In study of the composite obtained with 20% of maleated lignin with a solubilization step, better results were

obtained than for the same composition composite but without this step, with an increase of impact strength of 74%. The solubilization step is therefore necessary to provide a better incorporation of the material in the composite and consequently better strength on impact. Even though the impact strength improved, it is quite similar to that of the composite with 20% of unmodified Kraft lignin. The obtained results show therefore the best improvement of impact strength with unmodified and with maleic esterified Kraft lignins involving the solubilization step, both at 20% content.

Table 5.2: Mechanical properties of RPS composites (impact strength and flexural modulus)

Coding		Impact strength kJ/m ²	Flexural modulus (Gpa)
a	RPS	1.9 ^A (0.2)	3.1 ^A (0.1)
b	RPS+KL 10%	2.2 ^B (0.2)	3.1 ^{AB} (0.1)
c	RPS+KL 20%	3.1 ^C (0.3)	3.4 ^{CD} (0.2)
d	RPS+KL 30%	1.7 ^{AD} (0.2)	3.5 ^D (0.2)
e	RPS+MKL 10%	1.7 ^D (0.2)	3.4 ^{CD} (0.2)
f	RPS+MKL 20%	1.6 ^D (0.1)	3.3 ^{BC} (0.2)
g	RPS+MKL 30%	1.5 ^D (0.1)	3.4 ^{CD} (0.3)
h	RPS+MKL 20% solubilized	3.3 ^C (0.5)	3.3 ^{BC} (0.1)

For each composite, values in brackets are the standard deviation and values followed by the same letter are not significantly different and values followed by different letters are significantly different at 0.05 probability.

Table 5.2 also shows the results on the flexural modulus of studied composites. Upon increase of the unmodified Kraft lignin content to 20% in the composite, the flexural modulus slightly increased by 13% compared to the recycled polystyrene alone. This result is consistent with the study on the composite with polystyrene and Indulin AT Kraft lignin which indicated also an improvement of the flexural modulus when increasing the lignin content (Barzegari et al., 2012). With regard to the composite with esterified lignin, a slight increase of 8% was also observed for the flexural modulus but independent of the quantity of esterified Kraft lignin added in the composite. In this mechanical test, the solubilization step did not seem to have any impact on the result obtained for the composite

with 20% of esterified lignin. Adding unmodified Kraft lignin or esterified Kraft lignin seems to contribute to a slight increase of the plasticity of the composite.

5.5.4 Thermal properties

5.5.4.1 Differential scanning Calorimetry (DSC)

The glass transition temperature (T_g) of different composites are presented in Figure 5.3.

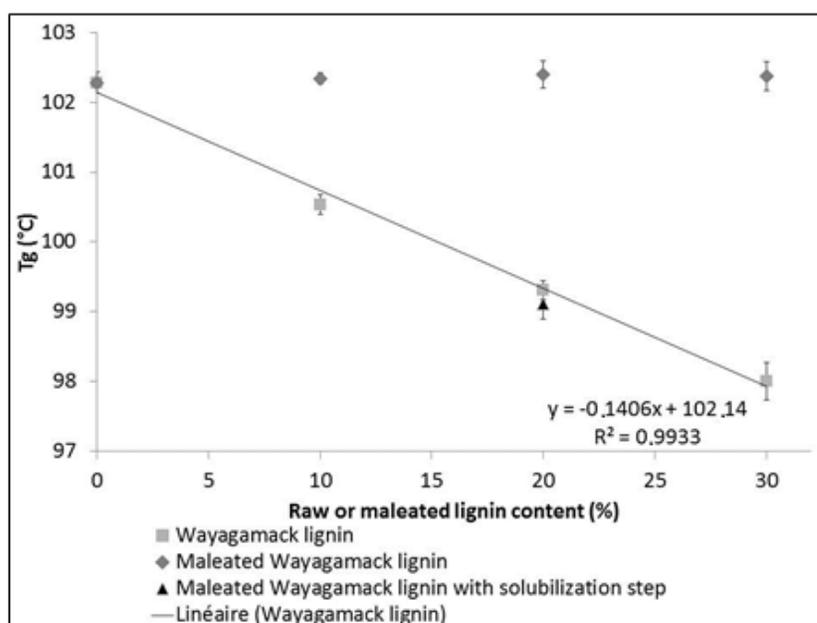


Figure 5.3: Glass transition temperatures of different composites determined by DSC

Composite based on recycled polystyrene alone was determined to have the highest T_g . A decrease of T_g values was observed upon the addition of lignins in composites. The T_g decreased linearly with increasing Kraft lignin content. This observation could confirm a partial mixing between Kraft lignin and recycled polystyrene. This was not observed for all composites containing maleated Kraft lignin for which the T_g value was determined to be the same as that of the composite based on RPS only. This result seems to confirm that unmodified Kraft lignin is better mixed with the matrix than its maleated counterpart. However for the study of the RPS composite with addition of esterified Kraft lignin with the solubilization step, the T_g was determined to be the same as the composite with 20%

of unmodified Kraft lignin. The solubilization step should therefore be necessary to allow better compatibility of the esterified lignin with the RPS matrix.

5.5.4.2 Thermogravimetric analysis (TGA)

The results of TGA measurements under nitrogen are presented in Figure 5.4 demonstrating thermal performance of RPS composites alone and with unmodified Kraft lignin (Figure 5.4a) whereas Figure 5.4b shows the thermal behaviour of RPS composites with and without esterified lignin. Temperature for 5% mass loss was determined to be 251°C for unmodified Kraft lignin and 199°C for maleated Kraft lignin, their degradation occurring up to 700 °C, where 44% of unmodified Kraft lignin and 37% of maleated Kraft lignin remained as a complex reticulant. The degradation of maleated lignin occurred at lower temperature than non modified Kraft lignin. Recycled polystyrene had the highest temperature for 5% mass loss (378°C). Its degradation occurred up to 458°C and 3% of RPS remained at 700°C. The behavior of the composites can be described as a combination of the behavior of RPS and the incorporated lignin. For the RPS containing unmodified Wayagamack Kraft lignin, it seemed that 5% mass loss temperature slightly decreased to 372 – 380°C depending on the quantity of lignins content whereas for the RPS with maleated Wayagamack Kraft lignin, this temperature was even lower between 293 – 373°C. This could be explained by the fastest degradation of the unmodified Kraft lignin and especially of the esterified Kraft lignin. Lisperguer et al. (2013) observed a temperature of degradation higher for 2 and 5% esterified lignin content but at 10% of esterified lignin content. A decrease of the first degradation temperature of the RPS based composites was also observed. The composite degradation was much slower for the composite containing unmodified or esterified Kraft lignin than for the recycled polystyrene alone, especially for the composite formulated with the solubilization step. Finally, for all the composites, the degradation ended around 450°C, the residue mass increased with the content of lignin in the composite. However, the composite of RPS with unmodified Kraft lignin left higher residue mass than with esterified Kraft lignin. This could be explained by a higher thermal resistance of unmodified Kraft lignin at high temperature under nitrogen compared to the esterified lignin which contained more oxygen. The maximal rate degradation temperature of the composite with esterified and unmodified Kraft lignin was a few degrees higher than that of the recycled polystyrene alone (416°C). The

highest temperature (428°C) was determined for the RPS composite containing maleated Kraft lignin introduced through the solubilization step.

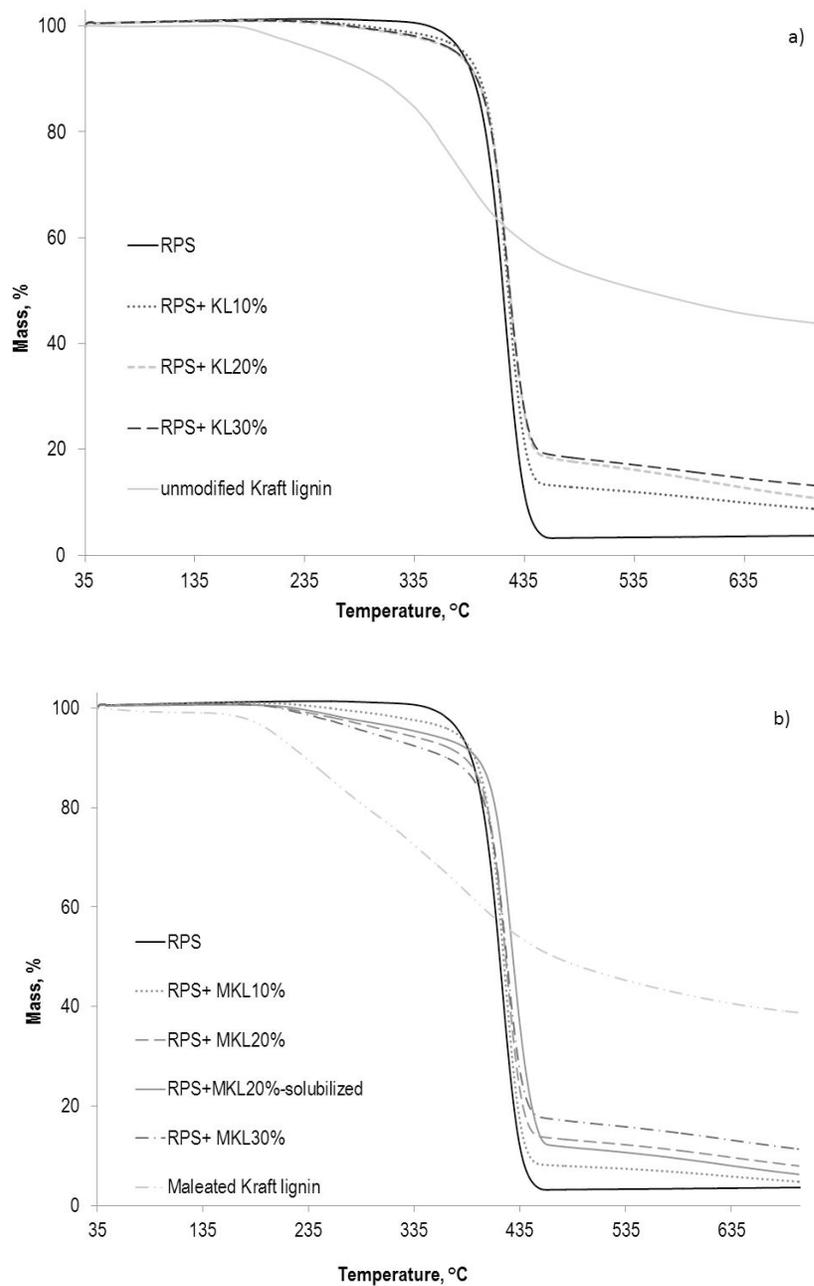


Figure 5.4: TGA curves under nitrogen of a) RPS and composites with unmodified Kraft lignin and b) RPS and composites with esterified Kraft lignin under nitrogen

The results of TGA measurements under air are presented in Figure 5.5 demonstrating thermal performance of RPS composites alone and with unmodified Kraft lignin (Figure 5.5a) whereas Figure 5.5b shows the thermal behaviour of RPS composites with and without esterified lignin.

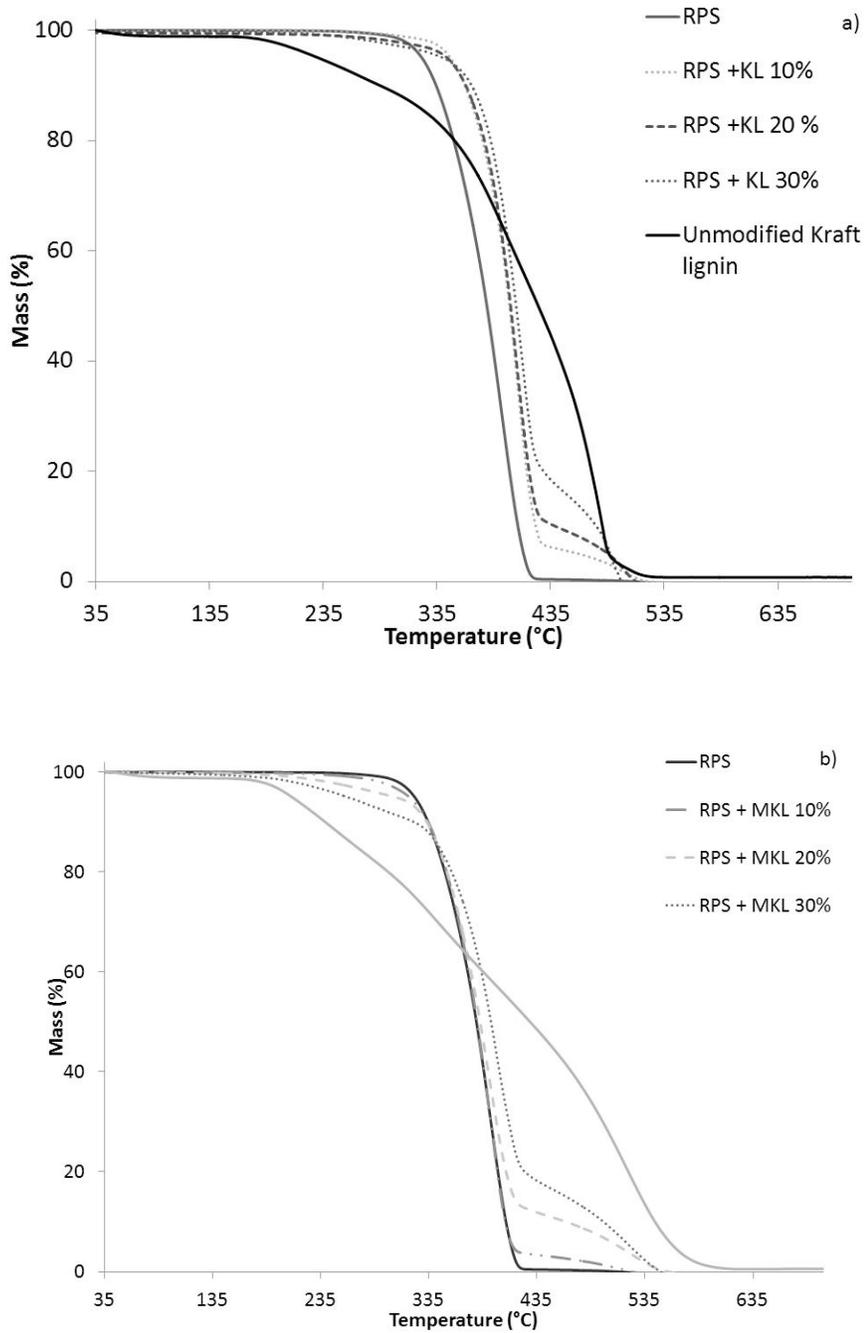


Figure 5.5 : TGA curves under air of a) RPS and composites with unmodified Kraft lignin and b) RPS and composites with esterified Kraft lignin under air

Under air, more differences were observed. While the temperature of 5% mass loss was determined to be 322°C for RPS alone, it was determined to be 231 and 208°C for unmodified and maleated Kraft lignins, respectively. Maleation decreased the thermal stability probably due to the increase of ester and carboxylic bonds in the lignin. This temperature increased for the RPS composites with unmodified Kraft lignin content (341 – 347°C) compared to the RPS alone. For the RPS composite with maleated Kraft lignin, this temperature decreased with the increase of maleated lignin content (260 – 317°C). However, the degradation of lignin containing composites occurred at higher temperature than for the RPS alone. For the composite of RPS and maleated lignin formulated with the solubilization step, the temperature of 5% mass loss was observed to be slightly higher than that of the RPS alone (325°C). This composite had the slowest degradation after 435°C. However at the end, the residue mass was lower than the residue for the composite with 20% of unmodified or maleated Kraft lignins.

The DTG under air results are shown on the Figure 5.6. Figure 5.6a shows the DTG of RPS composite with unmodified Kraft lignin whereas Figure 5.6b shows the DTG of RPS composites with esterified lignin. The maximum degradation rate temperature of 389 °C for RPS alone slightly increased to 402°C for the RPS containing unmodified Kraft lignin, while remaining unchanged for the RPS containing maleated lignins except for the composite RPS+MKL 20% solubilized (404°C). The composites showed further degradation after 435°C. For all the composites with esterified Kraft lignin it seemed to be the degradation of the esterified lignins which determined the curve shape, as shown for the curve of the maleated lignin alone. However for the composites with unmodified Kraft lignins, there could be a degradation of a complex structure of the composite with incorporated lignin because the curve was different from that of the unmodified Kraft lignin or of the RPS alone. Indeed, at high temperature during the melt mixing step, condensations of lignin could occurred (Bridson et al., 2013). These condensed structures could be more difficult to degrade. The incorporation of esterified Kraft lignin in the composite decreased the temperature of 5% mass loss. but slowed down the degradation of the composite compared to the recycled polystyrene alone. However, the solubilization step for the composite with esterified lignin is necessary since this step seemed to contribute to the better thermal properties of the composite formulated. Thus, the temperature of 5% mass loss is slightly higher than that of the recycled polystyrene alone, but lower than that of the composite with unmodified Kraft lignin. Moreover, it exhibited the slowest degradation of all studied

composites. Therefore, as indicated by the thermal properties, unmodified Wayagamack Kraft lignin could be used as an antioxidant in a composite of recycled polystyrene as such an activity had been already demonstrated for Indulin AT lignin in virgin polystyrene (Barzegari et al., 2013). Esterified Kraft lignin could be used as an antioxidant but with a solubilization step prior to formulation of RPS based composite.

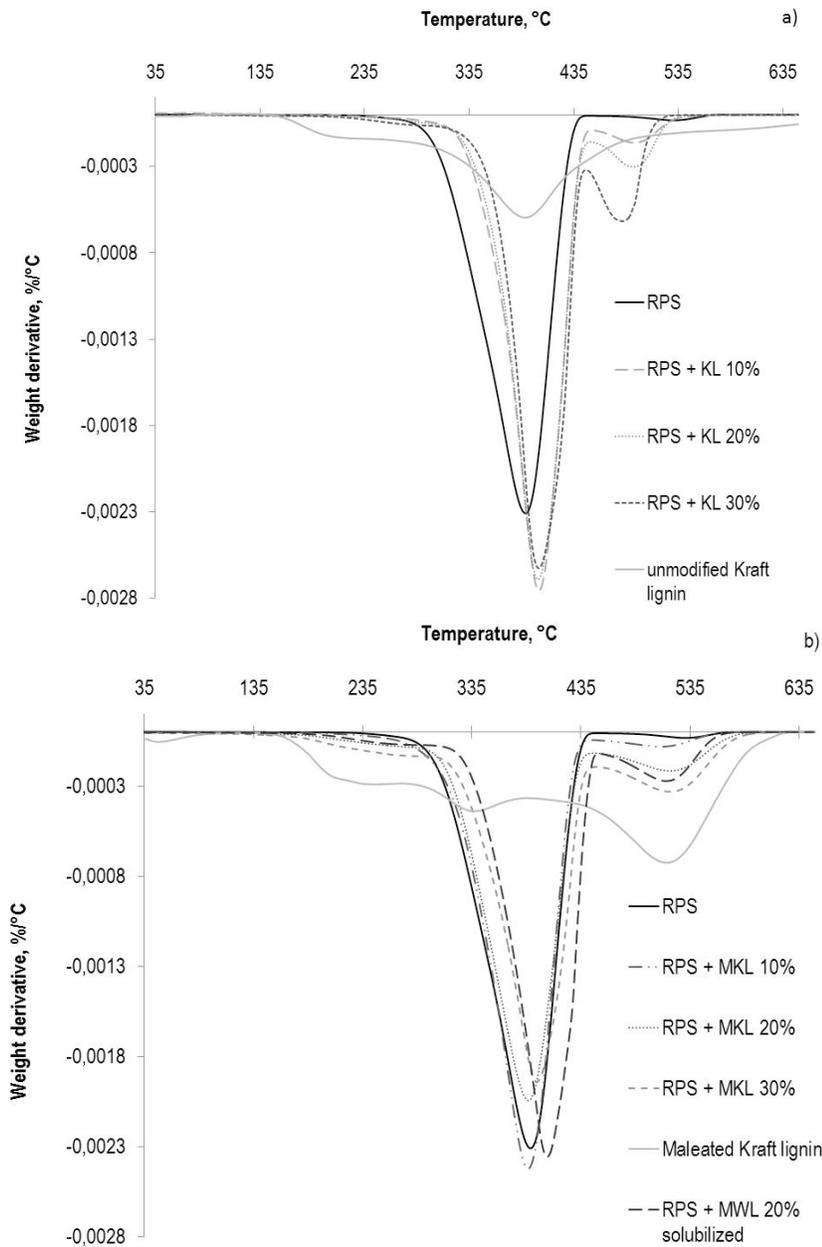


Figure 5.6: DTG curves under air a) for RPS and composites with unmodified Kraft lignin b) for RPS and composites with esterified Kraft lignin

5.6 Conclusion

Different concentrations of unmodified and esterified Kraft lignins (10 – 30%) were incorporated in a composite based on recycled polystyrene. The goal was to determine if these lignin products were relevant as fillers by testing the mechanical and thermal properties. All studied composites were formulated by melt mixing. Mechanical, thermal and morphological properties were studied. The composite with maleated Kraft lignin was determined to have lower impact strength than RPS alone. However, the flexural modulus was slightly improved. The degradation of the composite occurred at lower temperature, but at slightly slower rate than was the case for the composite based on RPS alone. SEM micrographs revealed that the maleated lignin was incorporated on the surface of the RPS, but its porous structure was not filled with RPS which was also confirmed by the low density of these composites. In adding a solubilization step of the maleated lignin and of the RPS before the melt mixing step, the impact strength and the thermal properties of the composite were improved. This improvement could be attributed to the filling of the pores in esterified Kraft lignin by the RPS, which was confirmed by SEM and by the higher density of this composite. This additional step helped to obtain similar results as for the composite containing unmodified Kraft lignin. Indeed, these composites had better mechanical and thermal properties as an increase of 63% of the impact strength, a slight improvement of the flexural modulus of 6-13% and a slower thermal degradation under nitrogen and under air. The decrease of the T_g and the scanning electron micrographs of these composites confirmed a compatibility of the lignin material and the RPS with perhaps a more uniform homogeneity for the composite with the solubilization step. The best composite examined in this study is the composite with 20% of unmodified Kraft lignin. The modification of lignin did not seem to significantly improve the properties of the composites even when the solubilization step was applied and therefore it does not seem to be necessary. The explanation could be found in the condensation reactions of unmodified Kraft lignin occurring during the melt mixing step. This chemical link could create alone a stronger composite than would be possible with chemical modifications such as the esterification of the Kraft lignin with maleic anhydride. Therefore, the formulation of composites based on recycled polystyrene has been demonstrated feasible and 20% of petrol-based polymer is replaced by renewable unmodified Kraft lignin.

Chapitre 6 : Wood particle panels produced with unmodified and esterified Kraft lignin

6.1 Résumé

Une lignine Kraft de feuillus a été estérifiée avec un anhydride succinique. Les lignines Kraft non modifiées et estérifiées ont été analysées chimiquement, thermiquement et morphologiquement. La réaction est observée comme une combinaison de monoestérification et diestérification. La lignine Kraft estérifiée s'est avérée moins stable thermiquement et légèrement moins hydrophobe que la lignine Kraft brute en raison d'une possible monoestérification qui contribuerait à un groupement carboxylique en fin du nouveau groupe ester greffé. La lignine estérifiée s'est avérée plus large et poreuse alors que la lignine Kraft non modifiée était plutôt lisse et agglomérée de petites sphères. Des panneaux de particules de bois ont été fabriqués en utilisant les lignines Kraft non modifiée et estérifiée comme agent liant. Les meilleures propriétés mécaniques ont été déterminées pour les panneaux contenant la lignine Kraft non modifiée. Ainsi, un lien chimique tel que l'auto-condensation de la lignine Kraft non modifiée serait plus adaptée pour son utilisation comme liant dans les panneaux de particules de bois, qu'une liaison ester créée entre la lignine Kraft estérifiée et les particules de bois.

6.2 Abstract

Hardwood Kraft lignin was esterified with succinic anhydride. Esterified and unmodified Kraft lignins were chemically, thermally and morphologically characterized. The esterification reaction was found to be a combination of monoesterification and diesterification. Esterified Kraft lignin was less thermally stable and slightly more hydrophilic than unmodified Kraft lignin since the esterification with cyclic acid anhydride is accompanied by simultaneous carboxylic group liberation. Esterified lignin was more spread and porous whereas unmodified Kraft lignin presented agglomerated dense structure. Wood particle panels were produced with unmodified and esterified Kraft lignins as binders by hot-pressing. The best mechanical properties were determined for the panel containing

unmodified Kraft lignin as a binder. Thus, the condensation reaction of unmodified Kraft lignin seem to be more efficient in compacting the panel structure than ester bonds which could be formed between esterified Kraft lignin and wood particles.

6.3 Introduction

Industrial lignins are available as by-products from pulp and paper industry and only 2% of these lignins is already valorized in different applications (Stewart, 2008; Yuan et al., 2013). One of the most promising valorization is the replacement of a part of phenol by lignin in the phenol formaldehyde resin in the composition of wood panels. Several industrial lignins were already studied for this application like Organosolv lignin (Çetin and Özmen, 2002; Cetin and Ozmen, 2003), Kraft lignin (Kouisni et al., 2011) and lignosulfonates (Doering, 1993). All these studies showed an interest to use lignin in resins. Indeed lignosulfonates have been used for replacement of phenol in resins in commercial application (Doherty et al., 2011). Formaldehyde is used in common adhesives in wood panel industry but it is a toxic compound and it is not environment-friendly. Since a few years, lignins are considered as renewable and formaldehyde-free based adhesives for wood composite products. Mancera et al. (2012) incorporated hydrolyzed alkaline Kraft lignin and purified Kraft lignins (5 – 20% in concentration) in wood fiber panel. Using purified Kraft lignin in wood panel increased mechanical properties up to the requirement of the relevant standard specifications. Nasir et al. (2013) also studied purified Organosolv lignin as an alternative to the synthetic adhesives. Good mechanical properties were observed just slightly lower than in using the urea formaldehyde adhesives, but still higher than the specific directive in the ASTM D1037 standard. Lignins also have been modified and used as binders in binderless wood panel. There are several studies which report modification of Organosolv lignins by glyoxylation in order to become more reactive in the binderless panel (El Mansouri et al., 2010; Ping et al., 2012). The results showed good internal bonding (IB) which satisfied relevant international standard specifications for interior-grade panels. A study demonstrated the importance of chemical reaction between the wood and the binder. Indeed, (Carlborn and Matuana, 2005) used the thermoplastic MAPE and MAPP to react with the hydroxyl groups of wood during extrusion to create covalent bond by esterification. The spectacular improvement of mechanical properties was found for these panels. Our hypothesis was that it would be possible to

modify Kraft lignin in such a way that it would be able to create ester bonds with wood hydroxyls. Cyclic anhydrides have been applied for lignin esterification and were determined to introduce carboxylic acid function along with the ester created (Ahvazi et al., 2011). Thielemans and Wool (2005) esterified Kraft lignin with maleic anhydride using the 1-methylimidazole as a catalyst. They observed that only aliphatic hydroxyls react with the anhydride. Xiao et al. (2001) esterified an oil palm trunk fiber lignin with succinic anhydride in an aqueous system. They confirmed that lignin was only slightly esterified. Bridson et al. (2013) chose to esterify a Kraft lignin by extrusion with succinic anhydride. They confirmed the esterification reaction taking place during extrusion, while noting, however, that condensation reactions seemed also to be taking place. Chatterjee et al. (2014) esterified an Organosolv hardwood lignin with different cyclic anhydride like succinic or maleic anhydride in THF as the solvent and without catalyst. The thermal stability of the esterified lignin was better than the unmodified lignin.

In this study, hardwood Kraft lignin was chosen because of its compatibility with the hardwood used, trembling aspen (*Populus Tremuloides*), for the panel conception. This Kraft lignin was esterified with succinic anhydride. The esterified and unmodified Kraft lignins were characterized by chemical, thermal and morphological analysis to confirm the esterification. For this study, panels were made with trembling aspen wood particles containing unmodified or esterified Kraft lignin. Their mechanical properties were tested in order to compare the performance of the wood panels produced with two different Kraft lignin binders.

6.4 Materials and method

6.4.1 Materials

Windsor Kraft lignin from hardwood was precipitated from black liquor of Quebec Kraft pulp and paper industry (Domtar Windsor) with carbon dioxide and purified to confirm 98% of Klason lignin content as determined in our previous study (Schorr et al., 2014a). For the esterification of the lignin, succinic anhydride (99%), 1, 4-dioxane (99.9%), 1-methylimidazole (99%) and ethyl ether (99.9%) were used from Sigma Aldrich. Trembling aspen wood particles were chosen for the composite

matrix. Hydrated zinc acetate (99%) from Sigma Aldrich was used as the catalyst of the esterification in the composite.

6.4.2 Synthesis of esterified Kraft lignin

Windsor Kraft lignin was esterified with succinic anhydride. A ratio 1/5 w/w of lignin/succinic anhydride was mixed with 1,4-dioxane (20 mL/g lignin) and 1 mL of a solution containing 0.5 g of 1-methylimidazole in 10 mL of 1,4-dioxane was added per g of lignin to catalyze the reaction. The mixture was stirred under nitrogen at 75°C. After 4 h reaction time, the solution was cooled and ethyl ether was added to re-precipitate esterified lignins (60 mL/g lignin). The solution was left at 4°C overnight to allow the settling of the esterified lignin. Lignin was filtrated and washed with water for 10 min three times (60 mL/g lignin) and then filtrated. The esterified lignin was dried first over one night at room temperature and then again overnight in a vacuum oven at 60°C.

6.4.3 Characterization of unmodified and esterified Kraft lignins

The FT-IR measurements were performed with a Fourier Transform Infrared spectrometer (ATR-FT-IR/FT-NIR Perkin Elmer Spectrum 400). The ATR FT-IR spectra were baseline-corrected and normalized at the maximum of absorption at 1506–1512 cm^{-1} which is assigned to the aromatic skeleton stretch. For the kinetic of reaction, HPLC was used to study the consumption of succinic acid during reaction with and without catalyst. For the HPLC analysis, after esterification, solvent was evaporated and water was added to open free succinic anhydride in succinic acid which solubilized in water. Several filtrations, with a 0.45 μm filter of cellulose acetate, a Bond Elut C18 column from Varian and a 0.20 μm filter of polyethersulfone, were performed to separate the precipitated esterified lignin and the succinic acid solubilized and diluted in the water before passing in the HPLC. To quantify succinic acid in the sample, several parameters of HPLC were used: a column Prevail C18 Organic Acid (5 μm , 150 x 4.6 mm), a UV detector (25°C; 210 nm) and the solvent was 100% of water with 0.25 mmol of KH_2PO_4 with a pH fixed at 2.5. The flow rate was 1 mL/min and the injection volume was 20 μL . The calibration was obtained with 7 concentrations of succinic acid solution. A sample of known concentration of succinic anhydride was passed ten times through the different step of dilution and filtration before being analyzed by HPLC. This study helps to quantify the loss of samples during the dilution and the filtration steps. By these results, it was possible to determine the corrective factor. Two kinetics reactions were studied, one without catalyst and one with the catalyst

(1MIM) at different time of reaction. ^1H and ^{13}C spectra were recorded on a 500 MHz Varian at 300 K. Esterified and unmodified Kraft lignins were solubilized in DMSO d_6 (20% of concentration) and chromium acetate (0.01 M) was added to decrease the relaxation time. Chemical shift was referred to the peak of DMSO d_6 (for ^{13}C : 35.51 ppm). For the ^{13}C NMR spectroscopy, a relaxation delay of 1 s, a 45° pulse width, an acquisition time of 1 s and a number of scans of 15 000 were used for each analysis. For the ^1H NMR spectroscopy, a 45° pulse width, an acquisition time of 4 s and a relaxation delay of 5 s with a number of scans of 128 was used for these analysis. ^{31}P NMR spectroscopy was also used to study the remaining OH groups after esterification as described by Argyropoulos (1994). The internal standard used was the N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide at 151.9 ppm. The parameters of the NMR analysis was the same as described by Ahvazi et al. (2011). The chemical shift was calibrated by the phosphorylation product of 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) and water giving a signal at 132.2 ppm. The content of hydroxyls (mmol/g) was obtained by integrating the signals of the spectral region presented in Table 6.1. The result was then divided by the mass of the lignin. For esterified lignin, the hydroxyls content were calculated in taking account only the mass of lignin, without the gain of mass from the esterification.

Table 6.1 : Chemical shifts of hydroxyls and carboxylic acids in the ^{31}P NMR spectra

<i>Hydroxyls and carboxylic acid</i>	<i>Chemical shift (ppm)</i>
Aliphatic hydroxyls	145,5-149
Syringyl hydroxyls	141,5-144
Condensed hydroxyls	141-141,5
Guaiacyl hydroxyls	139,2-140,5
Phenolic hydroxyls	138,8-139,2
Carboxylic acid	134-136

Thermogravimetric analyses were performed on a Mettler Toledo TGA/DTA 851e, using 7 mg of esterified and non-esterified lignin sample to determine the mass loss during heating. Samples were heated from 25 to 1000°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere (nitrogen flow 50 mL/min). Wettability of lignin samples was studied with a Wilhelmy balance. The hydrophobic/hydrophilic behavior of all samples was determined from the contact angle Θ

measurements with water, using a KRÜSS 2570 Processor Tensiometer (KRÜSS, Germany) at 20°C. This method is based on measuring the change in sample mass during adsorption of liquids (Persin et al., 2001). The contact angle between the lignin samples and water was calculated using the Washburn equation (Washburn, 1921). Previously, hexane was used as a completely wetting liquid to determine the constant of capillarity of each sample. The morphology of esterified and unmodified Kraft lignins was studied by a JEOL model JSM-840A scanning electron microscope (SEM). The voltage was 15 kV. Before SEM analysis, lignin samples were coated with gold.

6.4.4 Composite production

Wood particles from trembling aspen (*Populus tremuloids*) were dried 48 h at 103°C to decrease their moisture content around 1%. Lignins were dried one night under vacuum at 60°C. Wood particles, the catalyst (zinc acetate) and the binder (unmodified or esterified Kraft lignin) were mixed at room temperature during 5 min for all the formulations (Table 6.2). Two methods of composite manufacturing were tested. First, the mixture was placed in a mixer (Haake Büchler Rheomix) at 160°C during 5 min with a rotor speed of 60 rpm. Then, panels were pressed at 5 MPa at 193°C during 7 min and cooled during 15 min still under the same pressure.

Table 6.2: Formulation of wood composites for each process used (with and without melt mixing)

Wood particles (wt%)	Unmodified Windsor Kraft lignin (wt%)	Esterified Windsor Kraft lignin (wt%)
100	-	-
90	10	-
80	20	-
70	30	-
90	-	10
80	-	20
70	-	30

The second method skipped the melt mixing stage and the mixture passed directly to the compression of the panels with the same parameters. Panel dimensions were 110x110x4 mm³ with a density of 720 kg/m³. However, the more lignins were incorporated, the more the thickness of the

plates decreased and so the density increased up to 820 kg/m³ for the composites with 30% of Kraft lignins.

6.4.5 Characterisation of composites

The samples for impact and flexion tests were cut with a saw as rectangular pieces (110x12x4 mm³). Charpy Impact test was performed on a Tinius Olsen model Impact 104. A 1 Joule charged was used for the test. Six replicates per formulation were tested to obtain an average of impact strength. Flexural tests were performed on an Instron model 5565 with a 50 N load cell at room temperature and a crosshead speed of 5 mm/min. The test was carried out according to the ASTM D 790, (2010). For each composite, six samples were tested to obtain an average for modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR).

6.5 Results and discussion

6.5.1 ATR-FT-IR spectral analysis

Figure 6.1 shows the FT-IR spectra of unmodified and esterified Kraft lignin. Both spectra showed the characteristic peak of a hardwood lignin at 1596, 1513 and 1422 cm⁻¹ corresponding to the aromatic vibration peaks, at 1325 and 828 cm⁻¹ corresponding to the syringyl groups and the hydroxyls elongation peak at 3400 cm⁻¹. The esterification did not change the main structure of the lignin. However, the spectrum of esterified Kraft lignin shows higher bands near 1750 cm⁻¹ and 1130 cm⁻¹, two specific bands of the ester group. Indeed, the band situated at 1750 cm⁻¹ could regroup the bands characteristics of the C=O elongation in the ester and acid function. C=O ester aromatic elongation appears near 1770 cm⁻¹, C=O ester aliphatic elongation was situated at 1732 cm⁻¹ and C=O carboxylic acid elongation is also situated at 1712 cm⁻¹ (Liu et al., 2008). The second peak at 1130 cm⁻¹ corresponds to the C – O elongation in the ester function. A "bump" is observed towards 2580 – 2650 cm⁻¹ which is characteristic to the elongation of O – H of carboxylic acid. Indeed in the case of monoesterification with a cyclic anhydride, a new carboxylic acid group is liberated along with formation of ester group. However, in the case of diesterification, the released carboxylic acid group would react with another hydroxyl group from lignin.

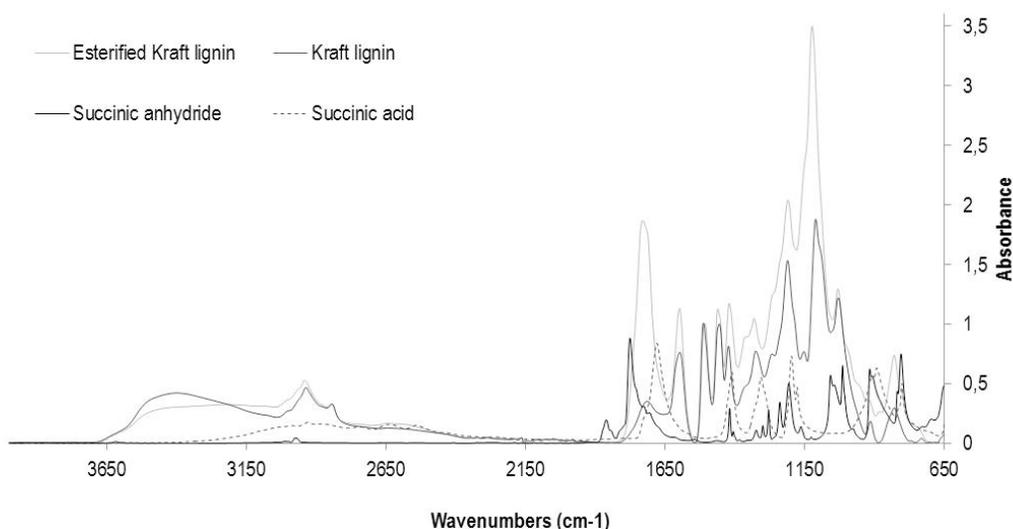


Figure 6.1: FT-IR spectra of esterified and unmodified Windsor Kraft lignins

The esterification could be therefore described as a total monoesterification or as a combination of the two types of esterification. The esterified lignin was determined to be free from unreacted succinic anhydride since no bands have been found at 1850 – 1800, 1053 and 906 cm^{-1} in the FT-IR spectrum. However, during the washing with water, succinic anhydride could have been hydrolyzed to produce succinic acid soluble in water. No succinic acid bands were observed in the spectrum, but their characteristic bands in FT-IR spectrum may be overlapping with the characteristic band of the lignin at 1692, 1416, 1307 and 909 cm^{-1} .

6.5.2 HPLC analysis

Since succinic anhydride was susceptible to hydrolysis in water, producing water soluble succinic acid, a test for succinic acid quantification was designed by HPLC to examine the esterification of Kraft lignin. A kinetic test was performed on esterification of the Kraft lignin without catalyst and with catalyst in order to demonstrate the effect of catalyst on the reaction time. Succinic acid consumption during time is presented in Figure 6.2.

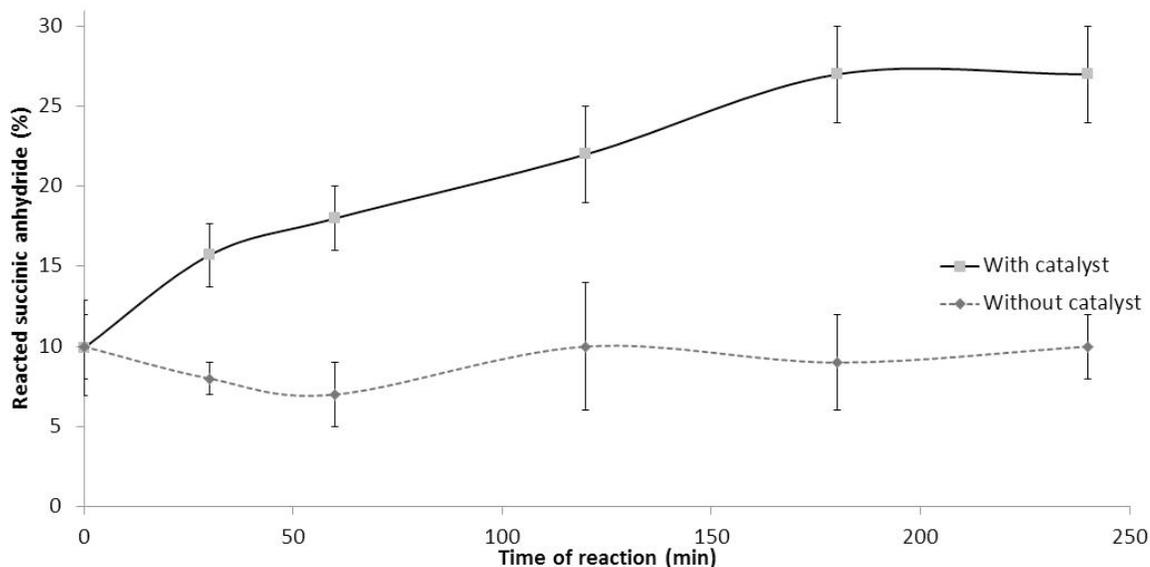


Figure 6.2: Study of reacted succinic acid as a function of reaction time and the presence of the catalyst

Without catalyst, the reaction seem to be complete during the heating, 9% of succinic acid had reacted with lignin after which the concentration of succinic acid remained practically constant with slight fluctuation (Figure 6.2). During the esterification in presence of the catalyst 1-methylimidazole, the acid consumption increased with reaction time to reach a maximum at 3 hours. These results show the importance of using a catalyst for the esterification. This study showed also that the reaction could be stopped after 3 hours of reaction, because then, no more succinic acid was consumed.

6.5.3 ^1H and ^{13}C NMR analyses

Table 6.3 shows the ^1H NMR chemical shifts for unmodified Kraft lignin. Peaks between 6 and 8.5 ppm correspond to aromatic hydrogens. Methoxyl hydrogens are situated between 3 – 4 ppm. The others peaks around 2 – 3 ppm correspond to the aliphatic methyl and ethyl hydrogens. No more conclusions could be confirmed because of wide peaks.

Table 6.3: Chemical shift from ¹H NMR spectra of unmodified and esterified Kraft lignin

Chemical shift (ppm)	Unmodified Kraft lignin	Esterified Kraft lignin
13-11	-	H from carboxylic acid group
6-8.5	Aromatic H	Aromatic H
3-4	H from OCH ₃	H from OCH ₃
2.9-3	-	H near an ester group
2.6-3	H from CH near aromatic ring or from CHOH	H from CH ₂ of succinic ester and free succinic acid
0-2	H from CH ₂ and CH ₃ aliphatic	H from CH ₂ and CH ₃ aliphatic

The ¹³C NMR spectrum of an unmodified lignin is presented in Figure 6.3. According to the literature (Chen and Robert, 1988; Kanitskaya et al., 2012; Wen et al., 2013), the chemical shift occurring between 156 – 102 ppm are attributed to the aromatic carbons. The signals at 140 – 156 ppm are attributed to aromatic carbon bonded to oxygen: the C4 and C3 for guaiacyl and syringyl units and the C5 for syringyl unit. The chemical shifts between 140 – 123 ppm are characteristic for the aromatic carbons C1 and C5 in condensed guaiacyl units. The peaks at 102 – 117 ppm correspond to the aromatic carbons bonded to hydrogens: C2 and C6 for all the units and also C5 non-condensed. The shifts between 61 – 91 ppm are attributed to aliphatic carbons with one hydrogen, bonded to oxygen as in β-O-4 or α-O-4 ether bonds remaining in Kraft lignin after pulping. The shifts between 54 – 58 ppm are attributed to the carbons from the methoxyl bonded to the aromatic ring while those between 50 – 54 ppm are attributed to the carbon from the β-β C-C bonds. Finally, chemical shifts between 49 – 5 ppm correspond to the aliphatic carbons in CH, CH₂ and CH₃ groups not having bonds with oxygen at different positions of the Kraft lignin side chains.

The ¹H NMR results of esterified Kraft lignin are presented in Table 6.3. The same chemical shifts can be observed and correspond to the structure of unmodified Kraft lignin. However, some differences can be observed with the unmodified Kraft lignin. Indeed, the shifts at 11 – 13 ppm correspond to the carboxylic acid groups. This can be due to the opening of the cyclic anhydride when a monoesterification occurred but it also may be originated from free succinic acid still present in the lignin. The shifts between 2.6 and 3 ppm correspond to CH₂ from ester group but it may also originate from the free succinic acid present in the lignin. The chemical shift at 2.90 ppm could correspond to the aliphatic CH groups of the lignin near an ester function. The ¹³C NMR spectrum of

140

the esterified Kraft lignin is presented in the Figure 6.3. The esterified lignin had the same structure of unmodified Kraft lignin. However new peaks appeared to confirm the success of esterification. The shift between 173 and 170 ppm represent the carbon bonding to an ester function. There are three chemical shift areas corresponding to three different carbons bonding to ester function. The chemical shifts occurring at 172 – 173 ppm are attributed to the carbons which were bonded to primary aliphatic hydroxyl before esterification. The chemical shifts between 171 – 172 ppm are attributed to the carbons which were bonded to secondary aliphatic hydroxyl before esterification. Finally, the chemical shifts between 170 – 171 ppm correspond to the carbons which were bonded to phenolic hydroxyl before esterification. Others peaks confirm that the esterification was successful like the chemical shifts between 28 – 30 ppm correspond to the CH₂ present in the ester group and the shifts between 173 – 174 ppm are attributed to the carboxylic acid groups in the monoester obtained. However it may be possible to have free succinic acid, because this small molecule can show two chemical shifts in ¹³C NMR at 173.49 ppm for the carbon from the carboxylic acid and at 28.89 ppm for the carbon from the CH₂. Ester groups and free succinic acid groups were very similar so the peaks could overlap. Chatterjee et al. (2014) also esterified an Organosolv lignin with succinic anhydride but ¹³C NMR spectrum obtained for their esterified Organosolv lignin revealed the same characteristic bands found in our study. If free succinic acids were present in the Windsor Kraft lignin, a washing should be more intense to remove these free small molecules.

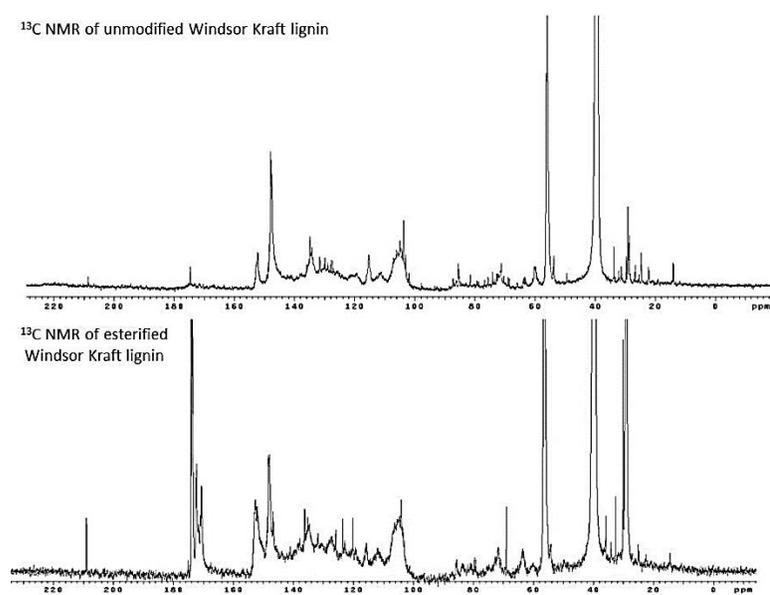


Figure 6.3: ¹³C NMR spectra of unmodified and esterified Windsor Kraft lignins (in DMSO d₆)

6.5.4 ^{31}P NMR analysis

Figure 6.4 shows a ^{31}P NMR spectrum and signal assignments of Windsor Kraft lignin. ^{31}P NMR spectroscopy was applied to determine the concentration of aliphatic, phenolic and carboxylic acid hydroxyls. This analysis allows the esterification of Kraft lignin to be quantified.

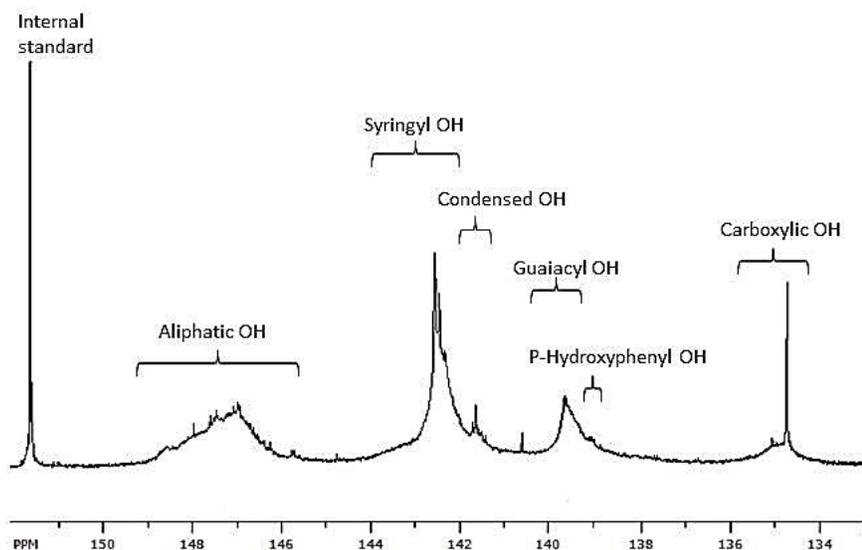


Figure 6.4 : ^{31}P NMR spectrum and signal assignments of Windsor Kraft lignin

Table 6.4 shows the contents and the nature of the hydroxyl groups determined in unmodified and esterified Kraft lignin by ^{31}P NMR. As expected for a hardwood Kraft lignin, more syringyl hydroxyls were determined than guaiacyl hydroxyl groups. The molar ratio H/G/S is calculated to be 5/24/71 which is very similar to the results found by pyrolysis GC-MS for this lignin in a previous study 1/32/67 (Schorr et al., 2014a). The difference between the two results could be explained by the differences inherent to the applied analytical methods: for pyrolysis GC-MS all the units are taken into account, whereas for ^{31}P NMR only the units with free hydroxyls groups are quantified. The total phenolic hydroxyls group contents are also in accordance with the result obtained by UV visible spectrophotometry in a previous work (Schorr et al., 2014a). Unmodified Kraft lignin contains more phenolic hydroxyl than aliphatic hydroxyl groups. It was also determined to contain a small quantity of carboxylic acid.

Table 6.4: Hydroxyl group contents for unmodified and esterified Kraft lignins by ³¹P NMR

	OH, mmol/g							Molar ratio
	Phenolic				Total	Aliphatic Total	Acid Total	
	H ^a	G ^b	S ^c	Condensed				
Unmodified Kraft lignin	0.148	0.662	1.979	0.292	3.081	1.556	0.318	5/24/71
Esterified Kraft lignin	-	0.545	1.514	0.287	2.346	0.441	5.490	0/26/74

^a: p-hydroxyphenyl – OH; ^b: guaiacyl – OH; ^c: syringyl – OH.

After esterification, Kraft lignin hydroxyls content decreased by 40%. The esterification was a success. A decrease by 72% was observed for the aliphatic hydroxyl content whereas only 24% of phenolic hydroxyls reacted. Therefore, the esterification was more efficient on aliphatic hydroxyls than on phenolic hydroxyls groups which was already found for others cyclic anhydrides by different studies (Thielemans and Wool, 2005; Ahvazi et al., 2011). The molar ratio H/G/S was also calculated for the esterified lignin, this ratio did not really change. Thus, the syringyl or guaiacyl hydroxyls reacted similarly with a decrease by 23 and 18% of hydroxyls whereas because of their poor availability, only 2% of the condensed hydroxyls reacted. Carboxylic acid content highly increased after the esterification. It was quite difficult to identify if the acid was from free succinic acid still present in the esterified lignin or from the acid group created by the monoesterification.

6.5.5 TGA and DTG

Figure 6.5 shows the TGA results under nitrogen for the unmodified and esterified Kraft lignins. Esterified lignin deteriorated faster than the unmodified lignin, indeed the temperature for 5% mass loss was 188°C for esterified lignin whereas it was 253°C for unmodified Kraft lignin. This could be explained by the ester bond being thermally more instable than carbon-carbon bond. The DTG results showed for the esterified lignin a first peak at 200°C and a second at 360°C and DTG of unmodified Kraft lignin showed a small peak at 200 °C and a second at 360°C. The first degradation for esterified Kraft lignin could be due to the degradation of the ester fragment but also to the melting of the free succinic acid.

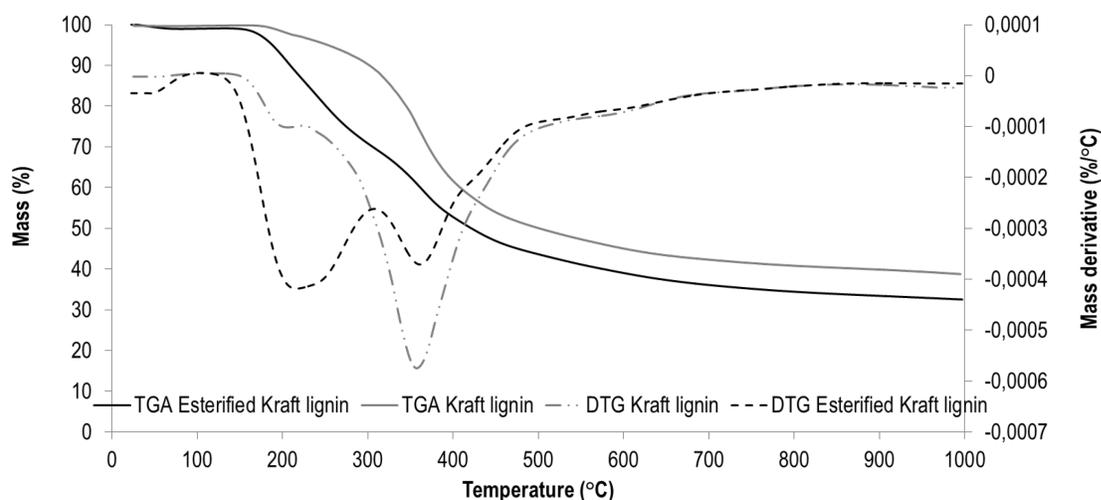


Figure 6.5: TGA and DTG curves of unmodified and esterified Kraft lignin under nitrogen

Indeed, Caires et al. (2010) showed the thermal degradation of succinic acid by TGA and DTG. Two peaks of degradation were observed on DTG at 196 and 250°C, corresponding to the fusion and the evaporation of this molecule. The second peak for the esterified Kraft lignin was the deterioration of the rest of the lignin similar to unmodified Kraft lignin. Focusing only on this result, it showed that unmodified lignin was more thermally stable than esterified lignins. This analysis did not confirm either the presence or not of free succinic acid.

6.5.6 Wettability

Wettability of unmodified and esterified Kraft lignins was studied by the Wilhelmy balance. Unmodified lignin is supposed as non-wettable because of a contact angle with water at 89.9°. For succinated lignin, the contact angle of 81.8° was inferior due to a more important wettability. This new wettability could be explained by the new carboxylic acid groups presents in the lignin due to the esterification. Esterified Kraft lignin was slightly more hydrophilic than unmodified Kraft lignin. However, the presence of these carboxylic acid groups on esterified lignin is of great importance for wood particle board application.

6.5.7 SEM

Figure 6.6 shows the micrographs from samples of unmodified and esterified Kraft lignins.

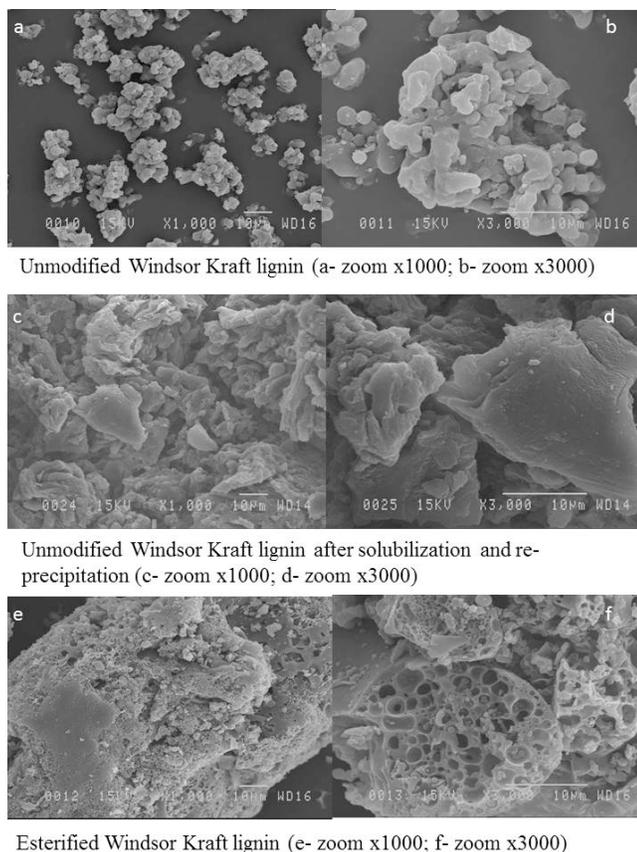


Figure 6.6: Micrographs of unmodified, solubilized and re-precipitated unmodified Kraft lignin and esterified Kraft lignin

Unmodified Kraft lignin particles are smooth and spherical, but agglomerated with a size ranging between 2 and 50 μm with no porosity. A control sample was obtained by a solubilization and re-precipitation of Kraft lignin using the same protocol of esterification, but without incorporating the succinic anhydride. On its micrographs, the particles size distribution was between 30 – 250 μm . These particles were not porous or spherical, but more spread. On the micrographs of the esterified Kraft lignin, less agglomerated particles can be observed. The size range was between 20 – 200 μm . These particles were not spherical or smooth. Moreover, mesoporous elements were observed. The size range found for the esterified lignin could be explained by the inhomogeneous solubilization in dioxane and re-precipitation in ethyl ether, while the porosity can be explained by the esterification itself.

6.5.8 Mechanical properties of composites

Wood composites were produced with unmodified and esterified Kraft lignin as a binder. These lignins were incorporated at different concentrations (10, 20 and 30%). Two techniques were applied for the production of the studied panels: with and without a melt mixing step. The use of unmodified Kraft lignin as a binder could be interesting because of its condensation reactions at high temperatures applied during the panel production. The use of esterified lignin with a cyclic anhydride was hypothesized to create new covalent bonds between carboxylic acid from the esterified lignin and wood hydroxyls. The mechanical properties studied were impact strength (Figure 6.7), modulus of elasticity (Figure 6.8) and modulus of rupture (Figure 6.9). Wood composite without binder showed an important decrease of the panel impact strength with the melt mixing step. The explanation could be a degradation of the wood during this step. By this technique, only wood containing 10% of unmodified Kraft lignin showed impact strength higher than that of wood panel without binder. This melt mixing step decreased the properties of the panel. Without the melt mixing step, impact strength of all composites were higher or equal of the wood panel reference without binder. However, the wood panel with esterified lignin did not show important differences with the reference whereas composites containing unmodified Kraft lignin showed improvement of impact strength from 156% up to 215%. The best performance was registered for the composite with 20% of unmodified lignin.

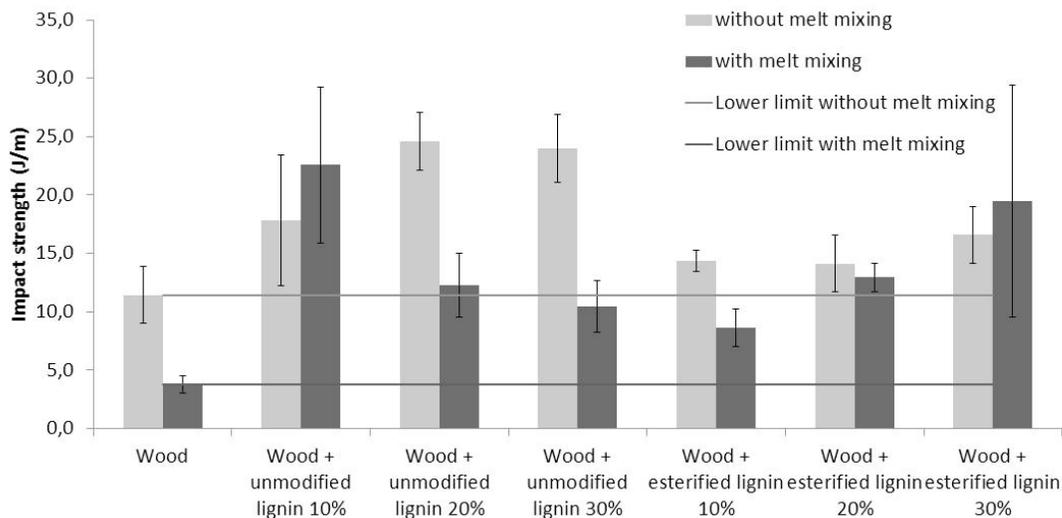


Figure 6.7: Results on the impact strength of the wood composites according to the binder and the different process used

Figure 6.8 and Figure 6.9 show respectively MOE and MOR of the wood composites produced in this study. Wood panel with the melt mixing step was not studied because of its high friability: no tests were completed.

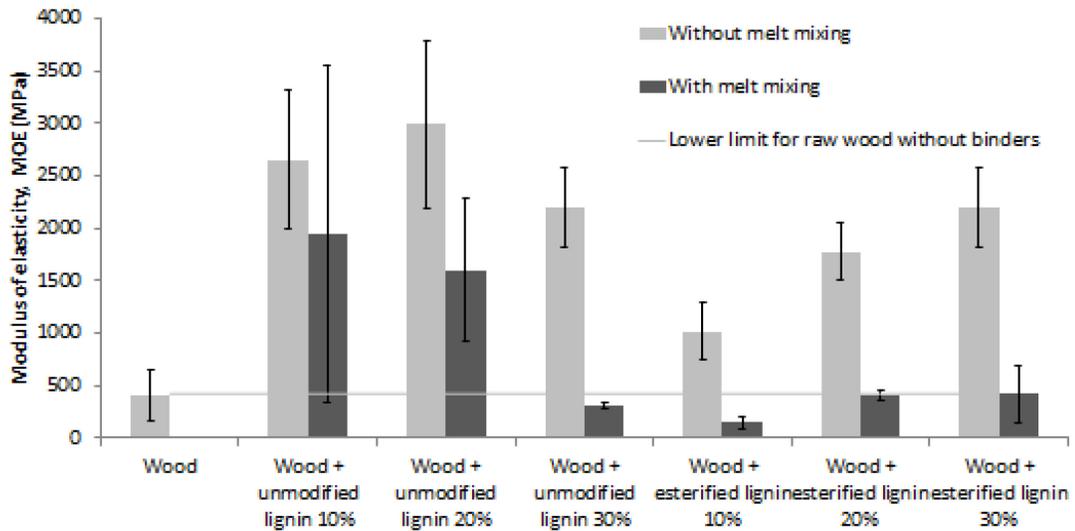


Figure 6.8: Average modulus of elasticity (MOE) of wood composites according to the binder and the process used

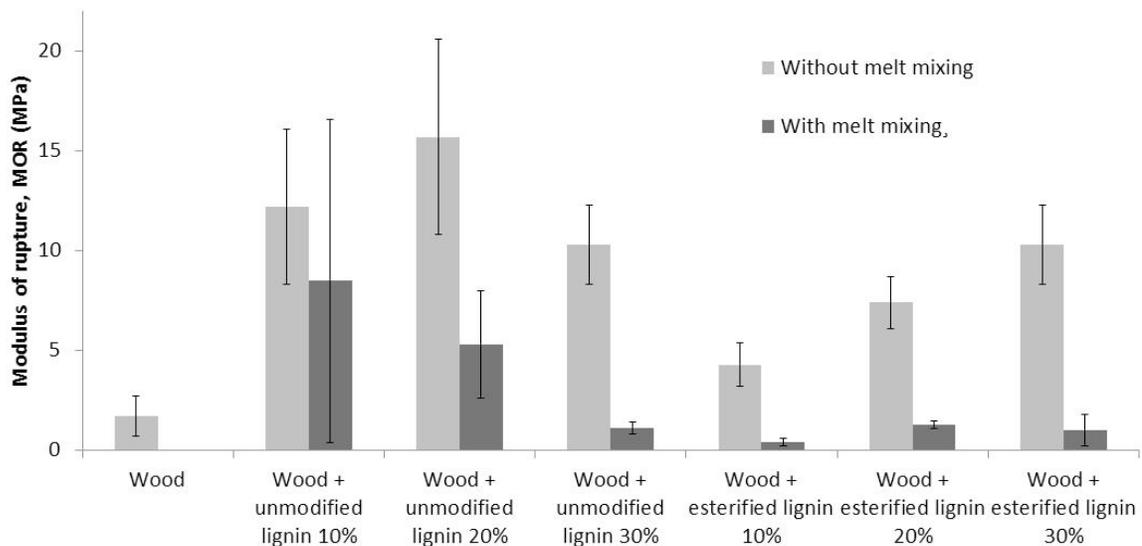


Figure 6.9: Average modulus of rupture (MOR) of wood composites according to the binder and the process used

The test of panel with unmodified and esterified Kraft lignins with melt mixing step showed MOR and MOE weaker than those of the wood panel without melt mixing step. In Carlborn and Matuana (2005)

study, the melt mixing step did not decrease the properties because of the MAPE or MAPP used which is a thermoplastic. As lignins are not thermoplastic, the melt mixing step applied in our study produced worse results than without this step.

For the second technique (without the melt mixing step), MOR and MOE of wood panels with esterified Kraft lignins showed improvements with increase of esterified lignin content. However, the wood panel with unmodified Kraft lignin was determined to have even better properties than with esterified lignin content. Indeed, with unmodified Kraft lignin, the MOE increased by up to 730% and the MOR by up to 920% compared to the values of the wood panel reference without binders. Standard deviations were quite important. This could be explained by a non-homogeneous distribution of Kraft lignins in the wood panel. However, it is quite safe to conclude that the esterified Kraft lignin was not better than unmodified Kraft lignin use as binder wood panel production developed in this study. This could be explained by the presence of free succinic acid, which could have interfered with the OH of the wood, but it could also be due to the diesterification of Kraft lignin leaving few free carboxylic acids available to react with wood hydroxyls. However, this study is confirming that an industrial Kraft lignin could be an interesting binder for wood panels production. Mancera et al. (2012) showed also better mechanical properties for the wood fiber panels produced with purified unmodified Kraft lignin compared to the binderless wood fiber panel. (Nasir et al., 2013) also showed an improvement of the mechanical properties in increasing Organosolv lignin content to 15%.

6.6 Conclusion

This research was focused on using hardwood Kraft lignin as a binder in wood particleboard. Unmodified Kraft lignin was studied because of its possible self-condensation during the pressure heating applied for the wood panel production, while the esterified Kraft lignin was examined because of the possible esterification between carboxylic acid created upon cyclic anhydride esterification of the Kraft lignin and the wood hydroxyls. The esterification of Kraft lignin by succinic anhydride was confirmed by FT-IR and by NMR spectroscopy especially ³¹P NMR. 40% of hydroxyls groups reacted. The esterified Kraft lignin was less thermally stable and hydrophobic than the unmodified Kraft lignin due to the presence of new ester groups accompanied with carboxylic acid groups. Moreover, the results of the esterified Kraft lignin analysis could not exclude the presence of free succinic acid

which, if present, could also decrease the thermal properties and increase the wettability of esterified lignin. The mechanical properties of wood particleboards showed that the melt mixing step degraded wood and lignins so that the mechanical properties of the panels decreased. Without this step, impact strength was higher for unmodified Kraft lignin panel than for those produced with esterified Kraft lignin. Adding lignins, both unmodified and esterified in wood particleboard, improve the MOE and MOR of the resulting panels. However, better results were obtained for the wood panels produced with unmodified Kraft lignin than for the wood panels produced with the esterified Kraft lignin. This could be explained by the free succinic acid remaining in lignin samples after esterification which could create interference or because of the diesterification which could decrease the potential of esterified lignin to react with the hydroxyl groups of the wood. The composite with the best mechanical properties produced in this study was that of wood particles containing 20% of unmodified Windsor Kraft lignin.

Conclusions générales

L'objectif général de cette recherche était de précipiter la lignine Kraft de la liqueur noire, en utilisant le CO₂, pour pouvoir valoriser la lignine ainsi obtenue et assurer des revenus additionnels à l'industrie papetière, dans une démarche de bioraffinage intégré. Cela pourrait mener au développement d'applications pour les lignines dans les nouveaux biocomposites en contribuant à la séquestration de gaz à effet de serre de deux façons : en utilisant le CO₂ pour la précipitation des lignines et aussi en remplaçant une partie des polymères d'origine synthétique par des polymères d'origine naturelle, ayant pour conséquence une diminution de l'empreinte de carbone. Plus particulièrement, les objectifs de cette thèse étaient tout d'abord de précipiter des lignines Kraft provenant d'industrie papetière Québécoises selon un procédé inspiré par un procédé vert breveté (Lignoboost®), de les purifier efficacement et de les comparer à d'autres lignines industrielles de différentes origines. Ces lignines ont été estérifiées par deux anhydrides cycliques et caractérisées. Enfin, afin de donner un caractère moins fondamental à cette thèse, deux voies de valorisations des lignines Kraft précipitées dans nos laboratoires ont été développées dans des applications peu étudiées à ce jour. Une première application était la valorisation de la lignine Wayagamack de résineux dans des composites de polystyrène recyclé et la deuxième application était la valorisation de la lignine Windsor de feuillus dans des panneaux de particules de bois comme agent liant. Au regard des résultats de ces recherches, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- 1) La précipitation des lignines Kraft Wayagamack et Windsor s'est effectuée dans nos laboratoires par un procédé vert utilisant le dioxyde de carbone (inspiré par Lignoboost®). Ces lignines ont par la suite été purifiées à l'aide d'un procédé simplifié. En effet, le fait de sécher les lignines précipitées avant purification et de diminuer la concentration de solution acide utilisée pour le lavage a permis de diminuer la quantité de solvant (solutions d'acide sulfurique à 1 M et eau déminéralisée).
- 2) La caractérisation effectuée dans le chapitre 4 de ces lignines Kraft a montré une très bonne pureté des lignines avec des propriétés similaires aux lignines Kraft commerciales. En comparant avec la littérature, nous nous apercevons que sans avoir fait une étape d'oxydation de la liqueur noire avant précipitation des lignines par le dioxyde de carbone, la lignine Kraft Wayagamack (de résineux) obtient les mêmes propriétés (pureté, masse

moléculaire, taille et forme des particules) que la lignine Kraft de résineux obtenue par une même précipitation, mais avec une étape d'oxydation supplémentaire sur la liqueur noire (Kouisni et al, 2012). Cependant, on constate que l'on utilise plus de dioxyde de carbone (à hauteur de 0,9 kg/kg pour 0,2 – 0,3 kg/kg) pour la précipitation et plus d'acide sulfurique pour le lavage, mais autant d'eau. L'utilisation plus importante de dioxyde de carbone n'est pas un problème en soi car le but est de séquestrer le maximum de dioxyde de carbone durant le procédé. Il faut savoir que pour oxyder la liqueur noire, les auteurs ont aussi utilisé d'autres produits chimiques non énoncés dans la publication, qu'il faudrait prendre en compte pour une étude comparative totale. Notre procédé, bien que non révolutionnaire, est très simple et facile à appliquer dans une industrie ne nécessitant que du dioxyde de carbone (déjà disponible au sein de l'usine Kraft), de l'acide sulfurique à 1 M et de l'eau déminéralisée.

- 3) L'étude de la caractérisation des cinq lignines industrielles à notre disposition nous a montré les possibilités de valoriser toutes ces lignines. Cependant, ces caractérisations nous ont aussi montré que la structure des lignines industrielles dépendait de leur origine, du procédé industriel utilisé et du procédé de précipitation et de purification de la lignine. Il a donc été important de noter que ces cinq lignines étudiées dans le chapitre 4 ne peuvent pas toutes être valorisées pour les mêmes applications.
- 4) Effectivement, la lignine pyrolytique, en partie responsable des problèmes d'instabilité thermique et de la haute viscosité des bio-huiles, pourrait être récupérée et valorisée dans plusieurs domaines. En raison de sa faible masse moléculaire et de sa teneur en unité p-hydroxyphényle, cette lignine pourrait être dépolymérisée dans le but de produire des composés aromatique, phénolique ou encore carbonisée par la suite dans le but d'obtenir des fibres de carbone. Elle pourrait aussi être utilisée comme antioxydant, stabilisateur UV ou retardateur de flamme dans des polyoléfines. Cependant, cela nécessiterait une étape de purification assez intensive à cause de sa pureté plus faible que les autres lignines industrielles étudiées dans ce chapitre.
- 5) La lignine Soda pourrait aussi être utilisée pour isoler des composés aromatiques et phénoliques en raison de sa proportion importante de composés phénoliques. Cette lignine est déjà utilisée dans les résines phénol-formaldéhyde mais une étude plus poussée pourrait

se faire sur l'utilisation de la lignine Soda comme adhésif naturel. Évidemment, cette lignine Soda pourrait aussi être intéressante pour être utilisée comme antioxydant ou retardateur de flamme dans des polyoléfinés.

- 6) Dans le chapitre 4, avec leur masse moléculaire importante, une meilleure stabilité thermique et la présence de groupements hydroxyles pour une estérification, les lignines Kraft sont les mieux adaptées pour être utilisées avec des composites.
- 7) Dans le chapitre 5, les lignines Kraft Indulin AT, Windsor et Wayagamack ont été estérifiées par anhydride maléique. L'estérification a été confirmée par FT-IR, mais aussi par RMN du carbone 13. Après modification, la stabilité thermique a légèrement diminué pour les lignines Kraft de résineux, alors que pour la lignine de feuillus, celle-ci a légèrement augmenté. Il faut savoir que les lignines de résineux sont très condensées comparé aux lignines de feuillus en raison de l'absence des unités syringyles dans la macromolécule. L'estérification a pu créer des fragilités dans cette condensation diminuant la stabilité thermique de la lignine de résineux. La condensation des lignines de résineux pourrait aussi être plus problématique pour le lavage de l'acide maléique et donc il pourrait rester des molécules libres d'acide maléique dans la lignine estérifiée qui faciliterait la dégradation thermique à des températures de 200°C. Le spectre FT-IR et les spectres RMN montrent la présence de groupements acides carboxyliques. Ces groupements peuvent être présents en raison d'une monoestérification de l'anhydride maléique sur la lignine. Il est alors intéressant d'utiliser ces lignines estérifiées dans une matrice contenant du polyéthylène de haute densité et des fibres lignocellulosiques. Effectivement, la structure de la lignine avec sa nouvelle chaîne insaturée peut montrer une certaine compatibilité avec le polyéthylène de haute densité et la présence des nouveaux groupements carboxyliques peut permettre des réactions d'estérification entre la lignine et les groupements hydroxyles des fibres lignocellulosiques. La présence possible d'acide maléique libre n'est pas un problème pour la fabrication du composite car, lors de l'étape du mélangeur interne, la température de chauffe (160°C) est supérieure à la température d'ébullition de l'acide maléique (135°C). Celui-ci sera alors évaporé.

8) Dans le chapitre 6, l'utilisation de la lignine brute et maléatée comme agent de remplissage dans une matrice de polystyrène recyclé a été étudiée. La lignine Wayagamack non modifiée et estérifiée par anhydride maléique a été choisie. Une lignine de résineux telle que la lignine Wayagamack est plus condensée qu'une lignine de feuillu telle que la lignine Windsor. De plus, en raison de sa masse moléculaire plus élevée que celle des autres lignines Kraft dont la lignine commerciale Indulin AT, il semblait intéressant d'utiliser la lignine Wayagamack dans ce composite. Avec la lignine maléatée ayant une structure poreuse, on s'attendait à ce que la matrice de polystyrène recyclé s'incorporerait dans les pores lors de l'étape du mélangeur interne. De plus, la présence d'une double liaison supplémentaire pourrait augmenter l'importance des interactions π - π . Les résultats du chapitre 6 ont montré que l'ajout de la lignine Wayagamack améliore les propriétés mécaniques et thermique du composite, surtout pour 20% en concentration de lignine. En revanche, l'ajout de lignine maléatée n'améliore ni les propriétés mécaniques ni les propriétés thermiques. Les résultats peuvent être expliqués par la compatibilité des lignines avec le polystyrène recyclé. Effectivement, par l'observation au MEB et l'étude de la densité des composites, nous avons observé une meilleure compatibilité de la lignine non modifiée que de la lignine estérifiée. Contrairement à notre hypothèse de départ, le polystyrène recyclé n'est pas incorporé dans les pores de la lignine estérifiée après l'étape du mélangeur interne ou encore du moulage des plaques. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le polymère fondu n'a pu rentrer dans les pores de la lignine estérifiée à cause de leur faible dimension. Pour contrer ce problème, une étape supplémentaire de solubilisation a été réalisée pour le composite de polystyrène recyclé contenant 20% de lignine estérifiée. Les résultats pour ce composite ont montré une imprégnation du polystyrène recyclé dans les pores de la lignine estérifiée, augmentant ainsi la densité du composite et le rendant plus homogène à sa surface. Les propriétés mécaniques et thermiques ayant été améliorées, ce composite a donné les mêmes résultats que le meilleur composite contenant la lignine non modifiée (20% en concentration). Le point important à retenir pour cette étude est que la lignine Kraft de résineux non modifiée est la mieux adaptée pour être utilisée comme agent de remplissage. En effet, pendant l'étape du mélangeur interne, la lignine Kraft non modifiée peut subir des condensations supplémentaires qui rendrait le composite plus compacte et donc plus résistant. La lignine estérifiée, en raison de sa modification chimique, ne pourrait plus subir ces condensations

dans le mélangeur. Le seul moyen d'améliorer les propriétés du composite contenant la lignine estérifiée était l'étape de solubilisation précédant l'étape du mélangeur interne. Pour les composites de polystyrène recyclé contenant de la lignine, il est important de prendre en compte les liens physiques (condensation et incorporation du polystyrène recyclé dans les pores) reliant les lignines au polystyrène recyclé pour obtenir un composite plus compacte et donc plus résistant mécaniquement.

- 9) Pour le chapitre 7, nous avons voulu étudier la valorisation de la lignine de feuillus Windsor comme agent liant dans des panneaux de particules de bois. La lignine Windsor a été estérifiée par l'anhydride succinique et comparée à la lignine non modifiée. L'estérification a été confirmée quantitativement par RMN du phosphore. Effectivement, 74% des hydroxyles totaux ont réagi. De plus, pour 1 mmol d'hydroxyle disparu, 0,6 mmol de groupement acide carboxylique est apparu. Ce résultat montre que la réaction n'a pas été uniquement une monoestérification, mais plutôt une combinaison entre des monoestérifications et des diestérifications. Cependant, cette estérification a réduit les propriétés thermiques de la lignine en comparaison à la lignine non modifiée. Les résultats obtenus dans le chapitre 7 ont montré que le procédé de fabrication des panneaux de particules de bois était important à prendre en compte car il pouvait être la cause de la diminution des propriétés mécaniques. Effectivement, le fait d'ajouter l'étape du mélangeur interne à 160°C pour faciliter les réactions d'estérification entre la lignine estérifiée et le bois, a en fait diminué les propriétés mécaniques des panneaux. Cette étape a dégradé le bois et les lignines. L'étape avait été ajoutée selon l'étude de Carlborn et Matuana (2005). Cependant, leur résultat avait montré de bonnes propriétés mécaniques en raison de l'agent thermoplastique qu'ils avaient utilisé (MAPE ou MAPP). Avec des produits non-thermoplastiques comme les lignines, il est nécessaire de réduire les étapes de dégradation du bois à seulement l'étape de pressage du panneau. Les résultats ont aussi montré que l'ajout de 20% de la lignine Windsor non modifiée a amélioré toutes les propriétés mécaniques. L'ajout de la lignine estérifiée a montré certaines améliorations, surtout les modules d'élasticité et de rupture. Cependant, ces résultats se sont avérés moins bons que ceux obtenus avec la lignine non modifiée contrairement à notre hypothèse de départ. En effet, on s'attendait à ce que la lignine estérifiée donne de meilleurs résultats en raison des possibles réactions d'estérification entre

les hydroxyles du bois et les groupements carboxyliques de la lignine. Ceci peut être expliqué par le temps de réaction de l'estérification de la lignine trop long, en raison des résultats observés par HPLC indiquant une réaction terminée au bout de 3 heures. La dernière heure de réaction a pu privilégier les réactions de diestérifications, réduisant ainsi la quantité de groupements carboxyliques présents dans la lignine estérifiée. De plus, la réaction entre les groupements acides de la lignine et hydroxyles du bois était peut-être trop lente pour avoir lieu uniquement lors du temps de pressage. Avec des réactions de condensation possibles à de hautes températures, la lignine non modifiée est une meilleure candidate pour jouer le rôle de liant dans le panneau de particules de bois. Le lien physique comme la condensation a été, dans cette étude, plus fort que le lien chimique comme l'estérification entre le bois et son liant. Cependant, il pourrait être intéressant de poursuivre cette étude de réaction chimique entre la lignine et les groupements fonctionnels du bois mais avec des fonctions plus réactives que les acides carboxyliques.

Ces résultats nous ont montré l'aptitude de la lignine à être estérifiée, mais surtout qu'il est très important de prendre en compte la lignine Kraft non modifiée qui peut être un atout indéniable dans les composites en raison de sa possible condensation lors des étapes de mélangeur à chaud ou encore de pressage.

Pour des études futures, d'autres formes de valorisation peuvent être envisagées avec les lignines industrielles autres que les lignines Kraft. Effectivement, les travaux de recherche sur le polystyrène recyclé sont prometteurs. Il pourrait être intéressant d'effectuer des recherches approfondies avec la lignine brute, comme par exemple, utiliser l'étape de solubilisation avant le mélangeur ou en remplacement du mélangeur. Cette étape pourrait permettre de mieux homogénéiser le composite et donner des propriétés mécaniques plus intéressantes encore. Il pourrait aussi être intéressant d'essayer une autre modification sur la lignine, mais cette fois-ci avec des anhydrides linéaires contenant des noyaux aromatiques pour ne pas avoir la présence de ces groupements acides et pour ne pas diminuer la teneur en unités aromatiques pour garder l'affinité avec le polystyrène. En ce qui concerne les panneaux de particules de bois, cette étude était une étude préliminaire visant à évaluer des possibilités d'axes de recherche. Il serait intéressant de poursuivre cette recherche avec la lignine Kraft non modifiée en fabriquant des panneaux et en étudiant d'autres propriétés mécaniques telle que la cohésion interne, les modules en flexion et aussi l'absorption d'eau (retrait et

156

gonflement). Ces résultats devront être comparés avec ceux d'un même panneau utilisant cette fois-ci une résine classique de type formaldéhyde et d'étudier la possibilité d'utiliser ce composite sans formaldéhyde selon les normes ANSI. Une comparaison avec une lignine Kraft de résineux, qui peut être plus condensée que la lignine de feuillus, pourrait être effectuée pour savoir laquelle des deux lignines est la plus apte à être utilisée comme liant dans les panneaux de particules de bois. Il pourrait aussi être intéressant de modifier la lignine. Cependant, il est important de prendre en compte son inhomogénéité. C'est d'ailleurs cette inhomogénéité qui la rend non-thermoplastique, atout pourtant intéressant pour une utilisation en tant qu'agent liant. Il pourrait être intéressant d'étudier d'autres modifications chimiques de la lignine par exemple, au lieu d'ajouter un acide en bout de chaîne, plutôt ajouter un anhydride dans le but de favoriser la réaction d'estérification entre la fonction anhydride dans la lignine et la fonction hydroxyle dans le bois. Des études supplémentaires pourraient être faites pour apporter une propriété thermoplastique à la lignine telle que le greffage de MAPE ou MAPP sur la lignine ou encore d'utiliser un liant avec deux produits, MAPP et lignine à différentes proportions. Il serait aussi nécessaire d'approfondir l'étude sur la valorisation de la lignine pyrolytique et la lignine Soda.

Bibliographie

- Adler, E., 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. *Wood Sci. Technol.* 11, 169–218.
- AFPA-American Forest & Paper Association, 2003. Final Data Summary for Spent Pulping Liquor, cas No. 66071-92-9.
- Ahvazi, B., Wojciechowicz, O., Ton-That, T.-M., Hawari, J., 2011. Preparation of Lignopolyols from Wheat Straw Soda Lignin. *J. Agric. Food Chem.* 59, 10505–10516. doi:10.1021/jf202452m
- Alkdaj, S., 2009. Chapter 8 Pulp and paper demand deteriorates as global economic crisis takes hold: Markets for paper, paperboard and woodpulp, 2008-2009, in: *Forest Products Annual Market Review 2008-2009*. UNECE, New York and Geneva, pp. 85–96.
- Antich, P., Vázquez, A., Mondragon, I., Bernal, C., 2006. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 37, 139 – 150. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.12.002
- Argyropoulos, D.S., 1994. Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Lignins, a New Tool for the Lignin Chemist. *J. Wood Chem. Technol.* 14, 45–63. doi:doi.org/10.1080/02773819408003085
- Argyropoulos, D.S., Menachem, S.B., 1997. Lignin, in: *Advances in Biochemical and Engineering/biotechnology*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 127–158.
- Argyropoulos, D., S., Sun, Y., Palus, E., 2002. Isolation of Residual Kraft Lignin in High Yield and Purity. *J. Pulp Pap. Sci.* 28, 50–54.
- Argyropoulos, D., 1994. quantitative phosphorus-31 NMR analysis of six soluble lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 14, 65–82. doi:http://dx.doi.org/10.1080/02773819408003086
- Asikkala, J., Tamminen, T., Argyropoulos, D.S., 2012. Accurate and Reproducible Determination of Lignin Molar Mass by Acetobromination. *J. Agric. Food Chem.* 60, 8968–8973. doi:10.1021/jf303003d
- ASTM D 790, 2010. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- ASTM D 1102-84, 2001. Standard Test Method for Ash in Wood.
- ASTM D 1106-96, 2001. Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood.
- ASTM D 1166 – 84, 1995. Standard Test Method for Methoxyl Groups in Wood and Related Materials.
- ASTM D3418-03. Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry.
- ASTM D5896 – 96, 2007. Standard Test Method for Carbohydrate Distribution of Cellulosic Materials Reapproved 2007.
- Axelsson, E., Olsson, M.R., Berntsson, T., 2006. Increased capacity in kraft pulp mills: Lignin separation and reduced steam demand compared with recovery boiler upgrade. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 21, 485–492. doi:10.3183/NPPRJ-2006-21-04-p485-492
- Barzegari, M.R., Alemdar, A., Zhong, Y., Rodrigue, D., 2013. Thermal analysis of highly filled composites of polystyrene with lignin. *Polym. Compos.* 21, 357–366.

- Barzegari, M.R., Alemdar, A., Zhang, Y., Rodrigue, D., 2012. Mechanical and Rheological Behavior of Highly Filled Polystyrene With Lignin. *Polym. Compos.* 33, 353–361.
- Baumberger, S., Abaecherli, A., Fasching, M., Gellerstedt, G., Gosselink, R.J.A., Hortling, B., Li, J., Saake, B., de Jong, E., 2007. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardization of the method. *Holzforschung* 61, 459–468. doi:10.1515/HF.2007.074
- Baumberger, S., Lapierre, C., Monties, B., Valle, G.D., 1998. Use of kraft lignin as filler for starch films. *Biodegrad. Polym. Macromol.* 59, 273–277. doi:10.1016/S0141-3910(97)00193-6
- Baurhoo, B., Ruiz-Feria, C., A., Zhao, X., 2008. Purified lignin: Nutritional and health impact on farm animals – A review. *Anim. Feed Sci. Technol.* 144, 175–184.
- Bayerbach, R., Dy Nguyen, V.D., Schurr, U., Meier, D., 2006. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 95–101. doi:doi:10.1016/j.jaap.2006.02.002
- Bayerbach, R., Meier, D., 2009. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 98 – 107. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.021
- Ben, H., Ragauskas, A.J., 2011. NMR Characterization of Pyrolysis Oils from Kraft Lignin. *Energy Fuels* 25, 2322–2332. doi:10.1021/ef2001162
- Björkman, A., 1956. . *Sven. Papperstidning-Nord. Cellul.* 59, 477.
- Björkman, A., 1957a. . *Sven. Papperstidning-Nord. Cellul.* 60, 243.
- Björkman, A., 1957b. . *Sven. Papperstidning-Nord. Cellul.* 60, 329.
- Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J.A., Van Dam, J.E.G., 2004. Characterisation of structure- dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.* 20, 205–218. doi:doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.022
- Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M., 2003. Lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 54, 519–546.
- Borges da Silva, E.A., Zabkova, M., Araújo, J.D., Cateto, C.A., Barreiro, M.F., 2009. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chem. Eng. Res. Des.* 87, 1276–1292. doi:doi:10.1016/j.cherd.2009.05.008
- Borsoi, C., Scienza, L.C., Zattera, A.J., 2013. Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 653–659. doi:10.1002/app.38236
- Brebu, M., Vasile, C., 2010. Thermal degradation of lignin- a review. *Cellul. Chem. Technol.* 44, 353–363.
- Bridson, J.H., Van de Paz, D.J., Fernyhough, A., 2013. Succinylation of Three Different Lignins by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 1–6. doi:http://dx.doi.org/10.1002/app.38664
- Brodin, I., Sjöholm, E., Gellerstedt, G., 2010. The behavior of kraft lignin during thermal treatment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87, 70–77. doi:doi:10.1016/j.jaap.2009.10.005
- Bronnikov, S.V., Dem'yantseva, E.Y., 2005. Particle-Size Distribution of Wood Resin and Sulfate Lignin in Aqueous Alkaline Solution. *Russ. J. Appl. Chem.* 78, 492–495. doi:10.1007/s11167-005-0325-9

- Brunow, G., 2005. Methods to Reveal the Structure of Lignin, in: Biopolymers Online. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Caires, C., FJ., Lima, L., S., Carvalho, C., T., Ionashiro, M., 2010. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transitions metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres. *Eclética Química* 35, 73–80. doi:<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n4/09.pdf>
- Capanema, E.A., Balakshin, M.Y., Kadla, J.F., 2004. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 1850–1860.
- Carlborn, K., Matuana, L.M., 2005. Composite Materials Manufactured From Wood Particles Modified Through a Reactive Extrusion Process. *Polym. Compos.* 534–541. doi:DOI 10.1002/pc.20122
- Carlborn, K., Matuana, L.M., 2006. Functionalization of Wood Particles through a Reactive Extrusion Process. *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 3131–3142.
- Carter Fox, S., Mc Donald, A.G., 2010. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. *Bioresources* 5, 990–1009.
- Çetin, N.S., Özmen, N., 2002. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* 22, 477 – 480. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00058-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00058-1)
- Cetin, N.S., Ozmen, N., 2003. Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. *Turk. J. Agric. For.* 27, 183–189.
- Chakar, F.S., Ragauskas, A.J., 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* 20, 131 – 141. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016
- Chatterjee, S., Clingenpeel, A., Mckenna, A., Rios, O., Johs, A., 2014. Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure. *RSC Adv.* 4, 4743–4753.
- Chen, C., 1992. Determination of Methoxyl Groups, in: *Methods in Lignin Chemistry*. Timell T. E., Berlin, pp. 465–472.
- Chen, C.-L., Robert, D., 1988. Characterization of Lignin by ¹H and ¹³C NMR Spectroscopy, in: *Methods in Enzymology*. Willis A. Wood, Scott T. Kellogg, pp. 137–174.
- Clay, D.T., 2008. Evaporation principles and black liquor properties. Presented at the TAPPI Kraft Recovery Short Course, St Petersburg, Florida, pp. 1–8.
- Crestini, C., Argyropoulos, D.S., 1997. Structural Analysis of Wheat Straw Lignin by Quantitative ³¹P and 2D NMR Spectroscopy. The Occurrence of Ester Bonds and r-O-4 Substructures. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1212–1219.
- De Chirico, A., Armanini, M., Chini, P., Cioccolo, G., Provasoli, F., Audisio, G., 2003. Flame retardants for polypropylene based on lignin. *Polym. Degrad. Stab.* 79, 139–145.
- Dence, C.W., 1992. Determination of carboxyl groups by non-aqueous potentiometric titration, in: *Methods in Lignin Chemistry*. Timell T. E., Berlin, pp. 458–463.
- Dhakal, H., N., Zhang, Z., Y., Richardson, M., O., W., 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 67, 1674–1683.
- Doering, G.A., 1993. Lignin modified phenol-formaldehyde resins. 5,202,403.

- Doherty, W.O.S., Mousavioun, P., Fellows, C.M., 2011. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind. Crops Prod.* 33, 259 – 276. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>
- Domtar buys first commercial LignoBoost plant for Plymouth, n.d. . *Pulp Pap. Can.*
- Dorland, R.M., Boehm, R.M., 1945. Esterification of lignins and ligninlike materials. 2,379,890.
- Eaton, A., K., 1870. . 106 143.
- Eaton, A., K., 1871. . 119 224.
- El Mansouri, N.-E., Navarrete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rigolet, S., 2010. Synthetic resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 69, 221–229.
- El Mansouri, N.-E., Salvadó, J., 2006. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-anthraquinone, organosol and ethanol process lignin. *Ind. Crops Prod.* 24, 8–16. doi:10.1016/j.indcrop.2005.10.002
- El Mansouri, N.-E., Salvadó, J., 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Ind. Crops Prod.* 26, 116–124.
- El-Zawawy, W.K., Ibrahim, M.M., Belgacem, M.N., Dufresne, A., 2011. Characterization of the effects of lignin and lignin complex particles as filler on a polystyrene film. *Mater. Chem. Phys.* 131, 348 – 357. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.054>
- Faix, O., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: *Methods in Lignin Chemistry*. Timell T. E., Berlin, pp. 233–241.
- Faix, O., Andersons, B., Zakis, G., 1998. Determination of Carbonyl Groups of Six Round Robin Lignins by Modified Oximation and FTIR Spectroscopy. *Holzforschung* 52, 268–274.
- Faix, O., Argyropoulos, D.S., Robert, D., Neirinck, V., 1994. Determination of Hydroxyl Groups in Lignins Evaluation of ¹H ¹³C,³¹ P, FTIR and Wet Chemical Methods 1. *Holzforschung* 48, 387–394.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Lignin, in: *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. Walter De Gruyter, Berlin, pp. 132–181.
- Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N., 2006. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. *Energy Fuels* 20, 1727–1737. doi:10.1021/ef060097w
- Freudenberg, K., 1968. The constitution and biosynthesis of lignin, Part I, in: *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer Verlag, New York, pp. 47–77.
- Freudenberg, K., Zocher, H., Dürr, W., 1929. . *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 62, 1814.
- Garcia Calvo-Flores, F., Dobado, J.A., 2010. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem* 3, 1227–1235. doi:doi: 10.1002/cssc.201000157
- Gärtner, A., Gellerstedt, G., 1999. Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignins using a modified UV-method. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 14, 163–170.
- Gellerstedt, G., Henriksson, G., 2008. Lignins: major sources structures and properties, in: *Monomers Polymers and Composites from Renewables Resources*. Belgacem, M. N. et Gandini, A., pp. 201–224.
- Gellerstedt, G., Robert, D., 1987. Quantitative ¹³C NMR of Kraft lignins. *Acta Chem. Scand. B*, 41, 541–546.

- Gellerstedt, G., Sjöholm, E., Brodin, I., 2010. The wood based biorefinery: a source of carbon fiber? *Open Agric. J.* 3, 119–124.
- Gierer, J., 1980. Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Sci. Technol.* 14, 241–266.
- Gifford, A.P., Westland, J.A., Neogi, A.N., Ragan, K.D., 2010. Low Tg lignin mixed ester. US 2010/0152428 A1.
- Gilarranz, M.A., Rodriguez, F., Oliet, M., Revenga, J.A., 1998. Acid Precipitation and Purification of Wheat Straw Lignin. *Sep. Sci. Technol.* 33, 1359–1377. doi:doi.org/10.1080/01496399808544988
- Goldschmid, O., 1954. Determination of Phenolic Hydroxyl Content of lignin Preparations by Ultraviolet Spectrophotometry. *Anal. Chem.* 26, 1421–1423.
- Gonugunta, P., 2012. Synthesis and Characterization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin (degree of Master of Applied Science in Engineering). University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada.
- Gonzales-Garcia, S., Moreira, T., M., Artal, G., Maldonado, L., Feijoo, G., 2010. Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda athraquinone pulping process. *J. Cleaner Prod.* 18, 137–145.
- Gosselink, R.J.A., Abärcheli, A., Semke, H., Malherbe, R., Käuper, P., Nadif, A., Van Dam, J.E.G., 2004a. Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. *Ind. Crops Prod.* 19, 271–281.
- Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran, B., Abärcheli, A., 2004b. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.* 20, 121–129. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.015
- Gratzl, J. S., Chen, C.-L., 1999. Chemistry of Pulping: Lignin Reactions, in: *In Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. Glasser, W. Washington DC, pp. 392–421.
- Gray, D.G., Weller, M., Ulkem, N., Lejeune, A., 2010. Composition of lignocellulosic surfaces: comments on the interpretation of XPS spectra. *Cellulose* 17, 117–124. doi:doi 10.1007/s10570-009-9359-0
- Gregorová, A., Cibulková, Z., Kosiková, B., Simon, P., 2005. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. *Polym. Degrad. Stabil.* 89, 553–558. doi:http://dx.doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.007
- Henriksson, G., 2009. Lignin, in: *Wood Chemistry and Biotechnology, Pulp and Paper Chemistry and Technology*. De Gruyter, Berlin.
- Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F., Johnson, D., 2007. Top value-added chemicals from biomass. Volume II- Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin (No. PNNL 16983). Pacific northwest national laboratory, USA.
- Holtman, K.M., Chang, H.-M., Jameel, H., Kadla, J.F., 2003. Elucidation of Lignin Structure through Degradative Methods: Comparison of Modified DFRC and Thioacidolysis. *J. Agric. Food Chem.* 51, 3535–3540. doi:10.1021/jf0340411
- Hult, E.L., Koivu, K., Asikkala, J., Ropponen, J., Wrigstedt, P., Sipilä, J., Poppius-Levlin, K., 2013. Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging. *Holzforschung* 67, 8, 1–7. doi:10.1515/hf-2012-0214
- Ibarra, D., Del Rio, J.C., Gutiérrez, A., Rodriguez, I.M., Romero, J., Martinez, M.J., Martinez, A.T., 2004. Isolation of high-purity residual lignins from eucalypt paper

- pulps by cellulase and proteinase treatments followed by solvent extraction. *Enzyme Microb. Technol.* 35, 173–181. doi:10.1016/j.enzmictec.2004.04.002
- Jiang, X., Ellis, N., Shen, D.K., Jiang, J., Dai, W., Zhong, Z., 2012. Thermogravimetry-FTIR Analysis of Pyrolysis of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-Oil. *Chem. Eng. Technol.* 35, 827–833. doi:10.1002/ceat.201000400
- Jiang, X., Naoko, E., Zhong, Z., 2010. Characterization of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-oil. *Chin. J. Biotechnol. Bioeng.* 18, 1018–1022.
- Jin, Z., Katsumata, K.S., Bach Thuyet Lam, T., Liyama, K., 2006. Covalent Linkages between Cellulose and Lignin in Cell Walls of Coniferous and Nonconiferous Woods. *Biopolymers* 83, 103–110.
- Jönsson, A.-S., Nordin, A.-K., Wallberg, O., 2008. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* 86, 1271–1280. doi:10.1016/j.cherd.2008.06.003
- Kadla, J.F., Kubo, S., Venditti, R., A., Gilbert, R., D., Compere, A., L., Griffith, W., 2002. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 2913–2920.
- Kanitskaya, L.V., Gogotov, A.F., Khai, D., Rokhin, A.V., 2012. Quantitative ¹³C NMR spectroscopy. Chemical structure of kraft and nitrosated lignins. *Russ. J. Bioorganic Chem.* 38, 720–725. doi:10.1134/S1068162012070102
- Kharade, A.Y., Kale, D.D., 1999. Lignin-Filled Polyolefins. *J. Appl. Polym. Sci.* 72, 1321–1326.
- Klason, P., 1897. . *Sven. Kem. Tidskr.* 133.
- Klason, P., 1908. . *Ber. Tiber Hauptversamml. Ver. ZeUstoff- Pap.- Miker* 52.
- Kleinert, T.N., 1971. Organosolv pulping and recovery process. US3585104 A.
- Kleppe, P.J., 1970. Kraft pulping. *TAPPI J.* 53, 35–47.
- Koda, K., Kubo, S., Uraki, Y., 2011. Chemicals from lignin based on thermal fusibility and amphiphilicity, in: *In Sustainable Production of Fuels, Chemicals and Fibers from Forest Biomass.* Washington DC, pp. 261–277.
- Kouisni, L., Fang, Y., Paleologou, M., Ahvazi, B., Hawari, J., Zhang, Y., Wang, X.M., 2011. Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin-based phenol formaldehyde resins for plywood. *Cellul. Chem. Technol.* 45, 515–520.
- Kouisni, L., Holt-Hindle, P., Maki, K., Paleologou, M., 2012. The lignoforce system: a new process for the production of high -quality lignin from from black liquor. *J. Sci. Technol. For. Prod. Process.* 2, 6–10.
- Kouisni, L., Paleologou, M., 2011. Method for separating lignin from black liquor. US20110297340 A1.
- Koullas, D.P., Koukios, E.G., Averinos, A., Abärcheli, A., Gosselink, R.J.A., Vasile, C., Lehnen, R., Saake, B., Suren, J., 2006. Analytical methods for lignins characterization- Differential scanning calorimetry. *Cellul. Chem. Technol.* 40, 719–725.
- Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y., 1996. Thermomechanical Analysis of Isolated Lignins. *Holzforschung* 50, 144–150.
- Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y., 1998. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *Carbon* 36, 1119–1124.
- Kumar, R.N., Tyagi, L., Sinha, S., 2011. Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Rev. Chem. Engineering* 253–264. doi:http://dx.doi.org/10.1515/REVCE.2011.006

- Lapierre, C., Monties, B., 1986. Thioacidolysis of Poplar Lignins: Identification of Monomeric Syringyl Products and Characterization of Guaiacyl-Syringyl Lignin Fractions. *Holzforschung* 40, 113–118.
- Liitia, T., Tamminen, T., 2007. Direct method for the determination of phenolic hydroxyl groups in pulp. *Holzforschung* 61, 623–627. doi:doi 10.1515/HF.2007.101
- Lisperguer, J., Nunez, C., Perez, P., 2013. Structure and thermal properties of maleated lignin-recycled polystyrene composites. *J. Chil. Chem. Soc.* 58, 1937 – 1940. doi:http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072009000400030
- Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z., Cen, K., 2008. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 170–177. doi:doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.007
- Lopes, F.J.F., Silvério, F.O., Baffa, D.C.F., Loureiro, M., E., Barbosa, M., H., P., 2011. Determination of sugar cane bagasse lignin S/G/Hratio by pyrolysis GC/MS. *J. Wood Chem. Technol.* 31, 309–323.
- Lora, J.H., Glasser, W.G., 2002. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39–48. doi:10.1023/A:1021070006895
- Lu, F., Ralph, J., 1997. Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers. *J. Agric. Food Chem.* 45, 2590–2592.
- Lu, J.Z., Negulescu, I.I., Wu, Q., 2005. Maleated wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling mechanisms and interfacial characterization. *Compos. Interfaces* 12, 125–140.
- Lu, J.Z., Wu, Q., Negulescu, I.I., 2004. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Compounding process. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 2570–2578. doi:10.1002/app.20707
- Lund, M., Ragauskas, A., 2001. Enzymatic modification of kraft lignin through oxidative coupling with water-soluble phenols. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 699–703. doi:10.1007/s002530000561
- Lundquist, K., 1992. ¹H NMR spectral studies of lignins. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 1, 4–16.
- Maldas, D., Kokta, B.V., Raj, R.G., Daneault, C., 1988. Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre—polystyrene composites by chemical treatment. *Polymer* 29, 1255 – 1265. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(88)90053-5
- Maldhure, A.V., Chaudhari, A.R., Ekhe, J.D., 2011. Thermal and structural studies of polypropylene blended with esterified industrial waste lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 625–632.
- Maldhure, A.V., Ekhe, J.D., Deenadayalan, E., 2012. Mechanical properties of polypropylene blended with esterified and alkylated lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 125, 1701–1712. doi:10.1002/app.35633
- Mancera, C., Mansouri, N.-E.E., Pelach, M.A., Francesc, F., Salvadó, J., 2012. Feasibility of incorporating treated lignins in fiberboards made from agricultural waste. *Waste Manag.* 32, 1962 – 1967. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.019
- Mansouri, N., Pizzi, A., Salvadó, J., 2007. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz Als Roh- Werkst.* 65, 65–70. doi:10.1007/s00107-006-0130-z
- Mariotti, N., Wang, X.M., Rodrigue, D., Stevanovic, T., 2014. Combination of Esterified Kraft Lignin and MAPE as Coupling Agent for Bark/HDPE Composites. *J. Mater. Sci. Res.* 3, 8–22. doi:http://dx.doi.org/10.5539/jmsr.v3n2p8

- Matsushita, Y., Wada, S., Fukushima, K., Yasuda, S., 2006. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle and inverse gas chromatography. *Ind. Crops Prod.* 23, 115–121.
- Mc Carthy, J.I., Islam, A., 1999. Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History, in: *In Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. Glasser, W. Washington DC.
- Meier, D., Faix, O., 1992. Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, in: *Methods in Lignin Chemistry*. Timell T. E., Germany, pp. 177–196.
- Mikulàsovà, M., Kosiková, B., Alexy, P., Kacik, F., Urgelová, E., 2001. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 17, 601–607.
- Mitchell, D., 2013. Commercial production of lignin from Kraft black liquor.
- Mohanty, A.K., Wibowo, A., Misra, M., Drzal, L., T., 2004. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Compos. Part A* 35, 363–370.
- Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., Hawari, J., 2013. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Ind. Crops Prod.* 41, 356–364. doi:doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.049
- Moreva, Y.L., Alekseeva, N.S., Chernoberezhskii, Y.M., 2010. Histograms of the size distribution of Kraft lignin particles in aqueous solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 83, 1281–1283.
- Mousavian, P., Doherty, W.O.S., 2010. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Ind. Crops Prod.* 31, 52–58. doi:doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.022
- MRNF – FPInnovations-Paprican, 2009. Guide de développement Le bioraffinage forestier: Possibilité pour les entreprises québécoises de pâtes et papiers.
- Murugan, P., Mahinpey, N., Johnson, K.E., Wilson, M., 2008. Kinetics of the Pyrolysis of Lignin Using Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry Methods. *Energy Fuels* 22, 2720–2724.
- Nadif, A., Hunkeler, D., Käuper, P., 2002. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresour. Technol.* 84, 49–55.
- Nadji, H., Bedard, Y., Benaboura, A., Rodrigue, D., Stevanovic, T., Riedl, B., 2010. Value-added derivatives of soda lignin from alfa grass (*Stipa tenacissima*). I Modification and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 1546–1554.
- Nadji, H., Diouf, P.N., Benaboura, A., Bedard, Y., Riedl, B., Stevanovic, T., 2009. Comparative study of lignins isolated from Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.). *Bioresour. Technol.* 100, 3585–3592. doi:doi:10.1016/j.biortech.2009.01.074
- Nagy, M., Kosa, M., Thelandier, H., Ragauskas, A.J., 2010. Characterization of CO₂ precipitated Kraft lignin to promote its utilization. *Green Chem.* 12, 1–180. doi:doi:10.1039/B913602A
- Nascimento, E.A., Morais, S.A.L., Machado, A.E.H., Veloso, D.P., 1992. Studies of *Eucalyptus grandis* lignin. Part II: High-performance size-exclusion chromatography of Milled wood lignin, Kraft and Organosolv lignins. *J. Braz. Chem. Soc.* 3, 61–64.

- Nasir, M., Gupta, A., Beg, M.D.H., Chua, G.K., Kumar, A., 2013. Fabrication of medium density fibre board from enzyme treated rubber wood (*Hevea brasiliensis*) fibre and modified organosolv lignin. *Int. J. Adhes. Adhes.* 44, 99–104.
- O'Connor, R.P., 2014. Biorefining processes and apparatus for separating cellulose hemicellulose, and lignin from biomass. US20140187759 A1.
- Öhman, F., Thelandier, H., 2007. Filtration properties of lignin precipitated from black liquor. *TAPPI J.* 6, 3–9.
- Öhman, F., Theliander, H., Tomani, P., Axegard, P., 2006. Method for separating lignin from black liquor. WO 2006/031175 A1.
- Ohra-aho, T., Tenkanen, M., Tamminen, T., 2005. Direct analysis of lignin and lignin-like components from softwood kraft pulp by Py-GC/MS techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 123–128. doi:doi:10.1016/j.jaap.2004.11.010
- Pandey, M.P., Kim, C.S., 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* 34, 29–41. doi:doi:10.1002/ceat.201000270
- Payen, A., 1838a. *Compt. Rend.* 7.
- Payen, A., 1838b. *Compt. Rend.* 8.
- Penkina, A., Hakola, M., Paaver, U., Vuorinen, S., Kirsimäe, K., Kogermann, K., Veski, P., Yliruusi, J., Repo, T., Heinämäki, J., 2012. Solid-state properties of softwood lignin and cellulose isolated by a new acid precipitation method. *Int. J. Biol. Macromol.* 51, 939–945. doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.07.024
- Persin, Z., Stana-Kleinschek, K., Kreze, T., 2001. Hydrophilic/hydrophobic characteristics of different cellulose fibres monitored by tensiometry. *Croat. Chem. Acta* 75, 271–280.
- Ping, L., Gambier, F., Pizzi, A., Guo, Z. D., Brosse, N., 2012. Wood adhesives from agricultural by-products: lignins and tannins for the elaboration of particle boards. *Cellul. Chem. Technol.* 46, 457–462.
- Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M., Vetere, T., 2004. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer* 45, 4159–4169. doi:doi:10.1016/j.polymer.2004.03.098
- Pu, Y., Cao, S., Ragauskas, A.J., 2011. Application of quantitative ³¹P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. *Energy Environ. Sci.* 4, 3154–3166.
- Qin, W., Kadla, J.F., 2012. Carbon fibers based on pyrolytic lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, E204–E213. doi:10.1002/app.36554
- Raiskila, S., Pulkkinen, M., Laakso, T., Fagerstedt, K., Löija, M., Mahlberg, R., Paajanen, L., Ritschkoff, A., C., Saranpää, P., 2007. FTIR Spectroscopic Prediction of Klason and Acid Soluble Lignin Variation in Norway Spruce Cutting Clones. *Silva Fenn.* 41, 351–371.
- Robert, D., Bardet, M., Gellerstedt, G., Linfors, E.L., 1984. Structural Changes in Lignin During Kraft Cooking Part 3. On the Structure of Dissolved Lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 4, 239–263. doi:DOI: 10.1080/02773818408070647
- Robertson, G.L., 2012. Chapter 6 Paper and paper based packaging materials, in: *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edition. Taylor and Francis Group, USA, pp. 167–188.
- Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodriguez, J.J., 1993. Preparation and characterization of activated carbons from Eucalyptus kraft lignin. *Carbon* 31, 87–95.

- Rohella, R.S., Sahoo, N., Chakravorty, V., 1997. Lignin Macromolecule. *Resonance* 2, 60–66. doi:doi: 10.1007/BF02835002
- Rojas-Briales, E., Alkdaj, S., 2012. Chapter 8 Paper, paperboard and woodpulp markets, 2011-2012, in: *Forest Products Annual Market Review 2011-2012*. UNECE, New York and Geneva, pp. 79–95.
- Rolando, C., Monties, B., Lapierre, C., 1992. Thioacidolysis, in: *Methods in Lignin Chemistry*. Timell T. E., Berlin, pp. 334–349.
- Rowell, R.M., Pettersen, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A., 2005. Cell Wall Chemistry, in: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composite*. Roger M. Rowell, United States, pp. 35–74.
- Safdari, V., Khodadadi, H., Hosseinihashemi, H. K., Ganjian, E., 2011. The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites. *Bioresources* 6, 5180–5192.
- Sahoo, S., Misra, M., Mohanty, A.K., 2011. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composites Part A*, 1710–1718. doi:doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.025
- Sailaja, R.R.N., Deepthi, M.V., 2010. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Mater. Des.* 31, 4369–4379. doi:doi:10.1016/j.matdes.2010.03.046
- Sammons, R., J., Harper, D.P., Labbé, N., Bozell, J., J., Elder, T., Rials, T., G., 2013. Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis. *Bioresources* 8, 2752–2767.
- Sapuan, S.M., Bachtiar, D., 2012. Mechanical Properties of Sugar Palm Fibre Reinforced High Impact Polystyrene Composites. *Procedia Chem.* 4, 101 – 106. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.015
- Scholze, B., Hanser, C., Meier, D., 2001. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59, 387–400.
- Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, T., 2014a. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Ind. Crops Prod.* 52, 65 – 73. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.014
- Schorr, D., Diouf, P.N., Stevanovic, T., 2014b. Chapter 12. Comparison of Physicochemical and Thermal Properties of Esterified and Non-Esterified Kraft Lignins for Biocomposite Application, in: *Lignin: Structural Analysis, Applications in Biomaterials and Ecological Significance*. Fachuang Lu. pp 309-328.
- Schubert, W., J., Nord, F., F., 1950. Investigations on Lignin and Lignification. II. The Characterization of Enzymatically Liberated Lignin. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3835–3838.
- Schulze, F., 1857. . *Chem Zentr* 321.
- Sewda, K., Maiti, S. N., 2007. Mechanical Properties of HDPE/Bark Flour Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 2598–2604.
- Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Wang, S.R., Fang, M.X., 2010. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresour. Technol.* 101, 6136–6146.
- Shulga, G., Vitolina, S., Shakels, V., Belkova, L., Cazacu, G., Vasile, C., Loredana, N., 2012. Lignin separated from the hydrolyzate of the hydrotherma treatment of birch wood and its surface properties. *Cellul. Chem. Technol.* 46, 307–318.

- Simonsen, J., Rials, T. G., 1996. Morphology and Properties of Wood-Fiber Reinforced Blends of Recycled Polystyrene and Polyethylene. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 9, 292–302. doi:10.1177/089270579600900306
- Singha, A. S., Rana, R. J., 2013. Preparation and properties of agave fiber-reinforced polystyrene composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 26, 513–526. doi:10.1177/0892705711425848
- Sobczak, L., Brüggeman, O., Putz, R. F., 2013. Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. Appl. Polym. Sci.* 1–17. doi:http://dx.doi.org/10.1002/app.36935
- Stevanovic, T., Perrin, D., 2009. La lignine, in: *Chimie du Bois*. Lausanne. Presses Poly. et Univers. Romandes. pp. 145–177.
- Stewart, D., 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* 27, 202–207. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.008
- Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., 2007. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresour. Technol.* 98, 2301–2312. doi:10.1016/j.biortech.2006.08.008
- Sun, Y., 2010. Modifications chimiques induites par le soudage du bois par rotation des goujons à haute vitesse (Master thesis, Laval university). Quebec.
- Svensson, S., 2008. Minimizing sulfur content in Kraft lignins (Degree project). Mälardalen University, Stockholm.
- TAPPI useful method UM250 um-83, 1991. TAPPI useful method UM250 um-83: acid-soluble lignin in wood and pulp, in: *Useful Methods*. Atlanta, USA.
- Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J.M., Mondragon, I., 2007. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Technol.* 98, 1655 – 1663. doi:10.1016/j.biortech.2006.05.042
- Thielemans, W., Wool, R.P., 2004. Butyrate kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites. *Composites Part A*, 327–338. doi:10.1016/j.compositesa.2003.09.011
- Thielemans, W., Wool, R.P., 2005. Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules* 6, 1895–1905. doi:10.1021/bm0500345
- Thies, M., Velez-Guillen, J., Blackburn, J.C., Lake, M.A., 2014. Ph-induced fractionation processes for recovery of lignin. WO2014070861 A1.
- Toledano, A., Serrano, L., Garcia, A., Mondragon, I., Labidi, J., 2010. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation. *Chem. Eng. J.* 157, 93–99. doi:10.1016/j.cej.2009.10.056
- Tomani, P., 2009. The LignoBoost process and use of lignin as a new bio-fuel. TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference
- Tomani, P., 2010. The LignoBoost process. *Cellul. Chem. Technol.* 44, 53–58.
- Tran, H., Vakilainen, E., 2008. The Kraft chemical recovery process. Presented at the TAPPI Kraft Recovery Short Course, St Petersburg, Florida, pp. 1–8.
- Vaino, U., Maximova, N., Hortling, B., Laine, J., Stenius, P., Simola, k.L., Gravitis, J., Serimaa, R., 2004. Morphology of Dry Lignins and Size and Shape of Dissolved Kraft Lignin Particles by X-ray Scattering. *Langmuir* 20, 9736–9744.

- Vasileva, T., Stanulov, K., Nenkova, S., 2008. Phenolic antioxidants for fuels. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 43, 65–68.
- Veverkka, P. J., Nichols, K. M., Horton, R. R., Adams, T. M., 1993. On the form of nitrogen in wood, its fate during Kraft pulping. *IPST Tech. Pap. Ser.*
- Vilaseca, F., López, A., Llauro, X., Pèlach, M.A., Mutjé, P., 2004. Hemp Strands as Reinforcement of Polystyrene Composites. *Chem. Eng. Res. Des.* 82, 1425 – 1431. doi:http://dx.doi.org/10.1205/cerd.82.11.1425.52038
- Vishtal, A., Kraslawski, A., 2011. Challenge in industrial application of technical lignins. *Bioresources* 6, 3547–3568.
- Wallmo, H., Thelandier, H., Jönsson, A.-S., Wallberg, O., Lindgren, K., 2009. The influence of hemicelluloses during the precipitation of lignin in kraft black liquor. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 24, 165–171.
- Wang, K., Yang, H.Y., Yao, X., Sun, R.C., Jones, G.L., 2012. Structural characterization of isolated lignins from *Caragana Korshinskii* Kom. *Cellul. Chem. Technol.* 46, 185–191.
- Washburn, E., 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Physic Rev.* 17, 273–283.
- Wei, X., Lu, Q., Sui, X., Wang, Z., Zhang, Y., 2012. Characterization of the water-insoluble pyrolytic cellulose from cellulose pyrolysis oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 97, 49–54. doi:dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.002 UR -
- Wen, J.-L., Sun, S.-L., Xue, B.-L., Sun, R.-C., 2013. Recent Advances in Characterization of Lignin Polymer by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methodology. *Materials* 6, 359–391. doi:10.3390/ma6010359
- Willstätter, R., Zechmeister, L., 1913. Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose I. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 46, 2401–2412.
- Wool, R.P., 2005. Chapter 16 - Lignin Polymers and Composites, in: Wool, R.P., Sun, X.S. (Eds.), *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, Burlington, pp. 551 – 598.
- Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R.-C., 2001. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polym. Degrad. Stabil.* 71, 223–231.
- Xia, Z., Achim, L.G., Argyropoulos, D.S., 2001. Quantitative ¹³C NMR Analysis of Lignins with Internal Standards. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3573–3578.
- Xin, J., Saka, S., 2009. Improvement of the oxidation stability of biodiesel as prepared by supercritical methanol method with lignin. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111, 835–842.
- Xin, J., Saka, S., 2010. Method for Improving Oxidation Stability of Biodiesel, in: Yao, T. (Ed.), *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009, Green Energy and Technology*. Springer Japan, pp. 171–175.
- Yuan, T.-Q., Xu, F., Sun, R.-C., 2013. Role of lignin in a biorefinery: separation characterization and valorization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 346–352. doi:10.1002/jctb.3996
- Zheng, M., Liu, X., Cheng, X., 2009. Graft copolymerization of enzymatic hydrolysis lignin and maleic anhydride, in: *AIP Conference Proceedings*. Presented at the 2nd International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon Energy, China, pp. 328–331. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3529314
- Zhong, M., Dai, H., Yao, H., Dai, D., Zhou, Y., Yang, J., Chen, F., 2011. Strong, flexible high-lignin polypropylene blends. *Soc. Plast. Eng. Plastics research online*. 1–3.

Zizumbo, A., Licea-Claverie, A., Lugo-Medina, E., Garcia-Hernández, E., Madrigal, D., Zitzumbo, R., 2011. Polystyrene Composites Prepared with Polystyrene Grafted-fibers of Sugarcane Bagasse as Reinforcing Material. *J. Mex. Chem. Soc.* 55, 33 – 41.

Annexe 1 : Précipitation et purification des lignines Kraft : répétabilité

Voici le plan de précipitation et de purification pour chaque liqueur noire. Une précipitation s'est effectuée pour chaque batch.

Pour purifier les lignines précipitées, chaque batch a été divisé en plusieurs séries. Chaque série a subi le même lavage.

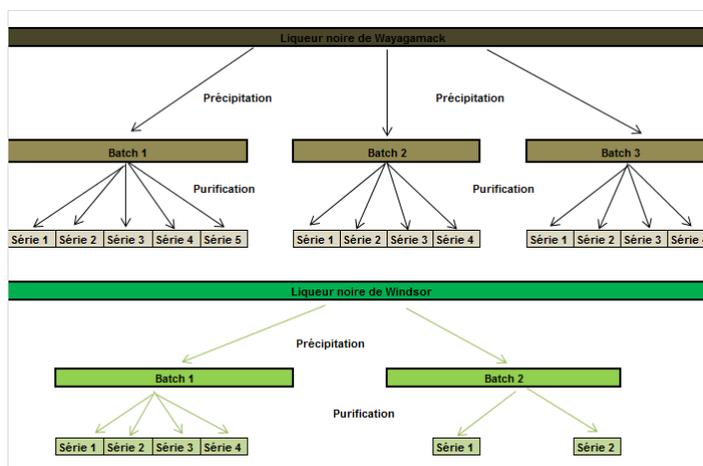


Figure Annexe 1: Schéma de précipitation des lignines provenant des liqueurs noires Wayagamack et Windsor.

Voici les résultats du test lignine Klason pour chaque série de chaque batch pour la lignine Wayagamack.

Tableau Annexe 1 : Tests Klason sur chaque série de chaque batch pour la lignine Wayagamack

	Moyenne	Ecart type		Moyenne	Ecart type		Moyenne	Ecart type								
Série 1	91,7%	0,6%	Batch 2	Série 1	91,2%	0,6%	Batch 3	Série 1	90,4%	0,6%						
Série 2	92,1%	0,3%									Série 2	90,8%	0,3%	Série 2	90,5%	0,3%
Série 3	91,5%	0,8%									Série 3	90,6%	0,8%	Série 3	89,9%	0,8%
Série 4	92,0%	0,9%									Série 4	90,3%	0,9%	Série 4	90,2%	0,6%
Série 5	91,2%	3,1%									Moyenne	90,7%	0,4%	Moyenne	90,3%	0,3%
Moyenne	91,7%	0,4%														

Sur les spectres FT-IR ci-dessous on observe que les spectres de chaque batch des différentes lignines se superposent parfaitement. Ceci montre une bonne répétabilité de procédé.

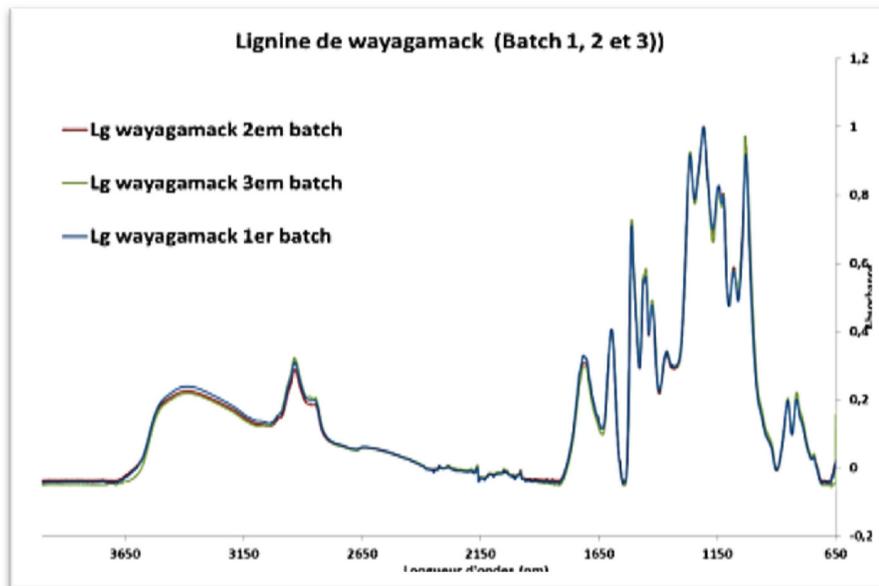


Figure Annexe 2 : Spectre Infra-rouge des différents batchs de la lignine Wayagamack

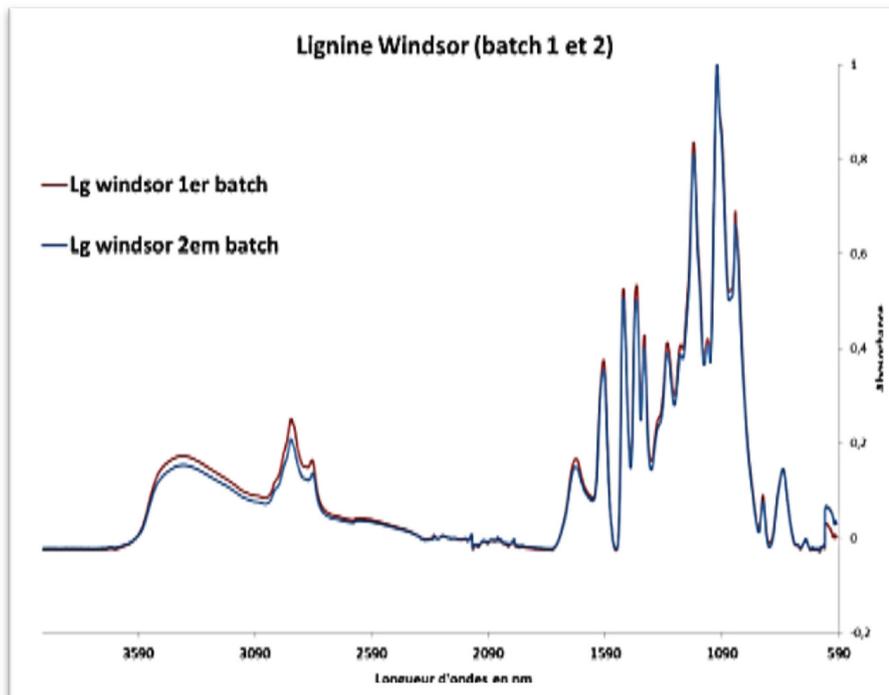


Figure Annexe 3 : Spectre Infra-rouge des différents batchs de la lignine Windsor

Enfin, voici les résultats des analyses chimiques pour chaque batch de chaque lignine . Les résultats finaux de ces lignines montrés dans le chapitre 4 est le résultat de la moyenne des différents batchs.

Tableau Annexe 2 : Résultats des analyses chimiques pour chaque batch de chaque lignine

	Pureté des lignines insolubles (%)	Incertitude (%)	Pureté des lignines solubles (%)	Incertitude (%)	Cendres (%)	Incertitude (%)
Wayagamack	90,6	0,3	7	1	0,8	0,3
Batch 1	90,8	1,3	7,04	1,7	0,47	0,05
Batch 2	90,7	0,4	7,5	0,5	0,99	0,04
Batch 3	90,3	0,3	5,1	0,2	0,87	0,01
Windsor	91	1	7	2	0,47	0,02
Batch 1	90,0	0,8	8,5	0,1	0,45	0,03
Batch 2	91,6	0,3	5,6	0,3	0,48	0,03

Annexe 2 : Estérification de lignine par voie aqueuse

Une estérification a été essayée en phase aqueuse.

■ Réactifs:

- 3 g lignine Wayagamack
- 60 mL d'eau distillée
- Solution NaOH à 2%
- 4,5 g anhydride succinique
- Solution HCl à 6 M
- Eau acidifiée (pH 2-3)

Journée précédent la réaction :

Préparation du matériel, vérification de la quantité des produits ainsi que du montage.

Préparation des solutions utilisées :

Solution de NaOH à 2% : 4.99 g pour 250 mL de solution finale

Solution HCl à 6 M : 125 mL de HCl à 35-38 % pour 250 mL de solution finale

Ajout d'une solution NaOH à 13%: 13.3 g de NaOH dans 100 mL de solution finale

Journée de la réaction

Peser dans un tricol de 200 mL 3 g de lignine Wayagamack, ajouter 60 mL d'eau distillée. Le pH de la solution est ajusté à 8.5-9 par une solution de NaOH à 2 %. La quantité d'anhydride succinique est ajoutée lentement sur une période de 0.5 h cela sous agitation à 28°C pendant 4 h. A chaque ajout d'anhydride succinique, le pH diminue, un ajout de solution NaOH à 13% est fait pour maintenir le pH voulu. Le pH et la température ont été contrôlés et ajustés durant toute l'expérience. Par la suite, le pH diminuant régulièrement, un ajout de solution NaOH à 2 % est fait pour garder un pH de 8.5-9. Le produit est récupéré par précipitation lors d'un ajustement de pH à 3.0 par ajout de HCl à 6 M. Le solide est laissé une journée au repos pour décanter.

Lendemain de la réaction

Le supernageant est écarté. Le produit est lavé 3 fois avec de l'eau acidifiée (pH 2-3) par décantation, puis séché sous vide.

REMARQUE :

Attention au control du pH (le pH diminue régulièrement)

Attention à la température

La précipitation par acide sulfurique donne des particules très fines de lignine estérifiée, soit possibilité de difficulté lors de la filtration.

Pour observer et comparer la réactivité de la succinolation sous les différents protocoles et les différentes expériences, nous utiliserons la comparaison des intensités relatives des bandes d'absorption à 1739 et 1138 cm^{-1} .

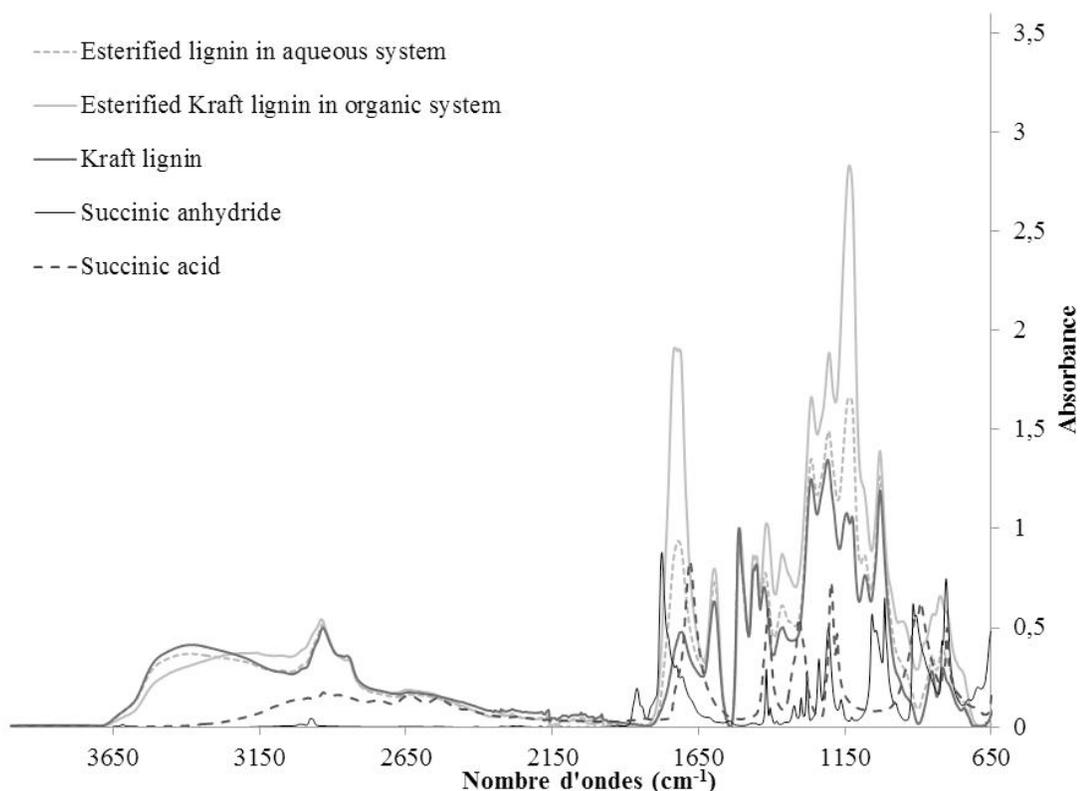


Figure Annexe 4 : Spectres infra-rouge des lignines brute, estérifiée en milieu organique et estérifiée en milieu aqueux et des anhydrides et acide succinique

Le deuxième protocole utilisé est un protocole plus vert dans le sens que l'estérification se fait en phase aqueuse sous contrôle de pH. On peut observer que ce deuxième protocole n'est pas aussi efficace que dans la phase organique, cela en raison du fait que la réaction se passe en phase aqueuse. L'anhydride succinique se décompose dans l'eau en acide succinique qui s'y solubilise. Par la suite, la réaction acide succinique-hydroxyles peut avoir lieu. Cependant, l'acide succinique est moins réactif que l'anhydride. Cependant, on peut observer une légère estérification en raison de l'augmentation des bandes d'absorption vers 1730 et 1140 cm^{-1} . De plus, certains pics de la lignine brute ont l'air de disparaître ou être décalés tel que le pic à 1331 cm^{-1} , 1109 et 1090 cm^{-1} cela pourrait s'expliquer par une légère dégradation de la lignine lors de ce protocole en système aqueux. Si la lignine doit être légèrement estérifiée, alors il vaut mieux utiliser le protocole en phase aqueuse qui n'utilise pas tant de produit chimique organique. Par contre, pour une estérification forte, comme nous le voulions, il est nécessaire d'utiliser le protocole en phase organique. Notre projet nécessite une estérification forte pour rendre la lignine plus estérifiée. Plus elle sera estérifiée, plus il y aura de groupements d'acide succinique, plus elle sera apte à créer des liaisons esters entre ces nouveaux groupes de la lignine et les hydroxyles du bois.

Annexe 3 : Optimisation des protocoles pour fabriquer les composites

Composite de polystyrène recyclé :

Pour l'étape du mélangeur interne (polystyrène + différentes lignines), différentes températures (175 et 185°C) et vitesse des rotors (60 et 75 RPM) ont été étudiées. Le choix des paramètres s'est effectué par l'étude visuelle du composite à la sortie du mélangeur. Les paramètres choisis 175°C et 60 RPM ont montré le mélange le plus uniforme. Par la suite, l'incorporation des produits dans le mélangeur a été améliorée. Effectivement, à la base, le polystyrène était totalement incorporé durant 9-10 minutes, puis la lignine était incorporée. Cependant, en utilisant la méthode écrite dans le chapitre 6, le mélange se montrait beaucoup plus homogène.

La fabrication des plaques a été optimisée surtout pour savoir la quantité de RPS à utiliser pour faire une plaque. Le temps et la température étaient fixés par rapport à la littérature et à des expériences précédentes.

Composite de bois :

Une première expérience s'est faite en utilisant un « mixer » pour mélanger les particules de bois et de lignine à température ambiante. Cependant, la réduction des particules de bois menait dans l'étape de la production de plaque des problèmes car le composite s'effritait beaucoup. Cette étape de mixeur s'est modifiée en un mélange manuel durant 5 minutes.

La température et le temps dans le mélangeur interne ont été fixés selon la publication de Carlborn et Matuana (2005) en prenant la température de 160°C. De même, la fabrication des plaques s'est faite selon leur protocole. La pression a été choisie selon l'appareil utilisé.

Annexe 4 : Calibration lors des différentes analyses chromatographiques

Chromatographie ionique (Chapitre 4)

La calibration pour l'étude quantitative des sucres dans la lignine s'est faite pour chaque sucre étudié (soit l'arabinose, le galactose, le glucose, le xylose et le mannose). Sept concentrations ont été utilisées pour avoir une courbe polynomiale de degré 2 avec un coefficient de corrélation proche de 1.

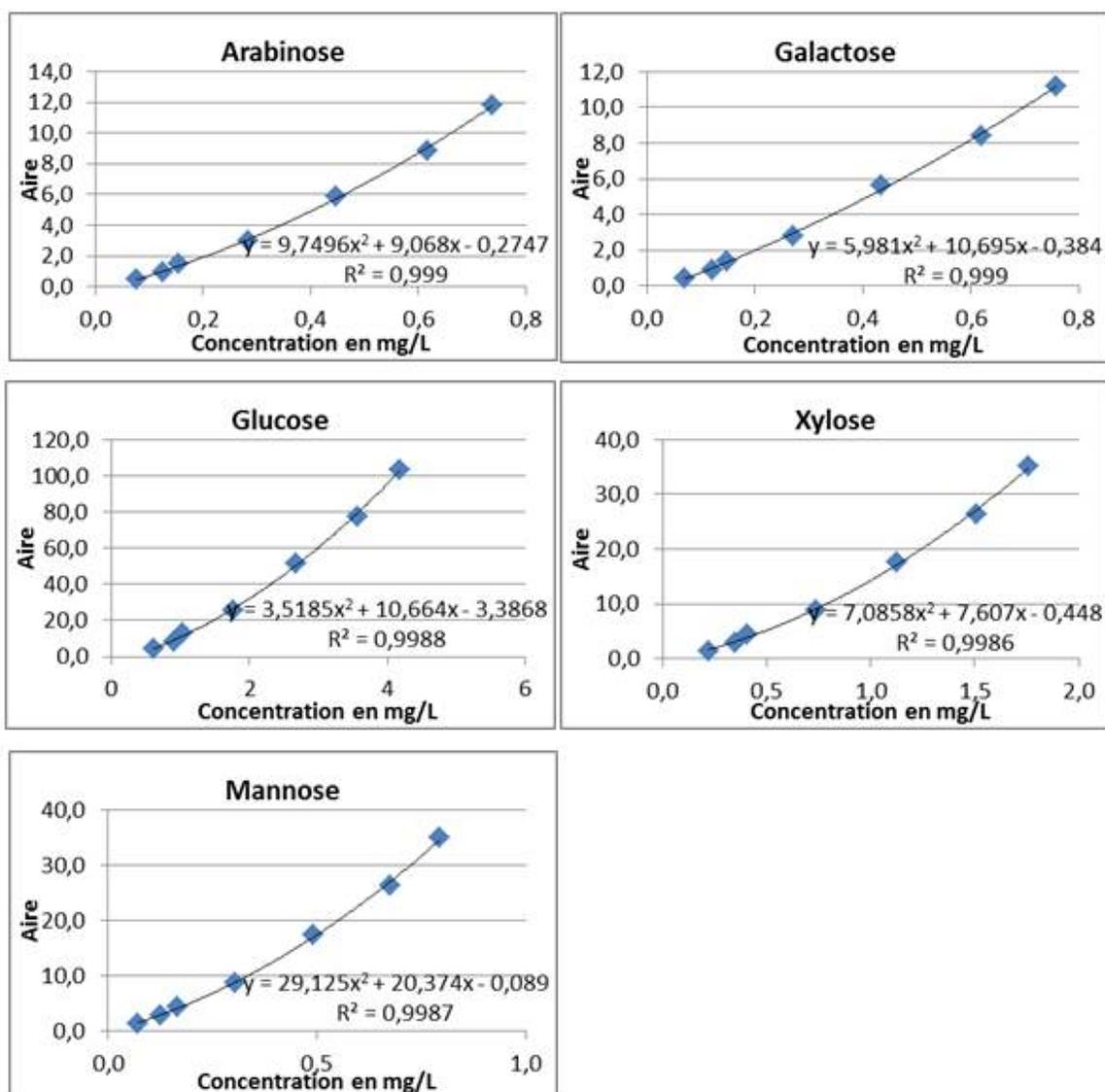


Figure Annexe 5 : Différentes courbes de calibrations des sucres standard arabinose, galactose, glucose xylose et mannose.

Chromatographie à exclusion stérique (Chapitre 4)

La calibration pour l'étude de la distribution des masses moléculaires des lignines s'est effectuée à l'aide de sept polystyrènes de masse moléculaire différente. Chaque solution contenait 50 mg de produit dans 1,5 mL de solution (solvant THF + 0,1 mole de LiCl). La courbe obtenue est une courbe polynomiale de degré 3 avec un coefficient de corrélation proche de 1.

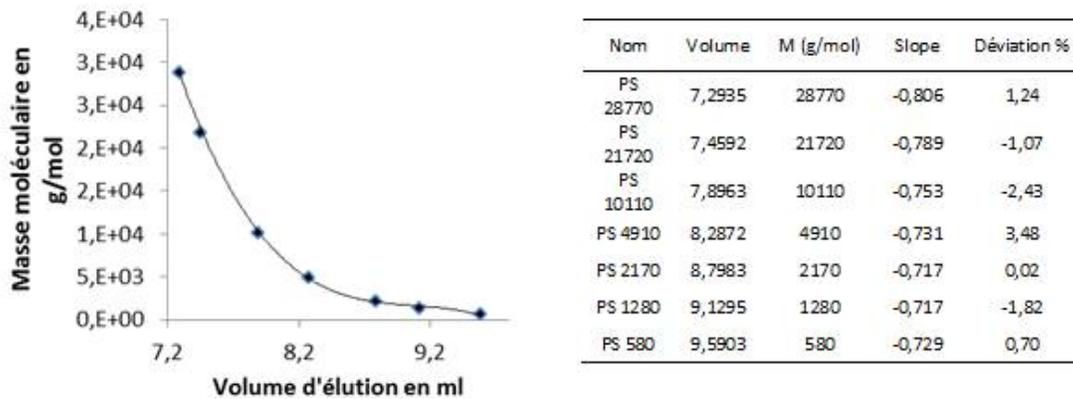


Figure Annexe 6 : Valeurs et courbe étalon du standard de polystyrènes

Voici les courbes de distribution de masse moléculaires pour toutes les lignines industrielles étudiées.

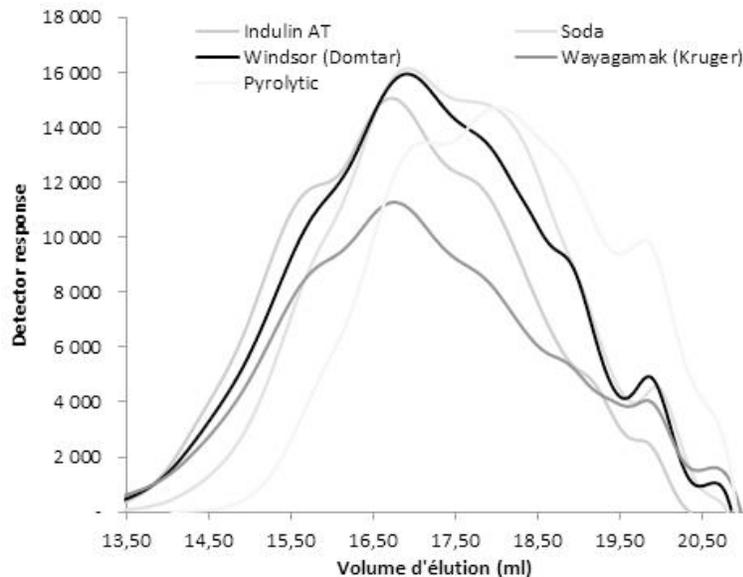


Figure Annexe 7 : Courbes de la distribution des masses moléculaires des différentes lignines

Des tests ont été essayés sur les lignines estérifiées, cependant ces lignines maléatées et succiniques n'étaient pas solubles dans le THF. Par la suite, les lignines maléatées ont été acétylées pour essayer de faciliter la solubilisation dans le THF. Ces lignines modifiées ont été partiellement solubilisées, cependant pas totalement. L'analyse a donc été abandonnée.

Zetasizer

Les lignines brutes et estérifiées ont été étudiées par Zetasizer pour connaître la taille de ces particules. Cependant, les résultats ne sont pas valables car toutes les lignines avaient un indice de polydispersité supérieur à 1.

HPLC (Chapitre 7)

Voici la courbe de calibration utilisée pour la détermination de la quantité d'acide succinique libre qui reste dans le système après réaction. La courbe de calibration a été effectuée avec de l'anhydride succinique solubilisé dans de l'eau ultrapure en acide succinique. C'est l'acide succinique qui est étudié. La courbe obtenue est une droite de régression avec un coefficient de corrélation proche de 1.

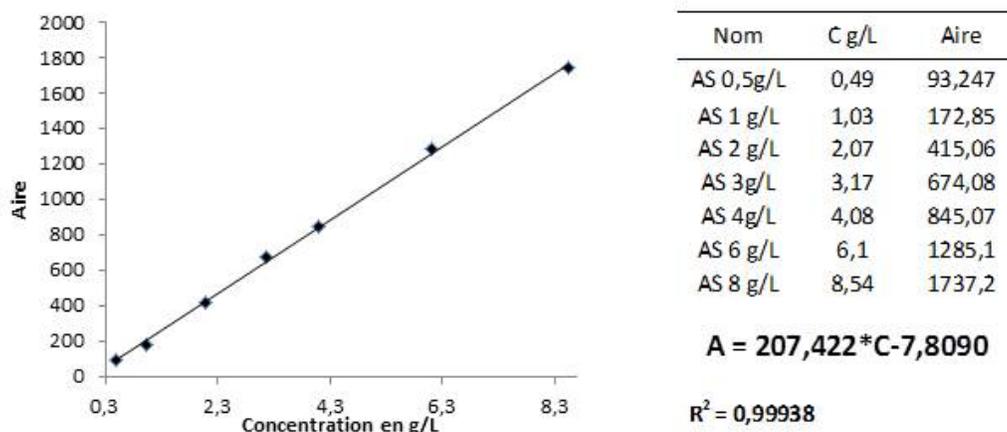


Figure Annexe 8 : Valeurs et courbe étalon du standard d'acide succinique

Voici un chromatogramme de l'estérification de la lignine Windsor après 4 heures de réaction. Le pic indiqué au temps de rétention 5,8 minutes est celui de l'acide succinique. L'aire est donnée par la courbe de calibration indiquée ci-dessus. Les autres pics correspondent à des traces de différents acides présents dans le catalyseur. L'aire des pics n'évolue pas avec la réaction.

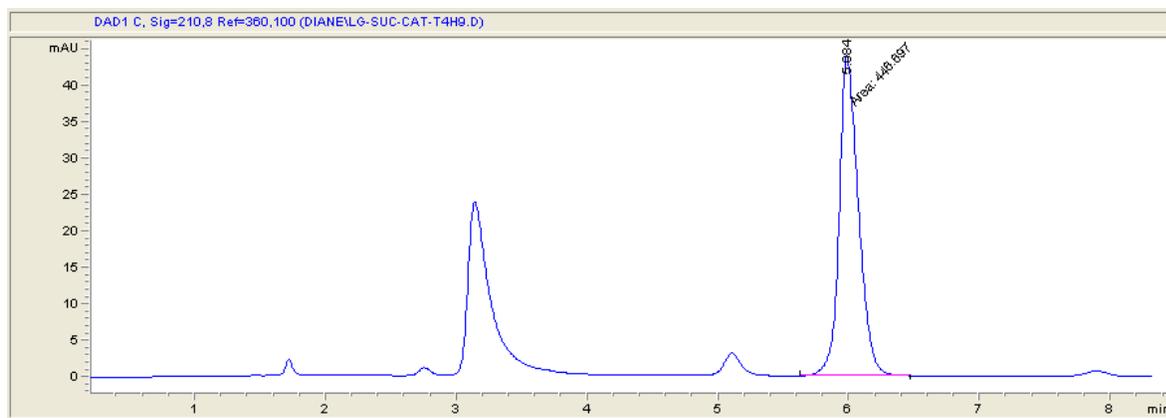


Figure Annexe 9 : Courbe HPLC d'une solution diluée d'acide succinique (avec les pics correspondants au catalyseur méthylimidazole à 1,8 ; 3,2 et 5,1 min)

Annexe 5 : Pyrogrammes et spectres FT-IR

Pyrolyse GC-MS :

Voici les pyrogrammes des lignines Indulin AT, Wayagamack, Windsor, Soda et pyrolytique

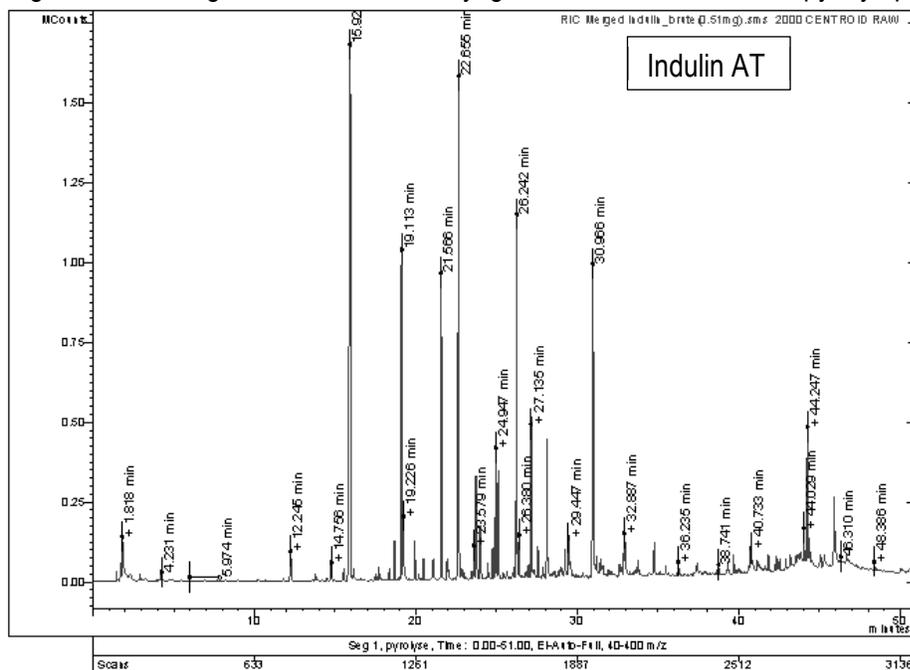


Figure Annexe 10 : Pyrogramme de la lignine Indulin AT

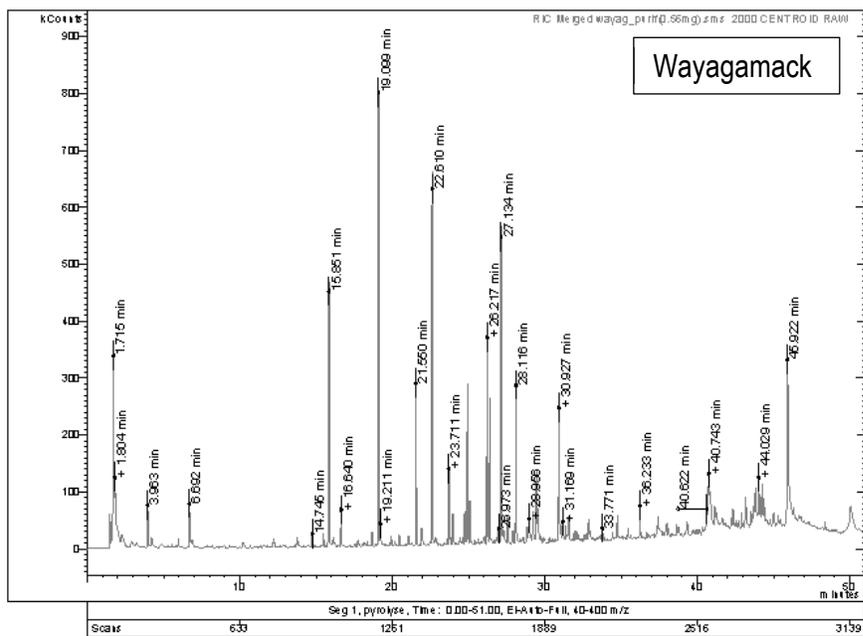


Figure Annexe 11: Pyrogramme de la lignine Wayagamack

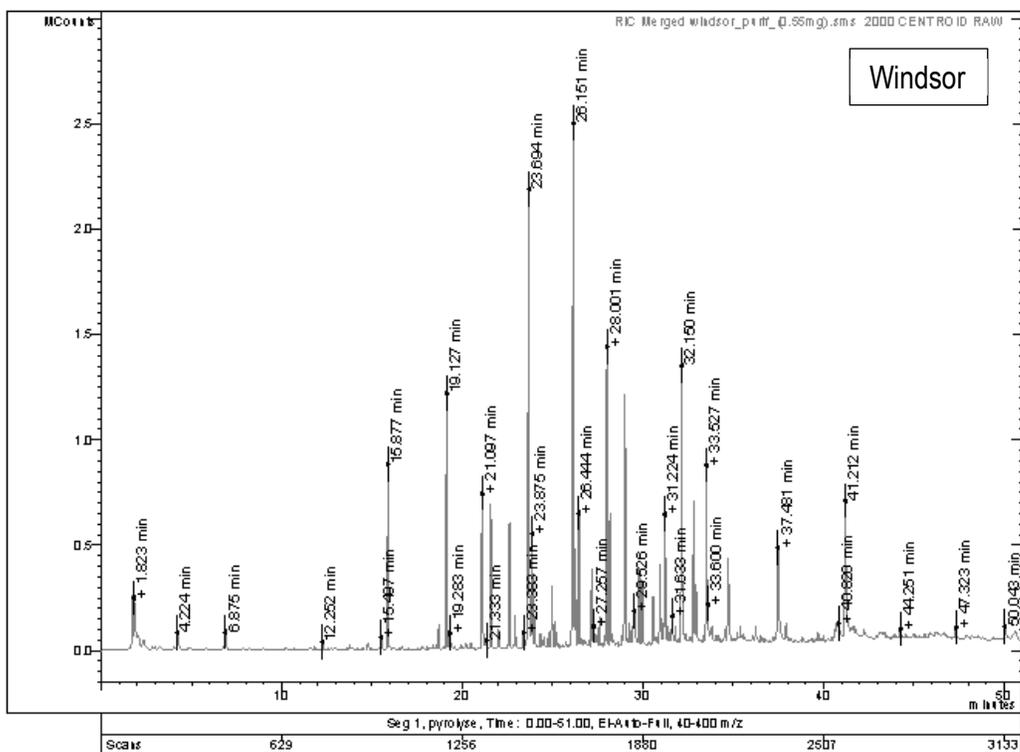


Figure Annexe 12: Pyrogramme de la lignine Windsor

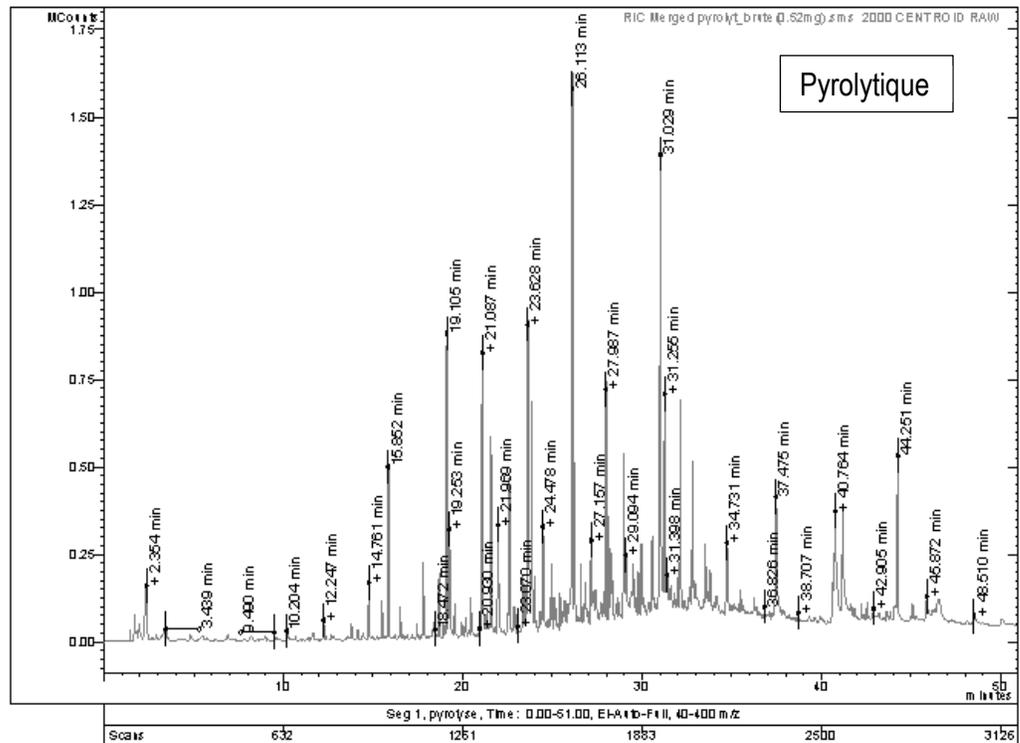


Figure Annexe 13: Pyrogramme de la lignine pyrolytique

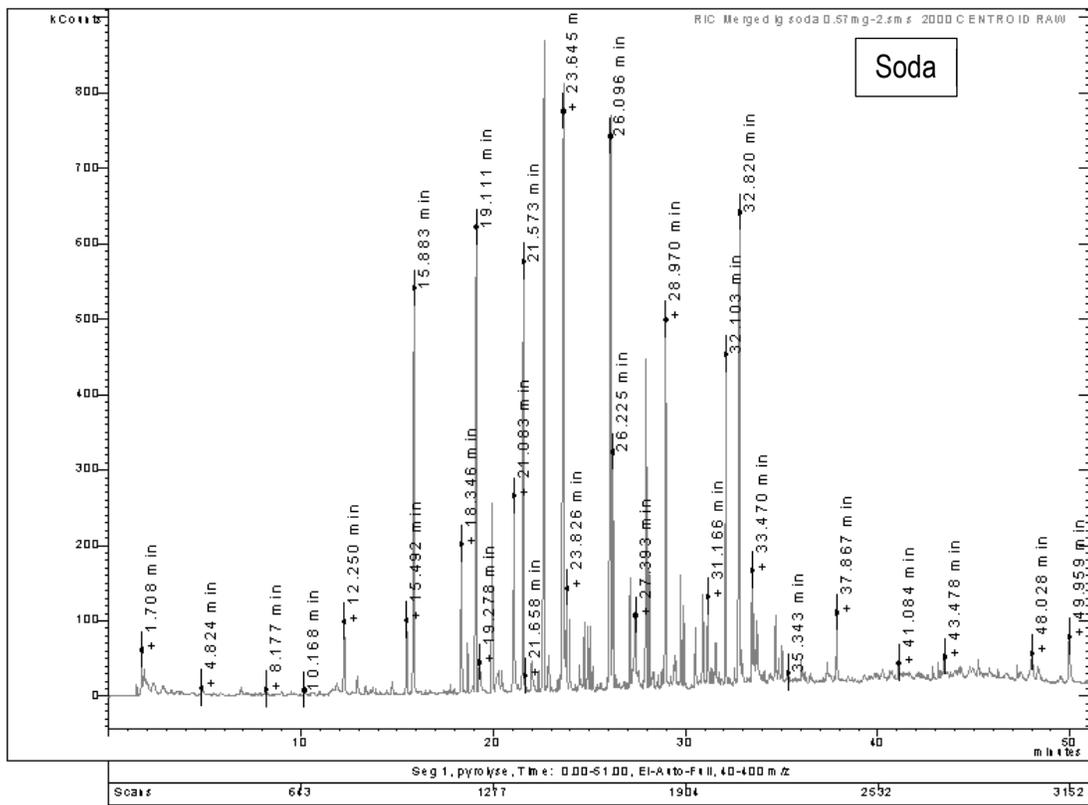


Figure Annexe 14: Pyrogramme de la lignine Soda

Spectres FT-IR

Voici les spectres FT-IR des différentes lignines industrielles

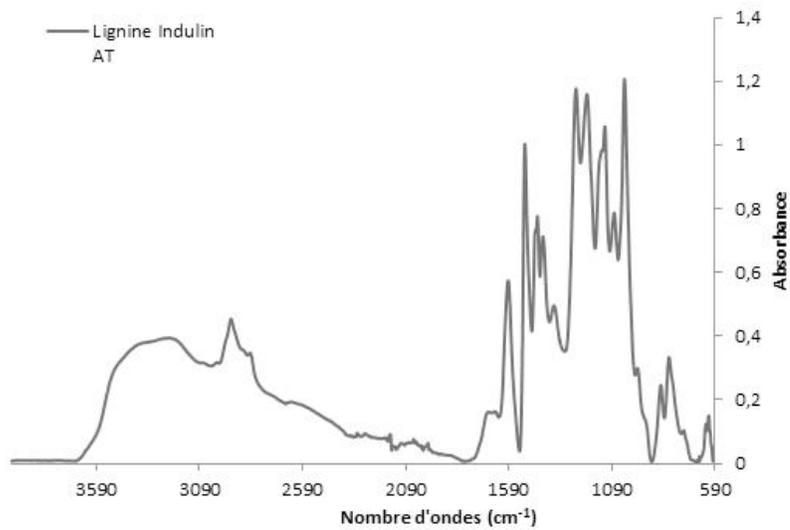


Figure Annexe 15: Spectre infra-rouge de la lignine Indulin AT

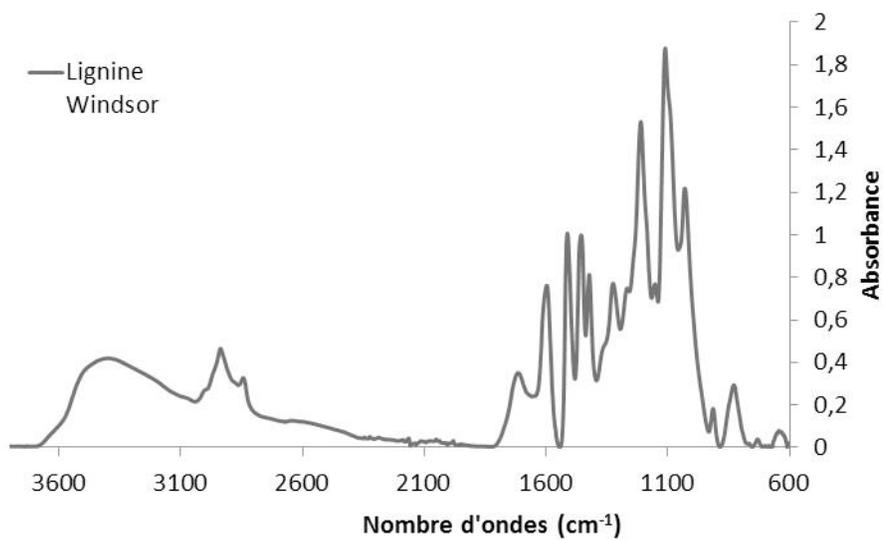
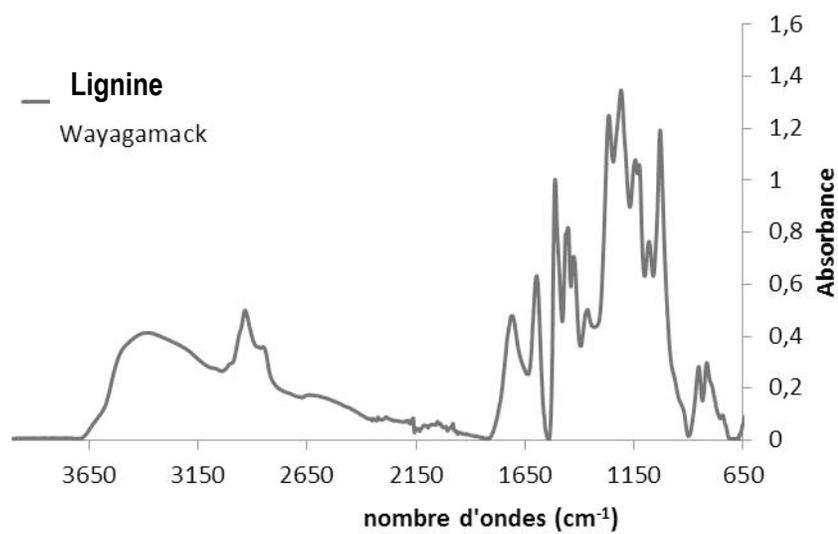


Figure Annexe 16: Spectre infra-rouge de la lignine Wayagamack et de la lignine Windsor

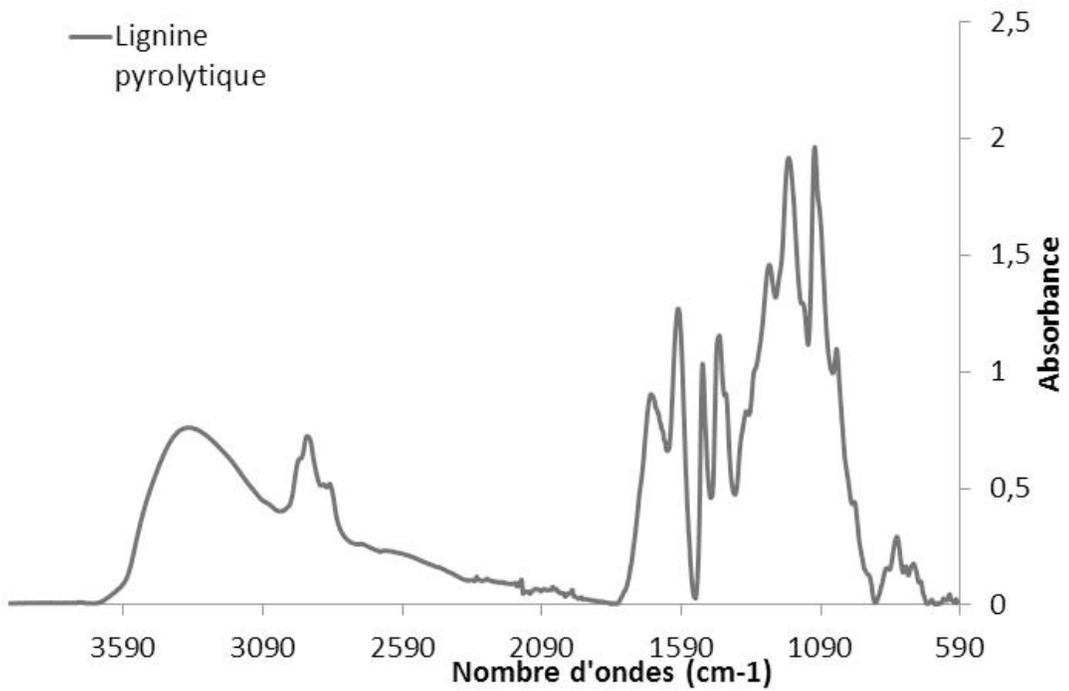
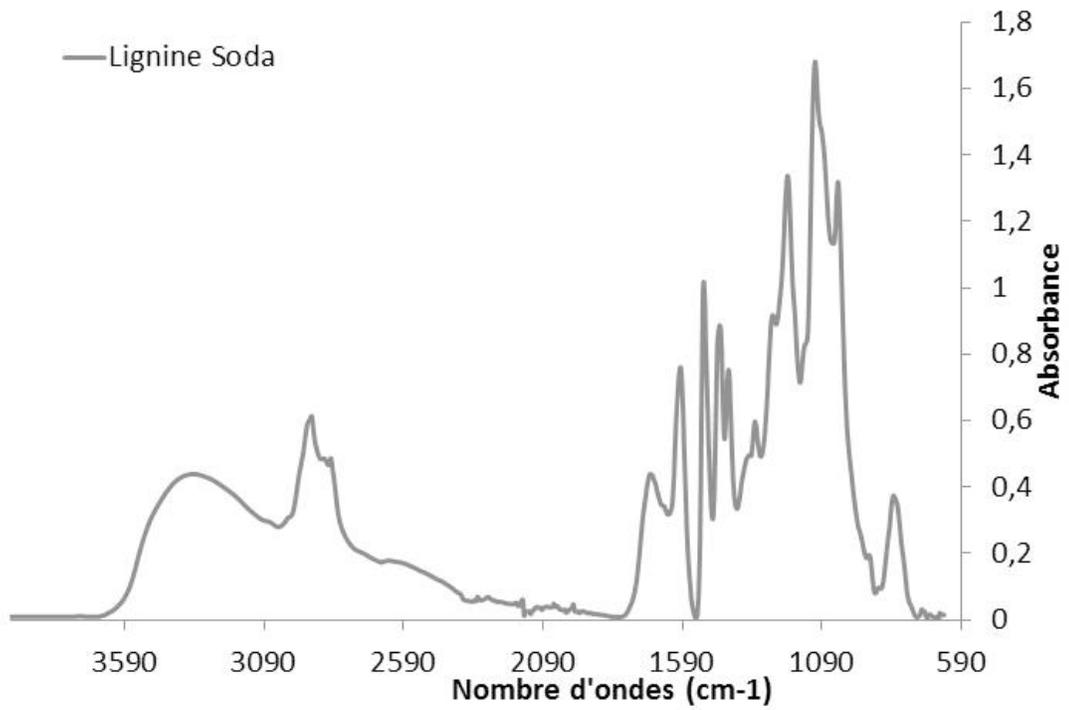


Figure Annexe 17: Spectre infra-rouge de la lignine Soda et de la lignine pyrolytique

Annexe 6: Courbes TGA/DTG et DSC

CHAPITRE 4

Voici les courbes TGA et DTG des cinq différentes lignines industrielles étudiées dans le chapitre 4.

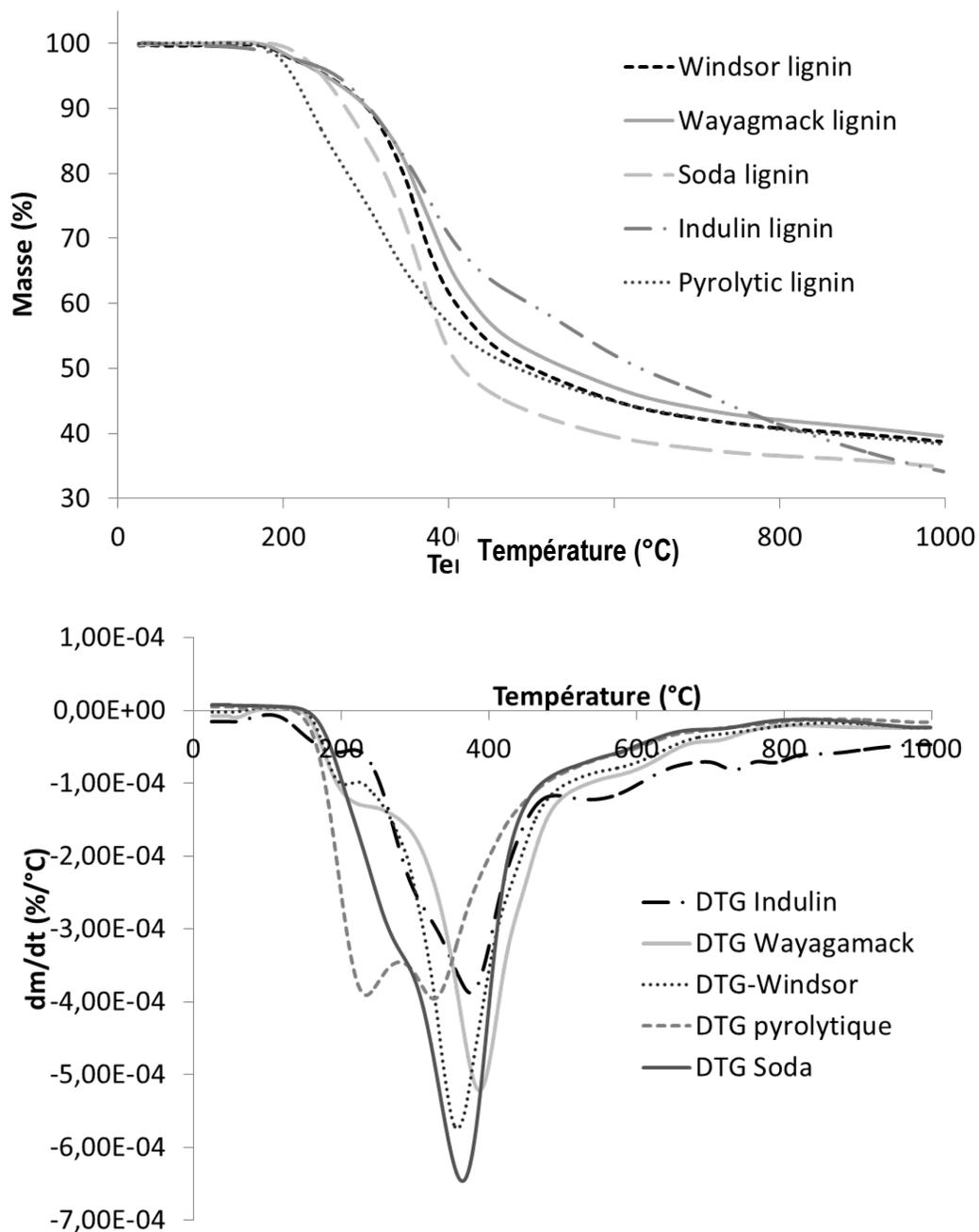


Figure Annexe 18 : Courbes TGA et DTG des différentes lignines

Voici les courbes de DSC des lignines industrielles et la moyenne de chaque Tg de chaque lignine.

Tableau Annexe 3 : Température de transition vitreuses des différentes lignines

	Tg (°C)	ET (°C)	Tg moy(°C)	ET(°C)
Wayagamack Batch 1	129	4	134	4
Wayagamack Batch 2	135	8		
Wayagamack batch 3	137	13		
Windsor Batch 1	114	5	124	13
Windsor Batch 2	133	5		
Indulin	136	1	136	1
Pyrolytique	83	1	83	1

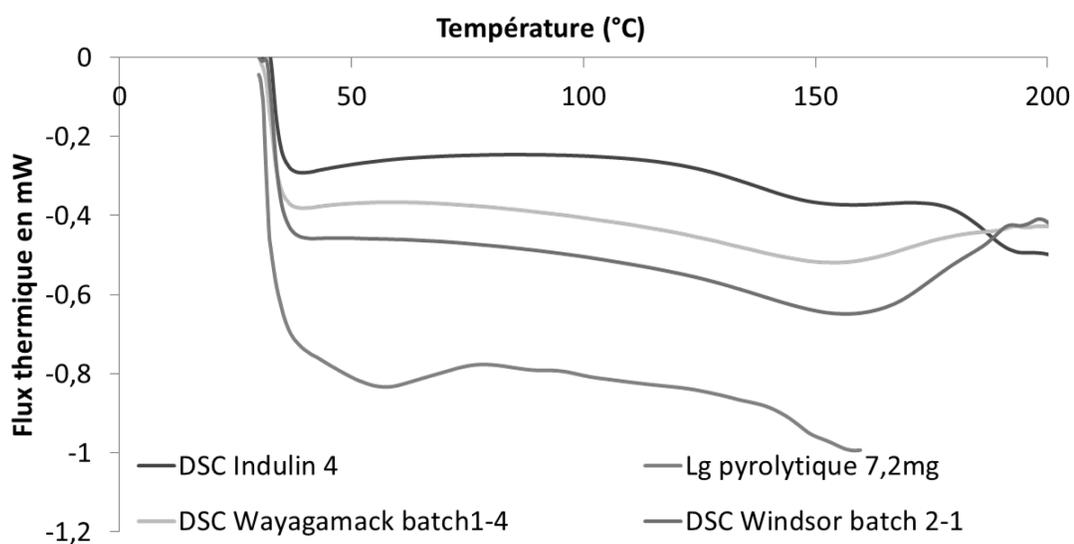


Figure Annexe 19: Courbe DSC des différentes lignines

En raison de la difficulté de déduire les Tg par DSC, une autre technique, la TMA a été utilisée pour confirmer ces températures de transitions vitreuses.

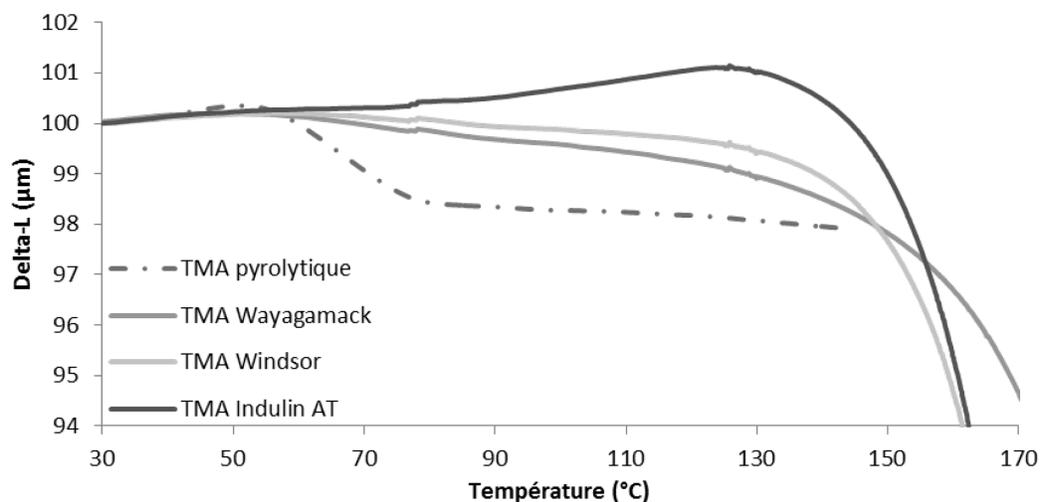


Figure Annexe 20: Courbe TMA des différentes lignines

CHAPITRE 5

Voici les courbes TGA et DTG des lignines maléatées :

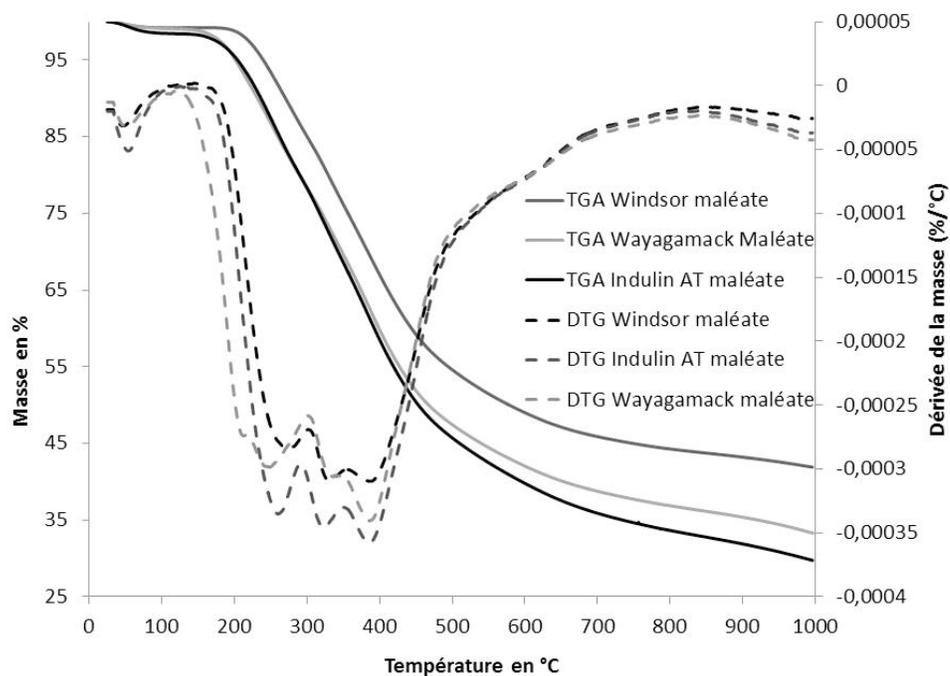


Figure Annexe 21: Courbe TGA et DTG des différentes lignines maléatées

Voici les courbes DSC des lignines maléatées

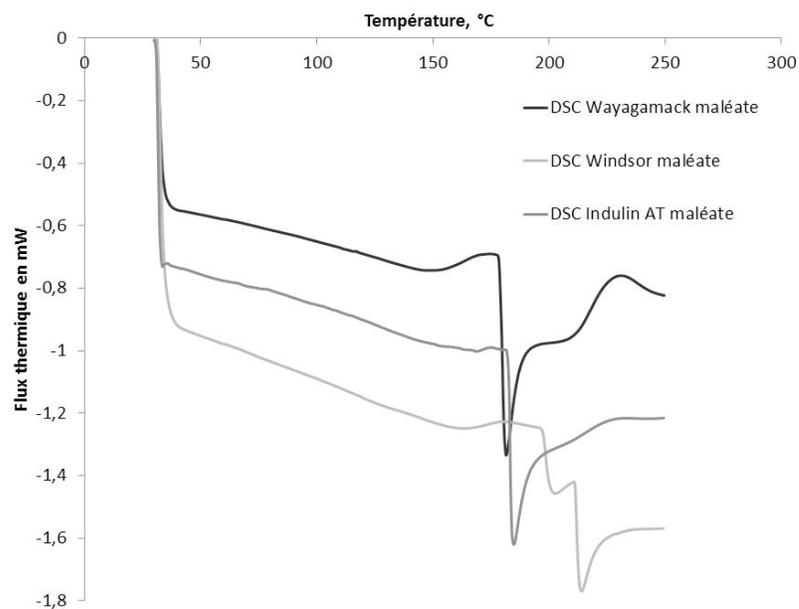


Figure Annexe 22: Courbe DSC des différentes lignines maléatées

CHAPITRE 6

Voici les courbes DSC qui ont servi à déduire la Tg des composites de RPS

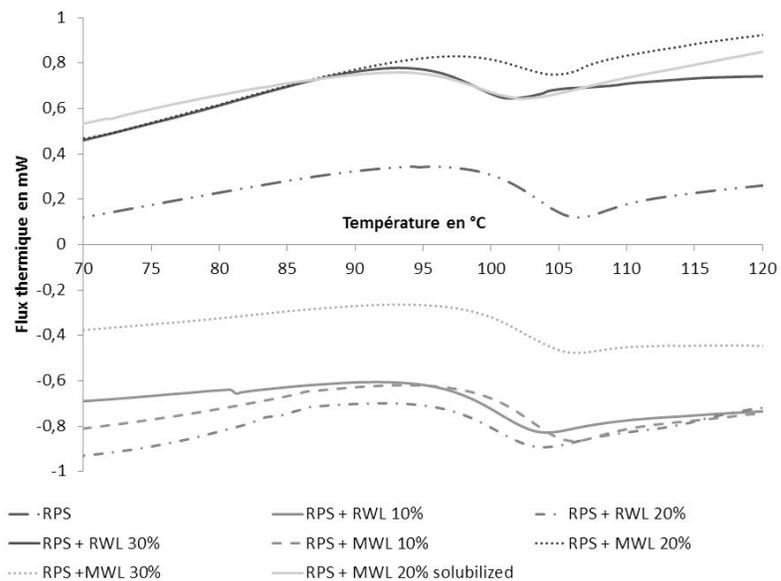


Figure Annexe 23: Courbe DSC des différents composites de polystyrène recyclé

Voici les courbes DTG **sous azote** des composites de RPS seul + lignine Wayagamack Kraft (KL) et de RPS seul + lignine Wayagamack maléate (MKL)

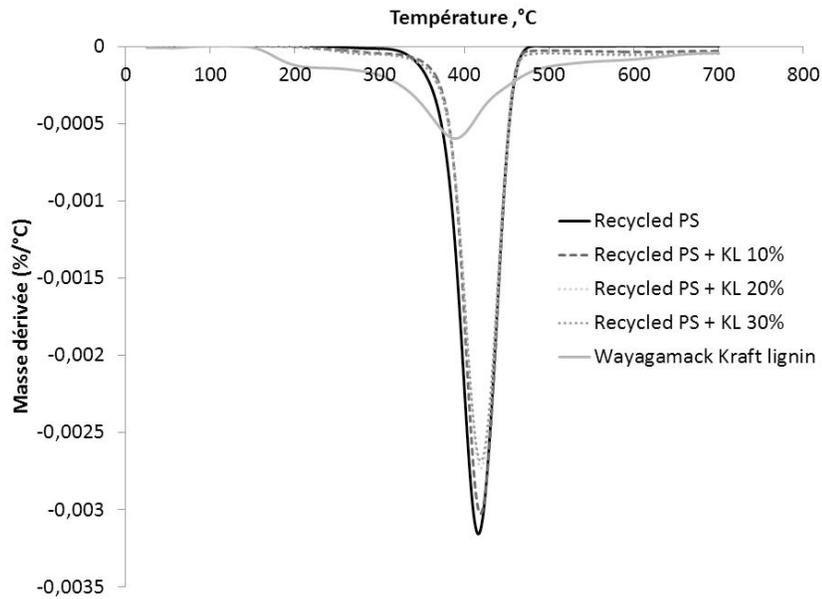


Figure Annexe 24: Courbe DTG sous azote des différents composites de polystyrène recyclé avec lignine brute

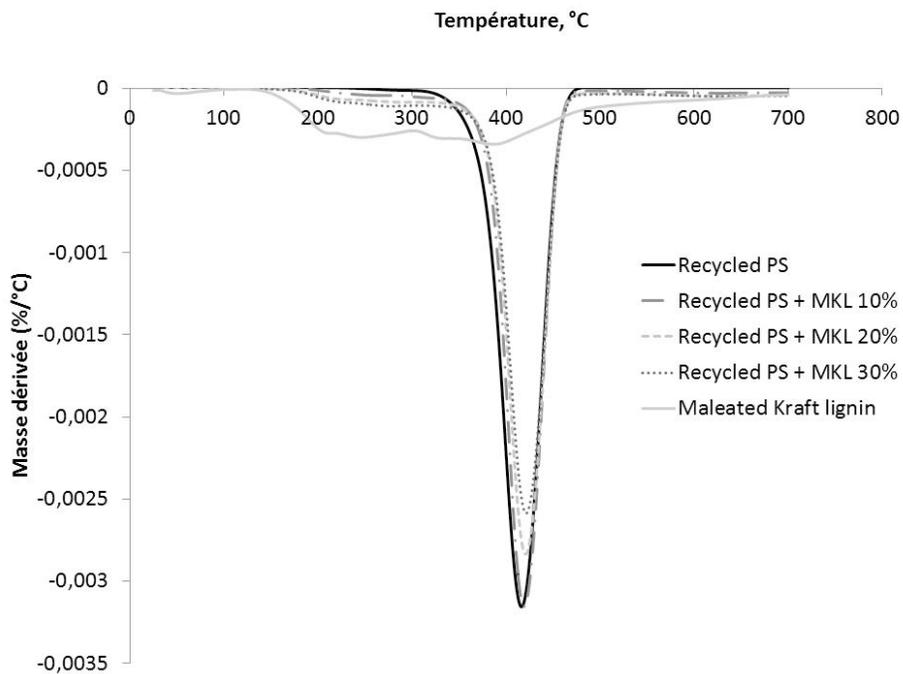


Figure Annexe 25: Courbe DTG sous azote des différents composites de polystyrène recyclé avec lignine maléatée

Annexe 7 : Données d'analyse élémentaire et de la quantification des groupements méthoxyles

Voici les données récoltées lors de l'analyse élémentaire des différentes lignines industrielles.

Tableau Annexe 4 : Données des analyses élémentaires des différentes lignines étudiées

	Carbone	Écart-type	Hydrogène	Écart-type	Azote	Écart-type	Soufre	Écart-type	Oxygène	Écart-type
Lignine Pyrolytique	68,41		5,99		0,26		1		24,34	
Lignine Pyrolytique	68,6		6,02		0,28		1,03		24,07	
Lignine Pyrolytique	68,51	0,13	6,01	0,02	0,27	0,01	1,02	0,02	24,21	0,19
Lignine Windsor 2	61,09		5,48		0,25		2,89		30,29	
Lignine Windsor 2	62,85		5,66		0,27		3,02		28,2	
Lignine Windsor 1	63		5,77		0,23		2,82		28,18	
Lignine Windsor 1	62,92		5,7		0,23		2,81		28,34	
Lignine Windsor	62,47	0,92	5,65	0,12	0,25	0,02	2,89	0,10	28,75	1,03
Lignine Wayagamack 3	65,39		5,67		0,12		2,35		26,47	
Lignine Wayagamack 3	66,29		5,73		0,11		2,38		25,49	
Lignine Wayagamack 2	65,19		5,75		0,11		2,69		26,26	
Lignine Wayagamack 2	64,87		5,7		0,09		2,63		26,71	
Lignine Wayagamack 1	65,18		5,59		0,11		2,67		26,45	
Lignine Wayagamack 1	65,41		5,66		0,13		3,04		25,76	
Lignine Wayagamack	65,39	0,48	5,68	0,06	0,11	0,01	2,63	0,25	26,19	0,47
Lignine Indulin	63,88		5,6		0,38		1,97		28,17	
Lignine Indulin	63,84		5,62		0,39		2,26		27,89	
Lignine Indulin	63,86	0,03	5,61	0,01	0,39	0,01	2,12	0,21	28,03	0,20
Lignine Soda	61,2		6,33		0,91		1,91		29,65	
Lignine Soda	61,23		6,31		0,95		2,04		29,47	
Lignine Soda	61,22	0,02	6,32	0,01	0,93	0,03	1,98	0,09	29,56	0,13

Voici les résultats obtenus pour chaque lignine dans l'étude quantitative des groupements méthoxyles avec N= Normalité e la solution titrante.

Tableau Annexe 5 : Données de la détermination des méthoxyles des différentes lignines étudiées

Lignine Indulin			Lignine Soda		
N	0,3165		N	0,3165	
%humidité	5,38		%humidité	5,25	
m (mg)	Veque (ml)	methoxyl (%)	m (mg)	Veque (ml)	methoxyl (%)
50,3	2,9	9,97	50,5	4,3	14,70
50,3	3,3	11,35	50,9	4,35	14,76
50,4	3	10,29	51	4,45	15,07
53,3	3,85	12,49	Moy	14,84 ± 0,23	
50,4	3,5	12,01			
50,6	3,3	11,28			
Moy	11,23 ± 0,79				
Lignine pyrolytique			Lignine wayagamack		
N	0,3165		N	0,3165	
%humidité	3,19		%humidité	2,83	
m (mg)	Veque (ml)	methoxyl (%)	m (mg)	Veque (ml)	methoxyl (%)
50,6	2,05	6,85	50,8	3,3	10,94
50,3	1,95	6,55	50,2	3,05	10,23
50,8	2	6,65	51,0	3,4	11,23
Moy	6,68 ± 0,17		Moy	10,79 ± 0,59	
Lignine Windsor					
N	0,3165				
%humidité	3,15				
m (mg)	Veque (ml)	methoxyl (%)			
51	5,1	16,90			
50,2	5,1	17,16			
51	5,2	17,23			
Moy	17,10 ± 0,20				

Annexe 7 : Spectre RMN des lignines (^1H , ^{13}C et ^{31}P)

Voici les spectres ^{13}C RMN des lignines Windsor et Indulin AT acétylées et maléatées.

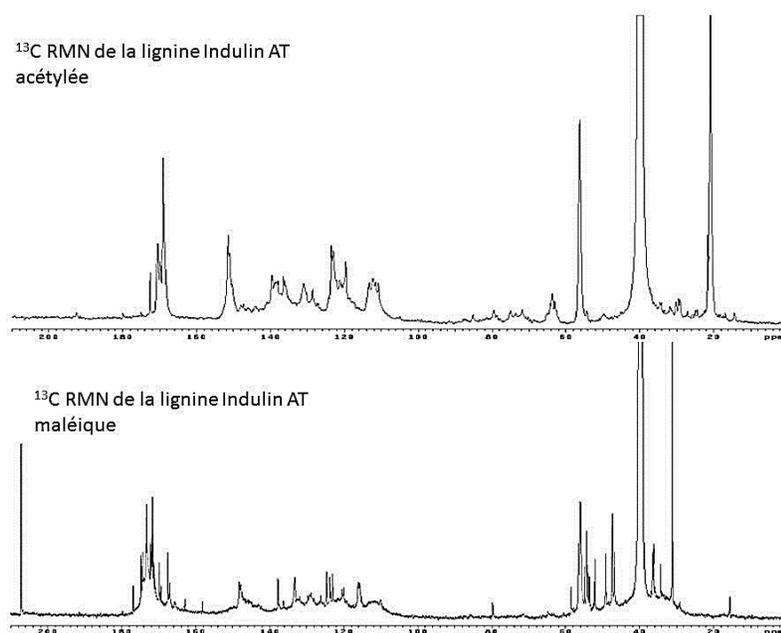


Figure Annexe 26 : Spectres RMN du carbone de la lignine Indulin AT acétylée et maléatée

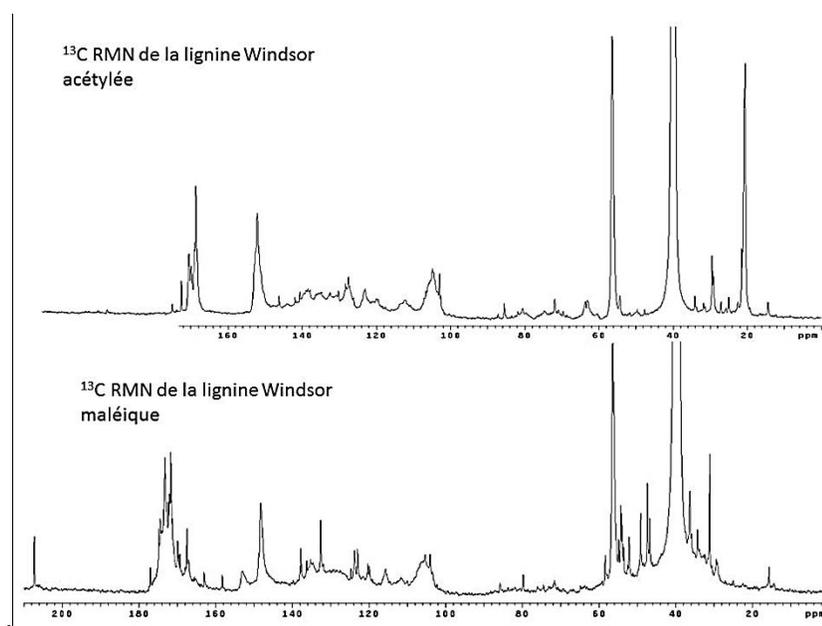


Figure Annexe 27 : Spectres RMN du carbone de la lignine Windsor acétylée et maléatée

Suivi par les spectres de ^1H RMN

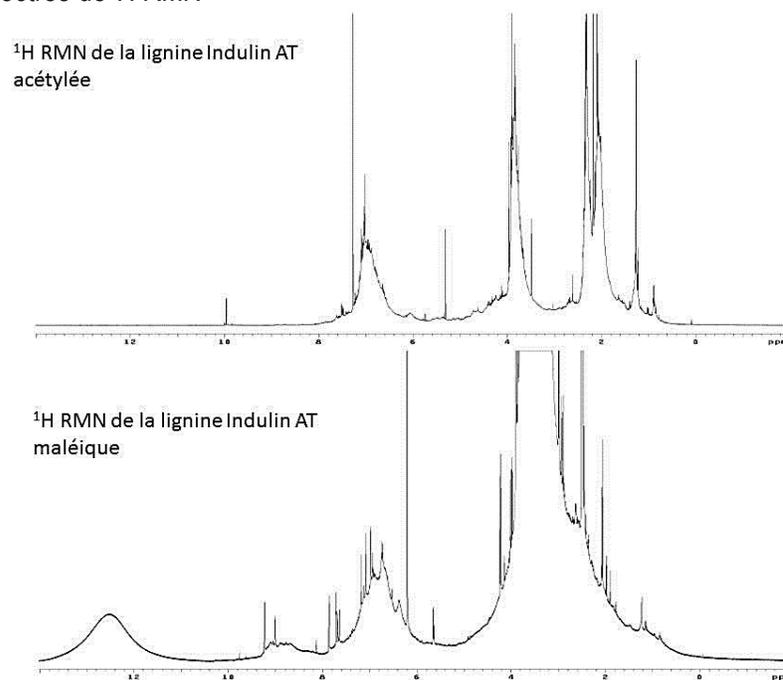


Figure Annexe 28 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Indulin AT acétylée et maléatée

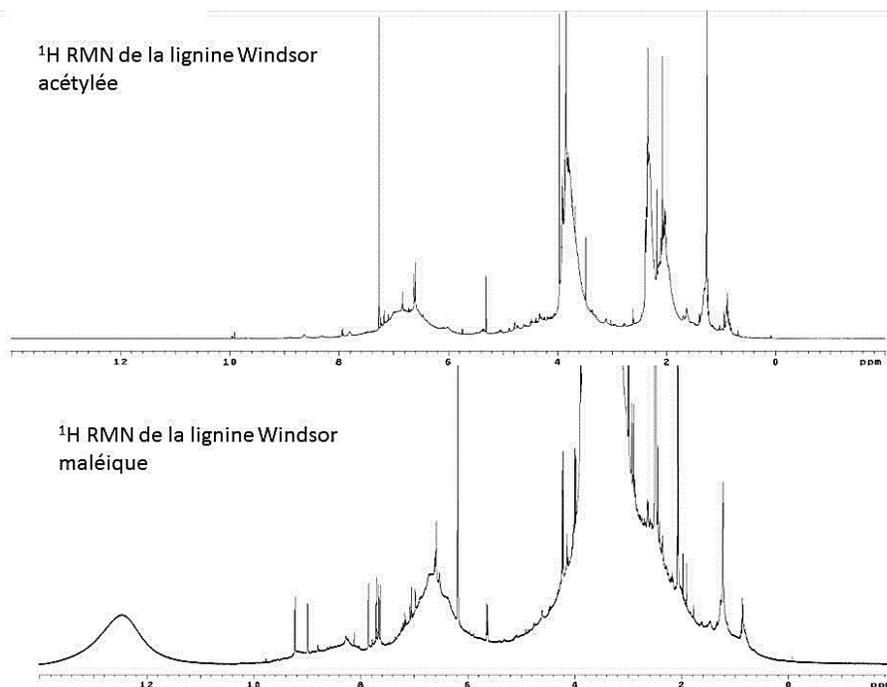


Figure Annexe 29 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Windsor acétylée et maléatée

Voici les spectres de la RMN du phosphore pour la lignine Windsor brute et la lignine Windsor estérifiée décrits dans le chapitre 7.

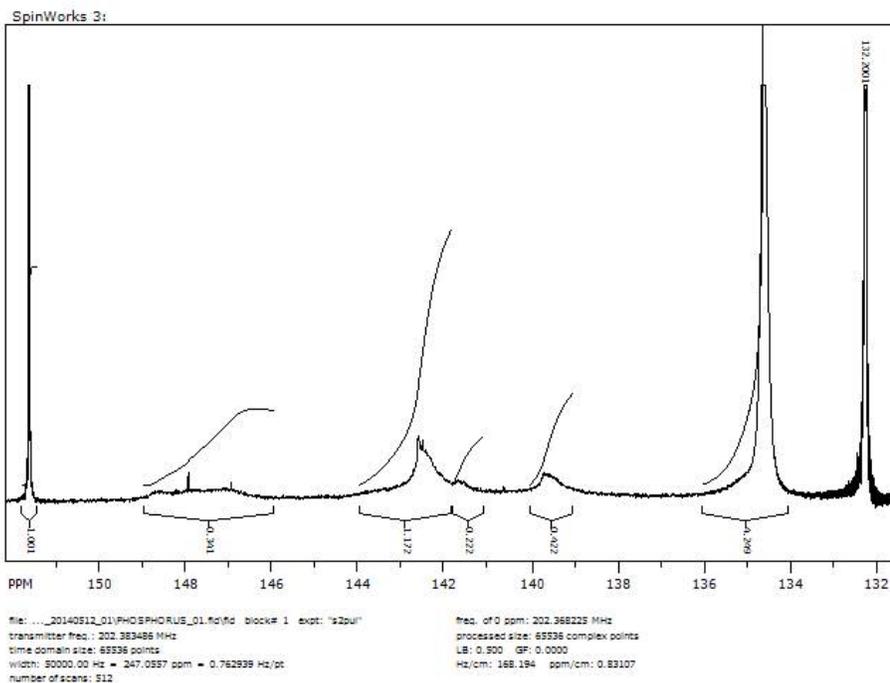
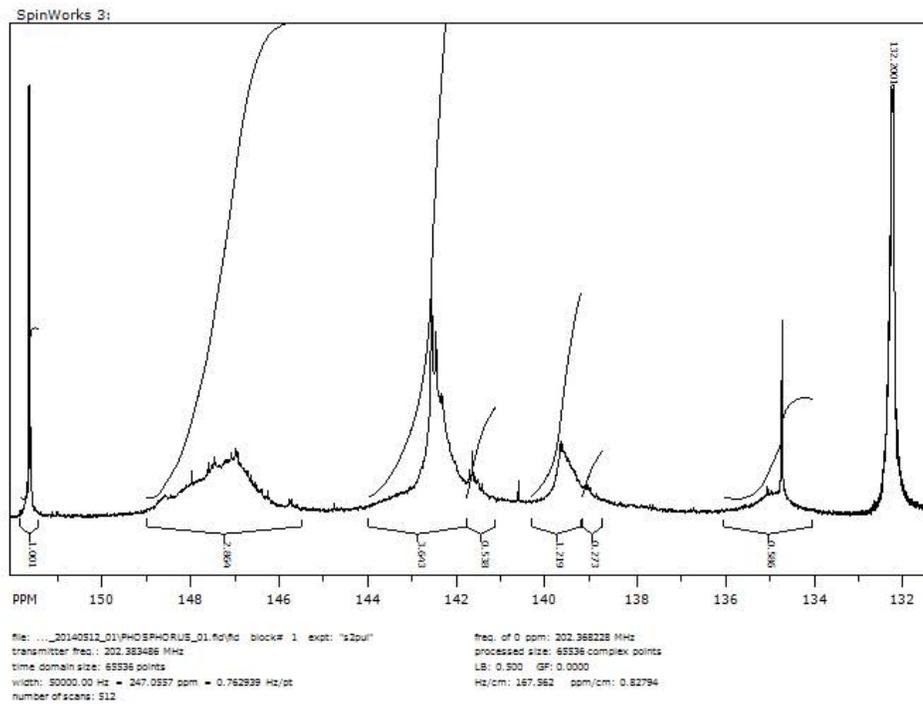
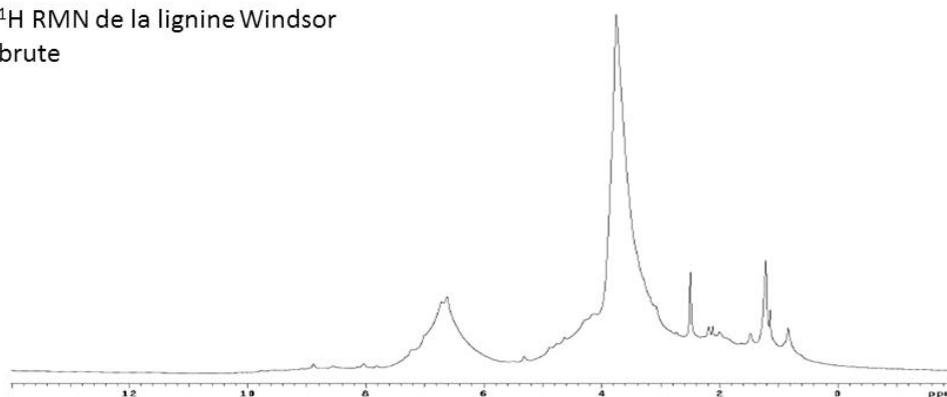


Figure Annexe 30 : Spectre RMN du phosphore de la lignine Windsor brute et succinée

Suivi par les spectres de la RMN de l'hydrogène des lignines Windsor brute et succinique.

^1H RMN de la lignine Windsor
brute



^1H RMN de la lignine Windsor
succinique

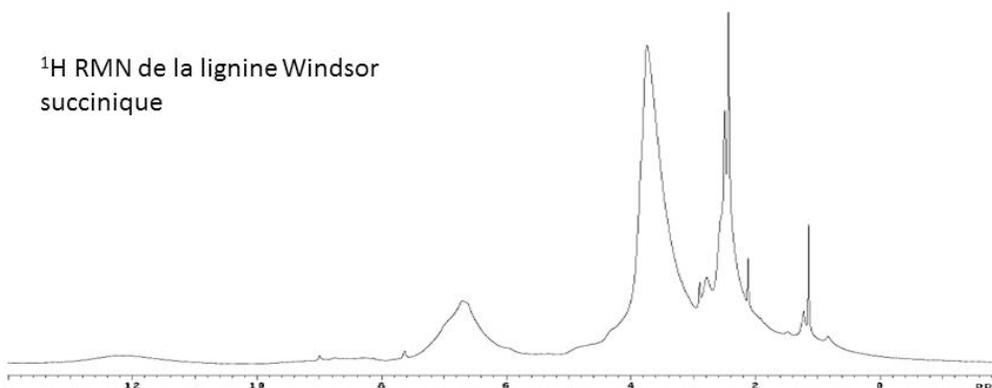


Figure Annexe 31 : Spectre RMN de l'hydrogène de la lignine Windsor brute et succinée

Annexe 8 : Données des tests mécaniques de chaque composite (Chapitre 6 et 7)

Test de flexion

Voici le tableau des résultats du test de flexion sur les composites de RPS. Seul le module d'élasticité a été calculé selon :

$$MOE = \frac{P_1 L^3}{4ld^3}$$

avec P_1 le coefficient directeur de la droite élancement en fonction de la charge; L la longueur en mm de l'échantillon, l la largeur de l'échantillon en mm et d l'épaisseur de l'échantillon en mm.

Certains échantillons n'avaient pas assez de nombres de répétition (exemple le RPS et le RPS +MWL20%).

Tableau Annexe 6 : Données des tests sur le module d'élasticité pour les composites de polystyrène recyclé

Specimen 1	RPS	RPS+RWL 10%	RPS+RWL 20%	RPS+RWL 30%	RPS+MWL 10%	RPS+MWL 20%	RPS+MWL 30%	RPS+MWL 20% solubilised
Coeff	11,371	9,09	12,112	11,99	11,948	11,83	13,368	11,514
Length mm	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness mm	2,56	2,39	2,49	2,46	2,56	2,54	2,56	2,53
Width mm	11,74	11,7	11,82	11,85	11,74	11,58	11,85	11,85
E (MPa)	3117	3073	3584	3670	3276	3366	3631	3240
Specimen 2								
Coeff	11,085	8,9271	11,234	10,634	11,636	11,318	11,67	11,648
Length mm	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness mm	2,49	2,42	2,49	2,43	2,5	2,46	2,6	2,54
Width mm	11,85	11,4	11,8	11,91	11,58	11,48	11,51	11,57
E (MPa)	3272	2984	3330	3360	3473	3576	3115	3317
Specimen 3								
Coeff	13,493	12,429	11,457	11,053	11,518	10,569	13,43	11,057
Length mm	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness mm	2,7	2,62	2,49	2,38	2,48	2,52	2,61	2,49
Width mm	11,8	11,9	11,45	11,6	11,7	11,8	11,47	11,79
E (MPa)	3137	3136	3500	3817	3485	3022	3556	3280
Specimen 4								
Coeff	12,119	12,362	10,785	10,864	11,424	11,647	12,16	12,935
Length mm	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness mm	2,64	2,59	2,51	2,39	2,54	2,53	2,64	2,58
Width mm	11,8	11,91	11,68	11,88	11,78	11,55	11,82	11,83
E (MPa)	3014	3226	3153	3617	3196	3363	3019	3438
Specimen 5								
Coeff	11,973	10,565	13,997	11,591	11,628	12,382	13,81	11,899
Length mm	60	60	60	60	60	60	60	60
Thickness mm	2,65	2,51	2,65	2,5	2,52	2,6	2,61	2,6
Width mm	11,8	11,41	11,8	11,91	11,64	11,85	11,82	11,77
E (MPa)	2944	3162	3442	3363	3371	3210	3549	3106
Specimen 6								
Coeff		9,6452	11,893	12,861	13,566		10,814	12,926
Length mm		60	60	60	60		60	60
Thickness mm		2,43	2,48	2,61	2,65		2,49	2,59
Width mm		11,68	11,78	11,76	11,47		11,52	11,69
E (MPa)		3108	3574	3322	3432		3283	3437
E(Mpa) moy	3097	3115	3431	3525	3372	3308	3359	3303
SD	125	82	165	205	116	206	257	126
SD %	4%	3%	5%	6%	3%	6%	8%	4%

Voici le tableau de résultat des données sur les tests de flexion sur les composites du bois. Deux paramètres ont été calculés : le module d'élasticité MOE et le module de rupture MOR. Le module de rupture a été calculé selon :

Test d'impact

Résultat des tests d'impact des composites de polystyrène recyclé

Tableau Annexe 8 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de polystyrène recyclé

Recycled PS	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	Recycled PS +MWL 20%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	2,65	11,72	22	1,9	0,0585		2,54	11,7	18	1,5	0,0448
	2,42	11,72	21	1,8	0,0505		2,47	11,5	18	1,6	0,0453
	2,52	11,71	22	1,9	0,0566		2,57	11,86	18	1,6	0,0474
	2,33	11,6	23	2,0	0,0535		2,3	11,3	20	1,8	0,0465
	2,42	11,53	20	1,7	0,048		2,38	11,2	18	1,6	0,0423
	2,4	11,4	24	2,1	0,0564		2,4	11,4	21	1,9	0,051
	2,4	11,36	24	2,1	0,0564		2,6	11,44	18	1,5	0,0459
moyenne			22	1,9	0,054		2,3	11,49	21	1,8	0,0472
SD			1	0,1	0,004	moyenne			19	1,7	0,046
%			6%	7%	7%	SD			1	0,1	0,002
						%			8%	8%	5%
Recycled PS +RWL 10%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	Recycled PS +MWL 30%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	2,5	11,46	25	2,2	0,0629		2,62	11,9	21	1,7	0,055
	2,4	11,56	28	2,4	0,0666		2,6	11,63	17	1,5	0,044
	2,46	11,91	27	2,3	0,0665		2,7	11,82	17	1,4	0,045
	2,42	11,15	23	2,1	0,0560		2,4	11,55	17	1,5	0,041
	2,39	11,55	24	2,1	0,0568		2,36	11,2	19	1,7	0,046
	2,29	11,41	28	2,4	0,0632		2,5	11,5	21	1,8	0,051
	2,42	11,8	26	2,2	0,0621		2,43	11,6	20	1,8	0,049
moyenne			26	2,2	0,062		2,55	11,4	16	1,4	0,040
SD			2	0,2	0,005		2,48	11,24	19	1,7	0,047
%			8%	7%	7%	moyenne	2,51	11,2	18	1,6	0,044
						SD			18	1,6	0,046
						%			2	0,1	0,004
									10%	9%	10%
Recycled PS +RWL 20%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	PS recycle+ lignine maleique 20%- solubilise	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	2,53	11,64	35	3,0	0,0875		2,38	10,68	30	2,8	0,072
	2,4	11,43	34	3,0	0,0823		2,47	10,7	40	3,7	0,098
	2,38	11,56	37	3,2	0,0872		2,6	11,34	32	2,8	0,082
	2,44	11,57	30	2,6	0,0721		2,4	11	41	3,8	0,099
	2,39	11,82	40	3,4	0,0949		2,5	10,9	37	3,4	0,093
	2,42	11,49	40	3,5	0,0969		2,34	10,82	32	3,0	0,075
moyenne			36	3,1	0,087	moyenne			35	3,3	0,086
SD			4	0,3	0,009	SD			5	0,4	0,01
%			11%	11%	11%	%			13%	13%	14%
Recycled PS +RWL 30%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J						
	2,35	11,6	23	2,0	0,0541						
	2,47	11,42	19	1,7	0,0469						
	2,38	11,83	18	1,6	0,0436						
	2,09	11,46	20	1,7	0,0409						
	2,36	11,61	20	1,7	0,0465						
	2,34	11,47	23	2,0	0,0542						
moyenne			20	1,8	0,048						
SD			2	0,2	0,005						
%			10%	11%	11%						
Recycled PS +MWL 10%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J						
	2,55	11,72	22	1,9	0,0567						
	2,62	11,48	19	1,7	0,0496						
	2,66	11,35	18	1,6	0,0491						
	2,61	11,43	18	1,5	0,046						
	2,28	11,5	21	1,8	0,0467						
	2,3	11,3	18	1,6	0,0408						
	2,3	11,32	22	1,9	0,0495						
moyenne			20	1,7	0,048						
SD			2	0,2	0,005						
%			9%	9%	10%						

Voici les résultats sur le test d'impact des composites de bois

Tableau Annexe 9 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de bois sans l'étape du mélangeur interne

Sans Mélangeur											
Bois brut pas de mélangeur interne	Width	Depth	Strength	Strength	Energy	Bois+lg succinique 10%	Width	Depth	Strength	Strength	Energy
	mm	mm	J/m	kJ/m ²	J		mm	mm	J/m	kJ/m ²	J
	3,93	12,43	11	0,9	0,043		3,8	11,71	15	1,3	0,056
	3,77	12,91	8	0,6	0,030		3,85	11,91	14	1,2	0,055
	3,95	12,68	12	0,9	0,046		3,86	11,82	13	1,1	0,052
	3,97	12,96	13	1,0	0,051		3,76	11,65	15	1,3	0,055
	3,98	12,91	13	1,0	0,053		3,86	11,65	14	1,2	0,053
			11	0,9	0,045		3,7	11,61	16	1,4	0,059
			2	0,2	0,010		3,82	11,64	13	1,2	0,051
			21%	21%	23%				14	1,2	0,055
									1	0,1	0,003
Bois + lignine brute 10 %	Width	Depth	Strength	Strength	Energy	Bois+lg succinique 20%	Width	Depth	Strength	Strength	Energy
	mm	mm	J/m	kJ/m ²	J		mm	mm	J/m	kJ/m ²	J
	3,75	11,93	19	1,6	0,071		3,74	11,62	13	1,1	0,048
	3,49	11,87	13	1,1	0,044		3,74	11,59	12	1,0	0,045
	3,81	11,72	27	2,3	0,102		3,65	11,71	14	1,2	0,052
	3,73	11,78	15	1,3	0,056		3,57	11,64	12	1,0	0,042
	3,79	11,75	25	2,1	0,094		3,73	11,66	15	1,3	0,055
	3,55	11,74	12	1,0	0,042		3,72	11,58	14	1,2	0,053
	3,77	11,78	13	1,1	0,050		3,7	11,55	19	1,6	0,070
	3,65	11,85	19	1,6	0,071			14	1,2	0,052	
		18	1,5	0,066		2,43	0,21	0,01			
		6	0,5	0,022		17%	17%	18%			
		32%	32%	34%							
Bois + lignine brute 20 %	Width	Depth	Strength	Strength	Energy	Bois+lg succinique 30%	Width	Depth	Strength	Strength	Energy
	mm	mm	J/m	kJ/m ²	J		mm	mm	J/m	kJ/m ²	J
	3,76	11,77	26	2,2	0,097		3,45	11,74	15	1,3	0,052
	3,47	11,73	27	2,3	0,093		3,45	11,75	17	1,4	0,058
	3,55	11,82	22	1,9	0,079		3,56	11,61	17	1,5	0,060
	3,56	11,8	27	2,3	0,095		3,52	11,7	20	1,7	0,070
	3,42	11,8	22	1,8	0,073		3,53	11,63	16	1,3	0,055
			25	2,1	0,087		3,55	11,62	19	1,7	0,069
			2	0,2	0,010		3,42	11,75	17	1,4	0,057
			10%	10%	12%			17	1,5	0,060	
						2	0,2	0,007			
Bois + lignine brute 30 %	Width	Depth	Strength	Strength	Energy		10%	11%	11%		
	mm	mm	J/m	kJ/m ²	J						
	3,46	11,81	26	2,2	0,091						
	3,66	11,82	27	2,3	0,098						
	3,6	11,75	23	2,0	0,084						
	3,57	11,81	28	2,3	0,098						
	3,53	11,82	22	1,9	0,077						
	3,43	11,82	22	1,9	0,076						
	3,49	11,94	20	1,7	0,070						
			24	2,0	0,085						
		3	0,2	0,011							
		12%	12%	13%							

Tableau Annexe 10 : Données des tests sur la résistance a l'impact pour les composites de bois avec l'étape du mélangeur interne

Bois brut mélangeur interne	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Mélangeur						
					Energy J						
	4,08	12,5	4,7	0,37	0,019						
	4,12	11,1	3,4	0,30	0,014						
	4,03	12,46	3,0	0,24	0,012						
	3,97	12,23	4,0	0,37	0,017						
			3,8	0,32	0,015						
			0,7	0,06	0,003						
			20%	20%	20%						
Bois+lg brute 10%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	Bois+lg succinique 10%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	3,7	13,09	25	1,9	0,091		3,73	13,09	7	0,6	0,027
	3,6	12,87	10	0,7	0,034		3,82	13,05	7	0,5	0,027
	3,8	13	27	2,1	0,102		3,81	13,25	10	0,8	0,038
	3,73	13,07	27	2,1	0,100		3,7	12,64	10	0,8	0,037
	3,63	13,08	26	2,0	0,095		3,87	13,29	10	0,8	0,039
	3,63	12,97	21	1,7	0,078		3,71	12,91	7	0,5	0,026
			23	1,7	0,083				9	0,7	0,032
			7	0,5	0,026				2	0,1	0,006
			30%	29%	31%				18%	18%	19%
Bois+lg brute 20%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	Bois+lg succinique 20%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	3,36	13	13	1,0	0,042		3,6	13,02	11	0,9	0,041
	3,54	12,72	10	0,8	0,037		3,65	13,04	13	1,0	0,048
	3,6	12,79	8	0,6	0,029		3,48	12,95	12	0,9	0,042
	3,68	13,05	14	1,1	0,051		3,65	13,05	14	1,1	0,052
	3,53	13,15	16	1,2	0,056		3,58	13,04	14	1,1	0,050
	3,48	13,11	13	1,0	0,044				13	1,0	0,047
			12	0,9	0,043				1	0,1	0,005
			3	0,2	0,010				9%	9%	10%
			22%	21%	23%						
Bois+lg brute 30%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J	Bois+lg succinique 30%	Width mm	Depth mm	Strength J/m	Strength kJ/m ²	Energy J
	3,25	13,04	10	0,8	0,033		3,48	13,04	11	0,8	0,037
	3,4	12,78	7	0,6	0,025		3,55	13,98	9	0,7	0,033
	3,28	13,09	13	1,0	0,042		3,43	13,2	31	2,3	0,105
	3,27	12,78	10	0,8	0,032		3,43	13,09	27	2,1	0,092
	3,35	12,92	13	1,0	0,044		3,4	12,97	12	0,9	0,040
	3,32	12,26	9	0,8	0,031		3,45	12,82	28	2,2	0,096
			10	0,8	0,035				19	1,5	0,067
			2	0,2	0,007				10	0,8	0,034
			21%	20%	21%				51%	52%	50%